

# Παλλάδιο

Το χημικό στοιχείο παλλάδιο (palladium) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 46 και σχετική ατομική μάζα 106,42. Το χημικό του σύμβολο είναι «**Pd**». Ανήκει στην ομάδα 10, στην περίοδο 5 και στο d-block του περιοδικού πίνακα, της 2ης κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης.

Είναι σπάνιο, ασημόγκριζο μέταλλο με έντονη μεταλλική λάμψη και με  $\theta$ ερμοκρασία τήξης 1554,9°C και  $\theta$ ερμοκρασία βρασμού 2963°C. $^{[1]}$ 

Ανακαλύφθηκε από τον Άγγλο χημικό Ουόλλαστον στο Λονδίνο το 1803 και πήρε το όνομά του από τον αστεροειδή «Παλλάς» που είχε ανακαλυφθεί δυο χρόνια νωρίτερα.

Το παλλάδιο θεωρείται ευγενές μέταλλο μαζί με το ρουθήνιο, το ρόδιο, το ιρίδιο, τον άργυρο, το όσμιο, τον λευκόχρυσο και τον χρυσό. Για τις συναλλαγές μετράται με την ουγγιά [Σημ. 1] και τίθεται υπό διαπραγμάτευση, όπως και τα άλλα πολύτιμα μέταλλα στις διεθνείς χρηματαγορές.

Από άποψη χημικής συμπεριφοράς, ανήκει στην «ομάδα του λευκόχρυσου», PGM, Platinum Group Metals.

#### Μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου

Н															Не
Li Be										В	С	Ν	0	F	Ne
Na Mg										ΑI	Si	Р	S	CI	Ar
K Ca Sc	Ti	٧	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb Sr Y	Zr	Nb	Мо	Tc	Ru	Rh	Pd	Αg	Cd	In	Sn	Sb	Те	ı	Хe
Cs Ba La *	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	ΤI	Pb	Bi	Ро	Αt	Rn
Fr Ra Ac **	· Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							
*	Се	Pr	Nd	Рm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dу	Но	Er	Tm	Υb	Lu	
**	' Th	Рa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

## Platinum group metals (PGM)

Εκτεταμένα κοιτάσματα παλλαδίου και των συγγενών μετάλλων έχουν βρεθεί στη Νότια Αφρική, στις Ηνωμένες Πολιτείες, στον Καναδά και στη Ρωσία. Η <u>ανακύκλωση</u> είναι επίσης μια πηγή παλλαδίου, ως επί το πλείστον από τους ανενεργούς καταλυτικούς μετατροπείς.

Το παλλάδιο και οι ενώσεις του χρησιμοποιούνται ευρύτατα ως καταλύτες σε οργανικές χημικές αντιδράσεις αλλά και στους καταλυτικούς μετατροπείς των αυτοκινήτων. Επίσης χρησιμοποιούνται σε ολοκληρωμένα κυκλώματα, στην οδοντιατρική, τον καθαρισμό του υδρογόνου, στην κατασκευή κοσμημάτων, ανθεκτικών εργαλείων και οργάνων ακριβείας.

Το παλλάδιο που υπάρχει στη φύση είναι μείγμα έξι <u>ισοτόπων</u> με <u>ατομικούς αριθμούς</u> 102, 104, 105, 106, 108 και 110.

## Ιστορία

Το στοιχείο Παλλάδιο ανακαλύφθηκε το  $\underline{1803}^{[2]}$  από τον Ουίλλιαμ Χάιντ Ουόλλαστον  $\underline{^{[\Sigma\eta\mu,\ 2]}}$  (William Hyde Wollaston). Το όνομα δόθηκε από τον ίδιο το 1804 και προέρχεται από τον αστεροειδή « $\underline{\Pi}$ αλλάς». Ο αστεροειδής αυτός πήρε το όνομά του από την προσφώνηση της «Αθηνάς Παλλάδας», Θεάς των Αρχαίων Ελλήνων, και είχε ανακαλυφθεί δύο χρόνια νωρίτερα.



William Hyde Wollaston (1766-1828)

Σε μια προσπάθεια να διατηρήσει τις τεχνικές ανακάλυψης και απομόνωσης του παλλάδιου μυστικές, ο Ουόλλαστον, τον Απρίλιο του 1803, προσέφερε δείγματα του νέου μετάλλου για πώληση ανώνυμα. Είναι το μόνο από τα χημικά στοιχεία που πρώτα προσφέρθηκε προς πώληση με διαφημίσεις στις εφημερίδες της εποχής και μετά αποκαλύφθηκε η τεχνική απομόνωσής του. Οι σύγχρονοί του όμως επιστήμονες υποψιάζονταν ότι ήταν κράμα πλατίνας και αυτό τον ανάγκασε να δημοσιεύσει την ανακάλυψή του το 1805. [3] Παρόλο όμως που παρασκεύαζε και πωλούσε παλλάδιο, δε δημοσίευσε τις λεπτομέρειες της παρασκευής παρά λίγο πριν τον θάνατό του το 1826. [4]

Ο Ουόλλαστον επεξεργάστηκε ακατέργαστο μετάλλευμα λευκόχρυσου από τη Νότια Αμερική, διαλύοντάς το σε <u>βασιλικό νερό</u> και εξουδετερώνοντας το διάλυμα με υδροξείδιο του νατρίου (NaOH). Στη συνέχεια, με κατεργασία με χλωριούχο αμμώνιο

 $(NH_4Cl)$ , καταβύθισε τον λευκόχρυσο με μορφή χλωρολευκοχρυσικού αμμωνίου. Μετά απομόνωσε το παλλάδιο ως κυανιούχο παλλάδιο (PdCN) με κατεργασία με κυανιούχο υδράργυρο,  $Hg(CN)_2$ . Το παλλάδιο τελικά παράχθηκε με θέρμανση από το άλας του με κυάνιο.

Το χημικό σύμβολο του παλλαδίου ήταν αρχικά Pl, το 1814 ο Γιονς Γιάκομπ Μπερτσέλιους (Jöns Jakob Berzelius) πρότεινε το σύμβολο Pa[5] και σήμερα είναι Pd.

Κατά την περίοδο 1803 - 1821, ο Ουόλλαστον απομόνωσε 255 ουγγιές ροδίου και 302 ουγγιές παλλαδίου





Παλλάδιο, καθαρότητας 99,99%

Ιστορ	ία
Ταυτότητα του	στοιχείου
Όνομα, σύμβολο	Παλλάδιο (Pd)
Ατομικός αριθμός (Ζ)	46
Κατηγορία	στοιχείο μετάπτωσης
ομάδα, περίοδος, τομέας	10 ,5, d
Σχετική ατομική μάζα (Α <sub>ι</sub> )	106,42
Ηλεκτρονική διαμόρφωση	[Kr] 4d <sup>10</sup>
Αριθμός EINECS	231-115-6
Αριθμός CAS	7440-05-3
Ατομικές ιδ	διότητες
Ατομική ακτίνα	140 pm
Ομοιοπολική ακτίνα	139 pm
Ηλεκτραρνητικότητα	2,20
Κυριότεροι αριθμοί οξείδωσης	+3, +4
Ενέργειες ιονισμού	1η: 804,4 KJ/mo 2η: 1870 KJ/mol

Φυσικά χαραι	κτηριστικά
Κρυσταλλικό σύστημα	κυβικό
Κρυσταλλικό πλέγμα	ολοεδρικά κεντρωμένο
Σημείο τήξης	1554,9 °C (2830 °F) (1828,06 K)
Σημείο βρασμού	2963 °C (5365 °F) (3236,16 K)
Πυκνότητα	12,023 g/cm <sup>3</sup>
Ενθαλπία τήξης	16,74 KJ/mol
Ενθαλπία εξάτμισης	362 KJ/mol
Ειδική θερμοχωρητικότητα	25,98 J/mol·K
Μαγνητική συμπεριφορά	παραμαγνητικό
Ειδική <u>η</u> λεκτρική αντίσταση	99,6 nΩ·m
Ειδική <u>ηλεκτρική</u> αγωγιμότητα	10,04 MS/m
Ειδική <u>θερμική</u> αγωγιμότητα	75,3 W/(m K)
Σκληρότητα Mohs	4,75
Σκληρότητα Vickers	461 MPa

3η: 3177 KJ/mol

(καθαρότητας περίπου 89 % w/w) από 47000 περίπου ουγγιές καταλοίπων πλατίνας, [2] κατέγραψε δύο βιομηχανικές εφαρμογές ροδίου και παλλαδίου και χρησιμοποίησε κράμα παλλαδίου-χρυσού για να κατασκευάσει επιστημονικά όργανα ανθεκτικά στη διάβρωση. Τα κράματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν επίσης σε εξάντες αλλά και στον επιτοίχιο Πρώτο Μεσημβρινό του Βασιλικού Παρατηρητηρίου του Γκρήνουιτς (Royal Observatory Greenwich) που ανεγέρθηκε από τον Άγγλο κατασκευαστή επιστημονικών οργάνων Έντουαρντ Τρουτόν (Edward Troughton) το 1812.[2]

Ο μεταλλουργός Νόρτον Τζόνσον (Norton Johnson), ιδρυτής της Βρεττανικής χημικής εταιρείας Johnson Matthey, αναφέρει το 1837 τη χρήση κραμάτων παλλαδίου σε χρονόμετρα και σε χάλυβες καθώς και οδοντιατρικά κράματα με περιεκτικότητα 80 % σε παλλάδιο και 20 % σε ασήμι. Η χρήση Pd σε οδοντιατρικά κράματα συνεχίζεται μέχρι σήμερα. [2]

Το 1840, ο Άγγλος χημικός και χειρουργός Άλφρεντ Σμί (Alfred Smee) δημοσίευσε ένα βιβλίο με τίτλο «Στοιχεία Ηλεκτρομεταλλουργίας» στο οποίο περιγράφονται οι διαδικασίες επιπλατίνωσης και επιπαλλαδίωσης με χρήση συνεχούς ρεύματος. 60

Το 1866 ο Τόμας Γκρέαμ (Thomas Graham), πρώην Καθηγητής της Χημείας στο Πανεπιστημιακό Κολλέγιο του Λονδίνου, σημείωσε ότι το παλλάδιο μπορούσε να απορροφήσει μέχρι και 600 φορές τον όγκο του σε υδρογόνο και υπέθεσε ότι παλλάδιο και υδρογόνο αποτελούν ένα κράμα το οποίο ονόμασε «παλλαδιουδρογόνο». [2] Στα τέλη του 19ου αιώνα, άλατα του παλλαδίου της μορφής  $Na_2[PdCl_4]$  χρησιμοποιήθηκαν μαζί με άλατα του τύπου  $K_2[PtCl_4]$ , για την κατασκευή φωτογραφικών εκτυπώσεων από παλλάδιο ή από παλλαδιο-πλατίνα. Οι τεχνικές αυτές χρησιμοποιούνται περιστασιακά μέχρι σήμερα.

Η καταλυτική δράση του παλλαδίου (αλλά και των άλλων PGMs) ήταν ήδη γνωστή από τον 19ο αιώνα. Ο Τενάρ (Thénard) έδειξε ότι σκόνη από ρόδιο, ιρίδιο ή παλλάδιο δρα ως καταλύτης στην ένωση υδρογόνου και οξυγόνου. $^{[2]}$ 

Σκληρότητα Brinell	37,3 MPa		
$\frac{\text{Μέτρο ελαστικότητας}}{\text{(Young's modulus)}}$	121 GPa		
Μέτρο διάτμησης (Shear modulus)	44 GPa		
Μέτρο ελαστικότητας όγκου (Bulk modulus)	180 GPa		
Λόγος Poison	0,39		
Ταχύτητα του ήχου	(20 °C) 3070 m/s		
Επικινδυνότητα			
Φράσεις κινδύνου	12 (μόνο η σκόνη), 43		
Φράσεις ασφαλείας	24, 25, 33		
Κίνδυνοι κατά ΝΕΡΑ 704	100		
Η κατάσταση αναφοράς είναι η πρότυπη κατάσταση (25°C, 1 Atm)			

εκτός αν σημειώνεται διαφορετικά

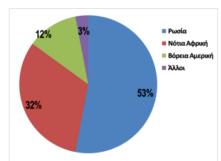
Τον 20ο αιώνα, το παλλάδιο γίνεται ευρέως γνωστό πλέον<sup>[4]</sup>: Το 1924 ανακαλύφθηκαν τα μεγάλα κοιτάσματα των PGMs στη Νότια Αφρική, το 1930 η Διεθνής Εταιρεία Νικελίου του Καναδά άρχισε μαζική παραγωγή παλλαδίου, το 1931 η Γερμανική εταιρεία Heraeus Kulzer GmbH (http://www.heraeus-specialmetals.com/en/werkstoffe/metalinformationsheets/Palladium.aspx) ανέπτυξε και κατοχύρεσε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας κράματα παλλαδίου με ασήμι και χρυσό τα οποία αποδείχθηκαν άριστα οδοντιατρικά υλικά και εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα. Από τη δεκαετία του 1970, το παλλάδιο άρχισε να χρησιμοποιείται σε τεχνολογίες αντιρρύπανσης, σε ηλεκτρονικά κυκλώματα και στους καταλύτες των αυτοκινήτων.

# Εμφανίσεις - Εξόρυξη - Απομόνωση του μετάλλου

Το 2007, η <u>Ρωσία</u> ήταν ο κορυφαίος παραγωγός παλλαδίου, με περισσότερο από το 50% της παγκόσμιας παραγωγής, ακολουθούμενη από τη Νότια Αφρική, τον Καναδά και τις Η.Π.Α. [7] Για να εξαχθεί μόνο μία <u>ουγγιά</u> παλλαδίου πρέπει να υποστούν επεξεργασία πολλοί τόνοι μεταλλεύματος. Εντούτοις, η εξαγωγή παλλαδίου εξακολουθεί να είναι επικερδής γιατί συνοδεύεται από την εξαγωγή νικελίου, χαλκού, λευκόχρυσου και ροδίου. [8]

Παλλάδιο επίσης μπορεί να εξαχθεί και από χρησιμοποιημένα πυρηνικά καύσιμα σε αντιδραστήρες σχάσης, αν και η παραγόμενη ποσότητα μ' αυτόν τον τρόπο είναι αμελητέα.

Η ανακύκλωση των ανενεργών <u>καταλυτών</u> των αυτοκινήτων και των ηλεκτρονικών προσφέρει επίσης ικανοποιητικές ποσότητες παλλαδίου οι οποίες το 2008 ανήλθαν σε 1.600.000 ουγγιές όταν από τα ορυχεία προέκυψαν την ίδια χρονιά περίπου 6.100.000 ουγγιές παλλαδίου. [9] Η ανάκτηση του Pd από «δηλητηριασμένους» καταλύτες αυτοκινήτων γίνεται με διάφορες μεθόδους και κυμαίνεται από 80 % έως και 96 %.



Προμηθευτές παλλαδίου το 2007 (8585000 ουγγιές)

### Εμφανίσεις

Τα PGM στη φύση ανευρίσκονται ως αυτοφυή μέταλλα, ως κράματα μεταξύ τους, με τη μορφή θειούχων ή αρσενικούχων ενώσεών τους αλλά και ως οξείδια ή υδροξείδια. Τα κοιτάσματά τους προέρχονται κυρίως από κλασματική κρυστάλλωση ρευστού μάγματος.

Οι σπουδαιότερες συγκεντρώσεις των PGEs, οικονομικής σημασίας, έχουν βρεθεί σε καθορισμένους στρωματογραφικούς ορίζοντες συμπλεγμάτων στρωματόμορφου τύπου:

- Σύμπλεγμα Bushveld της Νότιας Αφρικής που είναι και ο μεγαλύτερος εξαγωγέας PGM. Τα πετρώματα αυτά έχουν ηλικία 2,1 δις χρόνια και έκταση 96.000 τ.χλμ. [10] Τα PGM που εξορύσσονταν στη Νότια Αφρική περιέχουν κατά μέσο όρο 32 % Pd. [11]
- Κοιτάσματα νικελίου -χαλκού-PGM της χερσονήσου Ταϊμίρ (Taimyr) στο Νορίλσκ της Σιβηρίας και του Μόντσεγκορσκ (Monchegorsk) της χερσονήσου Κόλα κοντά στη Φινλανδία. Τα PGM περιέχουν κατά μέσο όρο 67 % Pd. [11] Η Ρωσία είναι ο μεγαλύτερος εξαγωγέας παλλαδίου στον κόσμο. [13]
- Σύμπλεγμα Στιλγουώτερ (Stillwater) της Νότιας Μοντάνα (ΗΠΑ). Εκεί υπάρχουν πετρώματα ηλικίας 2,7 δις χρόνων που έχουν διεισδύσει σε ιζηματογενή πετρώματα ηλικίας 3,14 δις χρόνων.
- Στη Δεκάνη Σάντμπερυ (Sudbury) του Οντάριο (Καναδάς). Επίσης στο Χωκ Ριτζ (Hawk Ridge), στη Μανιτόμπα και στην περιοχή Λακ ντεζιλ (Lac des Iles).<sup>[14]</sup>
- Στην περιοχή Γκρέιτ Ντάικ (Great Dyke) της <u>Ζιμπάμπουε</u>. Εκεί έχουν εντοπιστεί υψηλά αποθέματα PGM (περίπου 8.000 τόνοι) ηλικίας 2,5 δις χρόνων.<sup>[10]</sup>

Περιεκτικότητα Pd σε διάφορα περιβάλλοντα <sup>[12]</sup>				
Περιβάλλον	ppb κατά βάρος	ppb κατά άτομο		
Σύμπαν	2	0,02		
Ήλιος	3	0,04		
Μετεωρίτες	670	130		
Λιθόσφαιρα	6,3	1		

Υπάρχουν όμως και ιζηματογενή κοιτάσματα PGM που έχουν προκύψει από την αποσάθρωση συνεκτικών πετρωμάτων και τη μεταφορά και απόθεση των υλικών σε άλλες θέσεις εξαιτίας της μεταφορικής δράσης ρεμάτων και ποταμών. Τέτοια κοιτάσματα έχουν εντοπιστεί σε πολλά μέρη του κόσμου. Λίγα είναι όμως οικονομικά εκμεταλλεύσιμα όπως αυτά στην περιοχή Τσόκο (Choco) της Κολομβίας, σε διάφορα ποτάμια του Καναδά και στο Βιτβάτερσραντ (Witwatersrand) της Ν. Αφρικής.

### Εξόρυξη - προκατεργασία

Η εξόρυξη των μετάλλων της ομάδας του λευκόχρυσου αποτελεί σημαντική πλουτοπαραγωγική πηγή για τις χώρες στις οποίες αυτά παράγονται. Συνήθως, απαιτούνται έως 3 μήνες για να ληφθούν 7 έως 12 τόνοι μεταλλεύματος από τους οποίους θα εξαχθεί 1 ουγγιά (31,135 g) λευκόχρυσου και μικρότερη ποσότητα παλλαδίου.

Το μετάλλευμα εξάγεται από υπόγεια <u>ορυχεία</u> με διάφορες μεθόδους που εξαρτώνται από τη μορφολογία του εδάφους και τον προσανατολισμό των κοιτασμάτων<sup>[15]</sup> και σπανιότερα από επιφανειακές εμφανίσεις. Στη συνέχεια, μεταφέρεται στην επιφάνεια του εδάφους, <sup>[4]</sup> με ιμάντες μεταφοράς, με εκτόξευση με δυνατή εμφύσηση ή με βαγονάκια, όπου συνθλίβεται, κατακερματίζεται σε μικρότερα κομμάτια βράχων, αλέθεται και ανακατεύεται με νερό και με κατάλληλα αντιδραστήρια, οπότε δημιουργείται ένας «αφρός επίπλευσης». <sup>[16]</sup> Τα μικρά κομμάτια, πλούσια στα PGM, προσκολλώνται στις φυσαλίδες που δημιουργούνται από τη διαδικασία, επιπλέουν στην επιφάνεια και απομακρύνονται. Το υπόλοιπο υλικό περνάει από την ίδια διαδικασία για δεύτερη φορά. Στη συνέχεια, το εμπλουτισμένο μετάλλευμα ξηραίνεται σε <u>θερμοκρασίες</u> που μπορεί να είναι πάνω από 1500 °C, οπότε το μίγμα των PGM διαχωρίζεται από ανεπιθύμητα <u>ορυκτά</u>, όπως του <u>σιδήρου</u> και του <u>θείου</u>, τα οποία απομακρύνονται με διοχέτευση ρευμάτων αέρα. Ακολουθεί μετά μια μακρά και περίπλοκη σειρά από χημικές διεργασίες που σκοπό έχουν να διαχωρίσουν μεταξύ τους τα PGM, για να ληφθούν αυτά σε καθαρή κατάσταση.

Στο χυτήριο, το οποίο μπορεί να έχει μια ικανότητα επεξεργασίας έως και 100 τόνους/ημέρα, το μετάλλευμα κατεργάζεται σε ηλεκτρική κάμινο σε θερμοκρασίες κοντά στους 1600°C για να απομακρυνθούν διάφορα άχρηστα υλικά και τελικά, μετά από διπλή επεξεργασία, προκύπτει μια «σκουριά» (matte) από PGMs και άλλα μέταλλα. Το matte υφίσταται περαιτέρω επεξεργασία κατά την οποία τα βασικά μέταλλα, όπως ο χαλκός, το νικέλιο και το κοβάλτιο, απομακρύνονται οπότε απομένει ένα μίγμα λεπτόκοκκων PGMs.

### Διαχωρισμός - απομόνωση του παλλαδίου

Το τελικό βήμα στην παραγωγή είναι ο διαχωρισμός και ο καθαρισμός των PGMs σε ξεχωριστά μέταλλα. Αυτό είναι και το πιο δύσκολο κομμάτι της όλης διαδικασία και συνδυάζει χημικές μεθόδους, αποστάξεις και τεχνικές ανταλλαγής ιόντων. Η βασική διαδικασία σε γενικές γράμμες είναι η εξής: Στα μεταλλεύματα των PGM μπορεί να συνυπάρχουν και χρυσός (Au) ή/και άργυρος (Ag) που πρέπει επίσης να απομακρυνθούν, οπότε το matte κατεργάζεται με βασιλικό νερό και δημιουργείται ένα διάλυμα που περιέχει σύμπλοκα χρυσού (AuCl<sub>4</sub>) και λευκόχρυσου (PtCl<sub>6</sub><sup>2</sup>) καθώς και χλωροπαλλαδικό οξύ, H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>. Ο χρυσός απομακρύνεται από το διάλυμα ως χλωριούχος χρυσός(III) AuCl<sub>3</sub> με κατεργασία με χλωριούχο σίδηρο(II) (FeCl<sub>2</sub>), ενώ ο λευκόχρυσος καθιζάνει ως κίτρινο στερεό χλωρολευκοχρυσικό αμμώνιο,(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, μετά από επίδραση χλωριούχου αμμωνίου, NH<sub>4</sub>Cl. Έτσι στο διάλυμα παραμένει πλέον μόνο το H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>. [17] Το Pd απομακρύνεται ως σύμπλοκο PdCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> με κατεργασία πρώτα με υδατικό διάλυμα αμμωνίας (NH<sub>3</sub>) και μετά με οξίνιση με υδροχλωρικό οξύ (HCl). Με πύρωση του συμπλόκου παράγεται καθαρό παλλάδιο. [12]

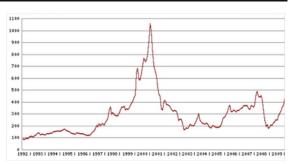


Κρύσταλλοι καθαρού παλλαδίου

# Οικονομικά στοιχεία

Η μέση τιμή για το παλλάδιο στο χρηματιστήριο του Λονδίνου για το 2014 (Ιανουάριος - Ιούλιος) ήταν περίπου 792 δολάρια/ουγγιά [19].

Κατά τη διάρκεια του 20ού αιώνα, η ρωσική διάθεση παλλαδίου στην παγκόσμια αγορά αναβλήθηκε επανειλημμένα για διάφορους λόγους. Στα τέλη του 2000, το Ρωσικό Δημόσιο Ταμείο ανακοίνωσε ότι δεν θα πουληθούν άλλες ποσότητες PGM μέσα στο 2001 εξαιτίας της υπερπαραγωγής που είχε παρατηρηθεί σε παγκόσμιο επίπεδο. [4] Οι χρήστες του μετάλλου άρχισαν να δημιουργούν αποθεματικά και η τιμή του παλλαδίου ανέβηκε στα 956 δολάρια/ουγκιά. Τον Ιανουάριο του 2001 έφθασε στα 1090 δολάρια/ουγκιά. Τότε, η εταιρεία Ford, φοβούμενη τη διακοπή παραγωγής καταλυτών και κατ' επέκταση και οχημάτων εξαιτίας της πιθανής έλλειψης παλλαδίου, διέθεσε στην αγορά μεγάλες ποσότητες του μετάλλου που είχε αποθηκευμένες, χάνοντας έτσι περίπου 1 δις δολάρια και ρίχνοντας την τιμή του μετάλλου κατά 75 %. [20]



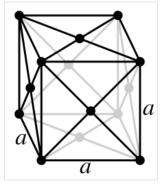
Διακύμανση τιμών παλλαδίου σε δολάρια/ουγγιά από το 1992 έως και το 2009 [18]

## Ιδιότητες

### Φυσικές

Μετρήσεις παλμικής θερμικής μεθόδου το 1981 έδωσαν για το σημείο τήξης του παλλαδίου 1553,85 °C. [21] Το 2004 θερμομετρικές μέθοδοι [22] έδωσαν 1552,95 °C±0,21 Κ ενώ το αποδεκτό σημείο τήξης του παλλαδίου είναι σήμερα 1554,9 °C που είναι και το 23ο μεγαλύτερο [1] σημείο τήξης μεταξύ των χημικών στοιχείων αλλά το χαμηλότερο από τα άλλα μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου. Το Pd έχει επίσης και τη μικρότερη πυκνότητα [23] μεταξύ των PGMs.

Το παλλάδιο δε θαμπώνει με το πέρασμα του χρόνου έχει όμως το μειονέκτημα ότι μπορεί να αποχρωματιστεί σε ψηλές θερμοκρασίες όπως είναι εκείνες που επικρατούν στις συγκολλήσεις μετάλλων μεταξύ τους. Έτσι γίνεται εύθραυστο με τις συνεχείς θερμάνσεις και ψύξεις, και ευπρόσβλητο στα ισχυρά



Κρύσταλλος Pd, α = 389,07 pm

# οξέα.<sup>[8]</sup>

Το παλλάδιο είναι παραμαγνητικό μέταλλο διότι έχει μονήρη ηλεκτρόνια (είναι τα μονήρη στα τροχιακά 5s και 4d, βλέπε χημικές ιδιότητες) τα οποία συμπεριφέρονται ως στοιχειώδεις μαγνήτες και έλκονται από μαγνητικά πεδία. Έχει μάλιστα την υψηλότερη μαγνητική επιδεκτικότητα [Σημ. 3] από όλα τα PGMs ενώ είναι αγώγιμο και κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα.

Η τάση των ατμών του είναι αμελητέα και μετρήσιμη μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες: στους  $1721^{\circ}$ C είναι μόνο  $10^{-5}$  Atm και φθάνει στην 1 Atm στους  $3234^{\circ}$ C.

## Μηχανικές ιδιότητες<sup>[Σημ. 4]</sup>

Είναι περίπου 12% σκληρότερο από τον λευκόχρυσο και περισσότερο ελατό από αυτόν. Είναι 28ο στη δοκιμή σκληρότητας Vickers μεταξύ όλων των χημικών στοιχείων. [1] Η σκληρότητα Brinell [Σημ. 5] του παλλαδίου του εμπορίου είναι 308,9 MPa. Με κατεργασία εν ψυχρώ προκαλείται απότομη αύξηση της σκληρότητας και της αντοχής του σε εφελκυσμό. Με παραμόρφωση 10%, η σκληρότητα του ακατέργαστου παλλαδίου φτάνει τα 598,2 MPa. [24] Η αύξηση της σκληρότητας γίνεται αναλογικά μικρότερη καθώς αυξάνεται η παραμόρφωση και φτάνει τα 774,7 MPa όταν η παραμόρφωση αγγίξει το 90%. Η θερμοκρασία στην οποία το παλλάδιο μετατρέπεται από

εύθρυπτο μέταλλο σε όλκιμο είναι -196°C. $\frac{[24]}{}$ Το παλλάδιο μπορεί να μορφοποιηθεί σε φύλλα με πάχος μέχρι και 100nm (= $10^{-7}$  m). $\frac{[8]}{}$ 

#### Θερμικές ιδιότητες

Το Pd έχει την 26η μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα μεταξύ των χημικών στοιχείων και παραμένει σχεδόν σταθερή μεταξύ 0°C και 100°C, περίπου στα 74 W/(m.K) και στους 27°C είναι 75.3 W/(m.K), ελάχιστα μεγαλύτερη από του Pt και μικρότερη από τις θερμικές αγωγιμότητες των άλλων PGM. [24] Από τους 200°C (75 W.m $^{-1}$ .K $^{-1}$ ) έως τους 700°C (93 W.m $^{-1}$ .K $^{-1}$ ) παρατηρείται μια εντυπωσιακή άνοδος της θερμικής αγωγιμότητας του παλλαδίου, η οποία πάντως παραμένει η μικρότερη μεταξύ των μετάλλων της ομάδας του λευκόχρυσου. [24]

#### Οπτικές ιδιότητες

Ανακλά το ορατό φως από 54% έως 67%. [24] Είναι μέταλλο με την ίδια λαμπρότητα με τον λευκόχρυσο, αλλά λιγότερο λαμπερό από το ρόδιο, τον χρυσό, τον άργυρο και το ιρίδιο.

#### Ηλεκτρικές ιδιότητες

Όπως όλα τα μέταλλα, το παλλάδιο είναι αγωγός του ηλεκτρικού ρεύματος. Η ειδική ηλεκτρική του αγωγιμότητα στους 25°C (1×10<sup>7</sup> S/m) είναι η 24η μεγαλύτερη μεταξύ των χημικών στοιχείων. Το κράμα του παλλαδίου περιεκτικότητας 1% κατά άτομο τελλούριο (Te), έχει αγωγιμότητα 1,661×10<sup>7</sup> S/m ενώ κράμα παλλαδίου με 1% κατ΄ άτομο χρυσό (Au) έχει αγωγιμότητα 1,54×10<sup>8</sup> S/m δηλ. εννιά φορές μεγαλύτερη. Γενικά τα κράματα του Pd με ευγενή μέταλλα είναι πιο αγώγιμα από το καθαρό Pd. [24]

### Χημικές

Το παλλάδιο ανήκει στη  $\beta'$  σειρά των μεταβατικών μετάλλων (ή στοιχείων) ή στοιχείων μετάπτωσης. Στα μέταλλα μετάπτωσης ανήκουν τα χημικά στοιχεία που έχουν ασυμπλήρωτη την ομάδα των d ατομικών τροχιακών της προτελευταίας ηλεκτρονιακής στιβάδας. Το Pd έχει δομή εξώτατης στιβάδας  $ds^2 2p^6 dd^9 5s^1$  που είναι ασταθής και μετατρέπεται σε  $ds^2 2p^6 dd^{10}$ , οπότε το προτελευταίο τροχιακό δεν παραμένει ασυμπλήρωτο, όπως στα άλλα  $ds^2 dd^{10}$ , οπότε το προτελευταίο τροχιακό δεν παραμένει ασυμπλήρωτο, όπως στα άλλα  $ds^2 dd^{10}$ , οπότε το προτελευταίο τροχιακό δεν παραμένει ασυμπλήρωτο, όπως στα άλλα  $ds^2 dd^{10}$ , οπότε το προτελευταίο τροχιακό δεν παραμένει ασυμπλήρωτο, όπως στα άλλα  $ds^2 dd^{10}$ , οπότε το προτελευταίο τροχιακό δεν παραμένει ασυμπλήρωτο, όπως στα άλλα  $ds^2 dd^{10}$ , οπότε το προτελευταίο τροχιακό δεν παραμένει ασυμπλήρωτο, όπως στα άλλα  $ds^2 dd^{10}$ , οπότε το προτελευταίο τροχιακό δεν παραμένει ασυμπλήρωτο, όπως στα άλλα  $ds^2 dd^{10}$ , οπότε το προτελευταίο τροχιακό δεν παραμένει ασυμπλήρωτο, όπως στα άλλα  $ds^2 dd^{10}$ , οπότε το προτελευταίο τροχιακό δεν παραμένει ασυμπλήρωτο, όπως στα άλλα  $ds^2 dd^{10}$ , οπότε το προτελευταίο τροχιακό δεν παραμένει ασυμπλήρωτο, όπως στα άλλα  $ds^2 dd^{10}$ , οπότε το προτελευταίο τροχιακό δεν παραμένει ασυμπλήρωτο, όπως στα άλλα  $ds^2 dd^{10}$ , οπότε το προτελευταίο τροχιακό δεν παραμένει ασυμπλήρωτο, όπως στα άλλα  $ds^2 dd^{10}$ , οπότε το προτελευταίο τροχιακό δεν παραμένει ασυμπλήρωτο, όπως στα άλλα  $ds^2 dd^{10}$ , οπότε το προτελευταίο τροχιακό δεν παραμένει ασυμπλήρωτο, όπως στα άλλα  $ds^2 dd^{10}$ , οπότε το προτελευταίο τροχιακό δεν παραμένει ασυμπλήρωτος  $ds^2 dd^{10}$ , οπότε το προτελευταίο τροχιακό δεν παραμένει ασυμπλήρωτος  $ds^2 dd^{10}$ , οπότε το προτελευταίο τροχιακό δεν παραμένει ασυμπλήρωτος  $ds^2 dd^{10}$ , οπότε το προτελευταίο τροχιακό  $ds^2 dd^{10}$ ,  $ds^2 dd^{10}$ , ds

Το φάσμα εκπομπής του Pd είναι περίπλοκο επειδή διαθέτει πολλά τροχιακά παραπλήσιας ενέργειας και τα ηλεκτρόνια έχουν πολλές επιλογές όταν μεταβαίνουν από το ένα τροχιακό στο άλλο. Η μεταβάσεις αυτές προϋποθέτουν απορρόφηση ενέργειας και στη συνέχεια επανεκπομπή της. Έτσι παρουσιάζεται το διάχυτο φάσμα εκπομπής και γι' αυτό το παλλάδιο ανήκει στο d-block (το d στα αγγλικά αντιπροσωπεύει τη λέξη diffuse που σημαίνει διάχυτος). [25]

Οι ενέργειες ιονισμού (σε KJ/mol) των σταδιακών μετατροπών του παλλαδίου σε ιόντα από Pd<sup>+</sup> έως Pd<sup>10+</sup> καθώς και τα δυναμικά ημιαντιδράσεων αναγωγής διαφόρων ενώσεων και ιόντων του Pd, βρίσκονται στους «κρυμμένους» πίνακες που ακολουθούν:

## Ενέργειες ιονισμού και ημιαντιδράσεις αναγωγής ενώσεων του παλλάδιου

#### Δυναμικά αναγωγής

Ημιαντίδραση	Δυναμικό Ε <sup>0</sup> (V)
Pd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> <b>⇒</b> Pd	+0.987
$PdO_3 + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow PdO_2 + H_2O$	+1.22
$PdO_2 + H_2O + 2e^- \Leftrightarrow PdO + 2OH^-$	+0.73
$PdO_2 + 4H^+ + 2e^- \Leftrightarrow Pd^{2+} + 2H_2O$	+1.194
PdCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇒ PdCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2Cl <sup>-</sup>	+1.288
PdCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup> + 4e <sup>-</sup>	+0.96
$PdBr_6^{2-} + 2e^- \Leftrightarrow PdBr_4^{2-} + 2Br^-$	+0.994
$Pd(OH)_4 + 2e^- \Leftrightarrow Pd(OH)_2 + 2OH^-$	+0.73
$Pd(OH)_2 + 2e^- \Leftrightarrow Pd + 2OH^-$	+0.07

#### Ενέργειες ιονισμού

Μετατροπή	Ενέργεια ιονισμού (KJ/mol)
Pd - Pd <sup>+</sup>	804
Pd <sup>+</sup> - Pd <sup>2+</sup>	1870
Pd <sup>2+</sup> - Pd <sup>3+</sup>	3177
Pd <sup>3+</sup> - Pd <sup>4+</sup>	4700
Pd <sup>4+</sup> - Pd <sup>5+</sup>	6300
Pd <sup>5+</sup> - Pd <sup>6+</sup>	8700
Pd <sup>6+</sup> - Pd <sup>7+</sup>	10700
Pd <sup>7+</sup> - Pd <sup>8+</sup>	12700
Pd <sup>8+</sup> - Pd <sup>9+</sup>	15000
Pd <sup>9+</sup> - Pd <sup>10+</sup>	17200

Όπως φαίνεται σ' αυτούς τους πίνακες, το κανονικό δυναμικό αναγωγής της αντίδρασης:  $Pd^{2+} + 2e^- + Pd$  είναι θετικό (+ 0,987 V) πράγμα που σημαίνει ότι το μέταλλο βρίσκεται μετά το υδρογόνο στην ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων, δεν αντικαθιστά το H στις ενώσεις του (π.χ οξέα) και χημικώς θεωρείται ευγενές μέταλλο.

Το παλλάδιο, όπως και τα άλλα μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου, είναι σχετικά αδρανές στοιχείο.

Σχηματίζει οργανομεταλλικές ενώσεις και σύμπλοκα με δεσμό μετάλλου-υδρογόνου (Pd-H). Οταν βρίσκεται σε κολλοειδείς διαστάσεις δηλ. απο  $10^{-7}$  έως  $10^{-5}$  cm, μπορεί ένας όγκος του να προσροφήσει 900 όγκους υδρογόνου. [8] Το υδρογόνο που προσροφάται δρα με έντονο αναγωγικό χαρακτήρα, γι' αυτό το παλλάδιο είναι άριστος καταλύτης στις διάφορες υδρογονώσεις.

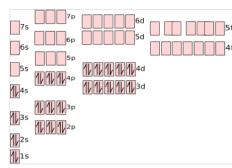
#### Χημικά στοιχεία 10ης ομάδας του περιοδικού πίνακα

Ατομικός αριθμός (Ζ)	Χημικό στοιχείο	Ηλεκτρόνια ανά στιβάδα		
28	Νικέλιο	2, 8, 16, 2		
46	Παλλάδιο	2, 8, 18, 18		
78	Λευκόχρυσος	2, 8, 18, 32, 17, 1		
110	Νταρμστάντιο	2, 8, 18, 32, 32, 17, 1		

# Επίδραση οξέων

Όταν η θερμοκρασία είναι 20 °C, το παλλάδιο δεν επηρεάζεται από υδροφθορικό οξύ 40 %, από υδροχλωρικό οξύ 36 %, και από θειικό οξύ 96 %. [24] Όταν η θερμοκρασία ανέβει στους 100 °C, τότε διαβρώνεται αρκετά από υδροχλωρικό οξύ 36 %, έντονα από υδροβρωμικό οξύ 60 % και πολύ από θειικό οξύ 96 %. [8]

Διαλύεται εύκολα στο πυκνό <u>νιτρικό οξύ</u> και στο <u>βασιλικό νερό</u> και μάλιστα με εξάτμιση του διαλύματος μέχρι «ξηρού» λαμβάνονται κρύσταλλοι ένυδρου χλωριούχου παλλάδιου  $(PdCl_2.2H_2O)$  που έχουν σκούρο κόκκινο χρώμα. Τα οργανικά οξέα και το <u>υδρόθειο</u> δεν επιδρούν στο παλλάδιο.



Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση Pd

### Επίδραση βάσεων[24]

Το παλλάδιο γενικά δε διαβρώνεται από τις βάσεις. Σε πολύ δραστικές συνθήκες (1 ώρα, 410°C,

ξηρό περιβάλλον, ατμόσφαιρα με 100%  $O_2$ ), από επιφάνεια 8cm² Pd χάνονται περίπου 3,6 g υλικού όταν επιδράσει λιωμένο <u>NaOH</u>, ενώ όταν επιδράσει λιωμένο <u>KOH</u> στις ίδιες συνθήκες, υπάρχει απώλεια μεγαλύτερη από 5 g. Αν η ατμόσφαιρα περιέχει 25% υγρασία και 20%  $O_2$ , τότε με επίδραση λιωμένου NaOH σε 8cm² Pd για 1 ώρα στους 410°C, υπάρχει απώλεια περίπου 7 g μετάλλου. Από την επίδραση λιωμένου NaOH στους 350°C παρατηρείται, επιφανειακή απώλεια 1,92mg Pd/cm² την ημέρα.

## Επίδραση αλάτων[24]

Κατά την επίδραση διαλυμάτων <u>υποχλωριώδους νατρίου</u> (NaOCl), <u>κυανιούχου καλίου</u> (KCN) και χλωριούχου χαλκού(II) (CuCl<sub>2</sub>), παρατηρείται πλήρης διάβρωση μόνο στους 100°C. Από την επίδραση λιωμένου KCN στο στους 700°C παρατηρείται, επιφανειακή απώλεια 320mg Pd/cm<sup>2</sup> την ημέρα, η μεγαλύτερη από όλα τα PGM. Από την επίδραση λιωμένου ανθρακικού νατρίου (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) στους 920°C παρατηρείται επικάλυψη από οξείδιο μάζας 1,08mg/cm<sup>2</sup> την ημέρα. Τήγμα όξινου θειικού καλίου (KHSO<sub>4</sub>) προκαλεί επιφανειακή απώλεια 4,32mg Pd/cm<sup>2</sup> την ημέρα στους 440°C. Τήγμα υπεροξείδιου του νατρίου (Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) προκαλεί επιφανειακή απώλεια 3,6mg Pd/cm<sup>2</sup> την ημέρα στους 350°C.

### Αντιδράσεις του παλλαδίου με Ο2

Θερμαινόμενο με αέριο  $O_2$  το στερεό παλλάδιο μετατρέπεται σε στερεό  $\underline{\text{οξείδιο}}$  (PdO):

$$2Pd + O_2 \rightarrow PdO (μαύρο)$$

το οποίο είναι σταθερό μέχρι τους 700 °C και διασπάται στα στοιχεία του πάνω από τους 870°C. [26]

#### Αντιδράσεις του παλλαδίου με τα αλογόνα

Πολλά αλογονίδια του Pd σχηματίζονται με απευθείας αντίδρασή του με αλογόνα [26]

Το ξηρό χλώριο προκαλεί γρήγορη διάβρωση στους 20°C, ενώ το υγρό χλώριο προκαλεί σοβαρή διάβρωση στην ίδια θερμοκρασία. Σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 260°C το Pd αντιδρά με το Cl<sub>2</sub>:

Με επίδραση HBr/Br<sub>2</sub> στους 500 °C με επαναρροή:

Pd + Br<sub>2</sub> 
$$\rightarrow$$
 PdBr<sub>2</sub> (καφέ)

To  $PdF_3$  έχει τη δομή  $Pd^{2+}PdF_6^{2-}$ :

$$2Pd + 3F2 \rightarrow 2PdF3 (μαύρο)$$

To  $PdF_3$  με  $F_2$  στους 300 °C δίνει το  $PdF_4$ , το μόνο σταθερό αλογονίδιο του  $Pd^{4+}$ :

$$2PdF_3 + F_2 \rightarrow 2PdF_4$$
 (σκούρο κόκκινο)

Το φθόριο δε διαβρώνει το παλλάδιο, [24] αλλά με ατομικό φθόριο ([F]) σε πιέσεις 900-1700 Ρα πραγματοποιείται η αντίδραση:

Pd + 6[F] 
$$\rightarrow$$
 PdF<sub>6</sub> (σκούρο κόκκινο)

Η ύπαρξη του  $\mathrm{PdF}_6$  όμως δεν έχει επιβεβαιωθεί [26]

Το υγρό ιώδιο προκαλεί ελαφρά διάβρωση στο Pd στους 20°C.

#### Το παλλάδιο και οι ενώσεις του ως καταλύτες

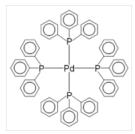
Το παλλάδιο, ιδιαίτερα όταν είναι προσροφημένο σε άνθρακα, και οι ενώσεις του είναι από τους καλύτερους καταλύτες στην οργανική σύνθεση και περισσότερες από 10 βιομηχανικές μέθοδοι βασίζονται στην κατάλυση μ' αυτό. Προτιμάται στην κατάλυση κυρίως διότι:

- Είναι κατάλληλο για πολλές αντιδράσεις σχηματισμού δεσμού C-C.
- Είναι ανεκτικό σε πολλές χαρακτηριστικές ομάδες, π.χ. C=O, OH.
- Πολλές αντιδράσεις καταλυόμενες από παλλάδιο γίνονται χωρίς προστασία αυτών των ομάδων.
- Πολλά αντιδραστήρια και καταλύτες του παλλαδίου είναι σταθερά στο <u>οξυγόνο</u> και την υγρασία.
- Το κόστος του είναι πολύ μικρότερο από ότι του ροδίου, λευκόχρυσου και οσμίου.
- Είναι μάλλον φιλικό προς το περιβάλλον.

Το παλλάδιο χρησιμοποιείται στην ομογενή κατάλυση αλλά και στην ετερογενή κατάλυση μέσα στους πολύ σημαντικούς **καταλύτες Lindlar**. Aυτοί οι ετερογενείς καταλύτες παρασκευάστηκαν για πρώτη φορά το 1952 από τον Η. Lindlar και αποτελούνται από παλλάδιο προσροφημένο σε ανθρακικό ασβέστιο (CaCO<sub>3</sub>) ενώ έχουν υποστεί και κατεργασία με διάφορες μορφές μολύβδου. Χρησιμοποιούνται ευρύτατα στη μερική υδρογόνωση σχεδόν κάθε τριπλού δεσμού, η οποία οδηγεί στον σχηματισμό διπλού δεσμού και μάλιστα αν γίνει αναγωγή διπλά υποκατεστημένου ακετυλενίου, τότε προκύπτει cis-αλκένιο.

Τα καρβονύλια του Pd δε χρησιμοποιούνται τόσο πολύ στην κατάλυση ίσως επειδή «δηλητηριάζονται» από το μονό στρώμα του CO. [28]

Σημαντικές οργανικές αντιδράσεις ομογενούς κατάλυσης στις οποίες γίνονται συνενώσεις δύο ανθρακούχων ομάδων όπως π.χ. δύο αλκυλίων ή δύο αρυλίων (coupling reactions, αντιδράσεις σύζευξης) με καταλύτες ενώσεις του παλλαδίου έχουν μελετηθεί από τον Τσούζι (Tsuji) και τον Τροστ (Trost) και σήμερα κατέχουν δεσπόζουσα θέση στη φαρμακευτική βιομηχανία. [28] Το 2010 ο Αμερικανός χημικός Εκ (Richard Heck, 1931-) από το πανεπιστήμιο του Ντέλαγουερ και οι Ιάπωνες Νεγκίσι (Ei-ichi Negishi, 1935-) από το πανεπιστήμιο του Ρurdue και Σουζούκι (Akira Suzuki, 1930-) από το πανεπιστήμιο του Χοκκάιντο, μοιράστηκαν το Νόμπελ Χημείας για τις αντιδράσεις σύζευξης που αναφέρονται παρακάτω τις οποίες επινόησαν και μελέτησαν [29]:



Ο καταλύτης Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

- Αντίδραση Stille (ή Kosugi-Migita-Stille)[30] στην οποία χρησιμοποιείται ως καταλύτης μεταλλικό Pd
  προσροφημένο πάνω σε άνθρακα αλλά και το σύμπλοκο τρις(διβενζυλιδενοακετονατο)διπαλλάδιο(0),
  Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>.
- Αντίδραση Heck (ή Mizoroki Heck)[28][31] Ο καταλύτης μπορεί να είναι το Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, το PdCl<sub>2</sub> αλλά και το (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Pd.
- Αντίδραση Tsuji Trost. [32] Καταλύτης το Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>).
- Αντίδραση Suzuki (ή Miyaura-Suzuki). [28][30] Ο καταλύτης είναι το Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.
- **Αντίδραση Hiyama**.  $^{[33]}$  Ως καταλύτης χρησιμοποιείται το «τριώροφο» σύμπλοκο sandwitch διμερές χλωρο(αλλυλο)παλλάδιο(II), η $^3$ - $C_3H_5)_2Pd_2Cl_2$
- **Αντίδραση Sonogashira**. [34] Ο καταλύτης μπορεί να είναι το Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> αλλά και το PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.
- Αντίδραση Negishi. [30] Καταλύτης το Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ή το νικέλιο.
- Αντίδραση Buchwald-Hartwig. [33][35] Καταλύτης το Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>.

## Ισότοπα

Το παλλάδιο που υπάρχει στη φύση είναι μίγμα έξι <u>ισοτόπων</u> με <u>ατομικούς αριθμούς</u> 102 (περιεκτικότητα στο φυσικό στοιχείο 1.02%), 104 (11.04%), 105 (22.33%), 106 (27.33%), 108 (26.46%) και 110 (11.72%). Το <sup>110</sup>Pd είναι εξόχως μακρόβιο ραδιοϊσότοπο (ημιζωή >6×10<sup>15</sup> χρόνια) Το σταθερότερο από τα άλλα ραδιοϊσότοπα είναι το <sup>107</sup>Pd που έχει χρόνο ημιζωής 6.5×10<sup>6</sup> χρόνια. Τα ραδιοϊσότοπα <sup>100</sup>Pd, <sup>101</sup>Pd και <sup>103</sup>Pd διασπώνται με αρπαγή ηλεκτρονίου προς ισότοπα του ρουθηνίου (Rh) με τον ίδιο μαζικό αριθμό, ενώ τα ισότοπα <sup>107</sup>Pd, <sup>109</sup>Pd, διασπώνται με β<sup>-</sup>διάσπαση προς ισότοπα του αργύρου (Ag) με τον ίδιο μαζικό αριθμό και τα <sup>111</sup>Pd, <sup>112</sup>Pd προς τα ισότοπα του καδμίου <sup>111</sup>Cd και <sup>112</sup>Cd αντίστοιχα. [36]

# Περιβαλλοντικοί κίνδυνοι - Βιολογικός ρόλος - Προφυλάξεις

## Βιολογικός ρόλος του παλλαδίου

Το μεταλλικό παλλάδιο θεωρείται χαμηλής τοξικότητας και απορροφάται ελάχιστα από τον οργανισμό του ανθρώπου. Μπορεί να προκαλέσει ερεθισμούς στο δέρμα, στα μάτια ή ερεθισμό του αναπνευστικού συστήματος.

Εργαζόμενοι που εκθέτονται επαγγελματικά στο παλλάδιο είναι όσοι εργάζονται σε ορυχεία εξόρυξης, οι οδοντοτεχνίτες και οι εργαζόμενοι σε χημικά εργαστήρια. Οι τελευταίοι μάλιστα εκθέτονται και σε άλατα παλλάδιου αρκετά από τα οποία μπορούν να προκαλέσουν δερματοπάθειες και ερεθισμούς στα μάτια. Οι περισσότεροι άνθρωποι έρχονται σε επαφή με το παλλάδιο, κυρίως μέσω των βλεννογόνων, οδοντοστοιχιών, κοσμημάτων και ενδεχομένως και μέσω των εκπομπών παλλάδιου από καταλύτες. Σε περίπτωση κατάποσης δεν πρέπει να προκληθεί εμετός ενώ σε περίπτωση επαφής, πρέπει να πλυθούν τα μάτια ή το δέρμα με άφθονο νερό. Σε γενικές γραμμές, σε ασθενείς που είναι ευαίσθητοι και έχουν αλλεργία στο παλλάδιο, δεν πρέπει να τοποθετούνται τεχνητές οδοντοστοιχίες που το περιέχουν αν και ο κίνδυνος φαίνεται να είναι μικρός.

Όλες οι ενώσεις του παλλάδιου θα πρέπει να θεωρούνται εξαιρετικά τοξικές και καρκινογόνες. Το χλωριούχο παλλάδιο, (PdCl<sub>2</sub>), παρόλο που χρησιμοποιήθηκε παλιότερα για τη φυματίωση σε ποσότητα 0,065 g ανά ημέρα<sup>[37]</sup> χωρίς πάρα πολλές άσχημες παρενέργειες, αποδείχθηκε ότι είναι τοξικό, ερεθιστικό, επιβλαβές σε περίπτωση κατάποσης, εισπνοής ή απορρόφησης από το δέρμα. Προκαλεί βλάβες στο μυελό των οστών, στο συκώτι καθώς και νεφρικές βλάβες σε πειραματόζωα.

Η προστασία μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση κραμάτων μεγάλης αντοχής στη διάβρωση και μικρής περιεκτικότητας σε Pd.

### Το παλλάδιο στο περιβάλλον και στα τρόφιμα

Γενικά το παλλάδιο έχει μηδαμινές συνέπειες στο περιβάλλον. Βρίσκεται σε πολύ μικρή περιεκτικότητα σε ορισμένα εδάφη ενώ έχει βρεθεί και σε φύλλα δέντρων σε περιεκτικότητα περίπου 0,4 <u>ppm</u>. Τα περισσότερα φυτά ανέχονται το παλλάδιο αν και η ανάπτυξή τους επηρεάζεται σε επίπεδα άνω των 3 ppm. [37]

Προβλήματα παρουσιάζονται μόνο στις χώρες παραγωγής. Η εξόρυξη και επεξεργασία των PGMs απαιτεί πάρα πολύ μεγάλα ποσά ενέργειας και νερού. Τα ποσά αυτά αυξάνονται κάθε χρόνο με τις ανάλογες περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Δεν υπάρχει σχετική νομοθεσία προστασίας του περιβάλλοντος, αλλά γίνεται μια προσπάθεια από τις εταιρείες που εκμεταλλεύονται τα PGMs (International Platinum Group Metals Association - IPA) να νομοθετηθούν τα όρια.

Δεν υπάρχει κανένα στοιχείο όσον αφορά στην τοξικότητα του παλλάδιου στα τρόφιμα, δεδομένου ότι οι συγκεντρώσεις είναι εξαιρετικά χαμηλές. [38]

# Ενώσεις του παλλαδίου

Οι περισσότερες ενώσεις του παλλαδίου (αλλά και γενικά των στοιχείων μετάπτωσης) είναι έγχρωμες γιατί ο αριθμός των διαθέσιμων τροχιακών στα οποία μπορεί να μεταπηδήσει ένα ηλεκτρόνιο όταν διεγερθεί είναι μεγάλος, οπότε η ενέργεια που χρειάζεται για να αλλάξει τροχιακό είναι πολύ μικρή και η ενέργεια της ορατήςπεριοχής του φάσματος είναι επαρκής. Έτσι, απορροφούνται ορισμένα μήκη κύματος του ορατού φωτός και οι ενώσεις φαίνονται έγχρωμες. [25]

Χρώματα αλογονιδίων του παλλαδίου<sup>[26]</sup>

Ένωση	Χρώμα	Ένωση	Χρώμα
PdCl <sub>2</sub>		PdF <sub>6</sub>	
PdI <sub>2</sub>		PdF <sub>2</sub>	
PdF <sub>3</sub>		PdF <sub>4</sub>	

Οι γνωστότερες δυαδικές ενώσεις του  $Pd^{+2}$  και του  $Pd^{+4}$  με αμέταλλα στοιχεία βρίσκονται στους «κρυμμένους» πίνακες που ακολουθούν:

## Δυαδικές ενώσεις του παλλάδιου

Ενώσεις του Pd<sup>+2</sup>

Όνομα ένωσης	Χημικός τύπος
Φθοριούχο παλλάδιο(ΙΙ)	PdF <sub>2</sub>
Χλωριούχο παλλάδιο(ΙΙ)	PdBr <sub>2</sub>
Ιωδιούχο παλλάδιο(ΙΙ)	Pdl <sub>2</sub>
Θειούχο παλλάδιο(II)	PdS
Σεληνιούχο παλλάδιο(ΙΙ)	PdSe
Τελλουριούχο παλλάδιο(ΙΙ)	PdTe
Οξείδιο παλλάδιου(ΙΙ)	PdO

Ενώσεις του Pd<sup>+4</sup>

Όνομα ένωσης	Χημικός τύπος
Φθοριούχο παλλάδιο(IV)	PdF <sub>4</sub>
Θειούχο παλλάδιο(IV)	PdS <sub>2</sub>
Σεληνιούχο παλλάδιο(ΙV)	PdSe <sub>2</sub>
Τελλουριούχο παλλάδιο(ΙV)	PdTe <sub>2</sub>
Οξείδιο παλλάδιου(IV)	PdO <sub>2</sub>

Το παλλάδιο έχει α<u>ριθμούς οξείδωσης</u> στις ενώσεις του κυρίως +2 και +4. Έρευνες με περίθλαση ακτίνων-Χ έδειξαν ότι ενώσεις που αρχικά έδειχναν να περιέχουν παλλάδιο με αριθμό οξείδωσης +3, ήταν στην πραγματικότητα διμερή όπου το Pd είχε αριθμούς οξείδωσης +2 και +4. Πρόσφατα, παρασκευάστηκαν και ενώσεις όπου το παλλάδιο έχει αριθμό οξείδωσης +6.

Μερικές από τις ενδιαφέρουσες ενώσεις είναι:

- Υδρίδια του παλλαδίου, PdH<sub>x</sub>. Τα υδρίδια του Pd δεν έχουν καθορισμένο χημικό τύπο. Αναφέρονται οι μορφές PdH<sub>0,03</sub>, PdH<sub>0,56</sub>. Η μεγαλύτερη αναλογία που έχει επιτευχθεί είναι H:Pd = 0,83:1. Έχουν παρασκευαστεί και τριτοταγή υδρίδια όπως A<sub>2</sub>PdH<sub>4</sub> (A = Rb, Cs) και A<sub>3</sub>PdH<sub>5</sub> (A = K, Rb, C).
- Αιθανικό (ή οξικό) παλλάδιο (II), (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Pd. Αποτελεί άριστο καταλύτη πολλών οργανικών αντιδράσεων όπως π.χ. βινυλιώσεων, καρβονυλιώσεων, μεταθέσεων, μετατροπών του βενζολίου σε φαινόλη ή βενζοικό οξύ<sup>[26]</sup> κλπ. Έχει χρησιμοποιηθεί επίσης στη βιομηχανική παραγωγή αιθανικού βινυλεστέρα (CH<sub>3</sub>COOCH=CH<sub>2</sub>) από αιθάνιο. Συνήθως η δράση του συνδυάζεται με την παρουσία υπεροξειδίων ή O<sub>2</sub>.
- Χλωριούχο παλλάδιο(II),  $PdCl_2$ . Το γεγονός ότι το υδατικό διάλυμα  $PdCl_2$  οξειδώνει το αιθυλένιο  $(CH_2=CH_2)$  προς αιθανάλη (ακεταλδεΰδη,  $CH_3CHO$ ) ήταν γνωστό από τον 19ο αιώνα. [28] Σήμερα, το  $PdCl_2$  αποτελεί πρόδρομη ένωση για τη σύνθεση πολλών άλλων ενώσεων του παλλαδίου. Το ξηρό  $PdCl_2$  έχει την ικανότητα να διαβρώνει γρήγορα τον ανοξείδωτο χάλυβα. Έτσι, χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της αντοχής στη διάβρωση του ατσαλιού. Το υδατικό διάλυμα του χλωριούχου παλλαδίου όταν αντιδράσει με μονοξείδιο του άνθρακα (CO) ανάγεται προς μαύρο ίζημα κολλοειδούς μεταλλικού Pd. Η αντίδραση αυτή χρησιμοποιήθηκε παλιότερα για την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό του μονοξειδίου του άνθρακα $\frac{[1.7]}{1.2}$ :  $PdCl_2 + CO + H_2O \rightarrow Pd + CO_2 + 2HCl$ . Σήμερα αυτή η εργαστηριακή μέθοδος δε βρίσκει μεγάλη εφαρμογή στην ανάλυση αέριων  $\frac{[1.2]}{1.2}$ 0 και τον ποροδιορισμού.  $\frac{[39]}{1.2}$ 1 και του σχετικά μεγάλου χρόνου που απαιτείται για την εκτέλεση του προσδιορισμού.



Οξικό παλλάδιο(ΙΙ)



PdCl<sub>2</sub>

## Σύμπλοκα του παλλαδίου

Σύμπλοκα του παλλαδίου ήταν γνωστά από τον 19ο αιώνα όπως το ροζ [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PdCl<sub>4</sub> που ονομαζόταν άλας του Βωκλέν (Vauqelin's salt)[26] και ανακαλύφθηκε το 1813, χωρίς βέβαια να διευκρινιστεί η δομή του, από τον Καθηγητή της Χημείας στο Κολλέγιο της Γαλλίας, L.N. Vauquelin.

Σήμερα, πολλές ενώσεις συναρμογής του παλλαδίου χρησιμοποιούνται ευρύτατα ως καταλύτες στις οργανικές συνθέσεις σε ποσότητες που ποικίλουν από 10-15% κατά mole (σε μη βελτιστοποιημένες αντιδράσεις) έως λιγότερο από 0.1% κατά mole (σε βελτιστοποιημένες αντιδράσεις). Ορισμένες από αυτές έχουν μοναδικές ιδιότητες, όπως το PdSiO, ένα πολύ ασταθές μόριο υπαρκτό μόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες, που είναι το μόνο γνωστό σύμπλοκο του οξειδίου του πυριτίου (SiO). [28] Η βιοχημεία επίσης μελετά γιγαντιαία μόρια όπως το Pd<sub>69</sub>(CO)<sub>36</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>18</sub> και το Pd<sub>145</sub>(CO)<sub>χ</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>30</sub>. [28]

Ενδιαφέρον επίσης παρουσιάζουν τα σύμπλοκα με τριτοταγή φωσφίνη διότι είναι τα σημαντικότερα από όλα στα οποία ο αριθμός οξείδωσης του κεντρικού μετάλλου είναι 0. Παρασκευάζονται εύκολα κυρίως από το  $PdCl_2$  ή παράγωγά του και έχουν γενικά τη δομή  $Pd(PR_3)_n$  όπου P είναι το στοιχείο φωσφόρος, n=2,3,4 και R είναι μια μεγάλη ποικιλία ομάδων όπως R Bu, Et, cy, Me, Pr, bz, R0. R1 το τετρα(τριφαινυλοφωσφινο)παλλάδιο(0), R1 R1 συντομογραφικά R2 συντομογραφικά R3 και R4 και R4 είναι κίτρινο κρυσταλλικό στερεό που γίνεται καφέ όταν εκτεθεί στον αέρα, έχει τετραεδρική δομή R5 και χρησιμοποιείται περισσότερο από όλα τα άλλα ως καταλύτης.

Το ιόν  $[PdCl_4]^{2-}$ , μαζί με χλωριούχο χαλκό(II), είναι οι καταλύτες στη βιομηχανική **μέθοδο Wacker** ή **Hoechst-Wacker** κατά



Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

την οποία παράγεται ακεταλδεύδη από οξείδωση αιθυλενίου με απόδοση 95% στους 50-130°C και πίεση 3-10 Atm. Στη συνέχεια η ακεταλδεύδη μετατρέπεται σε αιθανόλη. Με τις ίδιες βασικές αντιδράσεις παράγονται και άλλες αλδεΰδες από οξείδωση αλκενίων. Οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε υδατικά διαλύματα και κάθε χρόνο παράγονται περίπου 4 εκατομμύρια τόνοι αλδεϋδών από αλκένια. Σε μικρή κλίμακα η μέθοδος είναι γνωστή ως οξείδωση Τsuji - Wacker και σ'αυτήν χρησιμοποιείται ως καταλύτης το PdCl<sub>2</sub>. [40]

# Χρήσεις - Εφαρμογές

# Εφαρμογές στην κατάλυση

Η μεγαλύτερη χρήση παλλαδίου σήμερα (πάνω από το 50%) γίνεται στους καταλύτες των βενζινοκινητήρων των αυτοκινήτων [41] ενώ γίνεται προσπάθεια αντικατάστασης σ' αυτούς των πολύ πιο ακριβών ροδίου και λευκόχρυσου από παλλάδιο. Οι κινητήρες Diesel προς το παρόν χρησιμοποιούν καταλύτες βασισμένους στον λευκόχρυσο επειδή το θείο που περιέχεται στο πετρέλαιο τείνει να συγκεντρώνεται και να δηλητηριάζει περισσότερο το Pd παρά τον Pt. [41] Η ζήτηση για το Pd σε καταλύτες άρχισε να αυξάνεται σημαντικά κατά τη δεκαετία του 1970, όταν η σχετική νομοθεσία άρχισε να εφαρμόζεται στις ΗΠΑ και την Ιαπωνία. Από το 1980 έως το 2005 η χρήση του στα αυτοκίνητα σχεδόν τετραπλασιάστηκε. Επίσης, το παλλάδιο σε πολύ λεπτό διαμερισμό αποτελεί εξαιρετικό καταλύτη για διάφορες χημικές αντιδράσεις, όπως η υδρογόνωση, η αφυδρογόνωση, η καταλυτική αναμόρφωση κλασμάτων πετρελαίου κατά την οποία παράγεται βενζίνη πολλών οκτανίων και το παλλάδιο είναι προσροφημένο σε αλουμίνα (οξείδιο του αργιλίου, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Ενώσεις του Pd χρησιμοποιούνται ως καταλύτες σε αντιδράσεις σχηματισμού δεσμών C-C και C-F.  $\frac{[42]}{}$ 

### Εφαρμογές στα ηλεκτρονικά

Η δεύτερη ευρύτερη εφαρμογή (πάνω από 15%) του παλλάδιου είναι στη βιομηχανία ηλεκτρονικών.

Τα εξαρτήματα που περιέχουν παλλάδιο χρησιμοποιούνται σχεδόν σε κάθε είδους ηλεκτρονική συσκευή, από τα βασικά καταναλωτικά προϊόντα έως πολύπλοκες στρατιωτικές συσκευές. Αν και κάθε συσκευή περιέχει μόνο κλάσμα του γραμμαρίου του μετάλλου, ο τεράστιος όγκος των παραγόμενων συσκευών οδηγεί σε σημαντική κατανάλωση παλλαδίου.

Η σημαντικότερη χρήση παλλαδίου στον τομέα της ηλεκτρονικής είναι σε πολλαπλά στρώματα κεραμικών πυκνωτών (MLCC). Οι πυκνωτές σ'ένα κυκλώμα, αποθηκεύουν ενέργεια και αποτελούνται από στρώματα αγώγιμου υλικού (συνήθως Pd ή κράμα Pd-Ag) το οποίο τοποθετείται μεταξύ μονωτικών κεραμικών πλακιδίων. Στις αρχές της δεκαετίας του 1990, οι κατασκευαστές MLCC μείωσαν την ποσότητα παλλαδίου ανά μονάδα και από το 1997 και μετά, όταν άρχισε να αυξάνεται η τιμή του μετάλλου, το αντικατέστησαν με <u>νικέλιο</u>.

Μικρότερα ποσά χρησιμοποιούνται στα αγώγιμα κομμάτια των υβριδικών ολοκληρωμένων κυκλωμάτων (HIC). Ένα υβριδικό ολοκληρωμένο κύκλωμα αποτελείται από ένα κεραμικό υπόστρωμα πάνω στο οποίο έχουν συναρμολογηθεί διάφορα ηλεκτρονικά εξαρτήματα, συμπεριλαμβανομένων των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων και των πυκνωτών. Αυτά, συνδέονται μεταξύ τους με πολύ μικρές ποσότητες κραμάτων Ag-Pd. Ο άργυρος είναι το μέταλλο με τη μεγαλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα και το παλλάδιο χρησιμεύει για να τον σταθεροποιεί στη θέση του. Η αυτοκινητοβιομηχανία είναι η μεγαλύτερη αγορά των HIC.

ι,	Ζήτηση Pd ανά εφαρμογή 2006-2007 <sup>[7]</sup> -2008 <sup>[9]</sup> (ουγγιές)					
	Εφαρμογές	2006 2007		2008		
(	Καταλύτες αυτοκινήτων	4015000 (54,2%)	4450000 (56,8%)	3793000 (49%)		
l )	Ηλεκτρονικές	1205000 (16,3%)	1285000 (16,4%)	1006330 (13%)		
ι,	Κοσμήματα	995000 (13,4%)	740000 (9,4%)	619280 (8%)		
	Οδοντιατρικές	620000 (8,4%)	635000 (8,1%)	696690 (9%)		
,	Χημικές	440000 (6%)	370000 (4,7%)			
l	Έρευνα	50000 (0,7%)	260000 (3,3%)			
l	Άλλες	85000 (1%)	95000 (1,3%)	1625610 (21%) <sup>[Σημ. 7]</sup>		
	Συνολική ζήτηση	7410000	7835000	7741000		

Το Pd χρησιμοποιείται επίσης και για επιμετάλλωση (επιπαλλαδίωση) των συνδέσεων αλλά και

στα πλαίσια των διαφόρων αγωγών. Τα ηλεκτρονικά εξαρτήματα των υπολογιστών, συνδέονται με υποδοχές επενδυμένες με ένα αγώγιμο στρώμα από πολύτιμα μέταλλα. Το παλλάδιο αντικαθιστά τον χρυσό, επειδή έχει μικρότερη πυκνότητα και συνεπώς μικρότερο συνολικό βάρος για επίστρωση παρόμοιου πάχους.

### Εφαρμογές στα κοσμήματα και στη διακόσμηση

Το παλλάδιο χρησιμοποιείται στην κατασκευή κοσμημάτων από το 1939 αντικαθιστώντας τον χρυσό και τον λευκόχρυσο επειδή είναι πιο προσιτό μέταλλο και έχει μια από τις εντονότερες μεταλλικές λάμψεις.



Αγκράφα ζώνης από παλλάδιο

Μαζί με το νικέλιο και το ασήμι, είναι ένα από τα τρία μέταλλα με τα οποία φτιάχνονται τα κράματα «<u>λευκού χρυσού</u>». [41] Κατά τη διάρκεια του Β΄ Παγκοσμίου Πολέμου, όταν ο λευκόχρυσος ανακηρύχθηκε «στρατηγικό μέταλλο», πολλά κοσμήματα φτιάχνονταν από παλλάδιο. Μετά το τέλος του πολέμου και μέχρι το 2001 το παλλάδιο ήταν ακριβότερο από την πλατίνα [43] και σπάνια χρησιμοποιούνταν πλέον για την κατασκευή κοσμημάτων λόγω και των δυσκολιών της χύτευσής του. Τα τεχνικά προβλήματα της κατεργασίας του παλλάδιου όμως ξεπεράστηκαν και άρχισε πάλι να χρησιμοποιείται στα κοσμήματα εξαιτίας και της υψηλής τιμής του λευκόχρυσου κυρίως από το 2004 και μετά. Με την είσοδο της Κίνας στην κατασκευή κοσμημάτων, το παλλάδιο άρχισε να χρησιμοποιείται και πάλι ευρύτατα και η παγκόσμια ζήτησή του, μετά το 2005, σημείωσε αξιόλογη άνοδο με το 21 % των προμηθειών σε παλλάδιο να επικεντρώνεται στην Κίνα. [44]

Η καφετιέρα Royal Palladium [45] χρησιμοποιεί ένα γαλλικό σχέδιο καφετιέρας το οποίο χρονολογείται από τα μέσα της δεκαετίας του 1800, και περιλαμβάνει ένα κάνιστρο από παλλάδιο συνδεδεμένο με σιφώνιο με γυάλινη καράφα. Στο μεταλλικό δοχείο βράζει το νερό και μετά, μέσω του σιφωνίου, μεταφέρεται στη γυάλινη καράφα η οποία περιέχει τον αλεσμένο καφέ. Όταν έχει μεταφερθεί όλο το νερό, σταματάει ο βρασμός και ο καφές, έτοιμος για σερβίρισμα, επιστρέφει στο μεταλλικό δοχείο.

### Οδοντιατρικές και ιατρικές εφαρμογές

Στην οδοντιατρική έχουν χρησιμοποιηθεί κράματα χρυσού που περιέχουν και πλατίνα για πολλές δεκαετίες, αλλά η χρήση του παλλαδίου είναι σχετικά πρόσφατη. Κατά τη δεκαετία του 1980, μια αύξηση της τιμής του χρυσού ενθάρρυνε τη χρήση του Pd ως εναλλακτική λύση χαμηλότερου κόστους. Όταν η τιμή του παλλαδίου αυξήθηκε απότομα την περίοδο 1996 - 2003, η τάση αυτή αντιστράφηκε. Ωστόσο, το 2010 η τιμή του παλλαδίου είναι χαμηλότερη κατά πολύ από του χρυσού ή της πλατίνας και η κατανάλωση Pd στα οδοντιατρικά κράματα έχει αυξηθεί.

Το παλλάδιο συνήθως αναμιγνύεται με χρυσό ή ασήμι, αλλά και με χαλκό και ψευδάργυρο με διαφορετικές αναλογίες για την παραγωγή κραμάτων κατάλληλων για στεφάνες και γέφυρες. Μερικές φορές προσθέτονται και μικρές ποσότητες ρουθηνίου και μριδίου. Η πιο κοινή εφαρμογή είναι σε κορώνες, όπου το κράμα σχηματίζει τον πυρήνα, πάνω στον οποίο «χτίζεται» το τεχνητό πορσελάνινο δόντι. Ο σκοπός της χρήσης των PGMs στα οδοντιατρικά κράματα είναι να παρέχουν αντοχή και ακαμψία. [4]

Η χώρα με τη μεγαλύτερη κατανάλωση Pd στην οδοντιατρική είναι η Ιαπωνία, όπου όλα τα οδοντιατρικά κράματα που επιδοτούνται από το κράτος πρέπει να περιέχουν τουλάχιστον 20% Pd. Αυτό το κράμα που είναι γνωστό ως «κράμα kinpala» [47] χρησιμοποιείται στο 90 % περίπου του συνόλου των ιαπωνικών οδοντιατρικών θεραπειών.

Η χρήση του παλλαδίου στην ιατρική είναι περιορισμένη σε σύγκριση με άλλα μέταλλα. Μικρά κομμάτια (σπόροι) του ραδιοϊσστόπου <sup>103</sup>Pd χρησιμοποιούνται στην καταπολέμηση του ταχέως εξελισσόμενου καρκίνου του προστάτη και στον καρκίνο του μαστού με βραχυθεραπεία. Οι σπόροι έχουν μέγεθος κόκκου ρυζιού και παρέχουν υψηλές δόσεις ακτινοβολίας για μικρό χρονικό διάστημα στο εσωτερικό του προστάτη ή του μαστού, με αποτέλεσμα λιγότερες ζημιές στα περιβάλλοντα υγιή κύτταρα. <sup>[4]</sup> Μετά καθίστανται ανενεργοί και δε χρειάζεται να αφαιρεθούν. Αν η θεραπεία ξεκινήσει έγκαιρα, ο οργανισμός απαλλάσσεται κατά 90% από τα καρκινικά κύτταρα. Μερικοί ερευνητές πιστεύουν ότι η βραχυθεραπεία με <sup>103</sup>Pd είναι προτιμότερη για επιθετικούς όγκους, <sup>[48]</sup> ενώ το ισότοπο <sup>125</sup>Ι συνίσταται για τη θεραπεία όγκων βραδείας ανάπτυξης.

Ορισμένα σύμπλοκα του  $Pd^{2+}$  υπήρξαν πολύ αποτελεσματικά στην καταπολέμηση βακτηρίων όπως ο σταφυλόκοκκος αλλά δεν είχαν κανένα αποτέλεσμα σε βακτήρια όπως το E.coli. Κάποια άλλα σύμπλοκα, επίσης του  $Pd^{2+}$ , καταπολέμησαν τα E. coli σε μικρές συγκεντρώσεις αλλά δεν έφεραν αποτέλεσμα όταν η συγκέντρωση αυξήθηκε.

### Χημικές - Τεχνολογικές εφαρμογές

Μετά το 2001 και την πτώση των τιμών, αυξήθηκε η ποσότητα παλλαδίου που χρησιμοποιείται σε χημικές εφαρμογές. Το Pd χρησιμοποιείται στην παρασκευή χρωμάτων, επιστρώσεων, κολλητικών ουσιών και καθαρού τερεφθαλικού οξέος. [4]

Πολλές παλλαδιούχες ενώσεις έχουν επίσης ενδιαφέρουσες εφαρμογές. Το  $PdCl_2$  χρησιμοποιούνταν παλιότερα στην ανίχνευση και ποσοτικό προσδιορισμό του μονοξειδίου του άνθρακα ενώ χρησιμοποιήθηκε και στη θεραπεία της φυματίωσης έως ότου αντικαταστάθηκε από πιο αποτελεσματικά φάρμακα.

#### Παραγωγή νιτρικού οξέος

Το παλλάδιο χρησιμοποιείται στην παραγωγή νιτρικού οξέος από το οποίο φτιάχνονται τεχνητά λιπάσματα. Όταν το νιτρικό οξύ άρχισε να παράγεται βιομηχανικά το 1904, χρησιμοποιήθηκε μόνο λευκόχρυσος ως καταλύτης. Μετά από λίγο καιρό προστέθηκε σ' αυτόν και ρόδιο για μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα και αναπλήρωση των απωλειών της πλατίνας. Παρόλα αυτά υπήρχε απώλεια καταλύτη μέχρι και 300mg ανά τόνο παραγόμενου οξέος. Το 1968 προστέθηκαν στην παραγωγή νιτρικού οξέος «παγίδες» παλλαδίου κατ' αντιρροή των αερίων που παράγονταν για να δεσμεύουν τους ατμούς των PGMs.

### Κυψέλες καυσίμου υδρογόνου

Σε θερμοκρασία δωματίου και κανονική ατμοσφαιρική πίεση, το παλλάδιο μπορεί να απορροφήσει [50] αντιστρεπτά έως και 900 φορές τον ίδιο όγκο υδρογόνου. [Σημ. 8] Αυτή η ιδιότητα διερευνάται σήμερα διεξοδικά διότι η αποθήκευση του υδρογόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα του παλλαδίου μπορεί να αξιοποιηθεί στις κυψέλες καυσίμου των υδρογονοκίνητων αυτοκινήτων. [51] Η, Ρωσικών συμφερόντων, εταιρεία Norilsk Nickel που είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός νικελίου και παλλαδίου στον κόσμο, από το 2003 και σε συνεργασία με Ρώσους επιστήμονες [52] προσπαθεί να αναπτύξει τέτοιες κυψέλες και να δημιουργήσει νέες αγορές για το παλλάδιο που παράγει. Πάντως, η ιδέα αποθήκευσης υδρογόνου στο παλλάδιο έχει προς το παρόν μεγάλο κόστος.

### Επεξεργασία υπόγειων νερών

Το τριχλωρο-αιθυλένιο (TCE, ClHC=CCl2) και το τετραχλωρο-αιθυλένιο (PCE,  $Cl_2C=CCl_2$ ) είναι κοινοί ρυπαντές των υπόγειων νερών, με αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου. Χρησιμοποιούνται ευρέως στο στεγνό καθάρισμα, στον καθαρισμό από λίπη, στην παρασκευή χρωμάτων και συγκολλητικών υλών. Μετά τη χρήση τους, μπορούν να διαφύγουν στους υδροφόρους ορίζοντες ρυπαίνοντας για πολλά χρόνια τα υπόγεια νερά. Οι υπάρχουσες τεχνολογίες απομάκρυνσης των ρυπαντών από το νερό, έχουν ορισμένα μειονεκτήματα όπως το ότι δεν εφαρμόζονται σε μεγάλα βάθη και το ότι στην πραγματικότητα δεν απομακρύνουν τους ρύπους αλλά τους μεταφέρουν σε άλλα μέρη.  $^{[4]}$  Αν η περιεκτικότητα των ρυπαντών είναι υψηλή (>  $^{[53]}$  και τα υπόγεια νερά αναμιχθούν in situ (επί τόπου) με αέριο υδρογόνο και χρησιμοποιηθεί ως καταλύτης το παλλάδιο, που έχει εξαιρετικά γρήγορη καταλυτική δράση, τα TCE και PCE μετατρέπονται σε αβλαβείς μη χλωριωμένους κορεσμένους υδρογονάνθρακες, σύμφωνα με τα σχήματα:  $^{[153]}$  και το  $^{[153]}$  και  $^{[153]}$  και το  $^{[153]}$  και  $^{[153]}$  και το  $^{[153]}$ 

### Άλλες χρήσεις

#### Νομίσματα

Το παλλάδιο αναγνωρίζεται διεθνώς ως μέταλλο κοπής <u>νομισμάτων</u> βάσει του <u>ISO 4217</u>. Η Σιέρα Λεόνε «έκοψε» το πρώτο κέρμα από παλλάδιο, το 1966 για να γιορτάσει τα 5 χρόνια από την ανεξαρτησία της. [54] Από τότε, αρκετές χώρες έχουν εκδώσει κέρματα παλλάδιου όπως ο Καναδάς, η Γαλλία, η Πορτογαλία, η Ρωσία, η Κίνα, η Αυστραλία, οι Η.Π.Α. κ.ά. Τα περισσότερα από τα κέρματα αυτά είναι σήμερα συλλεκτικά.

#### Παλλαδιοτυπίες



Πλατινοτυπία του 1885 που αναπαριστά τον Robert Louis Stevenson. Πραγματικό μέγεθος : 36,90 x 29,20 cm. Από τη συλλογή της Εθνικής Πινακοθήκης της Σκωτίας

Όπως ο χρυσός, έτσι και το παλλάδιο, μπορεί να μορφοποιηθεί σε πολύ λεπτά φύλλα (55) πάχους περίπου 100nm. Τα φύλλα αυτά μπορούν να αντικαταστήσουν το ασήμι στις επαργυρωμένες σκαλιστές εικόνες επειδή αυτό μαυρίζει εύκολα ειδικά όταν βρίσκεται σε εξωτερικούς χώρους, και χρειάζεται συνεχείς καθαρισμούς και επειδή το παλλάδιο έχει εξίσου έντονη μεταλλική λάμψη. Το παλλάδιο όμως είναι περίπου



Αναμνηστικό κέρμα από Pd της (πρώην) ΕΣΣΔ, αξίας 25 ρουβλίων που απεικονίζει τον Ιβάν Γ'. Έχει μάζα 31,1 g και κυκλοφόρησε στις 31/8/1989 σε 12.000 κομμάτια

70 φορές ακριβότερο από το ασήμι. Οι παλλαδιοτυπίες (φωτογραφικές εκτυπώσεις με χρήση παλλαδίου) ήταν γνωστές από τις αρχές της δεκαετίας του 1800 αλλά λόγω του πολύ υψηλού κόστους του μετάλλου δεν χρησιμοποιήθηκαν ευρέως μέχρι το 1910 γιατί οι φωτογράφοι προτιμούσαν τις πλατινοτυπίες. [4] Το πρώτο εμπορικά διαθέσιμο φωτογραφικό χαρτί με βάση το Pd παρουσιάστηκε το 1917. Το ενδιαφέρον των φωτογράφων για το παλλάδιο και την πλατίνα ανανεώθηκε ξανά τη δεκαετία του 1970. Σήμερα πολλοί καλλιτέχνες ανακατεύουν τα δύο μέταλλα σε διάφορες αναλογίες για να πετύχουν ακόμα καλύτερα αποτελέσματα. Το παλλάδιο γενικά αποτελεί καλύτερη επιλογή από τον λευκόχρυσο γιατί παράγει πιο «ζεστή» εικόνα με λίγο μεγαλύτερη αντίθεση. [56]

### Εξαρτήματα - Εργαλεία

Το παλλάδιο χρησιμοποιείται επίσης στην κατασκευή οργάνων και εξαρτημάτων ακριβείας όπως είναι χρονόμετρα και μπουζί αεροσκαφών, σε μουσικά όργανα (φλάουτο),  $\frac{[57]}{}$  στην κατασκευή χειρουργικών εργαλείων και νυστεριών και σε καλώδια διασύνδεσης  $\frac{[58]}{}$  που φέρουν το σήμα από μια πηγή ήχου, όπως ένα CD player, στον ενισχυτή.

# Δείτε επίσης

- Λευκόχρυσος
- Ιρίδιο
- Ρόδιο
- Όσμιο
- Ρουθήνιο★

# Σημειώσεις

- 1. What is a Troy Ounce? (http://www.troy-ounce.com/). Η ουγγιά, για την ακρίβεια η ευγενής ουγγιά (troy ounce, ozt), είναι η παραδοσιακή μονάδα μέτρησης της μάζας των ευγενών μετάλλων. 1 ozt = 31,1035 g. Η κοινή ουγγιά (ounce, oz) χρησιμοποιείται για άλλα εμπορεύματα και 1 oz = 28,3495 g
- 2. Ο William Hyde Wollaston (1766-1828) ήταν Άγγλος χημικός και φυσικός. Το 1801 απομόνωσε για πρώτη φορά σε καθαρή κατάσταση τον λευκόχρυσο. Ανακάλυψε επίσης τα χημικά στοιχεία παλλάδιο και ρόδιο.
- 3. Η μαγνητική επιδεκτικότητα εκφράζει την ευκολία ή δυσκολία με την οποία μαγνητίζεται ένα υλικό.
- 4. Στις μηχανικές ιδιότητες ανήκει και η ελατότητα (malleability) και η ολκιμότητα (ductility). Ελατότητα μετάλλου ή μεταλλικού κράματος είναι η φυσική ιδιότητα με βάση την οποία τα υλικά μετατρέπονται στην επιθυμητή μορφή με σφυρηλάτηση. Ολκιμότητα είναι η φυσική ιδιότητα που έχουν πολλά μέταλλα και η οποία τα επιτρέπει να μετατρέπονται σε νήματα ή σύρματα.
- 5. Η δοκιμή σκληρότητας Brinell αναφέρεται στην κόπωση που προκαλείται σε ένα υλικό από επαναλαμβανόμενες υπερφορτώσεις.
- 6. Me = μεθύλιο (CH<sub>3</sub>-), Et=αιθύλιο (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-), Pr=προπύλια (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-), Bu=βουτύλια (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-), cy=κυκλοεξίλιο (κυκλο-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-), bz=βενζύλιο (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-), Ph=φαινύλιο (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-)
- 7. Συμπεριλαμβάνονται οι χημικές και ερευνητικές εφαρμογές
- 8. Ο καθηγητής Γκέρχαρντ Έρτλ (Gerhard Ertl), Βραβείο Nobel Χημείας 2007, ασχολήθηκε με την προσρόφηση του Η από Pd, Pt και Ni

## Παραπομπές

- WolframAlpha: Palladium (http://www.wolframalpha.com/input/?i =palladium&a=\*C.palladium-\_\*Element-.)
- W. P. Griffith (2003). «Rhodium and Palladium Events Surrounding Its Discovery» (https://www.webcitation.org/6HrP6v KEt?url=http://www.platinummetalsreview.com/article/47/4/175-1 83/). Platinum Metals Review 47 (4): 175–183. Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://www.platinummetalsreview.com/dyna mic/article/view/47-4-175-183) στις 2013-07-04. https://www.webcitation.org/6HrP6vKEt? url=http://www.platinummetalsreview.com/article/47/4/175-183/. Ανακτήθηκε στις 2010-04-30.
- 3. William Hyde Wollaston (January 1, 1805). «On the Discovery of Palladium; With Observations on Other Substances Found with Platina» (https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/cd/Wollaston-Palladium\_and\_Other\_Substances\_Found\_with\_Platina.pdf). Phil. Trans. R. Soc. Lond. 95: 316-330. http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/cd/Wollaston-Palladium\_and\_Other\_Substances\_Found\_with\_Platina.pdf.
- «Palladium. Metal of the 21st Century» (https://web.archive.org/ web/20100712013121/http://www.stillwaterpalladium.com/index. html). Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://www.stillwaterpalladium.com/index.html) στις 12 Ιουλίου 2010. Ανακτήθηκε στις 1 Μαΐου 2010.
- 5. Jöns Jacob Berzelius (1813,1814). «Essay on the Cause of Chemical Proportions, and on Some Circumstances Relating to Them: Together with a Short and Easy Method of Expressing Them.» (http://web.lemoyne.edu/~giunta/berzelius.html#foot1). Annals of Philosophy 2,3: 443-454, 51-2, 93-106, 244-255, 353-364. http://web.lemoyne.edu/~giunta/berzelius.html#foot1.
- Alfred Smee (1841). Elements of electro-metallurgy, or, The art of working in metals by the galvanic fluid: containing the laws regulating the reduction of the metals (http://books.google.gr/books?id=wUmRI\_7XWvgC&printsec=frontcover&dq=Elements+of+electro-metallurgy+by+Alfred+Smee&source=gbs\_similarbooks\_s&cad=1#v=onepage&q=palladiating&f=false). London: E. Palmer and Longman, Rees, Orme, Brown and Longman. σελίδες xxv.
- 7. Jollie D. (May 2008). «PLATINUM 2008». Johnson Matthey, England: 52-54.
- C. R. Hammond (2000). The elements (http://www-d0.fnal.gov/h ardware/cal/lvps\_info/engineering/elements.pdf) (PDF). CRC press. Ανακτήθηκε στις 16 Ιουνίου 2010.

- «North American Palladium Ltd» (https://web.archive.org/web/20 100415215604/http://www.napalladium.com/palladium\_supply.ht m). Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://www.napalladium.com/palladium\_supply.htm) στις 15 Απριλίου 2010. Ανακτήθηκε στις 2 Μαΐου 2010.
- 10. Σημειώσεις Κοιτασματολογίας (https://web.archive.org/web/2013 0524144053/http://www.geology.upatras.gr/files/shmioseis/koitas matologia.pdf) (PDF). Πανεπιστήμιο Πατρών Τμήμα Γεωλογίας. σελίδες 110–136. Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://www.geology.upatras.gr/files/shmioseis/koitasmatologia.pdf) (PDF) στις 24 Μαΐου 2013. Ανακτήθηκε στις 8 Μαΐου 2010.
- Hartman, H. L.· Britton, S. G., επιμ. (1992). <u>SME mining engineering handbook</u> (http://books.google.com/books?id=Wm6 QMRaX9C4C&pg=PA69). Littleton, Colo.: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration. σελ. 69. <u>ISBN</u> 9780873351003.
- 12. webelements : palladium (http://www.webelements.com/palladium/)
- 13. Μαρία Οικονόμου (2008). Πηγές, χρήση και περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τα στοιχεία της ομάδας του λευκόχρυσου (PGE) (https://web.archive.org/web/20120112024148/http://users.uoa.g r/~econom/pdf/PGE.pdf) (PDF). ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ, Τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος. Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://users.uoa.gr/~econom/pdf/PGE.pdf) (PDF) στις 12 Ιανουαρίου 2012. Ανακτήθηκε στις 16 Ιουνίου 2010.
- 14. Καζάκης Ν., Βαβελίδης Μ. (2006). P.G.M Μέταλλα της ομάδας του Λευκόχρυσου (http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo645 y/pdf\_theory/p.g.m.pdf) (PDF). Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης Τμήμα Γεωλογίας. σελίδες 1–23.
- 15. «Stillwater Mining Company» (https://web.archive.org/web/20100 215185007/http://www.stillwatermining.com/). Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://www.stillwatermining.com/) στις 15 Φεβρουαρίου 2010. Ανακτήθηκε στις 29 Απριλίου 2010.
- 16. Mining PGMs (http://www.savetanglelakes.org/docs/PGMuse.pd
- Μανουσάκης Γ.Ε. (1983). Γενική και Ανόργανη Χημεία. τόμος 2. Εκδοτικός Οίκος Αφων Κυριακίδη, Θεσσαλονίκη. σελ. 474.
- 18. Διακυμάνσεις τιμών ευγενών μετάλλων (http://www.kitco.com/scripts/hist\_charts/yearly\_graphs.plx)

- 19. «London Fix Historical gold result» (https://web.archive.org/we b/20110522040223/http://www.kitco.com/scripts/hist\_charts/yearl y\_graphs.plx). Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://www.kit co.com/scripts/hist\_charts/yearly\_graphs.plx) στις 22 Μαΐου 2011. Ανακτήθηκε στις 29 Ιουλίου 2014.
- 20. «Ford fears first loss in a decade» (http://news.bbc.co.uk/1/hi/bu siness/1763406.stm). BBC News. 16 Ιανουαρίου 2002. Ανακτήθηκε στις 27 Μαΐου 2010.
- 21. A. P. Miiller and A. Cezairliyan (1981). «The melting point of palladium by a pulse heating method» (http://www.springerlink.co m/content/l41m0474t18t2x58/). International Journal of Thermophysics (Springer Netherlands) 2: 63-70 http://www.springerlink.com/content/l41m0474t18t2x58/.
- 22. F. Edler, M. Kühne and E.Tegeler (2004). «Noise temperature measurements for the determination of the thermodynamic temperature of the melting point of palladium» (http://iopscience.i op.org/0026-1394/41/1/007/). Metrologia 41. http://iopscience.iop.org/0026-1394/41/1/007/.
- 23. C.R.Hammond: THE ELEMENTS (http://www-d0.fnal.gov/hardw are/cal/lvps\_info/engineering/elements.pdf)
- 24. «The PGM database» (https://web.archive.org/web/2010031007 5858/http://www.platinummetalsreview.com/jmpgm/index.jsp). Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://www.platinummetalsr eview.com/jmpgm/index.jsp) στις 10 Μαρτίου 2010. Ανακτήθηκε στις 11 Απριλίου 2010.
- 25. Μπαζάκης Ι.Α. Γενική Χημεία. Αθήνα.
- 26. Cotton S.A., "Chemistry of Precious Metals", New York, 1997
- 27. Lindlar, H.; Dubuis, R. (1973). «Palladium Catalyst for Partial Reduction of Acetylenes» (https://web.archive.org/web/20110606 042538/http://www.orgsyn.org/orgsyn/orgsyn/prepContent.asp?p rep=CV5P0880). Org. Synth. 5: 880. Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://www.orgsyn.org/orgsyn/orgsyn/prepContent.a sp?prep=CV5P0880) στις 2011-06-06. https://web.archive.org/web/20110606042538/http://www.orgsyn.org//orgstyn/argsy
  - prep=CV5P0880. Ανακτήθηκε στις 2010-04-29
- 28. Crabtree R.H., "The Organometallic Chemistry of the Transition Metals", Yale University, New Haven, Connecticut, 2005
- 29. The Nobel Prize in Chemistry 2010 : Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi, Akira Suzuki (http://nobelprize.org/nobel\_prizes/chemist
- 30. «Carbon-Carbon Bond Formation» (https://web.archive.org/web/ 20100212221924/http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtTxtJml/or gmetal.htm#met14f). Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http:// www.cem.msu.edu/~reusch/VirtTxtJml/orgmetal.htm#met14f) στις 12 Φεβρουαρίου 2010. Ανακτήθηκε στις 28 Μαρτίου 2010.
- 31. Doi and Yamamoto (Σεπτ. 1997). «Palladium(0)-Catalyzed Cyclization» (http://books.google.gr/books?id=RGFIrgsl\_ukC&pg =PA233&dq=Mizoroki+-+Heck&as\_brr=1&cd=1#v=onepage&q= Mizoroki%20-%20Heck&f=false). Current Organic Chemistry 1: 232-233. http://books.google.gr/books? id=RGFlrgsl\_ukC&pg=PA233&dq=Mizoroki+-+Heck&as\_brr=1&cd=1#v=onepage&q=Mizoroki%20-%20Heck&f=false.
- 32. Jirō Tsuji (2005). Palladium in organic synthesis (http://books.goo gle.gr/books?id=w7TvZid\_8gQC&pg=PA212&dq=Tsuji+-+Trost& as\_brr=3&cd=6#v=onepage&q=212&f=false). Springer. σελ. 212.
- 33. Jie Jack Li; Gordon W Gribble (2000). Palladium in heterocyclic chemistry: a guide for the synthetic chemist (http://books.google. gr/books?id=mzv-PGGFJI0C&pg=PP1&dq=Palladium+in+hetero cyclic+chemistry:+a+guide+for+the+synthetic+chemist&cd=1#v= onepage&q&f=false). Pergamon.
- 34. Paul J. Dyson, Tilmann J. Geldbach (2005). *Metal catalysed* reactions in ionic liquids (http://books.google.gr/books?id=mBKJ EgEnTHkC&pg=PA146&dq=Sonogashira&as brr=3&cd=7#v=on epage&q=Sonogashira&f=false). Springer. σελ. 146.
- 35. Jie Jack Li, E. J. Corey (2007). Name Reactions of Functional Group Transformations (http://books.google.gr/books?id=WZ0Dx nPNAdAC&pg=PA67&dq=Sharpless+reaction&cd=10#v=onepag e&g=Sharpless%20reaction&f=false) (5η έκδοση). Jhon Wiley & Sons. σελίδες 564–567.
- 36. Palladium technical data (http://www.periodictable.com/Element s/046/data.html)

- 37. Water Treatment Solutions *LENNTECH* (http://www.lenntech.co m/periodic/elements/pd.htm)
- 38. Food-info (http://www.food-info.net/gr/metal/palladium.htm)
- 39. Γ.Σ. Βασιλικιώτης (1986). Χημεία περιβάλλοντος. University studio press. σελ. 242.
- 40. Jiro Tsuji, Hideo Nagashima, and Hisao Nemoto (1984). «A general synthetic method for the preparation of methyl ketones from terminal olefins: 2-decanone» (https://web.archive.org/web/ 20100826051845/http://www.orgsyn.org/orgsyn/prep.asp?prep=c v7p0137). Organic Syntheses 62: 9. Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://www.orgsyn.org/orgsyn/prep.asp?prep=cv7p0 137) στις 2010-08-26. https://web.archive.org/web/20100826051845/http://www.orgsyn.or prep=cv7p0137. Ανακτήθηκε στις 2010-05-02
- 41. «Palladium» (https://web.archive.org/web/20061206003556/htt p://www.unctad.org/infocomm/anglais/palladium/uses.htm). United Nations Conference on Trade and Development. Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://www.unctad.org/infoc omm/anglais/palladium/uses.htm) στις 6 Δεκεμβρίου 2006. Ανακτήθηκε στις 24 Απριλίου 2010.
- 42. Drahl, Carmen (2008). «Palladium's Hidden Talent» (http://pubs. acs.org/cen/science/86/8635sci3.html). Chemical & Engineering News **86** (35): 53–56. http://pubs.acs.org/cen/science/86/8635sci3.html.
- 43. «Daily Metal Prices: September 2001» (http://www.platinum.matt hey.com/prices/September2001.php). Johnson Matthey.
- 44. «Stillwater Mining Up on Jewelry Venture» (https://web.archive.o rg/web/20101229204048/http://www.luxurypalladium.com/englis h/inthenews/031108\_StillwaterMiningUp%5BForbes%5D.pdf) (PDF). Associated Press. Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (ht tp://www.luxurypalladium.com/english/inthenews/031108\_Stillwat erMiningUp%5BForbes%5D.pdf) (PDF) στις 29 Δεκεμβρίου 2010. Ανακτήθηκε στις 1 Μαΐου 2010.
  - 5032/http://www.royalcoffeemaker.com/paladium-modern-coffee maker.html). Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://www.roy alcoffeemaker.com/paladium-modern-coffeemaker.html) στις 24 Νοεμβρίου 2009. Ανακτήθηκε στις 4 Μαΐου 2010.
- 46. Roy Rushforth (January 2004). «Palladium in Restorative Dentistry: Superior physical properties make palladium an ideal dental metal» (https://web.archive.org/web/20070927144001/htt p://www.platinummetalsreview.com/dynamic/article/view/48-1-03 0-031). Platinum Metals Review 48 (1): 30-31. Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://www.platinummetalsreview.com/dyna mic/article/view/48-1-030-031) στις 2007-09-27. https://web.archive.org/web/20070927144001/http://www.platinumr 1-030-031. Ανακτήθηκε στις 2010-03-30.
- 47. Philip Gotthelf (2005). Precious metals trading: how to profit from major market moves (http://books.google.gr/books?id=e53Xtf414 N8C&pg=PA276&lpg=PA276&dg=kinpala+alloy&source=bl&ots= LwbsuK31MR&sig=gbdbCxcxX8RnSBUKx\_v5QKF7pcs&hl=el&e i=gc7dS7SrK5jYmwPNq6jSBw&sa=X&oi=book result&ct=result &resnum=3&ved=0CBIQ6AEwAjgK#v=onepage&q=kinpala%20 &f=false). John Wiley & Sons Ltd. σελ. 276.
- 48. «American Brachytherapy Society (ABS)» (https://web.archive.or g/web/20100603032941/http://www.americanbrachytherapy.org/ aboutBrachytherapy/ganda.cfm). Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://www.americanbrachytherapy.org/aboutBrachy therapy/qanda.cfm) στις 3 Ιουνίου 2010. Ανακτήθηκε στις 4 Μαΐου 2010.
- 49. Marcel Gielen, Edward R. T. Tiekink (2005). Metallotherapeutic drugs and metal-based diagnostic agents: the use of metals in medicine (http://books.google.gr/books?id=dxkgabssOu0C&pg= PT446&lpg=PT446&dq=Palladium+in+medicine&source=bl&ots= xoyq61OGA-&sig=dP4K5\_uLKQzh0LvZTPJBa7DJRvk&hl=el&ei =qXzgS ywONT2OeusrcAl&sa=X&oi=book result&ct=result&re snum=10&ved=0CD4Q6AEwCQ#v=onepage&q=Palladium%20i n%20medicine&f=false). John Wiley & Sons Ltd. σελίδες 399-

- 50. «Κομμάτια και καταλύτης που περιέχει παλλάδιο» (https://web.ar chive.org/web/20100412072807/http://www.theodoregray.com/pe riodictabledisplay/Elements/046/index.s9.html). Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://www.theodoregray.com/periodictabledi splay/Elements/046/index.s9.html) στις 12 Απριλίου 2010. Ανακτήθηκε στις 30 Μαρτίου 2010
- 51. PLATINUM Today. Johnson Matthey (http://www.platinum.matthe y.com/applications/fuel-cells/)
- 52. «Russian scientists and Norilsk Nickel agree to co-operate in hydrogen energy» (http://www.nornik.org/upload/FuelCells/MEM 031120.pdf). Mining environmental management. 2003. http://www.nornik.org/upload/FuelCells/MEM 031120.pdf
- 53. Ms. Carmen Lebrón (2010). «In-Situ Catalytic Groundwater Treatment Using Palladium Catalysts and Horizontal Flow Treatment Wells (ER-0012)» (https://web.archive.org/web/20091 205183723/http://www.estcp.org/Technology/ER-0012-VFS.cfm). Environmental Security Technology Certification Program. Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://www.estcp.org/Techn ology/ER-0012-VFS.cfm) στις 2009-12-05 https://web.archive.org/web/20091205183723/http://www.estcp.org/Technology/dectroiou 2009. Ανακτήθηκε στις 4 Μαΐου 2010. 0012-VFS.cfm. Ανακτήθηκε στις 2010-05-04.

- 54. List of all Palladium coins (1966-2010) (http://www.rene-finn.de/E nglish/palladiumtabeng.html)
- 55. «Palladium Leaf» (http://www.theodoregray.com/PeriodicTable/S amples/046.6/index.s12.html). Theodore Gray.
- 56. Ware, Mike (2005). «Photography in Platinum and Palladium» (h ttp://www.ingentaconnect.com/content/matthey/pmr/2005/000000 49/0000004/art00009?token=00691e37351c78214488286b642 77b6876275045416762492673655d375c6b687b76504c4866252 52c2a7b2f7c3f42763134e1150). Platinum Metals Review 49: 190-195(6)
  - http://www.ingentaconnect.com/content/matthey/pmr/2005/0000004 token=00691e37351c78214488286b64277b687627504541676249
- 57. Toff, Nancy (1996). The flute book: a complete guide for students and performers (http://books.google.com/books?id=pCSanDD4C tsC&pg=PA20). Oxford University Press. σελ. 20. ISBN 9780195105025.
- 58. «RS Audio Cables, LLC» (https://web.archive.org/web/20090208 195922/http://rscables.ipower.com/page6.html). Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://rscables.ipower.com/page6.html) στις

# Επιλεγμένη βιβλιογραφία

- Βασιλικιώτης, Γεώργιος Σ. (1993). Χημεία περιβάλλοντος. Θεσσαλονίκη: University Studio Press. ISBN 978-960-120225-9.
- Cotton, Simon A. (1997). Chemistry of Precious Metals. New York: Springer. ISBN 978-0-7514-0413-5.
- Crabtree, Robert H. (2005). The Organometallic Chemistry of the Transition Metals (https://archive.org/details/The\_Organometallic\_Che mistry Of Transition Metals) (4η έκδοση). Yale University, New Haven, Connecticut: Wiley-Interscience. ISBN 0-4716-6256-9.
- Dyson, Paul J. Geldbach, Tilmann J. (2005). Metal catalysed reactions in ionic liquids. Dordrecht: Springer. ISBN 978-1-4020-3914-0. OCLC 607684194 (https://www.worldcat.org/oclc/607684194).
- Ebbing, Darrell D. Gammon, Steven D. (2008). *General Chemistry* (9η έκδοση). Cengage Learning. <u>ISBN</u> <u>0-618-85748-6</u>.
- Gielen, Marcel· Tiekink, Edward R. T. (2005). Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents: The Use of Metals in Medicine (https://archive.org/details/metallotherapeut0000unse). John Wiley & Sons Ltd. doi:10.1002/0470864052 (https://doi.org/10.10 02/0470864052), ISBN 978-0-470-86403-6, OCLC 442657144 (https://www.worldcat.org/oclc/442657144),
- Gotthelf, Philip (2005). Precious metals trading: how to profit from major market moves (https://archive.org/details/preciousmetalstr0000 gott) (1η έκδοση). John Wiley & Sons Ltd. ISBN 978-0-4717-1151-3. OCLC 70720186 (https://www.worldcat.org/oclc/70720186).
- Greenwood, Norman Neill- Earnshaw, Alan (1997). Chemistry of the Elements (2η έκδοση). Oxford: Butterworth-Heinemann. ISBN 0-7506-3365-4
- Hammond, C. R. (2000). The elements in Handbook of Chemistry and Physics (https://archive.org/details/crchandbookofche0000unse\_u 9i8) (81η έκδοση). CRC press. ISBN 0-849-30481-4.
- Hartman, Howard L. (1992). SME Mining engineering handbook, Τόμος 1 (https://archive.org/details/bwb\_W8-ARS-467). Society for Mining, Metallurgy, and Exploration. ISBN 978-0-8733-5100-3.
- Housecroft, Catherine E. Sharpe, Alan G. (2005). Inorganic chemistry. Pearson Education Limited. ISBN 978-0-1317-5553-6.
- Jollie, David (2008). Platinum 2008. England: Johnson Matthey. ISSN 0268-7305 (https://www.worldcat.org/issn/0268-7305).
- Kotz, John C. Treichel, Paul Weaver, Gabriela C. (2005). Chemistry and chemical reactivity (6η έκδοση). Thomson Brooks/Cole. ISBN 978-0-534-99766-3.
- Mackay, Ken M. Mackay, Rosemary Ann Henderson, W. (2002). Introduction to modern inorganic chemistry (http://books.google.gr/boo ks?id=STxHXRR4VKIC&pg=PR13&lpg=PR13&dq=%22Introduction+to+modern+inorganic+chemistry%22&source=bl&ots=EF4qHL8\_ &sig=59HPZLdZGl94Cb8krZBzperMzug&hl=el&sa=X&ei=oFvcUpbhCo3zyAP1s4HgBw&ved=0CGkQ6AEwBw#v=onepage&q&f=false) (6η έκδοση). CRC Press. ISBN 978-0-7487-6420-4. Ανακτήθηκε στις 23 Ιανουαρίου 2014.
- Morrison, Robert Thornton Boyd, Robert Neilson (1988). Οργανική Χημεία (3 Τόμοι) (http://195.251.197.63/ipac20/ipac.jsp?session=139 0175V69YV8.102099&profile=clib--1&uri=link=3100006~!1065714~!3100001~!3100002&aspect=subtab13&menu=search&ri=2&source =~!uoi library&term=%CE%9F%CF%81%CE%B3%CE%B1%CE%BD%CE%B9%CE%BA%CE%AE+%CF%87%CE%B7%CE%BC%C <u>E%B5%CE%AF%CE%B1&index=ALTITLE)</u> (4η έκδοση). Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων. <u>ISBN</u> <u>0-1364-3669-2</u>. Ανακτήθηκε στις 23 Ιανουαρίου 2014. (μετάφραση: Σακαρέλλος, Κωνσταντίνος; Πηλίδης, Γεώργιος Α.; Γεροθανάσης, Ιωάννης Π.; κ.ά.).
- Μανουσάκης, Γεώργιος Ε. (1994). Γενική και Ανόργανη Χημεία. Θεσσαλονίκη: Αφοί Κυριακίδη. ISBN 960-343-272-5.
- Μπαζάκης, Ιωάννης Α. Γενική Χημεία. Αθήνα.
- Pauling, Linus (1988). General Chemistry (https://archive.org/details/generalchemistry00paul\_0) (3η έκδοση). Dover Publications. ISBN 978-04866-5622-9.
- Toff, Nancy (1996). The flute book: a complete guide for students and performers (https://archive.org/details/flutebookcomplet0000toff). Oxford University Press. ISBN 978-0-195-10502-5.
- Tsuji, Jirō (2005). Palladium in organic synthesis (στα Γερμανικά). Springer. ISBN 978-3-540-23982-6.
- Τοσσίδης, Ιωάννης Α. (2001). Χημεία Ενώσεων Συναρμογής. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Ζήτη. ISBN 978-96043-1754-7.

## Εξωτερικοί σύνδεσμοι

- Mining Glossary (http://www.platinum.matthey.com/production/mining-glossary/)
- National Institute of Standards and Technology (NIST): Kinetics Database Resources (http://kinetics.nist.gov/kinetics/rpSearch?cas=74
- Chunks, leaf, catalytic converter (https://web.archive.org/web/20100412072807/http://www.theodoregray.com/periodictabledisplay/Elem ents/046/index.s9.html)

- Mineral Species containing Palladium (Pd ) (http://www.webmineral.com/chem/Chem-Pd.shtml)
- The periodic table of videos (http://www.periodicvideos.com/videos/046.htm)
- Collection of 14 structures for the element Pd (https://web.archive.org/web/20100113222414/http://3dchem.com/element.asp?selected=Pd)
- 24-hour Spot Chart Palladium (http://www.kitco.com/charts/livepalladium.html)
- The platino-palladiotype process (https://web.archive.org/web/20090429040145/http://www.alternativephotography.com/process\_platin o.html)
- jewelpedia (http://www.jewelpedia.com/index.php)

Ανακτήθηκε από "https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Παλλάδιο&oldid=10960604"