

1 Загальні зауваження

	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
Електронна конфігурація	$4d^7 5s^1$	$5d^6 6s^2$	$4d^8 5s^1$	$5d^7 6s^2$	$4d^{10} 5s^0$	$5d^9 6s^1$
Характерні ступені окиснення	+4, +6	+6, +7	+3	+3, +4	+2	+2, +4
Густина, г/см ³	12,45	22,61	12,41	22,50	12,02	21,45
$t_{пл}$, °C	2310	3050	1960	2443	1552	1769

Загальна назва – *платиноїди*. Елементи поділяють на діади:

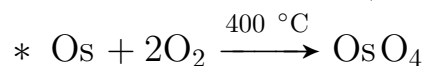
- *Рутеній - осмій* Ru – Os (близькі до Mn)
- *Родій - іридій* Rh – Ir
- *Паладій - платина* Pd – Pt (близькі до Cu, Ag, Au)

2 Прості речовини

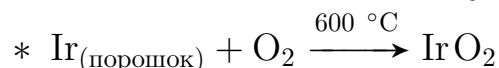
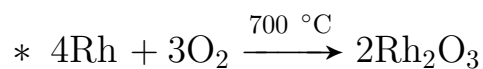
2.1 Реакції з простими речовинами

- Відношення до O₂

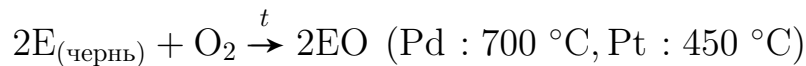
– Ru і Os окиснюються відносно легко:



– Rh та Ir окиснюються в жорстких умовах:

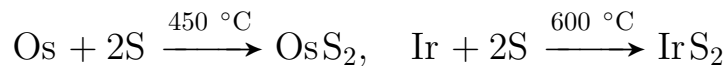


– Pd і Pt реагують лише у вигляді «черні»



- Реакції з S:

– Ru і Os, Rh та Ir окиснюються в аналогічних умовах:



– Pd і Pt окиснюються легко: $\text{Pt} + \text{S} \xrightarrow{200 \text{ }^\circ\text{C}} \text{PtS}$

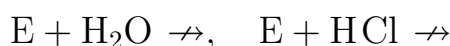
- Платинові метали при нагріванні реагують з Cl₂



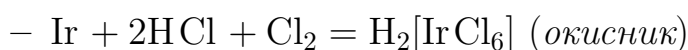
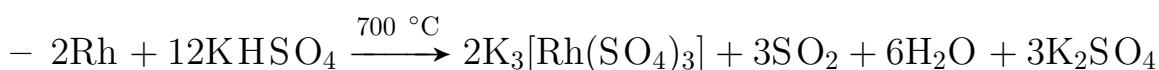
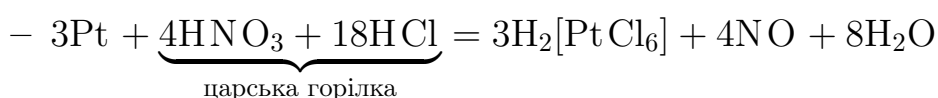
- З карбоном утворюються карбіди:
 - мають змінний склад
 - платиновий посуд не слід нагрівати на полум'ї пальника, що коптить
- H_2 поглинається у великих кількостях:
 - стехіометричні сполуки не утворюються
 - 1 об'єм Pd при 20 °C розчиняє до 900 об'ємів H_2
 - платиноїди – гарні каталізатори
- O_2 помітно поглинається платиновою черню (100:1)

2.2 Реакції з основними реагентами

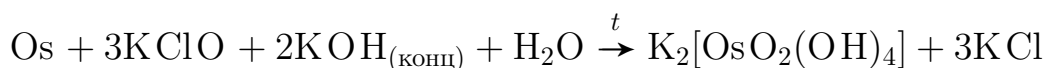
- З H_2O і кислотами-неокисниками реакція не відбувається



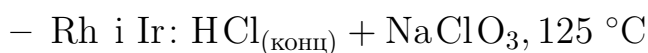
- Дія кислот-окисників



- Стійкість до лугів невелика, особливо у Ru і Os



- Найкращі розчинники для металів



3 Некомплексні сполуки

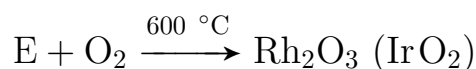
3.1 Оксиди

Оксиди Ru і Os

- Відомі по 2 оксиди Ru і Os: EO_2 и EO_4
- RuO_2 стійкіший за OsO_2
 - $\text{RuO}_2 \xrightarrow{1000\text{ }^\circ\text{C}} \text{Ru} + \text{O}_2$ – розкладається важко
 - $2\text{OsO}_2 \xrightarrow{t} \text{Os} + \text{OsO}_4$ – диспропорціонує
- RuO_2 більш сильний окисник, ніж відновник
 - $2\text{RuO}_2 + 8\text{HCl}_{(\text{конц})} = 2\text{RuCl}_3 + \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
 - $2\text{RuO}_2 + 3\text{Na}_2\text{O}_2 \xrightarrow{750\text{ }^\circ\text{C}} \text{Na}_3\text{RuO}_4 + \text{O}_2$
 - RuO_2 – матеріал анодів для одержання O_2 і Cl_2
- EO_4 розчиняються у воді, але з нею не реагують
 - $2\text{RuO}_4 + 4\text{NaOH} = 2\text{Na}_2\text{RuO}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 - $\text{OsO}_4 + 2\text{KOH} = \text{K}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$ (не ОБР!)
 - $\text{OsO}_4 + \text{KNO}_2 + 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4] + \text{KNO}_3$

Оксиди платиноїдів (закінчення)

- Одержання оксидів Rh та Ir: синтез з елементів



- Окисно-відновні властивості
 - Rh_2O_3 – більше окисник, ніж відновник
 - * $\text{Rh}_2\text{O}_3 + \text{Na}[\text{Sn}(\text{OH})_3] + \text{NaOH}_{(\text{конц})} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Rh}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$
 - * $\text{Rh}_2\text{O}_3 + 4\text{NaOH}_{(\text{конц})} + 3\text{NaClO} = 2\text{Na}_2\text{RhO}_4 + 3\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$
 - $\text{IrO}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{500\text{ }^\circ\text{C}} \text{Ir} + \text{H}_2\text{O}$ – сильний окисник
- Характер оксидів (гідроксидів) – амфотерний

- $\text{Rh}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}_{(\text{конц})} = \text{H}_3[\text{RhCl}_6] + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Rh}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{O} \xrightarrow{900\text{ }^\circ\text{C}} 2\text{LiRhO}_2$
- $\text{IrO}_2 + 6\text{HCl} = \text{H}_2[\text{IrCl}_6] + 2\text{H}_2\text{O}$ – більш основний
- PdO – переважно основний, при спіканні інертний
- $\text{PdO} + \text{HBr}_{(\text{конц})} = \text{H}_2[\text{PdBr}_4] + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{PdO} + \text{K}_2\text{O} \xrightarrow{600\text{ }^\circ\text{C}} \text{K}_2\text{PdO}_2$

Гідроксиди і солі

- Гідроксиди – гідратовані оксиди
- $\text{IrCl}_4 + 4\text{NaOH}_{(\text{розв})} + (n-2)\text{H}_2\text{O} = \text{IrO}_2 \downarrow \cdot n\text{H}_2\text{O} + 4\text{NaCl}$
- виділити індивідуальні сполуки неможливо
- Для $\text{Ru}(+6)$ і $\text{Os}(+6)$ оксидів немає, зате є солі
- $\text{E} + 2\text{NaOH} + 3\text{NaNO}_3 \xrightarrow{t} \text{Na}_2\text{EO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{NaNO}_2$ – одержання
- ці солі окиснюються по-різному
- * $2\text{Na}_2\text{RuO}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{t} 2\text{Na}^{+7}\text{RuO}_4 + 2\text{NaCl}$
- * $\text{Na}_2\text{OsO}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{t} \text{Os}^{+8}\text{O}_4 + 2\text{NaCl}$

3.2 Сульфіди

- Відомі сульфіди складу ES і ES_2
- Сульфіди можна осадити з розчину $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6] + 2\text{H}_2\text{S}_{(\text{насич})} = \text{PtS}_2 \downarrow + 4\text{HCl} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$
- Особливість Ir_2S_3 : не осаджується з $[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]^{2-}$:
 - $2\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6] + 3\text{Na}_2\text{S} = \text{Rh}_2\text{S}_3 \downarrow + 12\text{NaNO}_2$
 - $\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6] + 3\text{Na}_2\text{S} \nrightarrow$
 - $2\text{IrCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S} \xrightarrow{100\text{ }^\circ\text{C}} \text{Ir}_2\text{S}_3 \downarrow + 6\text{HCl}$ (обмін)
 - $2\text{H}_2[\text{IrCl}_6] + 4\text{H}_2\text{S} = \text{Ir}_2\text{S}_3 \downarrow + \text{S} + 12\text{HCl}$ (ОВР)
- Сульфіди не реагують з HCl , але розчиняються у HNO_3 або царській горіліці $\text{PtS}_2 + 4\text{HNO}_3 + 6\text{HCl} = \text{H}_2[\text{PtCl}_6] + 2\text{S}^{+4}\text{O}_2 + 4\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$

3.3 Галогеніди

- Відомо багато галогенідів платиноїдів, особливо хлоридів і фторидів
 - склад: $\text{E}\Gamma_3, \text{E}\Gamma_4, \text{Pd}\Gamma_2, \text{Pt}\Gamma_2$
 - фториди: $\text{E}\text{F}_5, \text{E}\text{F}_6$ (але $\text{Pd}\text{F}_4!$) і $\text{Ru}\text{F}_8, \text{Os}\text{F}_8$
- Всі галогеніди реакційноздатні та корозійно активні
 - $\text{PtCl}_4 \xrightarrow{t} \text{PtCl}_2 + \text{Cl}_2$ – розкладаються далі до метала
 - $\text{O}_2 + \text{PtF}_6 = \text{O}_2[\text{PtF}_6]$ – сильний окисник
- Особливу цінність має PdCl_2
 - $\text{PdCl}_2 + \text{HCOOH} \xrightarrow{60^\circ\text{C}} \text{Pd}\downarrow + 2\text{HCl} + \text{CO}_2$ – легко!
 - $\text{PdCl}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Pd}\downarrow + \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$
- У воді PdCl_2 не розчиняється; перехід у розчинну форму:

$$\text{PdCl}_2 + 2\text{HCl}_{(\text{конц})} = \text{H}_2[\text{PdCl}_4]$$



$[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$



IrCl_4



PdCl_2



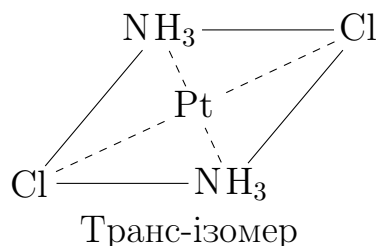
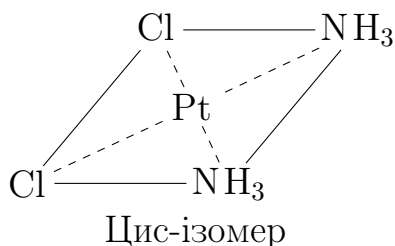
H_2PtCl_6



K_2PtCl_6

4 Комплексні сполуки

- Платиноїди – кращі комплексоутворювачі у Періодичній системі
- Найпоширеніші координаційні числа (КЧ) такі:
 - 4 – частіше квадратні ($[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$) і рідше тетраедричні ($[\text{OsO}_3\text{N}]^-$) комплекси
 - 6 – октаедричні комплекси ($[\text{RhCl}_6]^{3-}$)
- Цис- і транс- ізомерія квадратних комплексів $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^{2+}$



- Найбільше практичне використання – у галогенідних комплексів

5 Використання

Промисловість	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
Автомобільна	–	–	–	–	21	38
Хімічна	75	83	33	33	15	14
Нафтопереробна	–	–	<1	44	2	14
Виробництво скла	–	–	30	<1	2	6
Електротехнічна	12	–	17	11	44	9
Медична	1	16	<1	1	13	3
Ювелірна	3	1	14	4	3	3
Інші разом	9	–	5	6	–	13

У США використовують біля 80 т/рік платинових металів, з яких 96 % припадає на Pd і Pt