

# $d^6 - d^8$ -елементи (платиноїди)

Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt



Поряд із сріблом та золотом, ці метали називаються благородними (або дорогоцінними) за їх високу хімічну стійкість, зовнішній вигляд та високу вартість

	Ru	Rh	Pd				
Електронна конфігурація	$4d^75s^1$	$4d^85s^1$	$4d^{10}5s^0$				
T плав., °C	2250	1966	1552				
Густина, г/см <sup>3</sup>	12,45	12,41	12,02				
<p>Осмій та іридій найважчі (найщільніші) з відомих елементів</p>				Os	Ir	Pt	
				Електронна конфігурація	$5d^66s^2$	$5d^76s^2$	$5d^96s^1$
				T плав., °C	3040	2410	1769
				Густина, г/см <sup>3</sup>	<b>22,61</b>	<b>22,65</b>	21,45

## Основні ступені окиснення

Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
0	0	0	0	0	0
(+1)		<b>+1</b>	(+1)	<b>+2</b>	<b>+2</b>
(+2)	(+2)	(+2)	(+2)	(+3)	(+3)
<b>+3</b>	<b>+3</b>	<b>+3</b>	<b>+3</b>	<b>+4</b>	<b>+4</b>
<b>+4</b>	<b>+4</b>	(+4)	<b>+4</b>	(+5)	(+5)
<b>+6</b>	<b>+6</b>	(+5)	(+5)	(+6)	(+6)
<b>+8</b>	<b>+8</b>	(+6)	(+6)		

## Загальна назва – платиноїди

### Елементи поділяють на діади

---

- Рутеній - осмій Ru – Os (близькі до Mn,  $d^5$ -елементів)
- Родій - іридій Rh – Ir
- Паладій - платина Pd – Pt (близькі до Cu, Ag, Au,  $d^9$ -елементів)
- Найкращі комплексотвірники з усіх елементів періодичної системи

# Прості речовини

Вміст платинових металів у земній корі:

**Pd** – 71 місце, **Pt** – 72 місце, **Rh** – 75 місце,

**Ir** – 76 місце, **Ru** – 73 місце, **Os** – 74 місце  
(у природі існують 82 «стабільних» елемента)



- Власні мінерали платинових металів практично не утворюють родовищ, перспективних для промислової розробки. Ці мінерали переважно вкраплені в основні рудоутворюючі сульфідні мінерали міді, нікелю, заліза.
- Зустрічаються разом у самородному стані.



# Прості речовини

На частку вторинних джерел платинових металів (брухт, відпрацьовані каталізатори та інших.) припадає від 10 до 33% щорічного світового виробництва цих металів



Реактори на теплових нейтронах (РТН) (паливо –  $\text{UO}_2$  ( $^{235}\text{U}$ ), глибина вигорання палива – 33 ГВт·сут/т, 10 років витримки ВЯП): ~2,1 кг Ru, ~0,4 кг Rh, ~1,3 кг Pd у середньому на одну тону палива. Для реакторів на швидких нейтронах (РБН) вміст осколкових платинових металів зростає на порядок.

Рік	Кількість опроміненого палива, т	Накопичення металів в опроміненому паливі, т	Світові запаси металів, т
2000	173000-181000	Ru: 364-381 Rh: 71-75 Pd: 218-228	Ru: 3090 Rh: 620 Pd: 6870
2030	676000-832000	Ru: 1423-1752 Rh: 280-344 Pd: 850-1047	Ru: 2870 Rh: 370 Pd: 4100

# Прості речовини

---

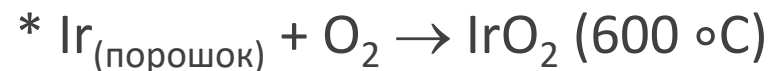
➤ У хімічному плані – благородні метали

□ Відношення до O<sub>2</sub>

➤ Ru і Os окиснюються відносно легко:



➤ Rh та Ir окиснюються в жорстких умовах:



➤ Pd і Pt реагують лише у вигляді «черні»



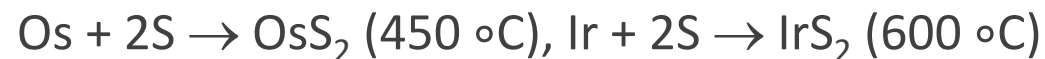
➤ O<sub>2</sub> помітно поглинається платиновою черню (100:1)

# Прості речовини

---

□ Реакції з S:

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



➤ Pd і Pt окиснюються легко:



□ Платинові метали при нагріванні реагують з  $\text{Cl}_2$



□ З карбоном утворюються карбіди:

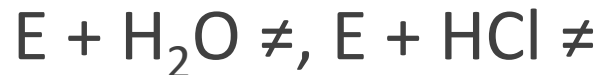
➤ мають змінний склад

➤ платиновий посуд не слід нагрівати на полум'ї пальника, що коптить

# Прості речовини

---

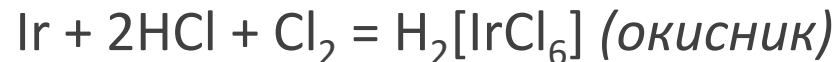
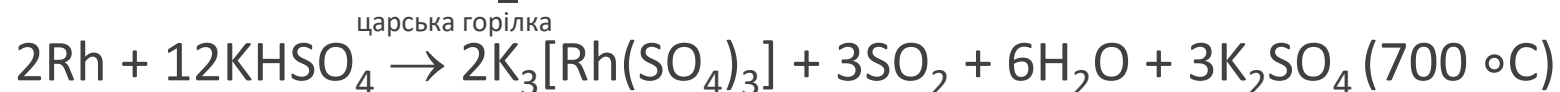
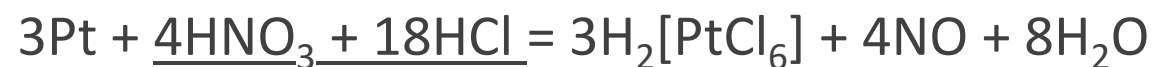
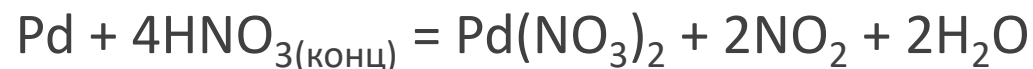
- $\text{H}_2$  поглинається у великих кількостях:
  - стехіометричні сполуки не утворюються
  - 1 об'єм Pd при 20 °C розчиняє до 900 об'ємів  $\text{H}_2$
  - платиноїди – гарні каталізатори
- З  $\text{H}_2\text{O}$  і кислотами-неокисниками реакція не відбувається



# Прості речовини

---

## □ Дія кислот-окисників



## □ Стійкість до лугів невелика, особливо у Ru і Os



## □ Найкращі розчинники для металів

- Ru і Os: розплав лугу + окисник
- Rh і Ir:  $\text{HCl}_{(\text{конц})} + \text{NaClO}_3$ , 125 °C
- Pd і Pt:  $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$ , царська горілка

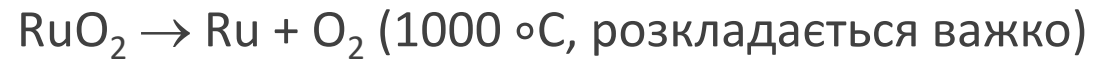
# Некомплексні сполуки

---

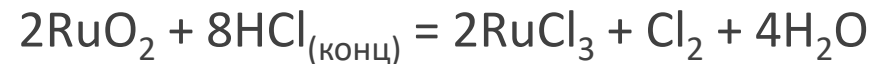
## □ Оксиди

➤ Відомі по 2 оксиди Ru і Os:  $\text{EO}_2$  та  $\text{EO}_4$

➤  $\text{RuO}_2$  стійкіший за  $\text{OsO}_2$



➤  $\text{RuO}_2$  більш сильний окисник, ніж відновник

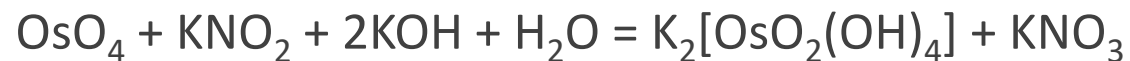


$\text{RuO}_2$  – матеріал анодів для одержання  $\text{O}_2$  і  $\text{Cl}_2$

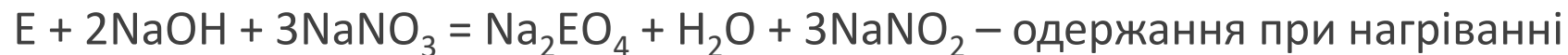
# Некомплексні сполуки

---

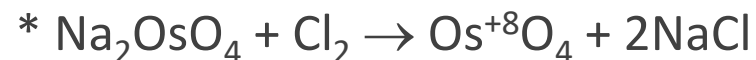
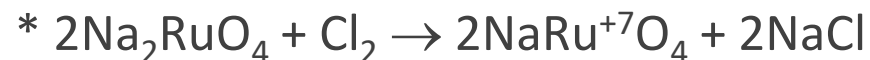
- $\text{EO}_4$  розчиняються у воді, але з нею не реагують



- Для  $\text{Ru}(+6)$  і  $\text{Os}(+6)$  оксидів немає, зате є солі



- ці солі окиснюються при нагріванні по-різному



# Некомплексні сполуки

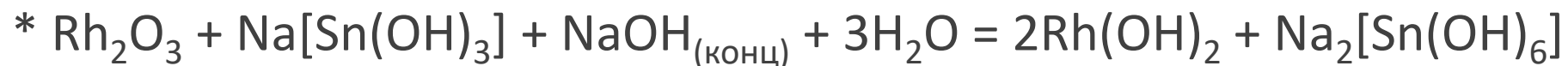
---

- Одержання оксидів Rh та Ir: синтез з елементів



- Окисно-відновні властивості

- $Rh_2O_3$  – більше окисник, ніж відновник

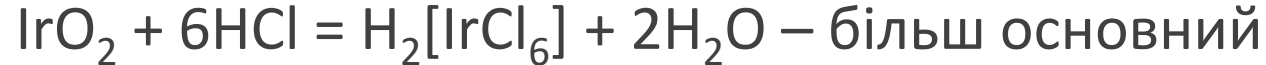
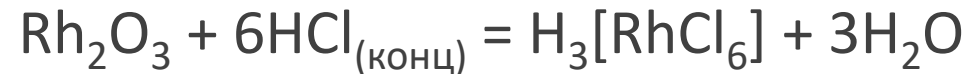


- $IrO_2 + H_2 \rightarrow Ir + H_2O$  (500 °C, сильний окисник)

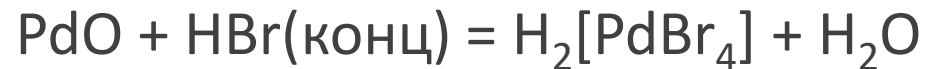
# Некомплексні сполуки

---

- Характер оксидів (гідроксидів) – амфотерний



- PdO – переважно осн'овний, при спіканні інертний

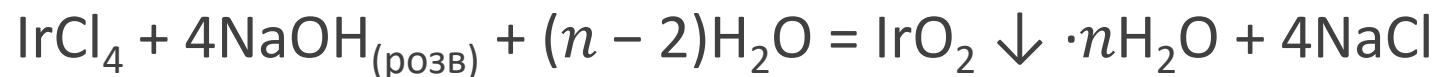


- Оксиди платини (+2) і платини (+4) одержують непрямим шляхом, при утворенні розкладаються

# Некомплексні сполуки

---

- Гідроксиди – гідратовані оксиди



- виділити індивідуальні сполуки неможливо

## ☐ 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  $\text{Ru}\text{F}_8$ ,  $\text{Os}\text{F}_8$

# Некомплексні сполуки

- Всі галогеніди реакційноздатні та корозійно активні

$\text{PtCl}_4 \rightarrow \text{PtCl}_2 + \text{Cl}_2$  – розкладаються далі до метала при нагріванні

$\text{O}_2 + \text{PtF}_6 = \text{O}_2[\text{PtF}_6]$  – сильний окисник

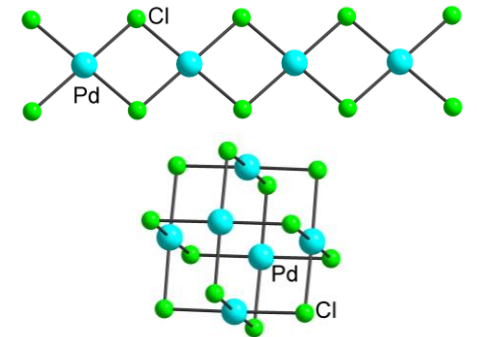
Особливу цінність має  $\text{PdCl}_2$

$\text{PdCl}_2 + \text{HCOOH} \rightarrow \text{Pd} \downarrow + 2\text{HCl} + \text{CO}_2$  (60 °C, легко!)

$\text{PdCl}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Pd} \downarrow + \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$

У воді  $\text{PdCl}_2$  не розчиняється; перехід у розчинну форму:

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



# Некомплексні сполуки

## Найважливіші хлориди платиноїдів

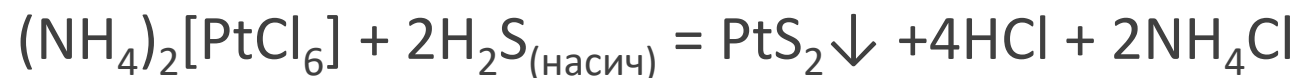
Метал	Найважливіший хлорид	Температура утворення, °C
Ru	$\text{RuCl}_3$	500 – 850
Os	$\text{OsCl}_4$	600
Rh	$\text{RhCl}_3$	400 – 600
Ir	$\text{IrCl}_3$	600
Pd	$\text{PdCl}_2$	300
Pt	$\text{PtCl}_2$	500
	$\text{PtCl}_4$	300

# Некомплексні сполуки

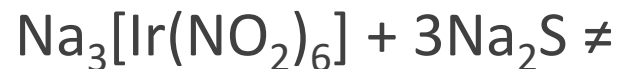
---

## □ Сульфіди

- Відомі сульфіди складу ES і ES<sub>2</sub>
- Сульфіди можна осадити з розчину



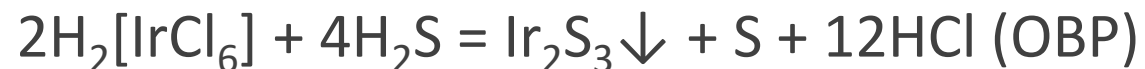
- Особливість Ir<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: не осаджується з [Ir(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>:



# Некомплексні сполуки

---

- з інших розчинів  $\text{Ir}_2\text{S}_3$  можна осадити



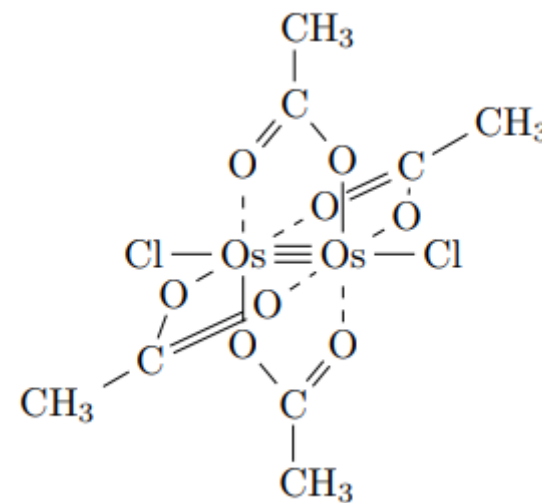
- Сульфіди не реагують з  $\text{HCl}$ , але розчиняються у  $\text{HNO}_3$  або царській горілці



# Комплексні сполуки платиноїдів

- 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 ( $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ )
- кластер з КЧ (Os) = 6

дихлоротетраацетатосмій  $[\text{Os}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}_2]$

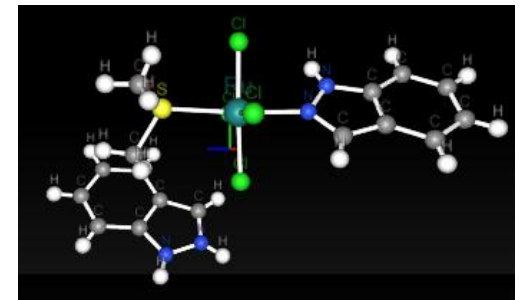


# Комплексні сполуки платиноїдів

- Цис- і транс- ізомерія квадратних комплексів  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^{2+}$



- Цис-ізомер утворює помаранчеві кристали, достатньо розчинні у воді, а транс-ізомер – жовті малорозчинні кристали
- Октаедричні комплекси: транс- $[\text{RuCl}_4\text{L}_2]$  – (де L = імідазол) має протипухлинну дію, на відміну від цис-ізомеру



# Комплексні сполуки платиноїдів

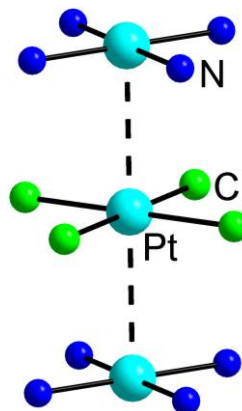
- Найбільше значення для технології платиноїдів мають галогенідні комплекси

Зелена сіль Магнуса:

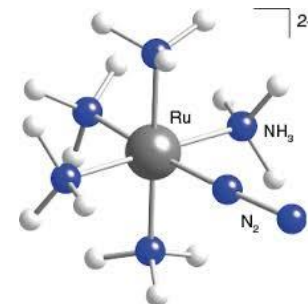


Безбарвний  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Рожевий  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$

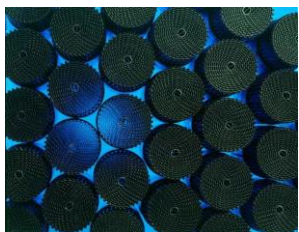


- Амоніачні комплекси  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$  – вирішення проблеми «зв'язаного» нітрогену

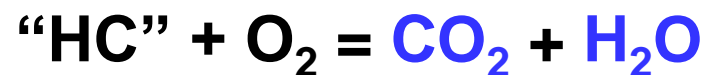


# КАТАЛІЗ (зображення <http://www.platinum.matthey.com/>)

## ДОПАЛІВАЧІ ВІДХІДНИХ ГАЗІВ



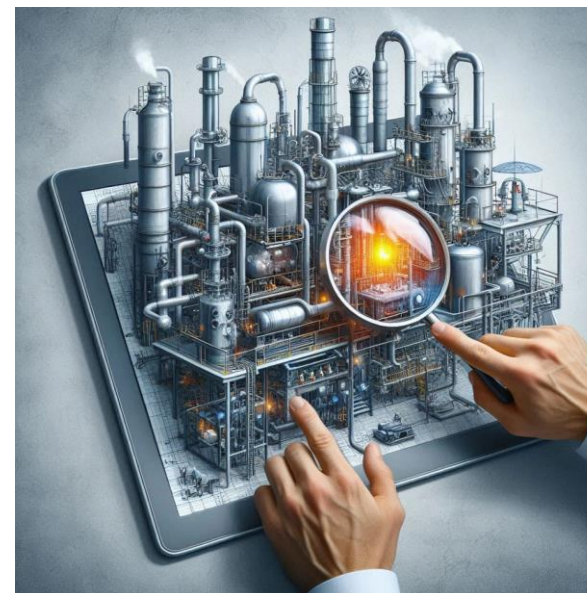
### Окиснення:



### Відновленні:



Каталітичний риформінг – це каталітична ароматизація важких бензинів з метою підвищення октанового числа (**платина, платина-реній**)



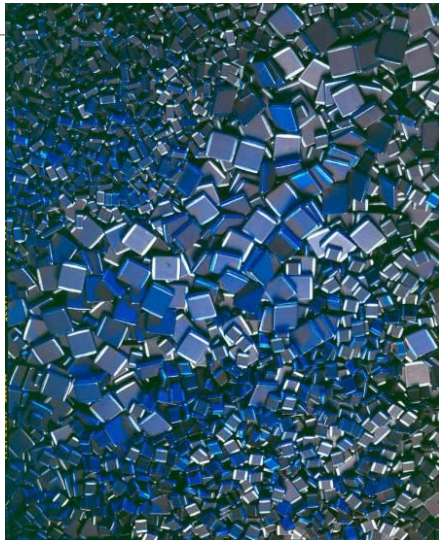
# Ювелірна промисловість (зображення <http://www.platinum.matthey.com/>)



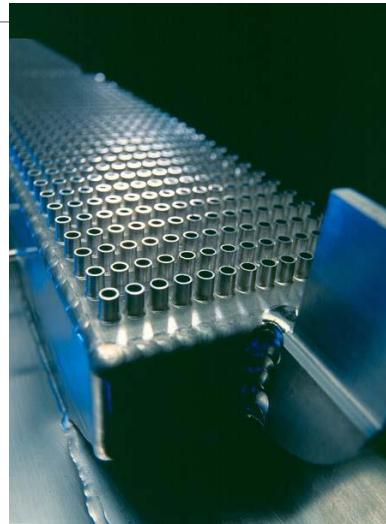
Платина не зношується і є надійною оправою для дорогоцінного каміння. Багато знаменитих дорогоцінних каменів оправлені в платину, наприклад, діамант Кох-і-Нур у Британській короні.



# Скляна промисловість (зображення <http://www.platinum.matthey.com/>)



**Паладієві конденсатори**



**Платино-родієві фільтри**

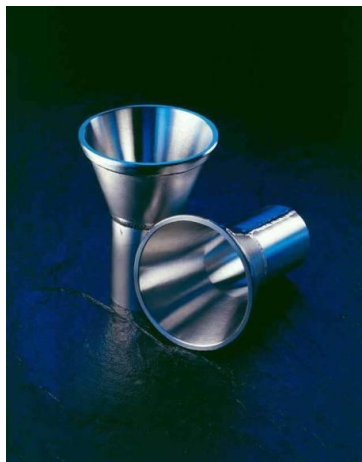


**Платиновані мішалки**

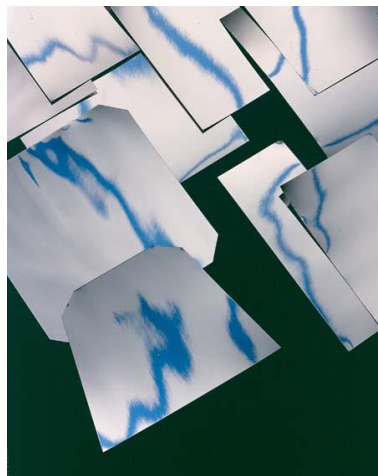
Платина – конструкційний матеріал скловарених печей для виробництва високоякісного оптичного скла. З платини та її сплавів виготовлені фільтри для отримання скловолокна та електроди в електролізних апаратах, лабораторний посуд та обладнання, кислото- та жароміцна апаратура хімічних заводів. Незважаючи на високу вартість, застосування платинового обладнання виправдовує себе, оскільки дозволяє отримувати високоякісні стекла для мікроскопів, біноклів та інших оптичних приладів. Значне збільшення споживання платини у скляній промисловості пов'язане з розширенням виробництва скла для рідкокристалічних дисплеїв.

# Промисловість (зображення <http://www.platinum.matthey.com/>)

---



**Іридієві воронки**



**Родієва фольга  
для виробництва дзеркал**



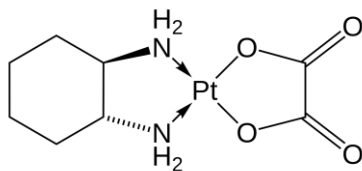
**Іридієвий тигель**

Платина застосовується у точних приладах. З тонкого платинового дроту роблять термометри опору. Широко використовуються і термопари із платино-родієвих сплавів.

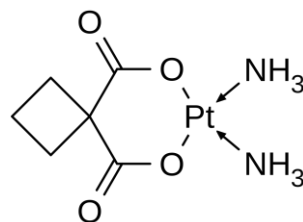
# Медицина (протипухлинні препарати)



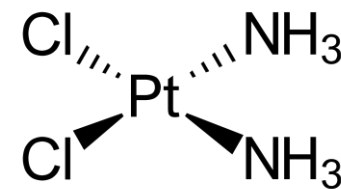
**ОКСАЛІПЛАТИН**



**КАРБОПЛАТИН**



**ЦИСПЛАТИН**

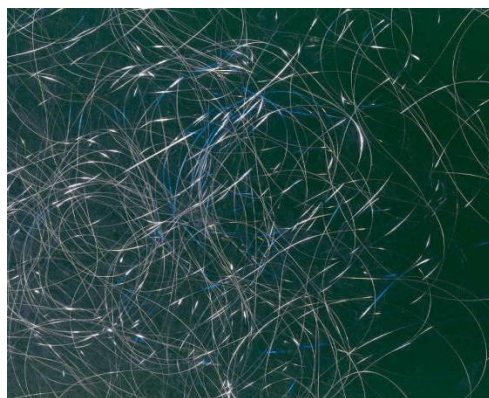


# МЕДИЦИНА (зображення <http://www.platinum.matthey.com/> )

---



Платинові вироби  
для лікування хвороб серця



Медичний платиновий дріт



Стоматологічний метал  
на основі паладію

# Галузі споживання платиноїдів (%, видобування – 400 тон/рік)

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