

Платиновые металлы

8, 9, 10 группы

5, 6 период

| Периоды | Группы элементов | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------|------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|----------------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | |
| 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | H 1,007 Водород | He 4,002 Гелий | |
| 2 | Li 3 6,941 Литий | Be 4 9,012 Бериллий | | | | | | | | | | | | B 5 10,81 Бор | C 6 12,01 Углерод | N 7 14,00 Азот | O 8 15,99 Кислород | F 9 18,99 Фтор | Ne 10 20,17 Неон |
| 3 | Na 11 22,98 Натрий | Mg 12 24,30 Магний | | | | | | | | | | | | Al 13 26,98 Алюминий | Si 14 28,08 Кремний | P 15 30,97 Фосфор | S 16 32,06 Сера | Cl 17 35,45 Хлор | Ar 18 39,94 Аргон |
| 4 | K 19 39,09 Калий | Ca 20 40,07 Кальций | Sc 21 44,95 Скандий | Ti 22 47,88 Титан | V 23 50,94 Ванадий | Cr 24 51,99 Хром | Mn 25 54,93 Марганец | Fe 26 55,84 Железо | Co 27 58,93 Кобальт | Ni 28 58,69 Никель | Cu 29 63,54 Медь | Zn 30 65,39 Цинк | Ga 31 69,72 Галлий | Ge 32 72,59 Германий | As 33 74,92 Мышьяк | Se 34 78,96 Селен | Br 35 79,90 Бром | Kr 36 83,80 Криптон | |
| 5 | Rb 37 85,46 Рубидий | Sr 38 87,62 Стронций | Y 39 88,90 Иттрий | Zr 40 91,22 Цирконий | Nb 41 92,90 Ниобий | Mo 42 95,94 Молибден | Tc 43 [98] Технеций | Ru 44 101,0 Рутений | Rh 45 102,9 Родий | Pd 46 106,4 Палладий | Ag 47 107,8 Серебро | Cd 48 112,4 Кадмий | In 49 114,8 Индий | Sn 50 118,7 Олово | Sb 51 121,7 Сурьма | Te 52 127,6 Теллур | I 53 126,9 Иод | Xe 54 131,2 Ксенон | |
| 6 | Cs 55 132,9 Цезий | Ba 56 137,3 Барий | La* 57 138,9 Лантан | Hf 72 178,4 Гафний | Ta 73 180,9 Тантал | W 74 183,8 Вольфрам | Re 75 186,2 Рений | Os 76 190,2 Осмий | Ir 77 192,2 Иридий | Pt 78 195,0 Платина | Au 79 196,9 Золото | Hg 80 200,5 Ртуть | Tl 81 204,3 Таллий | Pb 82 207,2 Свинец | Bi 83 208,9 Висмут | Po 84 208,9 Полоний | At 85 209,9 Астат | Rn 86 222,0 Радон | |
| 7 | Fr 87 223,0 Франций | Ra 88 226,0 Радий | Ac** 89 [227] Актиний | Rf 104 [261] Резерфордий | Db 105 [262] Дубний | Sg 106 [263] Сиборгий | Bh 107 [262] Борий | Hs 108 [265] Хассий | Mt 109 [266] Мейтнерий | Tl 110 [] Теннессиум | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|----------------------------|----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| Лантаниды | Ce 58 140,1 Церий | Pr 59 140,9 Празеодим | Nd 60 144,2 Неодим | Pm 61 144,9 Прометий | Sm 62 150,3 Самарий | Eu 63 151,9 Европий | Gd 64 157,2 Гадолиний | Tb 65 158,9 Тербий | Dy 66 162,5 Диспрозий | Ho 67 164,9 Гольмий | Er 68 167,2 Эрбий | Tm 69 168,9 Тулий | Yb 70 173,0 Иттербий | Lu 71 174,9 Лютеций |
| Актиниды | Th 90 232,0 Торий | Pa 91 231,0 Протактиний | U 92 238,0 Уран | Np 93 237,0 Нептуний | Pu 94 244,0 Плутоний | Am 95 243,0 Америций | Cm 96 247,0 Кюрий | Bk 97 247,0 Берклий | Cf 98 251,0 Калифорний | Es 99 252,0 Эйнштейний | Fm 100 257,0 Фермий | Md 101 258,0 Менделевий | No 102 259,1 Нобелий | Lr 103 260,1 Лоуренсий |

Название

Ru

Ruthenia (лат.) - Россия

Rh

От греч. «ρόβον» - роза

Pd

астероид
Паллада

Os

от греч. «ὄσμη» - запах

Ir

от лат. iris - радуга

Pt

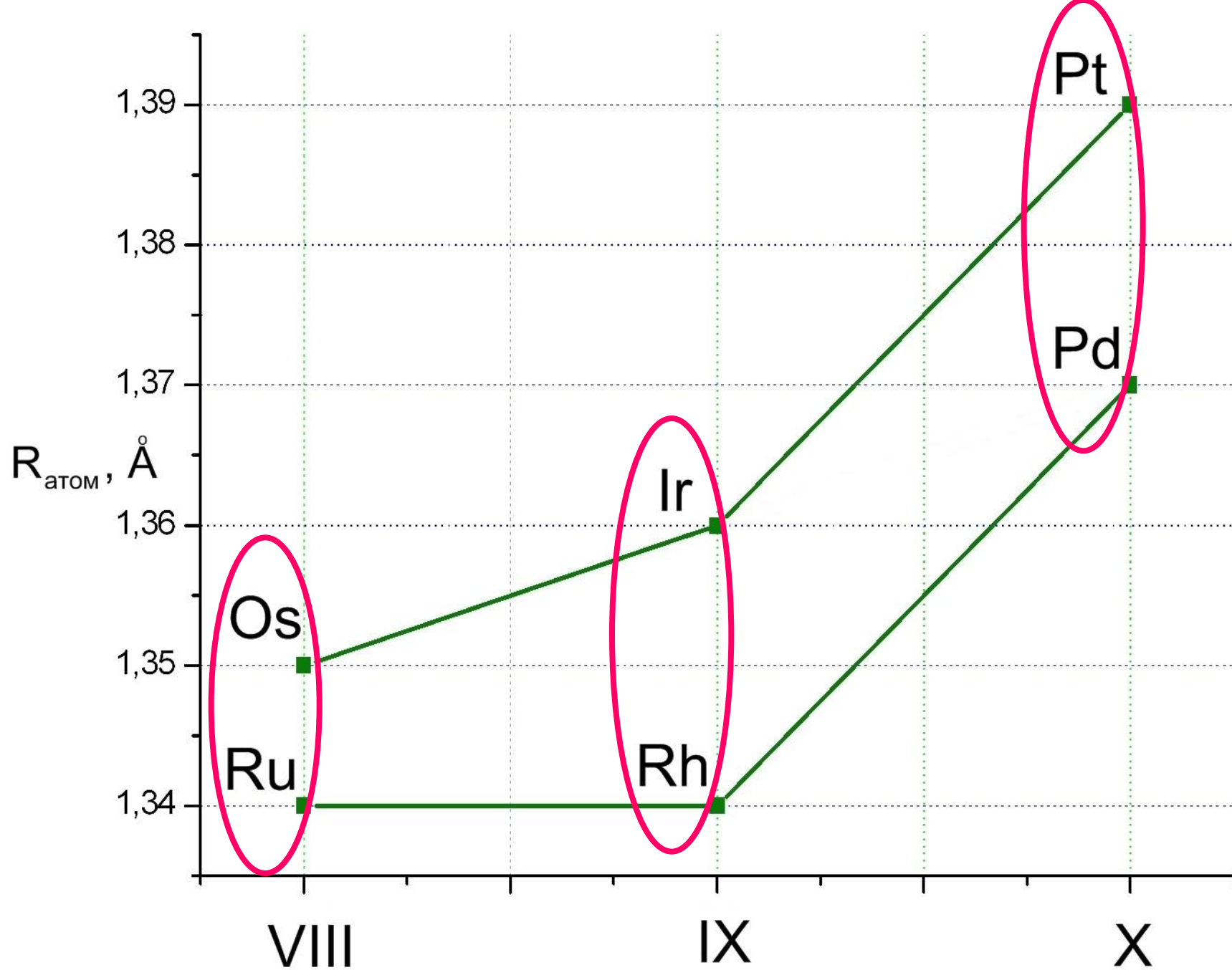
Platina (исп.) – «серебришко»

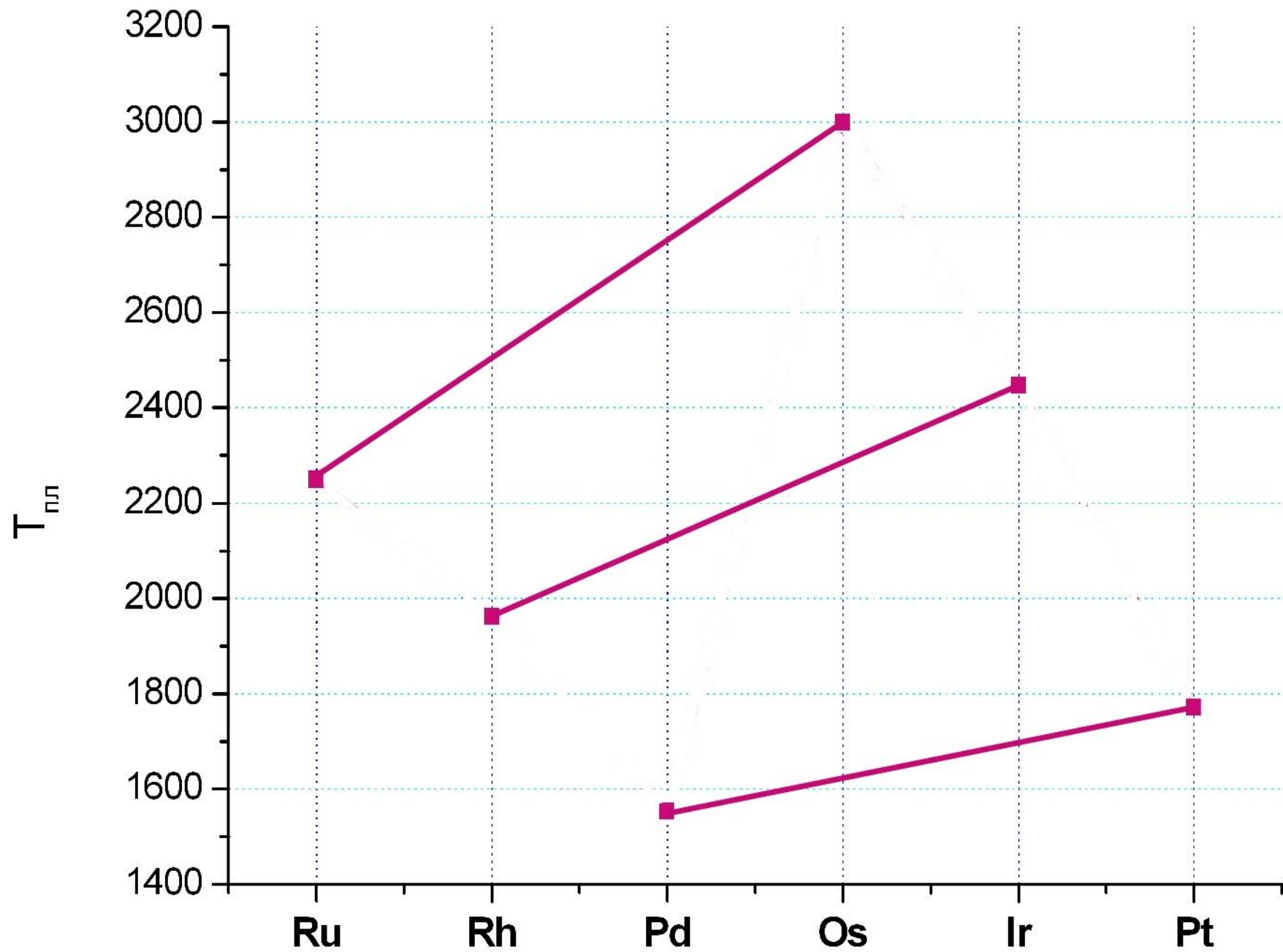
Некоторые характеристики

| | Ru | Rh | Pd | Os | Ir | Pt |
|----------------------------|------------|------------|---------------|------------|------------|------------|
| Электрон. конфиг. | $4d^75s^1$ | $4d^85s^1$ | $4d^{10}5s^0$ | $5d^66s^2$ | $5d^76s^2$ | $5d^96s^1$ |
| Решетка | ГПУ | ГЦК | ГЦК | ГПУ | ГЦК | ГЦК |
| ρ , г/см ³ | Легкие | | | Тяжелые | | |

Степени окисления

| | |
|----|-------------------------------|
| Ru | 0, +2, +3, +4, +5, +6, +7, +8 |
| Rh | 0, +1, +2, +3, +4, +6 |
| Pd | 0, +2, +3, +4 |
| Os | 0, +2, +3, +4, +5, +6, +8 |
| Ir | 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6 |
| Pt | 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6 |





Распространенность в земной коре, в %

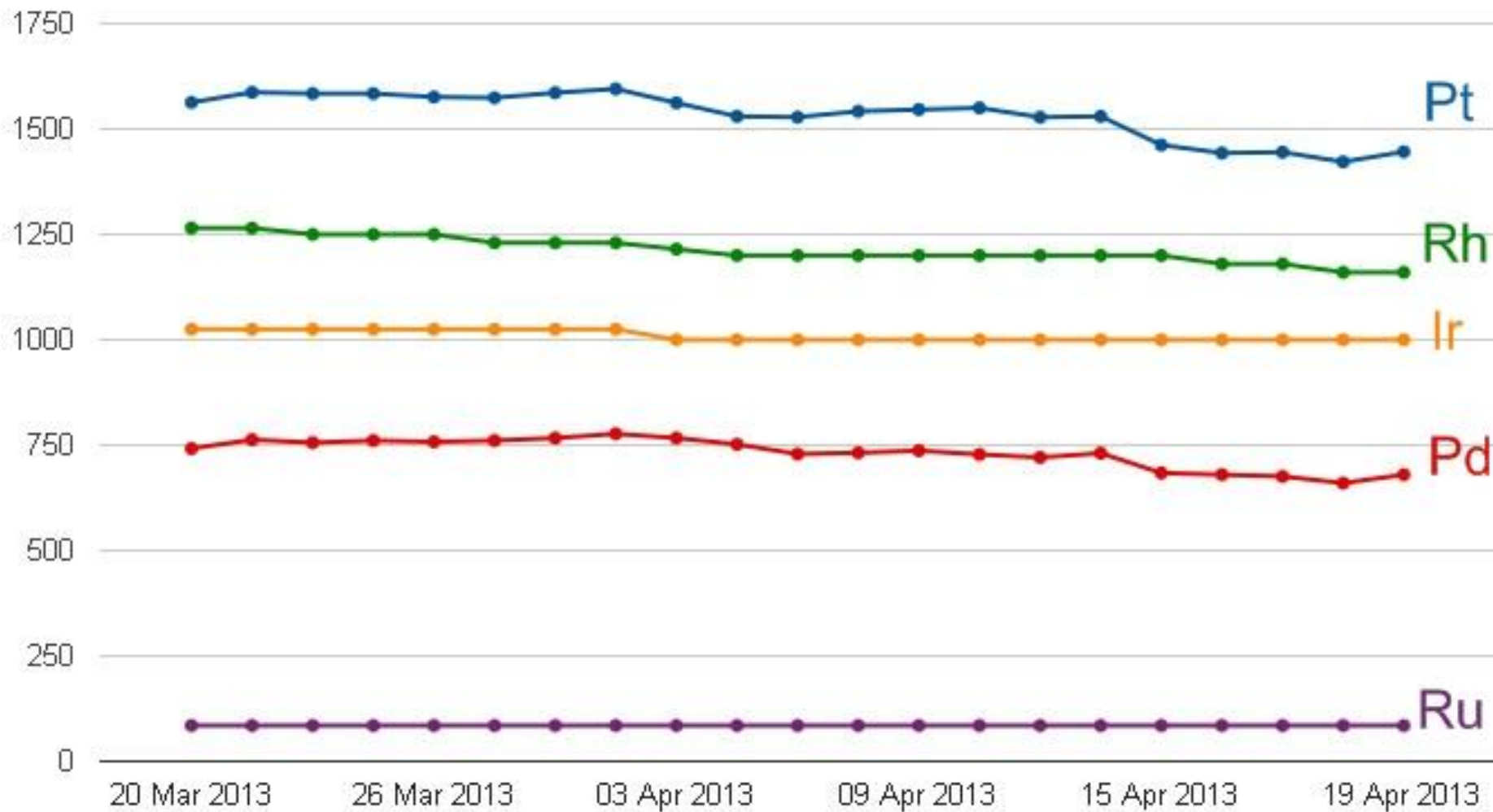
| Ru | Rh | Pd | Os | Ir | Pt |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $5 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ | $8 \cdot 10^{-6}$ | $5 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ | $5 \cdot 10^{-6}$ |

Основные минералы

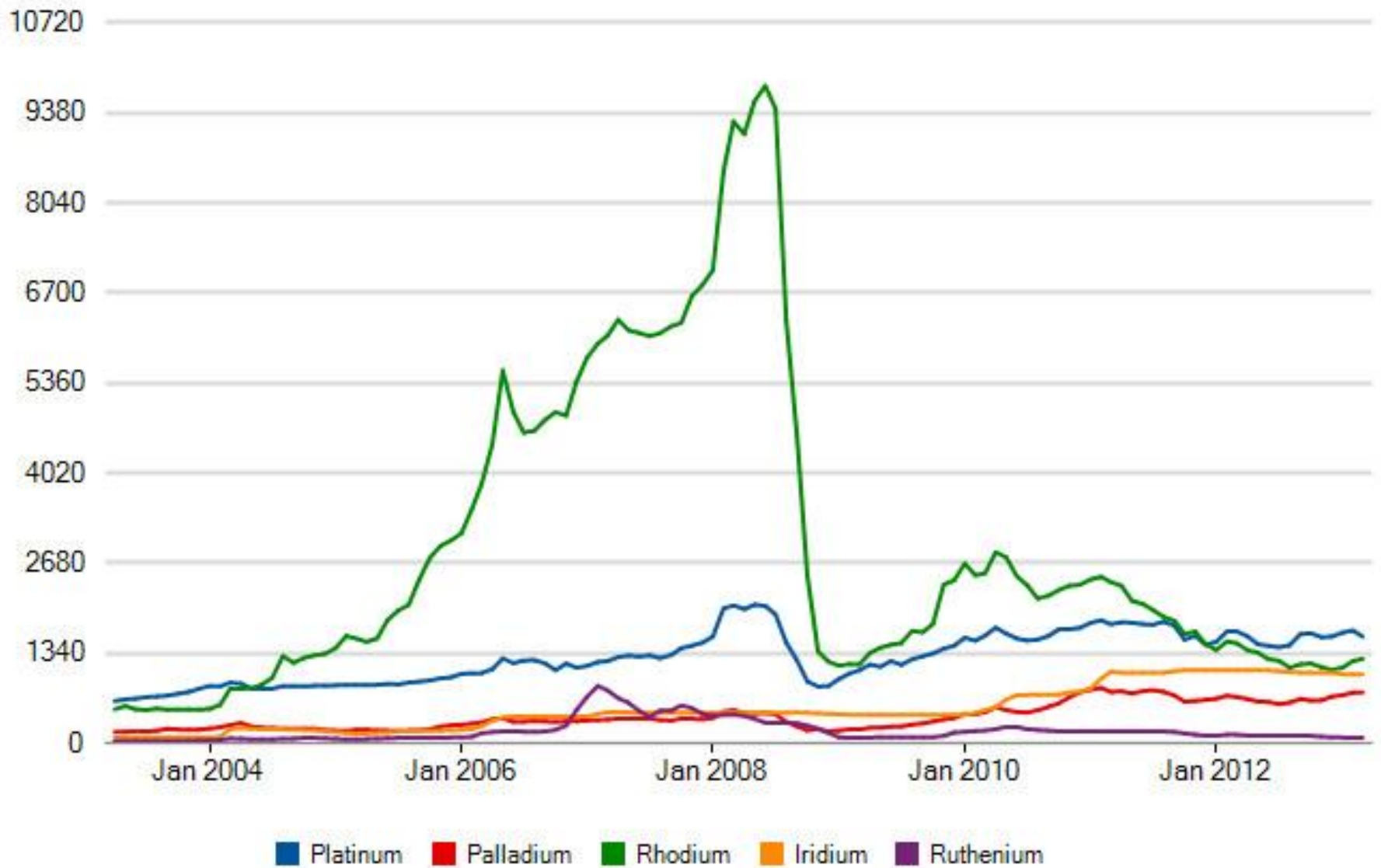
- Поликсен (Pt, Fe): Pt 80 — 88%
- Ферроплатина: Pt 84 — 81%
- Палладистая платина: Pd 7 — 40%
- Невьянскит: Ir 47 — 77 % Os 49 — 21%
- Родиевый невянскит: Ir 70 %, Os 17 %, Rh 11%
- Высоцкит (Pd, Ni, Pt)₅S (Pd 60 %, Ni 14%, Pt 5 %)

Аллювиальные месторождения

Динамика цен на платиновые металлы



Скачок цен на Rh



Получение

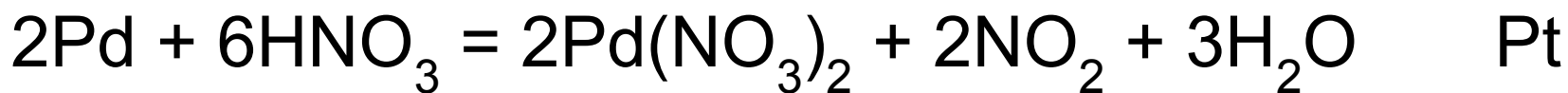
аффинаж

- Смесь + «царская водка» = $H_2[ЭCl_6]$, Os, Ir не растворяются
- $3Pt + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2[PtCl_6] + 4NO + 8H_2O$
- $H_2[PtCl_6] + 2NH_3 = (NH_4)_2[PtCl_6]$
- $(NH_4)_2[PtCl_6] = Pt + 2NH_3 + 2HCl + 2Cl_2 \quad ^\circ T$
- Из «осмиридия» и раствора, оставшегося после отделения $(NH_4)_2[PtCl_6]$ другие платиновые Мē

Химические свойства простых веществ

ИНЕРТНОСТЬ

Взаимодействие с кислотами-окислителями:

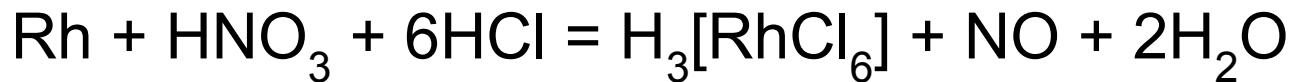
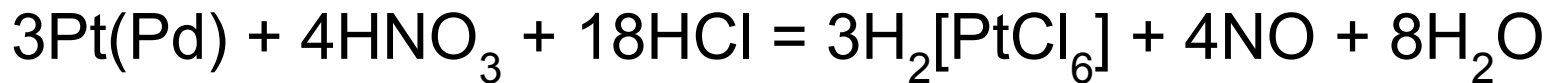


Ru, Rh, Os и Ir в виде слитка не взаимодействуют

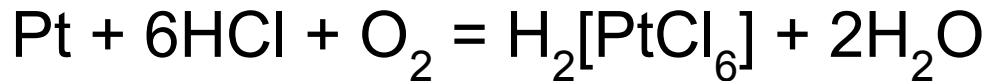


Химические свойства простых веществ

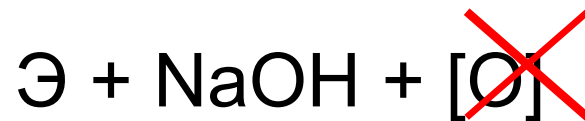
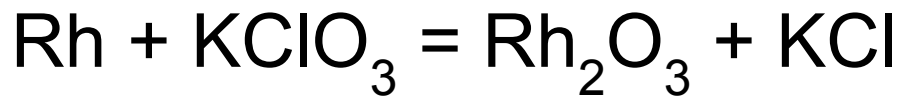
Окисление, сопровождающееся комплексообразованием:



Os, Ir с «царской водкой» не взаимодействуют



Окислительное сплавление



Получение оксидов

| | |
|----------------|---|
| RuO_2 | $\text{Ru}(\text{RuS}_2, \text{RuCl}_2) + \text{O}_2$ |
| RuO_4 | $\text{Ru} + \text{O}_2, \text{Na}_2\text{RuO}_4 + \text{Cl}_2$ |
| OsO_2 | $\text{Os} + \text{OsO}_4, \text{OsO}_4 + \text{H}_2$ |
| OsO_4 | $\text{Os} + \text{O}_2$ на воздухе $\text{Os} + \text{HNO}_3$ |

| | |
|-------------------------|---|
| Rh_2O_3 | $\text{Rh} + \text{O}_2$ |
| RhO_2 | $\text{Rh} + \text{KNO}_3 = \text{RhO}_2 + \text{KNO}_2$ |
| IrO_2 | $\text{Ir} + \text{O}_2, \text{Ir}_2\text{O}_3 + \text{Ir}$ |
| Ir_2O_3 | $\text{Ir}_2\text{S}_3 + \text{O}_2 = \text{Ir}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$ |
| PdO | $\text{Pd} + \text{O}_2 \quad T = 600^\circ\text{C}$ $2\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{PdO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ |
| PtO | $\text{Pt} + \text{O}_2 \quad T = 450^\circ\text{C}$ |
| PtO_2 | $\text{Pt} + \text{O}_2$ |

Поведение оксидов при нагревании

| | |
|--------------------------------|---|
| RuO ₂ | $\text{RuO}_2 = \text{Ru} + \text{O}_2 \quad T = >700^\circ\text{C}$ $\text{RuO}_2 = \text{Ru} + \text{RuO}_4 \quad T = <700^\circ\text{C}$ |
| OsO ₂ | $\text{OsO}_2 = \text{Os} + \text{O}_2 \text{ при большей температуре}$ $2\text{OsO}_2 = \text{Os} + \text{OsO}_4$ |
| Rh ₂ O ₃ | $2\text{Rh}_2\text{O}_3 = 4\text{Rh} + 3\text{O}_2 \quad T = >1200^\circ\text{C}$ |
| IrO ₂ | $\text{IrO}_2 = \text{Ir} + \text{O}_2 \quad T = >1100^\circ\text{C}$ |
| Ir ₂ O ₃ | $2\text{Ir}_2\text{O}_3 = 3\text{IrO}_2 + \text{Ir}$ |
| PdO | $2\text{PdO} = \text{Pd} + \text{O}_2 \quad T = >875^\circ\text{C}$ |
| PtO | $2\text{PtO} = 2\text{Pt} + \text{O}_2$ |
| PtO ₂ | $\text{PtO}_2 = \text{Pt} + \text{O}_2 \quad T = >200^\circ\text{C}$ |

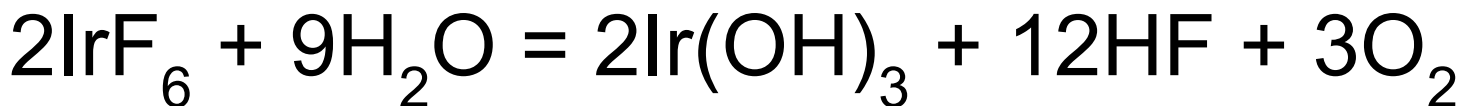
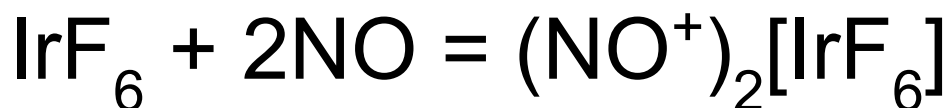
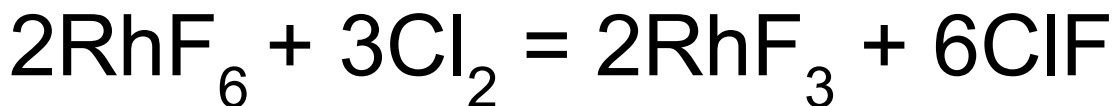
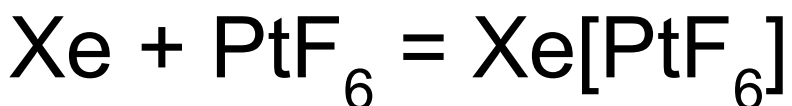
Фториды платиновых металлов

| II | III | IV | V | VI |
|----------------|----------------|----------------|--------------------|----------------|
| - | RuF_3 | RuF_4 | $[\text{RuF}_5]_4$ | RuF_6 |
| - | - | OsF_4 | $[\text{OsF}_5]_4$ | OsF_6 |
| - | RhF_3 | RhF_4 | $[\text{RhF}_5]_4$ | RhF_6 |
| - | IrF_3 | - | $[\text{IrF}_5]_4$ | IrF_6 |
| PdF_2 | - | PdF_4 | - | - |
| - | - | PtF_4 | $[\text{PtF}_5]_4$ | PtF_6 |

Фториды платиновых металлов

Сильные окислители

PtF_6 самый сильный окислитель:



Ru, Os (+8)

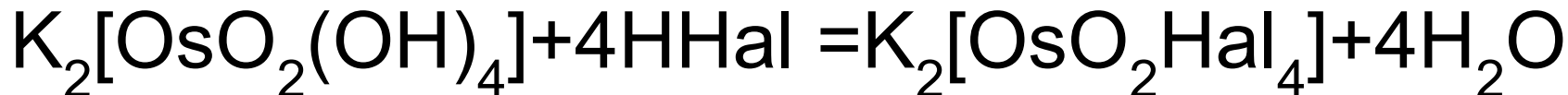
Слабые кислотные свойства:





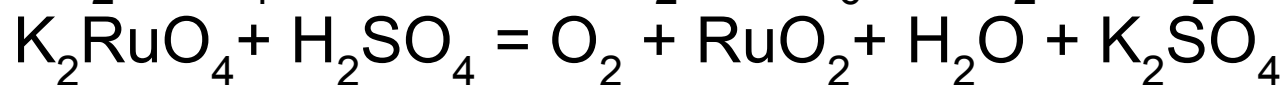
Ru, Os (+6)

Оксидов нет 😞

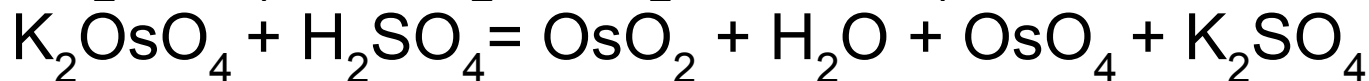
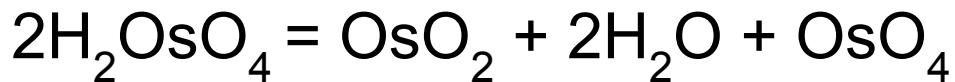
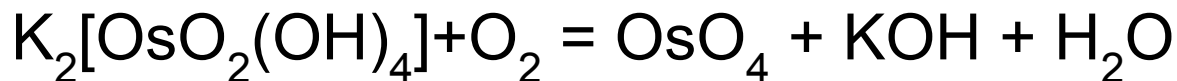


Ru, Os (+6)

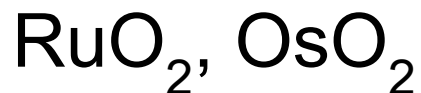
Ru⁺⁶ окислители:



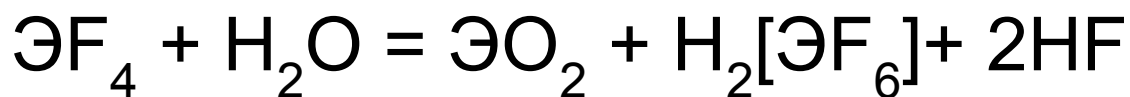
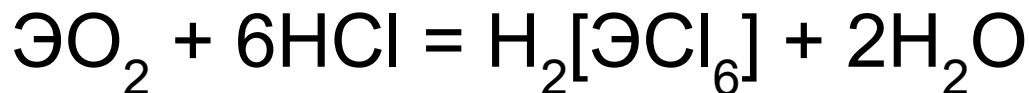
Os⁺⁶ восстановители:



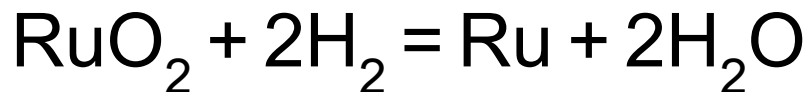
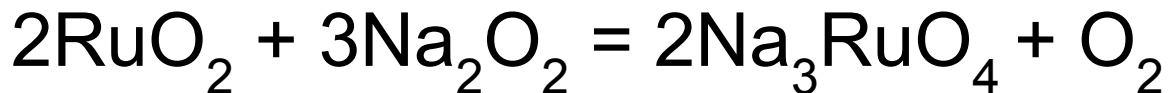
Ru, Os (+4)



Кислотно-основные свойства:

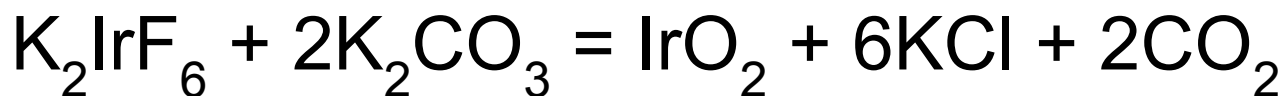
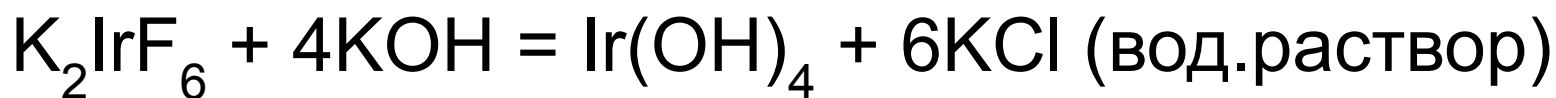
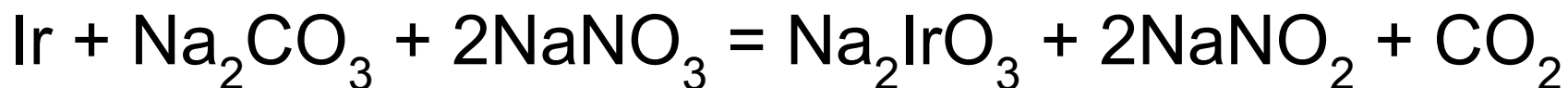


Окислительно-восстановительные свойства:



Rh, Ir (+4)

Получение:



Rh, Ir (+4)

IrO_2 Прочная кристал. решетка \longrightarrow низкая хим. активность

RhO_2 не устойчив

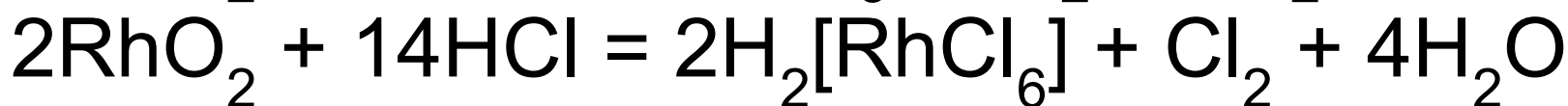
Обменные реакции

Характерны только для Ir^{+4} . В аналогичных ситуациях Rh^{+4} проявит окислительные свойства

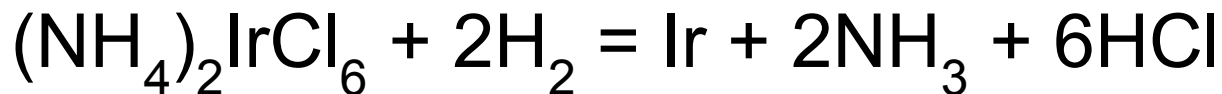


Rh, Ir (+4)

Rh⁺⁴ сильные окислители

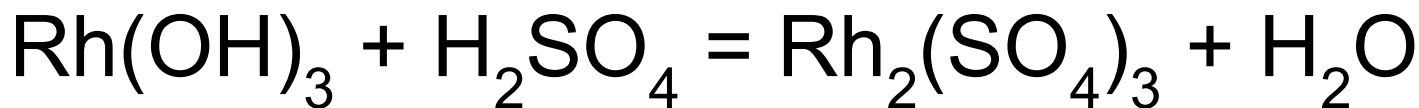
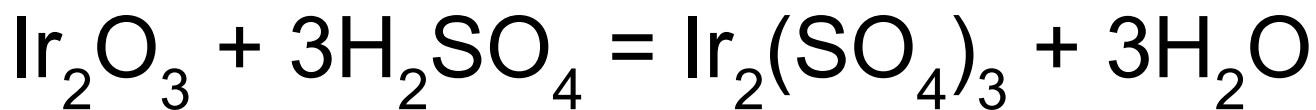


Ir⁺⁴ как окислитель слабее



Rh, Ir (+3)

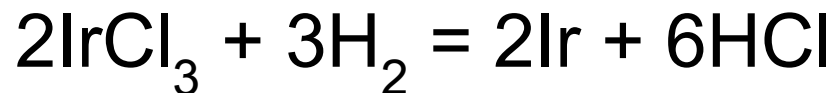
Кислотно - основные свойства:



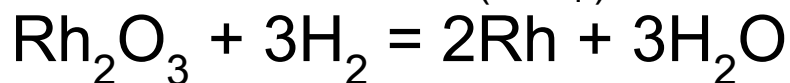
Rh, Ir (+3)

Окислительно-восстановительные свойства:

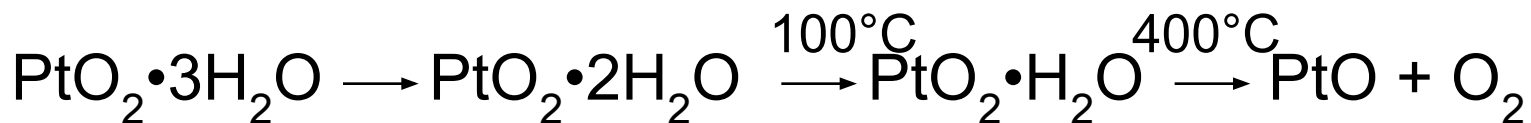
Ir^{+3}



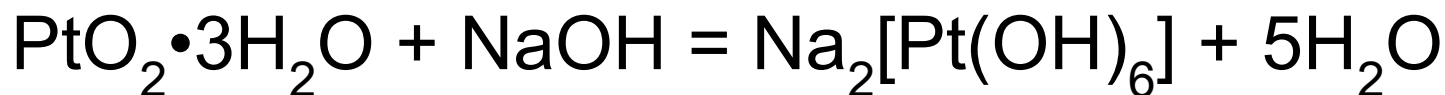
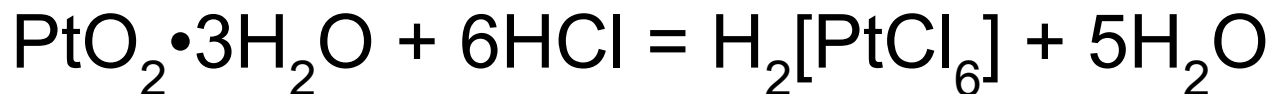
Rh^{+3}



Pt, Pd (+4)



Кислотно - основные свойства:



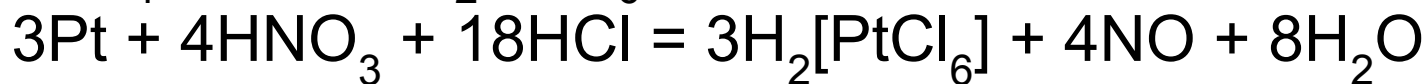
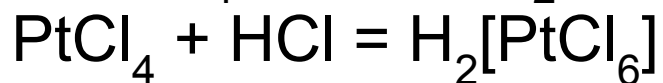
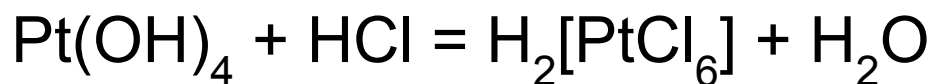


Гексахлороплатинат(IV) водорода

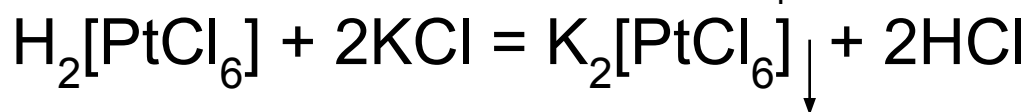
Гексахлороплатиновая кислота

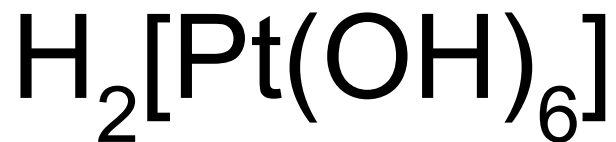
Устойчивая, сильная

Получение:



Соли щелочных металлов, NH_4^+



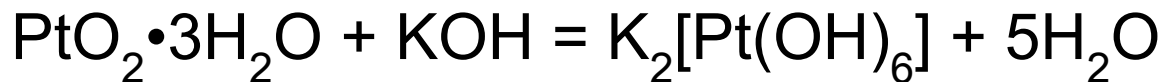
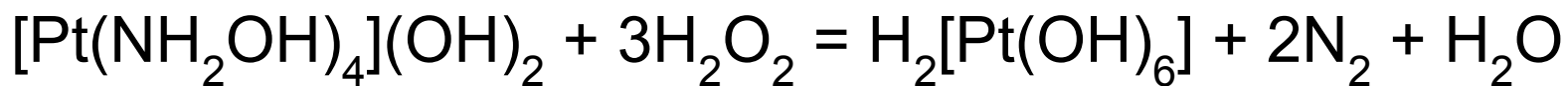
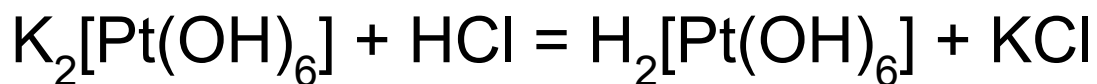


Гексагидроксоплатинат (IV) водорода

Гексагидроксоплатиновая кислота

Слабая, малорастворимая

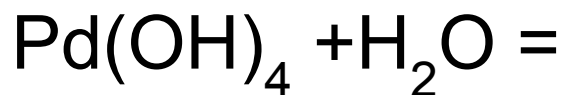
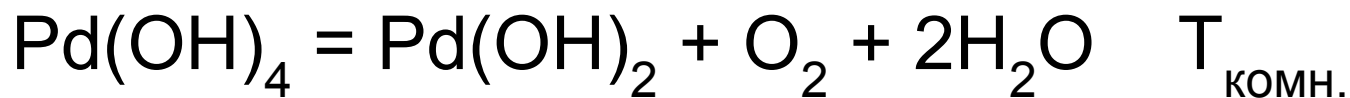
Получение:



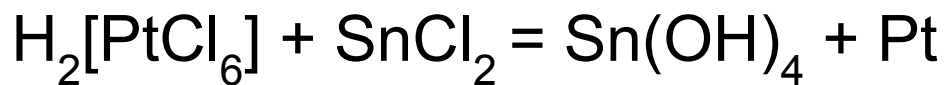
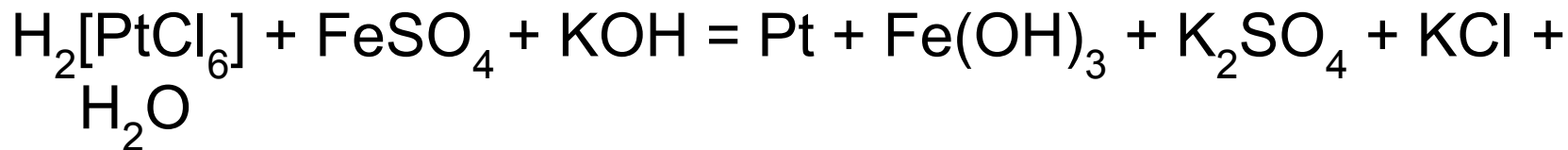
Pt, Pd (+4)

Окислительно-восстановительные свойства

Pd^{+4} сильный окислитель



Pt^{+4} окислитель только при сильном
восстановителе



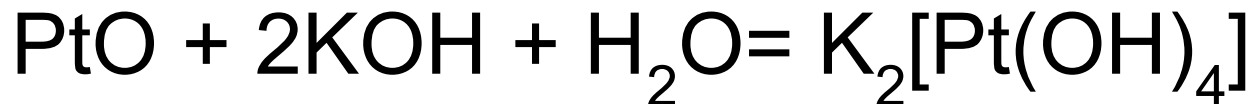
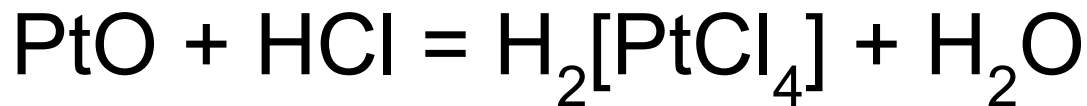
Pt, Pd (+2)

Pd⁺² в воде [Pd(H₂O)₆]²⁺

Pd(ClO₄), PdSO₄

Кислотно-основные свойства:

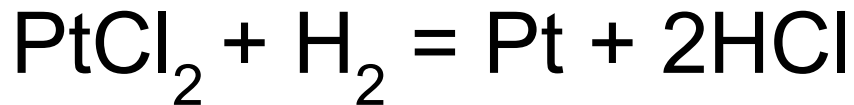
PtO амфотерен



Pd, Pt (+2)

Окислительно-восстановительные свойства

Pt⁺²



Pd⁺²



Качественная реакция на CO

Применение

Pt:

Kat

Посуда

Термопары

Электроды

Ювелирное и зубопротезное

Pd:

Kat реакций гидрирования

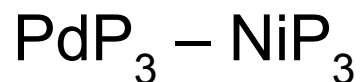
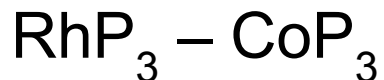
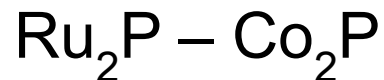
Rh, Os

Добавки в сплавы

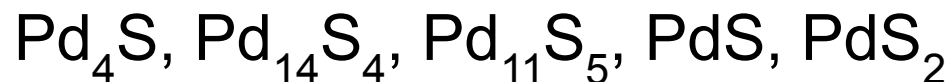
Остальные галогениды

| | | Ru | Os | Rh | Ir | Pd | Pt |
|-----|----|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| II | Cl | RuCl_2 | OsCl_2 | | | PdCl_2 | PtCl_2 |
| | Br | | | | | PdBr_2 | PtBr_2 |
| | I | | OsI_2 | | | PdI_2 | PtI_2 |
| III | Cl | RuCl_3 | OsCl_3 | RhCl_3 | IrCl_3 | | |
| | Br | RuBr_3 | OsBr_3 | RhBr_3 | IrBr_3 | | |
| | I | RuI_3 | OsI_3 | RhI_3 | IrI_3 | | |
| IV | Cl | | | | | | PtCl_4 |
| | Br | | | | | | PtBr_4 |
| | I | | | | | | PtI_4 |

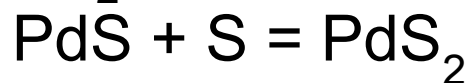
Сульфиды, фосфиды и т.д.



Сложные системы с S, Se, Te, P, As, Bi, Sn и Pb.



H_2S на раствор соли Me:



Принципы разделения

- Os и Ru не растворяются ни в одной из кислот вплоть до $T_{\text{кип}}$, тогда как Pd растворяется в азотной кислоте.
- Os и Ru окисляются при щелочной окислительной плавке (Na_2O_2 , $\text{NaOH} + \text{NaCl}$); плав растворяется в воде с образованием рутенатов, осматов.
- Рутенаты восстанавливаются спиртом до $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а осматы в виде аммониевой соли.
- $+\text{FeSO}_4$ осаждается золото. Rh, Ir и Pd до низших степеней. $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в виде аммониевой соли.
- Rh и Ir + ClO_2^- (BrO_3^-) = гидратированные окислы. $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$ не растворяется в этаноле, а аналогичные комплексы Pd(IV), Ir(IV) растворяются.

