

# Химия переходных элементов

Триада железа и  
металлы платиновой группы

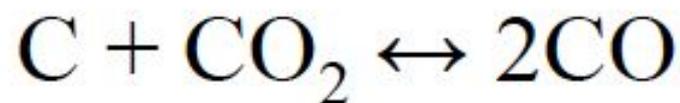
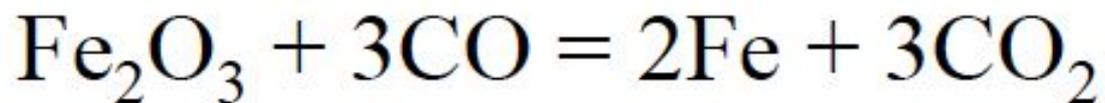
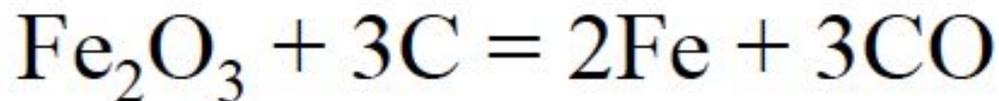
|                           | Fe                                  | Co                                  | Ni                                  |
|---------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Электронная конфигурация  | [Ar]3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> | [Ar]3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup> | [Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup> |
| Число стабильных изотопов | 4                                   | 1                                   | 5                                   |
| AP, нм                    | 0.126                               | 0.125                               | 0.124                               |
| IP, нм                    | 0.080                               | 0.078                               | 0.076                               |
| I, эВ                     | 7.89                                | 7.87                                | 7.63                                |
| CO                        | 0, +2, +3, (6), (8)                 | 0, +2, +3                           | 0, +2, +3                           |

|                      | Fe                                     | Co   | Ni   |
|----------------------|--|--|--|
| В природе, т         | $1.1 \cdot 10^{11}$                    | $5 \cdot 10^5$                             | $7 \cdot 10^7$   |
| Мировое производство | $7.2 \cdot 10^8$                       | $2 \cdot 10^4$                             | $5 \cdot 10^5$   |
| Открытие             | Древняя цивилизация<br>Железо - лезвие | Брандт, Швеция<br>1735 г.<br>Kobald – ГНОМ | Кронштедт, Швеция<br>1751 г.<br>Kupfer – nickel – дьявольская медь |

|      | Fe  | Co  | Ni   |
|------|---|---|--|
| Руды | <p>Магнетит – <math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math></p> <p>Гематит – <math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math></p> <p>Сидерит – <math>\text{FeCO}_3</math></p> <p>Пирит – <math>\text{FeS}_2</math></p> <p>Оливин – <math>(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4</math></p> <p>Mn, Fe – конкреции</p> | <p>Кобальтин</p> <p><math>\text{CoAsS}</math></p> <p>Скутте – рудит</p> <p><math>\text{CoAs}_3</math></p> | <p>Никелин</p> <p><math>\text{NiAs}</math></p> |

# Технология получения

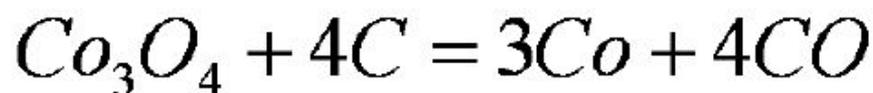
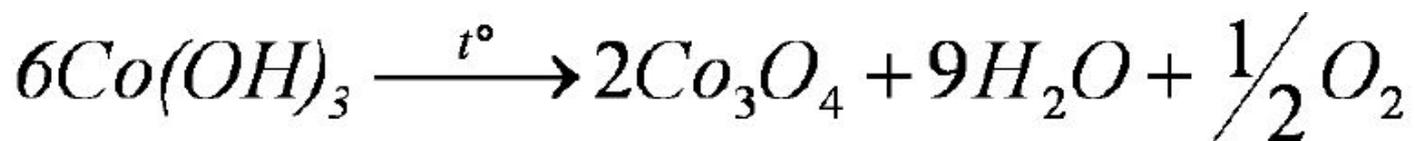
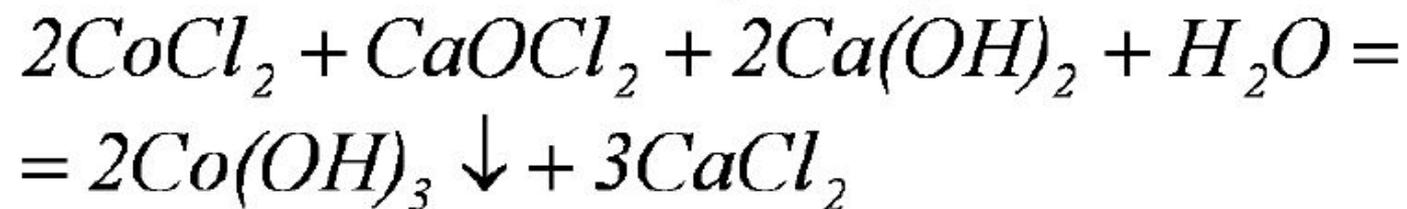
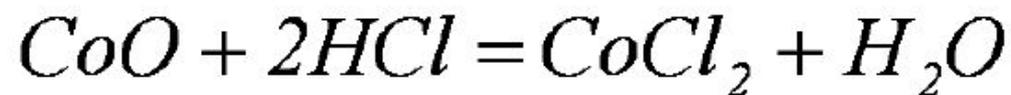
Доменные печи – получение чугуна

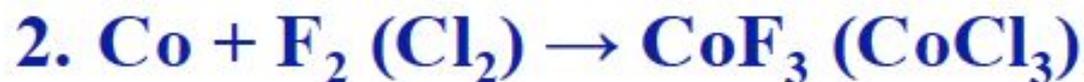


**Co и Ni – выжигание S и (или As)**

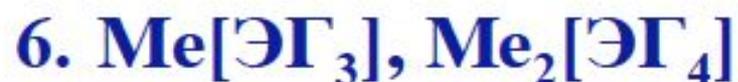
**→ окислы, переработка окислов**

**в металлы, как и в случае Fe.**





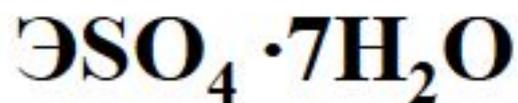
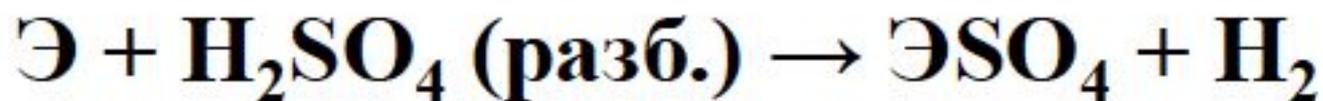
5. Все дигалогениды – ионные соединения



7. Тригалогениды – молекулярные соединения



# Соли кислородсодержащих кислот



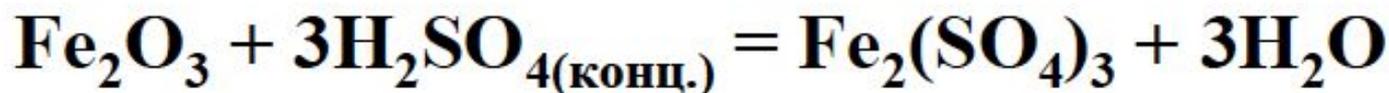
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – соль Мора



где Э = Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Zn, Mg

Твердые растворы

---



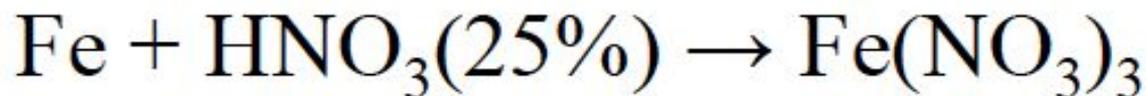
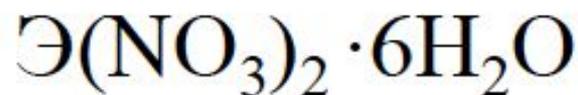
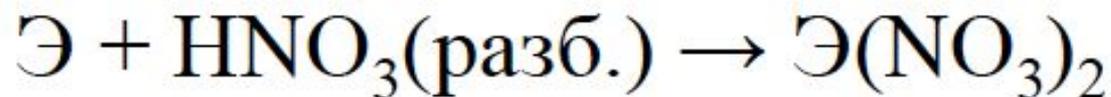
(Для Co и Ni - нет)

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  – квасцы

↓  
K, Rb

↓  
Cr, Al,  $\text{Co}^{3+}$

---



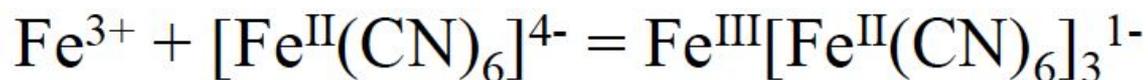
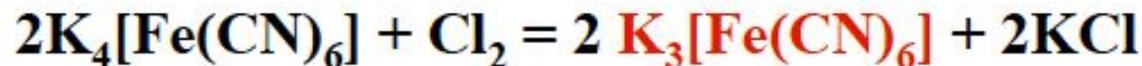
# Цианидные комплексы



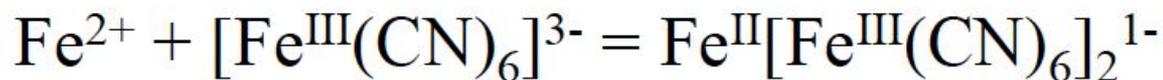
**Желтая кровавая соль  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  - гексацианоферрат(II)**



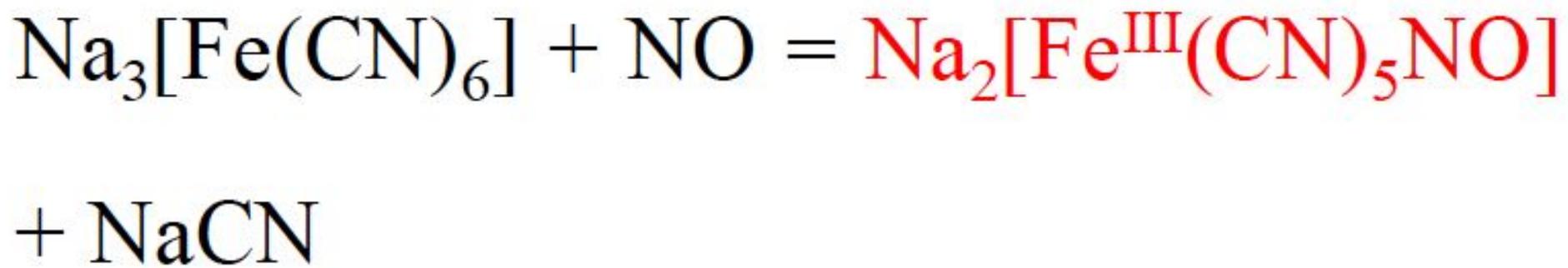
**Красная кровавая соль - гексацианоферрат(III)**



берлинская лазурь



турнбулева синь



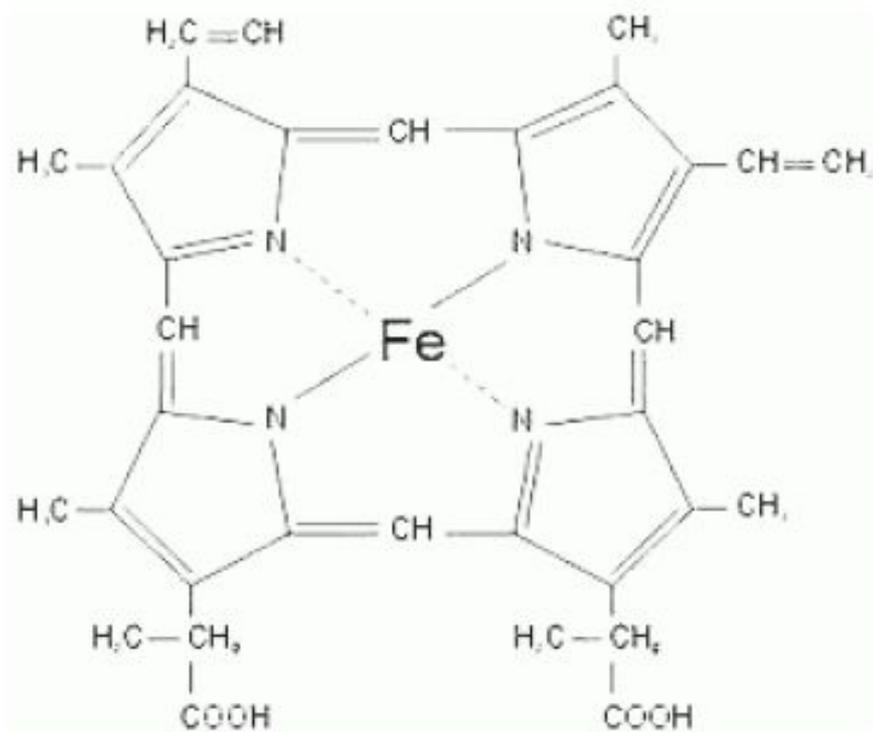
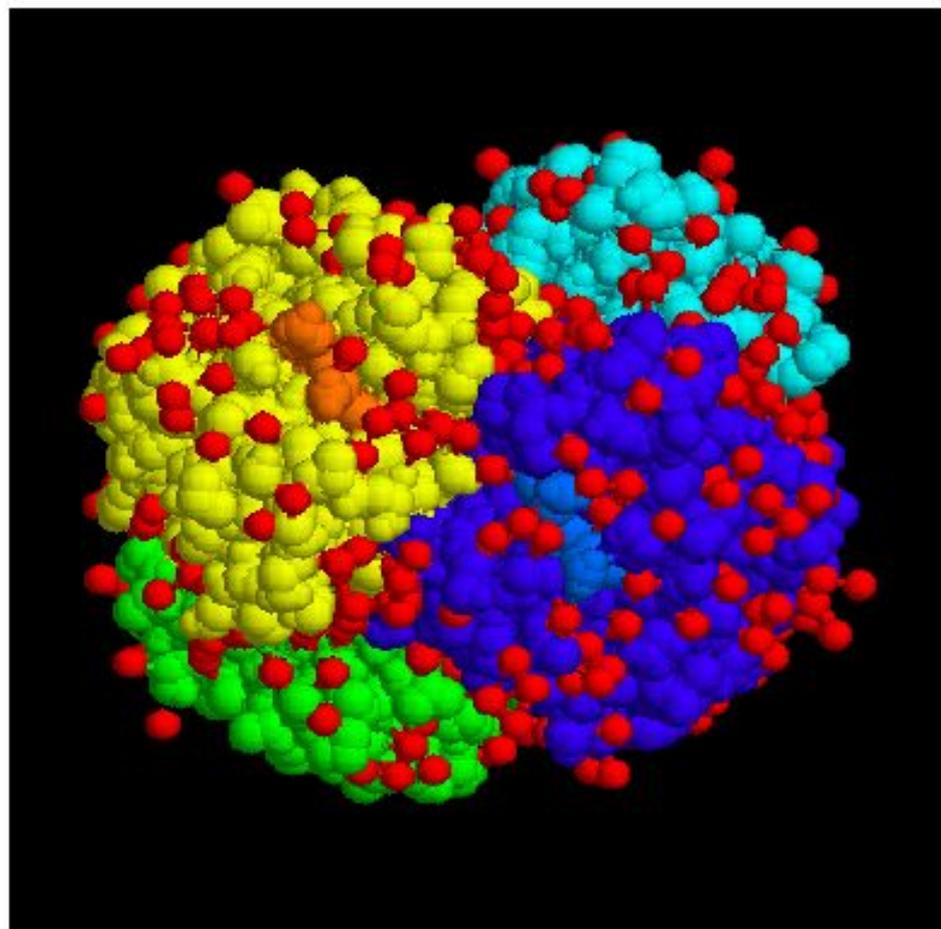
нитропруссид натрия

(кристаллы красного цвета)

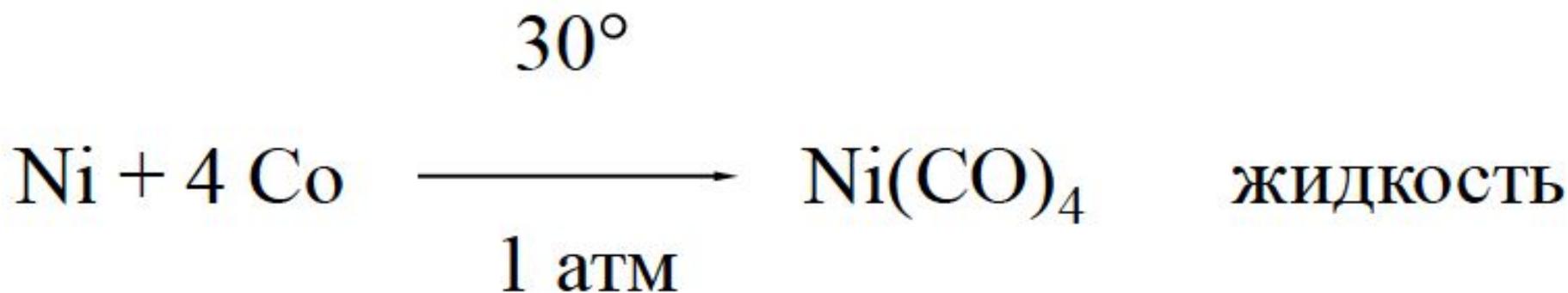
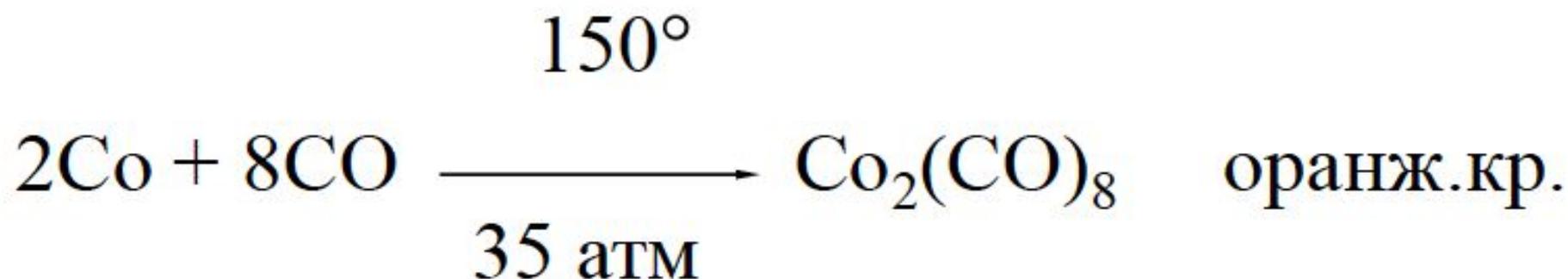
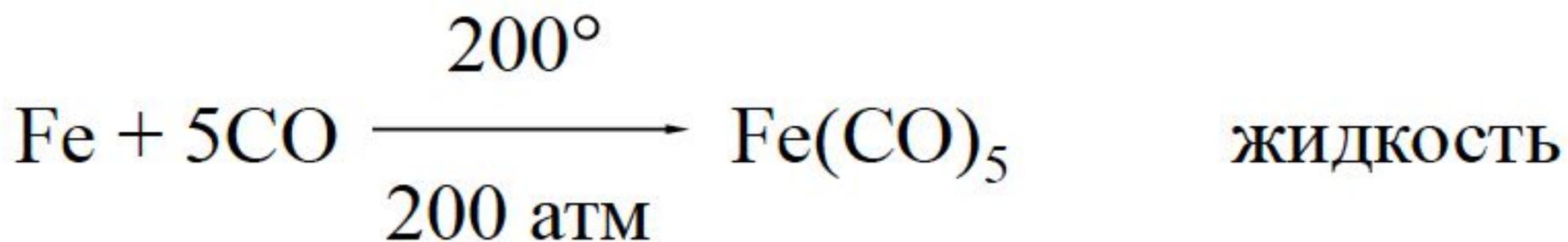
Реактив на  $\text{S}^{2-}$  (фиолетовая окраска)

$\text{SO}_3^{2-}$  (красная окраска)

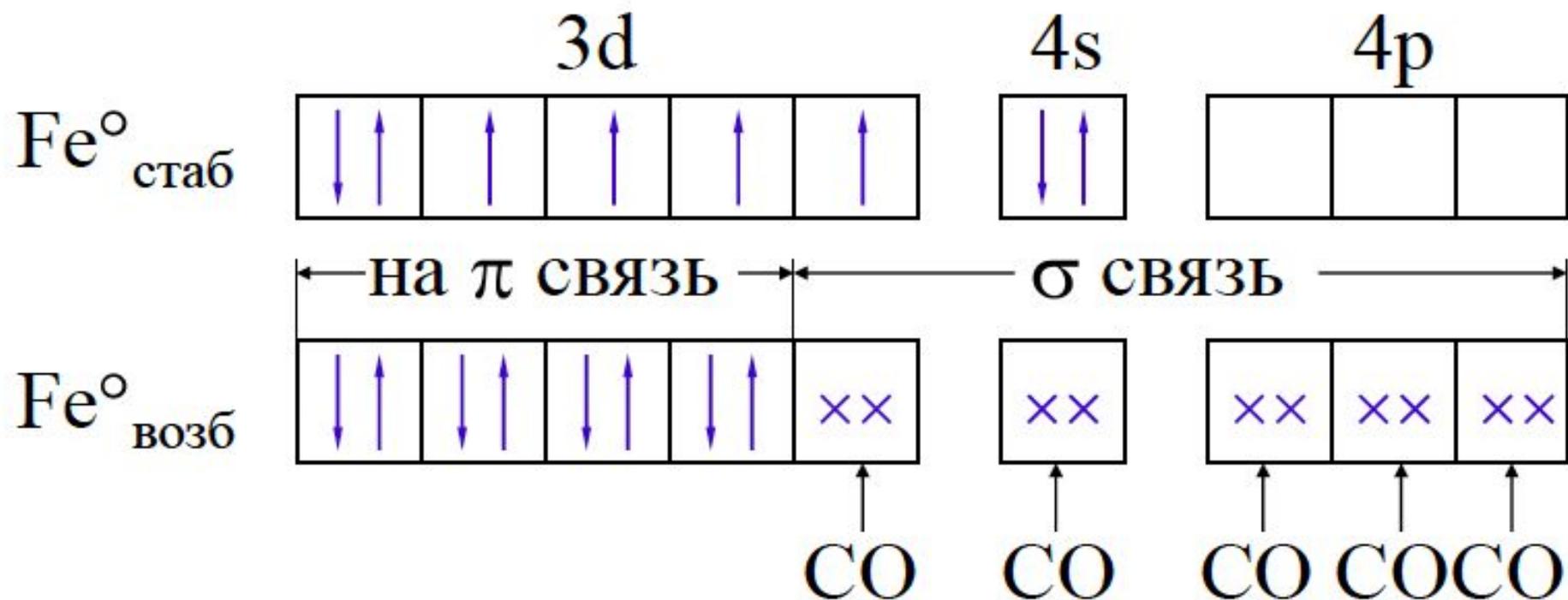
# Гемоглобин–внутрикомплексное соединение $Fe^{II}$



## Карбонильные соединения



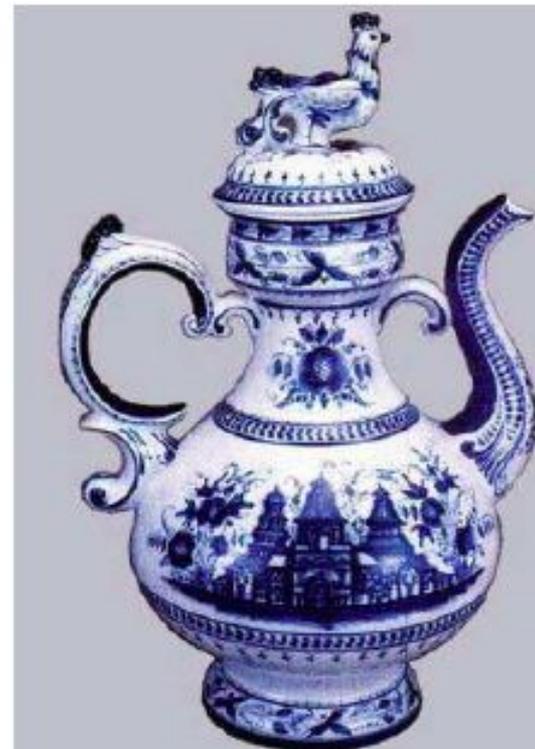
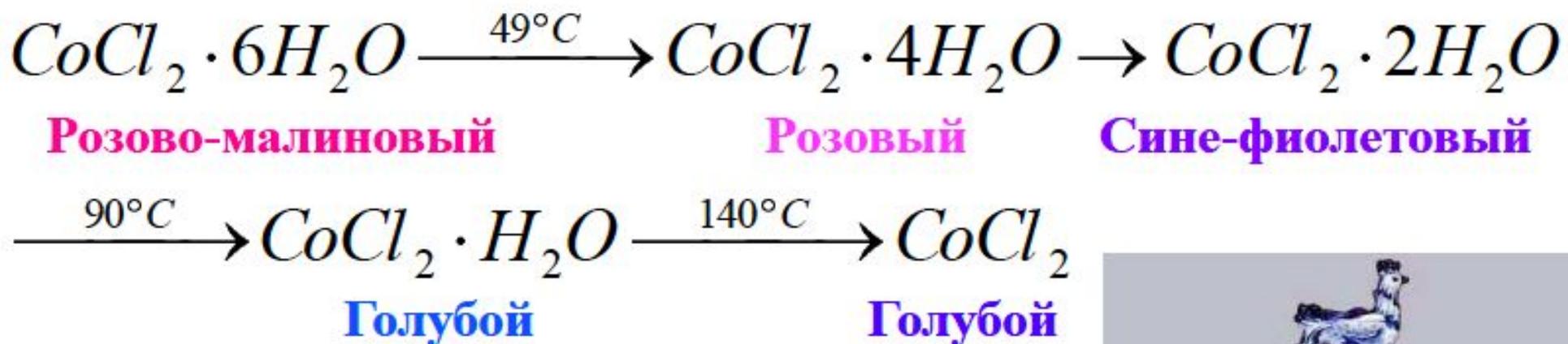
Все карбонилы – диамагнетики, т.к. CO –  
очень сильный лиганд



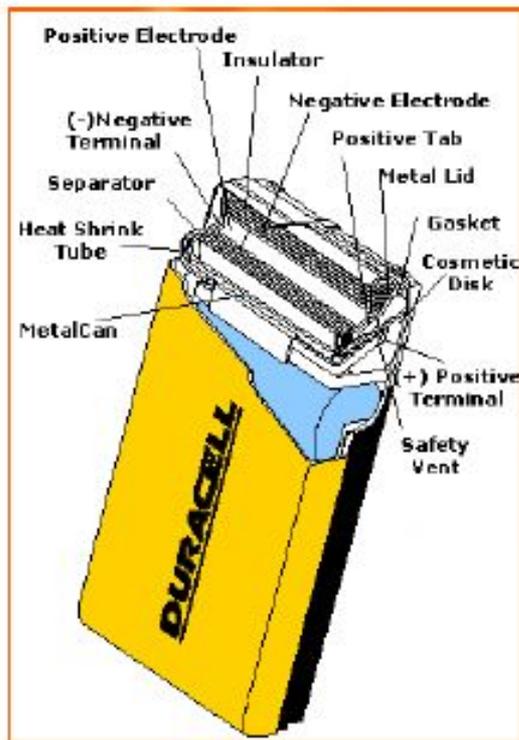
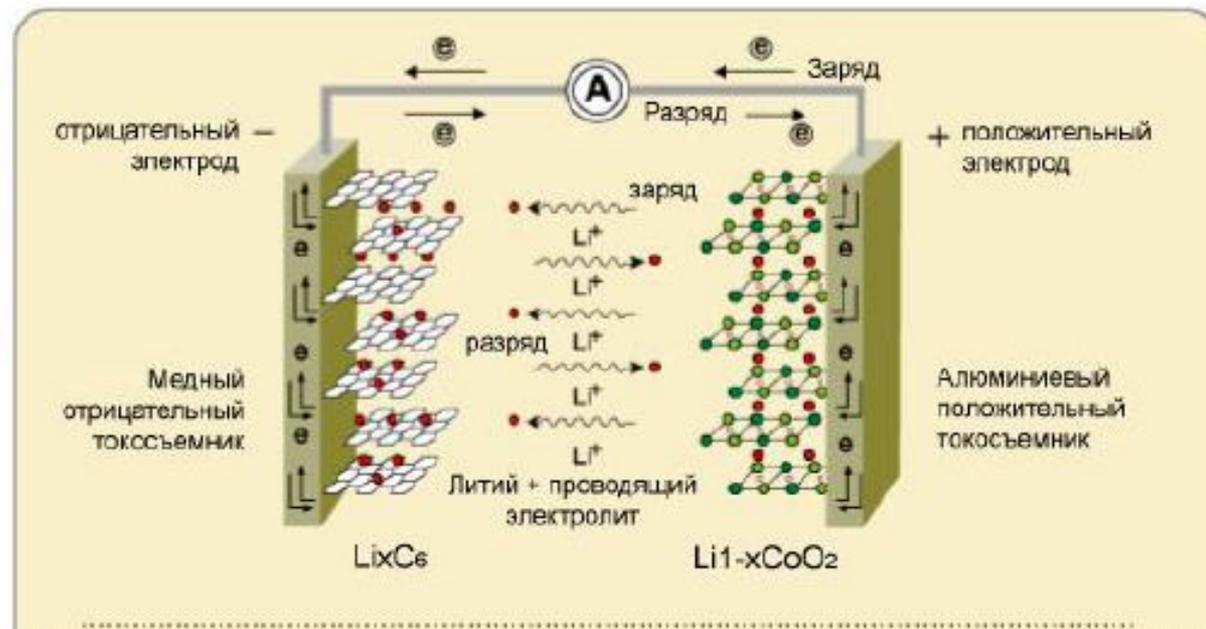
$\pi$  СВЯЗЬ – неподел. эл. пары  $Fe^{\circ}$

$\sigma$  СВЯЗЬ – неподел. эл. пары лигандов

## Гжель – синий цвет эмали и глазури

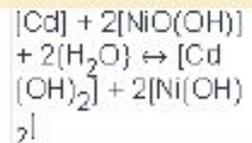
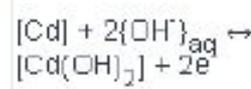
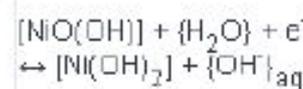


# Аккумуляторы



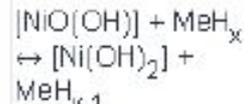
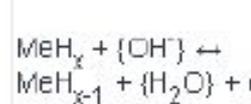
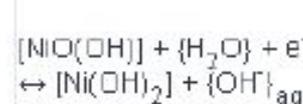
Никель-кадмиевые аккумуляторы.

Электроды – кадмий и NiO(OH),  
электролит – водный раствор  
KOH.

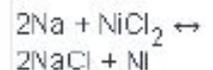
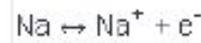
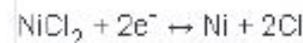


Никель-металлгидридные аккумуляторы.

Электроды – NiO(OH) и гидрид металла,  
электролит – водный раствор  
щелочи.



ZEBRA, натрий - никель хлоридные аккумуляторы. Катод –  
металлический натрий, анод –  
хлорид никеля, электролит –  
керамический твердый +  
расплавленный алюмохлорид  
натрия (NaAlCl<sub>4</sub>.)



# Происхождение названий

**platina** – индейцы Эквадора,  
1805 г. – В.Волластон, 1826 г. - ковкая платина  
(горячая ковка Pt-губки)

**палладий** – в честь астероида Паллады, 1803,  
В.Волластон

**родий** – (от греческого rhodon – роза), розово-  
красный цвет солей, 1803, В.Волластон

**иридий** – от iris (лат.), «радуга», 1804,  
С.Теннант

**осмий** – от οσμη, «запах», по резкому запаху  
 $\text{OsO}_4$ , 1804, С.Теннант

**рутений** – 1844 г., К.Клаус (проф. Казанского  
ГУ), Ru - в честь России

# Ископаемые



%

|                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Ru                | Rh                | Pd                | Os                | Ir                | Pt                |
| $9 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-8}$ | $2 \cdot 10^{-7}$ | $5 \cdot 10^{-7}$ | $9 \cdot 10^{-9}$ | $5 \cdot 10^{-8}$ |

**ЮАР, Канада, Россия: Нижний Тагил (Урал), др.**

| Металл          | Первич.пр-во (тонн) |
|-----------------|---------------------|
| <b>Серебро</b>  | <b>20300</b>        |
| <b>Золото</b>   | <b>2450</b>         |
| <b>Палладий</b> | <b>214</b>          |
| <b>Платина</b>  | <b>206</b>          |
| <b>Рутений</b>  | <b>24</b>           |
| <b>Родий</b>    | <b>23</b>           |
| <b>Иридий</b>   | <b>4</b>            |
| <b>Осмий</b>    | <b>1</b>            |

**Норникель**



**Тенденция к снижению степени окисления в горизонтальных рядах -  
триадах по Менделееву**

**Ru**

**Rh**

**Pd**

От 1 до 8

1,2,3,4,6

2,3,4,6

**Os**

**Ir**

**Pt**

2,3,4,6,8

от 1 до 8

от 2 до 6

# Легкие «платиноиды»



| Свойство                                | Ru             | Rh                             | Pd                             |
|---|----------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Температура плавления, °С               | 2 310          | 1 960                          | 1 552                          |
| Температура кипения, °С                 | 3 900          | 3 730                          | 3 140                          |
| Энтальпия плавления, кДж/моль           | 23,7           | 21,6                           | 17,2                           |
| Энтальпия испарения, кДж/моль           | 567,8          | 495,4                          | 393,3                          |
| Энтальпия атомизации, кДж/моль          | 642,7          | 556,9                          | 378,2                          |
| Плотность*, г/см <sup>3</sup>           | 12,37          | 12,41                          | 12,02                          |
| Электрическое сопротивление*, мКОм·см   | 7,6            | 4,5                            | 10,8                           |
| Модуль Юнга, ГПа                        | 432            | 379                            | 121                            |
| Стандартный электродный потенциал**, В: |                |                                |                                |
| $E^\circ(M^{3+}/M^0)$                   | +0,25          | +0,76                          | —                              |
| $E^\circ(M^{2+}/M^0)$                   | —              | —                              | +0,92                          |
| Кристаллическая решетка                 | Гексагональная | Гранецентрированная кубическая | Гранецентрированная кубическая |

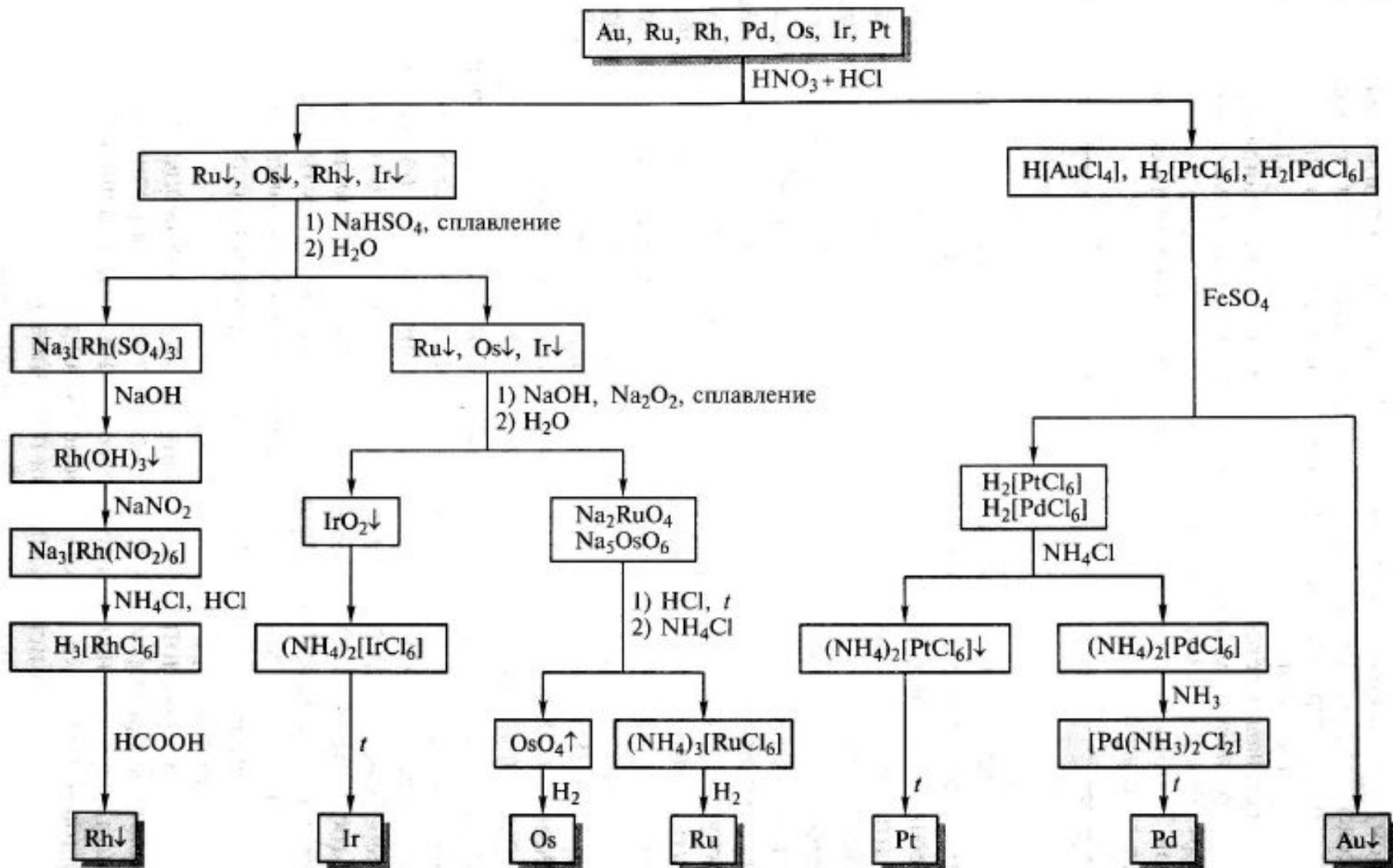
# Тяжелые «платиноиды»



| Свойство                                 | Os             | Ir                             | Pt                             |
|--|----------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Температура плавления, °С                | 3 050          | 2 410                          | 1 769                          |
| Температура кипения, °С                  | 5 000*         | 4 130                          | 3 800                          |
| Энтальпия плавления, кДж/моль            | 29,3           | 26,4                           | 19,7                           |
| Энтальпия испарения, кДж/моль            | 627,6          | 536,6                          | 510,5                          |
| Энтальпия атомизации, кДж/моль           | 791,0          | 665,3                          | 565,3                          |
| Плотность**, г/см <sup>3</sup>           | 22,59          | 22,56                          | 21,45                          |
| Электрическое сопротивление**, мкОм · см | 8,12           | 5,30                           | 10,6                           |
| Модуль Юнга, ГПа                         | 559            | 528                            | 170                            |
| Стандартный электродный потенциал***, В: |                |                                |                                |
| $E^\circ(M^{2+}/M^0)$                    | +0,85          | —                              | +1,19                          |
| $E^\circ(M^{3+}/M^0)$                    | —              | +1,16                          | —                              |
| Кристаллическая решетка                  | Гексагональная | Гранецентрированная кубическая | Гранецентрированная кубическая |

**Ir-Pt сплав – эталон массы и длины (износоустойчивость и инертность) 9**

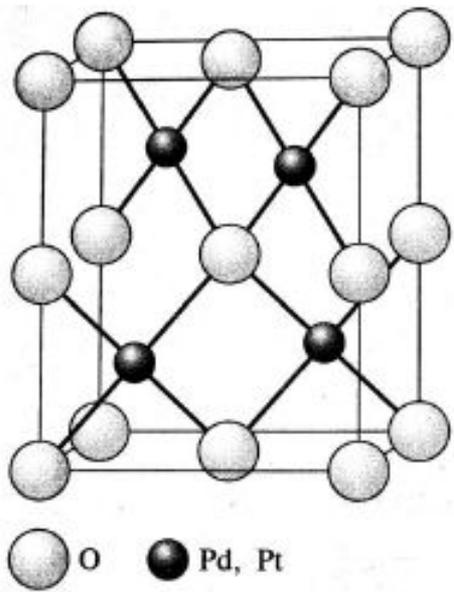
Платиновые элементы – чаще в самородном состоянии или в Fe, Cu, Ni, Cr – рудах сульфидно-арсенидного типа



# Оксиды

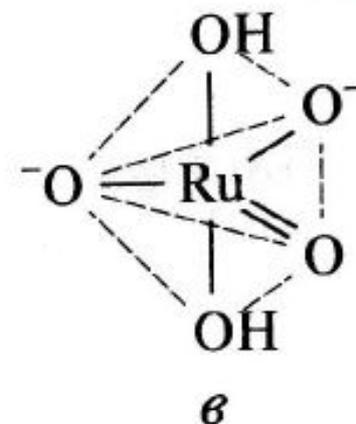
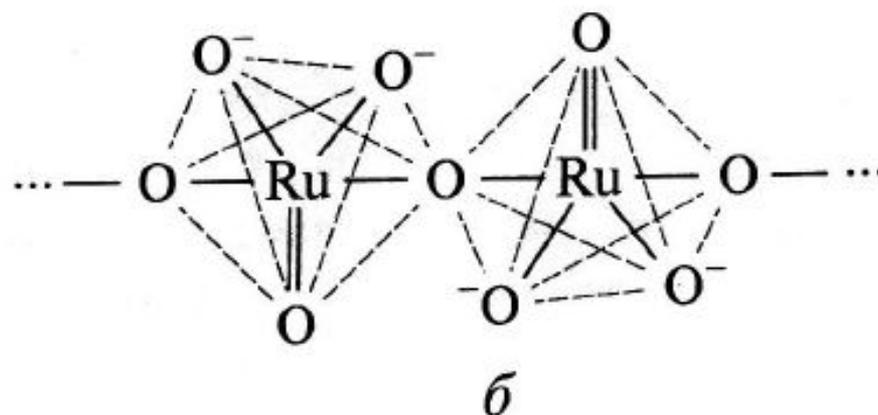
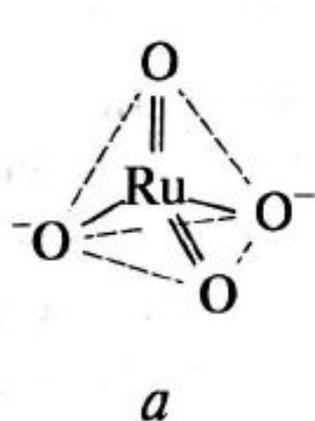


| Оксид                           | Окраска                        | Температура, °C       |                   | Кристаллическая решетка | Метод синтеза  |
|---------------------------------|--------------------------------|-----------------------|-------------------|-------------------------|--|
|                                 |                                | плавления             | кипения           |                         |  |
| RuO <sub>2</sub>                | Темно-синяя                    | 1 200* <sup>1</sup>   | —                 | Типа рутила             | $2\text{RuCl}_3 + 2\text{O}_2 \xrightarrow{1\ 200\ ^\circ\text{C}} 2\text{RuO}_2 + 3\text{Cl}_2$   |
| RuO <sub>4</sub>                | Золотисто-желтая               | 25                    | 130* <sup>2</sup> | Молекулярная            | $\text{K}_2\text{RuO}_4 + \text{Cl}_2 = \text{RuO}_4\uparrow + 2\text{KCl}$<br>$\text{RuO}_2 + 2\text{NaIO}_4 = \text{RuO}_4 + 2\text{NaIO}_3$   |
| OsO <sub>2</sub>                | Желто-коричневая* <sup>3</sup> | > 600* <sup>1</sup>   | —                 | Типа рутила             | $\text{OsO}_4 + 2\text{H}_2 \xrightarrow{25\ ^\circ\text{C}} \text{OsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{OsO}_4 + 2\text{NO} \xrightarrow{600\ ^\circ\text{C}} \text{OsO}_2 + 2\text{NO}_2$  |
| OsO <sub>4</sub> * <sup>4</sup> | Бесцветная                     | 40                    | 130               | Молекулярная            | $\text{Os} + 2\text{O}_2 \xrightarrow{300-800\ ^\circ\text{C}} \text{OsO}_4$<br>$\text{CaOsO}_3 + 6\text{HNO}_3 = \text{OsO}_4\uparrow + 4\text{NO}_2\uparrow + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  |
| Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | Коричневая                     | > 1 100* <sup>1</sup> | —                 | Типа корунда            | $2\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{t} \text{Rh}_2\text{O}_3 + 6\text{NO}_2\uparrow + 3/2\text{O}_2\uparrow$<br>$2\text{RhCl}_3 + 3/2\text{O}_2 \xrightarrow{600\ ^\circ\text{C}} \text{Rh}_2\text{O}_3 + 3\text{Cl}_2$<br>$2\text{Rh}(\text{OH})_3 \xrightarrow{t} \text{Rh}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ |
| RhO <sub>2</sub>                | Черная                         | 680* <sup>1</sup>     | —                 | Типа рутила             | $\text{Rh}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2 \xrightarrow{800\ ^\circ\text{C}; p} 2\text{RhO}_2$   |
| Ir <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | Коричневая                     | > 400* <sup>1</sup>   | —                 | Нет сведений            | $2\text{Na}_3[\text{IrCl}_6] + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{t} \text{Ir}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_2\uparrow + 12\text{NaCl}$   |



## Транспортная реакция при использовании Pt – нагревательных элементов на воздухе

|                                |            |                     |   |   |  |
|--------------------------------|------------|---------------------|---|---|--|
| IrO <sub>2</sub>               | Черная     | > 800* <sup>1</sup> | — | Типа рутила   | $2\text{IrCl}_3 + 2\text{O}_2 \xrightarrow{600^\circ\text{C}} 2\text{IrO}_2 + 3\text{Cl}_2$ $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6] + 4\text{NaOH} = 6\text{NaCl} + \text{IrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow$ $\text{IrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{350^\circ\text{C}; \text{N}_2} \text{IrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ |
| PdO                            | »          | > 800* <sup>1</sup> | — | Типа PtS* <sup>5</sup>  | $\text{PdCl}_2 + 4\text{NaNO}_3 \xrightarrow{600^\circ\text{C}} \text{PdO} + \text{Na}_2\text{O} + 2\text{NaCl} + 2\text{N}_2 + 5\text{O}_2$   |
| PtO                            | »          | > 350* <sup>1</sup> | — | »   | $2\text{Pt(чернь)} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{PtO}$   |
| Pt <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | »          | > 700* <sup>1</sup> | — | Типа искаженного флюорита                                       | $3\text{Pt(чернь)} + 2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Длительно}} \text{Pt}_3\text{O}_4$   |
| PtO <sub>2</sub>               | Коричневая | > 400* <sup>1</sup> | — | Слоистая α-PtO <sub>2</sub> ;<br>типа рутила β-PtO <sub>2</sub> | $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] + 6\text{NaNO}_3 \xrightarrow{350^\circ\text{C}} \alpha\text{-PtO}_2 + 6\text{NaCl} + 3\text{N}_2 + 15/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\alpha\text{-PtO}_2 \xrightarrow{\text{O}_2; p; 700^\circ\text{C}; \text{KClO}_3, \text{H}_2\text{O}} \beta\text{-PtO}_2$                                     |



**а – рутенат-ион  $\text{RuO}_4^{2-}$  в  $\text{Cs}_2\text{RuO}_4$**

**б – цепи из тригональных бипирамид в структуре  $\text{Na}_2\text{RuO}_4$**

**в – рутенат  $[\text{Ru}(\text{OH})_2\text{O}_3]^{2-}$**

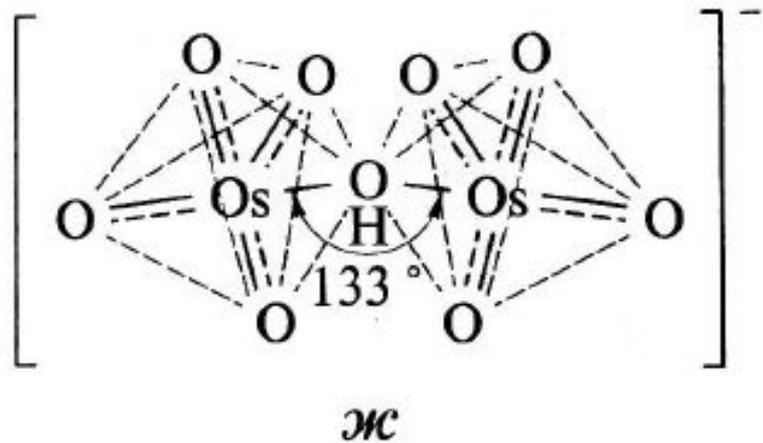
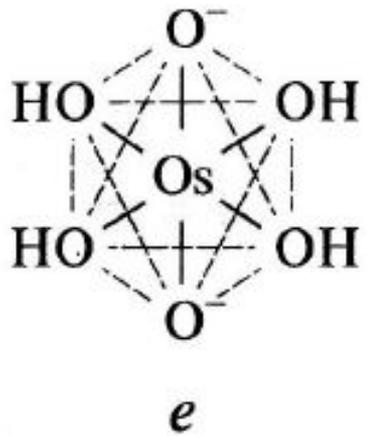
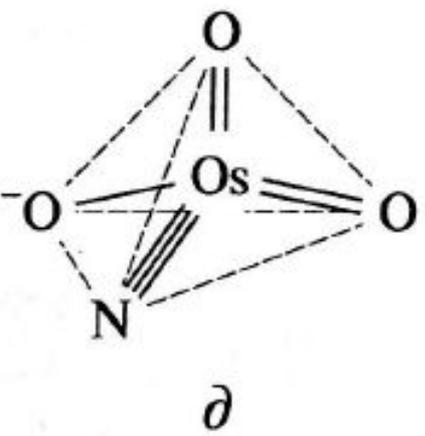


г – перосмат  $\text{trans-}[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$

д – нитридоосмат  $[\text{OsO}_3\text{N}]^-$

е – осмат  $[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$

ж – диперосмат  $[\text{Os}_2\text{O}_8(m_2\text{-OH})]^-$





$\text{PtF}_6$  - более сильный окислитель, чем  $\text{F}_2$

Галогениды платиновых металлов



| Степень окисления | Ru   | Os  | Rh   | Ir  | Pd   | Pt   |
|-------------------|--|---|--|---|--|--|
| +1                | —  | $\text{OsI}^{*1}$   | —  | —   | —  | —  |
| +2                | $\text{RuCl}_2$<br>$\text{RuBr}_2$<br>$\text{RuI}_2$                   | $\text{OsI}_2$  | $\text{RhCl}_2^{*2}$   | $\text{IrCl}_2^{*2}$<br>$\text{IrBr}_2^{*2}$<br>$\text{IrI}_2^{*2}$                   | $\text{PdF}_2$<br>$\text{PdCl}_2$<br>$\text{PdBr}_2$<br>$\text{PdI}_2$ | $\text{PtCl}_2$<br>$\text{PtBr}_2$<br>$\text{PtI}_2$                   |
| +3                | $\text{RuF}_3$<br>$\text{RuCl}_3$<br>$\text{RuBr}_3$<br>$\text{RuI}_3$ | $\text{OsCl}_3$<br>$\text{OsBr}_3$<br>$\text{OsI}_3$      | $\text{RhF}_3$<br>$\text{RhCl}_3$<br>$\text{RhBr}_3$<br>$\text{RhI}_3$ | $\text{IrF}_3$<br>$\text{IrCl}_3$<br>$\text{IrBr}_3$<br>$\text{IrI}_3$                | $\text{PdF}_3^{*3}$  | $\text{PtCl}_3^{*3}$<br>$\text{PtBr}_3^{*3}$<br>$\text{PtI}_3^{*3}$    |
| +4                | $\text{RuF}_4$<br>$\text{RuCl}_4$                                      | $\text{OsF}_4$<br>$\text{OsCl}_4$<br>$\text{OsBr}_4$      | $\text{RhF}_4$   | $\text{IrF}_4$<br>$\text{IrCl}_4^{*2}$<br>$\text{IrBr}_4^{*2}$<br>$\text{IrI}_4^{*2}$ | $\text{PdF}_4$   | $\text{PtF}_4$<br>$\text{PtCl}_4$<br>$\text{PtBr}_4$<br>$\text{PtI}_4$ |
| +5                | $\text{Ru}_4\text{F}_{20}$   | $\text{Os}_4\text{F}_{20}$<br>$\text{Os}_2\text{Cl}_{10}$ | $\text{Rh}_4\text{F}_{20}$   | $\text{Ir}_4\text{F}_{20}$  | —  | $\text{PtF}_5$   |
| +6                | $\text{RuF}_6$   | $\text{OsF}_6$  | $\text{RhF}_6$   | $\text{IrF}_6$  | $\text{PdF}_6^{*4}$  | $\text{PtF}_6$   |
| +7                | —  | $\text{OsF}_7$  | —  | —   | —  | —  |

Свойства и методы синтеза некоторых галогенидов платиновых металлов

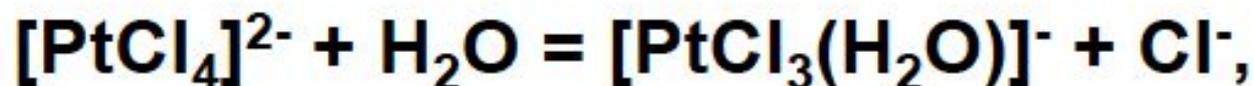
| Соединение                      | Окраска                      | Температура, °C     |         | Кристаллическая решетка                                 | Метод синтеза   |
|---------------------------------|------------------------------|---------------------|---------|---|---|
|                                 |                              | плавления           | кипения |   |   |
| OsF <sub>6</sub>                | Желтая                       | 32                  | 46      | Молекулярная  | $\text{Os} + 3\text{F}_2 \xrightarrow{300^\circ\text{C}} \text{OsF}_6$  |
| PtF <sub>6</sub>                | Темно-красная                | 61                  | 69      | »   | $\text{Pt} + 3\text{F}_2 \text{ (избыток)} \xrightarrow{200^\circ\text{C}; p} \text{PtF}_6$   |
| Os <sub>4</sub> F <sub>20</sub> | Голубая                      | 70                  | 226     | »   | $\text{OsF}_6 + \text{I}_2 \xrightarrow{\text{IF}_5} \text{OsF}_5 + \text{IF}^*$  |
| Ir <sub>4</sub> F <sub>20</sub> | Желтая                       | 104                 | —       | »   | $2\text{Ir} + 5\text{F}_2 \xrightarrow{380^\circ\text{C}} 2\text{IrF}_5$  |
| PtF <sub>4</sub>                | Коричневая                   | 600* <sup>2</sup>   | —       | Каркас* <sup>3</sup>                                    | $\text{Pt} + 2\text{BrF}_3 \xrightarrow{180^\circ\text{C}} \text{PtF}_4 + 2\text{BrF}$  |
| PtCl <sub>4</sub>               | Красно-коричневая            | 370* <sup>4</sup>   | —       | Цепи октаэдров, связанных ребрами                       | $\text{Pt} + 2\text{Cl}_2 \xrightarrow{300^\circ\text{C}} \text{PtCl}_4$<br>$\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \xrightarrow{300^\circ\text{C}} \text{PtCl}_4 + 2\text{HCl}$<br>$\text{Pt} + 2\text{SO}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{PtCl}_4 + 2\text{SO}_2$ |
| OsCl <sub>4</sub>               | Черная* <sup>5</sup>         | 470* <sup>2</sup>   | —       | То же   | $\text{Os} + 2\text{Cl}_2 \text{ (избыток)} \xrightarrow{>650^\circ\text{C}} \text{OsCl}_4$<br>$\text{Os} + 2\text{SO}_2\text{Cl}_2 \xrightarrow{460^\circ\text{C}} \text{OsCl}_4 + 2\text{SO}_2$   |
| RuCl <sub>3</sub>               | Черная (α)<br>Коричневая (β) | 730* <sup>2</sup>   | —       | Типа CrCl <sub>3</sub> (α)<br>Типа ZrI <sub>3</sub> (β) | $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} + \frac{9}{2}\text{Cl}_2 \xrightarrow{360^\circ\text{C}} 3(\beta\text{-RuCl}_3) + 12\text{CO}$<br>$\beta\text{-RuCl}_3 \xrightarrow[\text{Cl}_2]{450^\circ\text{C}} \alpha\text{-RuCl}_3$                                    |
| RhCl <sub>3</sub>               | Красная                      | > 450* <sup>2</sup> | —       | Типа AlCl <sub>3</sub>                                  | $2\text{Rh} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{300^\circ\text{C}} 2\text{RhCl}_3$  |

| Соединение             | Окраска       | Температура, °С |         | Кристаллическая решетка                                      | Метод синтеза   |
|------------------------|---------------|-----------------|---------|--|---|
|                        |               | плавления       | кипения |  |   |
| $\text{IrCl}_3$        | Красная       | $765^{*2}$      | —       | Цепи октаэдров, связанных ребрами                            | $2\text{Ir} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{>450^\circ\text{C}} 2\text{IrCl}_3$   |
| $\alpha\text{-PdCl}_2$ | »             | $600^{*6}$      | —       | Цепи с мостиковыми атомами хлора                             | $\text{Pd} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{>550^\circ\text{C}} \alpha\text{-PdCl}_2$   |
| $\beta\text{-PdCl}_2$  | Темно-красная | Нет свед.       | —       | Кластеры $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$                         | $\text{Pd} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{<550^\circ\text{C}} \beta\text{-PdCl}_2$<br>$\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2 \xrightarrow{\text{CHCl}_3, \text{бензол}} \beta\text{-PdCl}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}^{*7}$ |
| $\alpha\text{-PtCl}_2$ | Оливковая     | $580^{*2}$      | —       | Квадраты $[\text{PtCl}_4]$ , связанные сторонами и вершинами | $\text{Pt} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{550^\circ\text{C}} \alpha\text{-PtCl}_2$<br>$\beta\text{-PtCl}_2 \xrightarrow{500^\circ\text{C}, 30 \text{ ч}} \alpha\text{-PtCl}_2$  |
| $\beta\text{-PtCl}_2$  | Темно-красная | $580^{*2}$      | —       | Кластеры $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$                         | $\text{PtCl}_4 \xrightarrow{>350^\circ\text{C}} \beta\text{-PtCl}_2 + \text{Cl}_2$  |

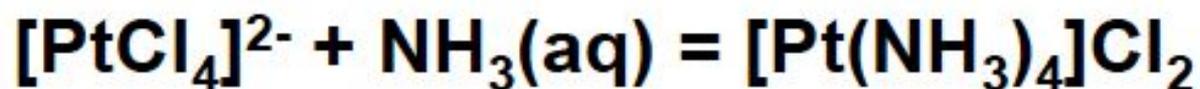
# Хлоридные комплексы



**Pt в «царской водке»:  $H_2[PtCl_6]$**

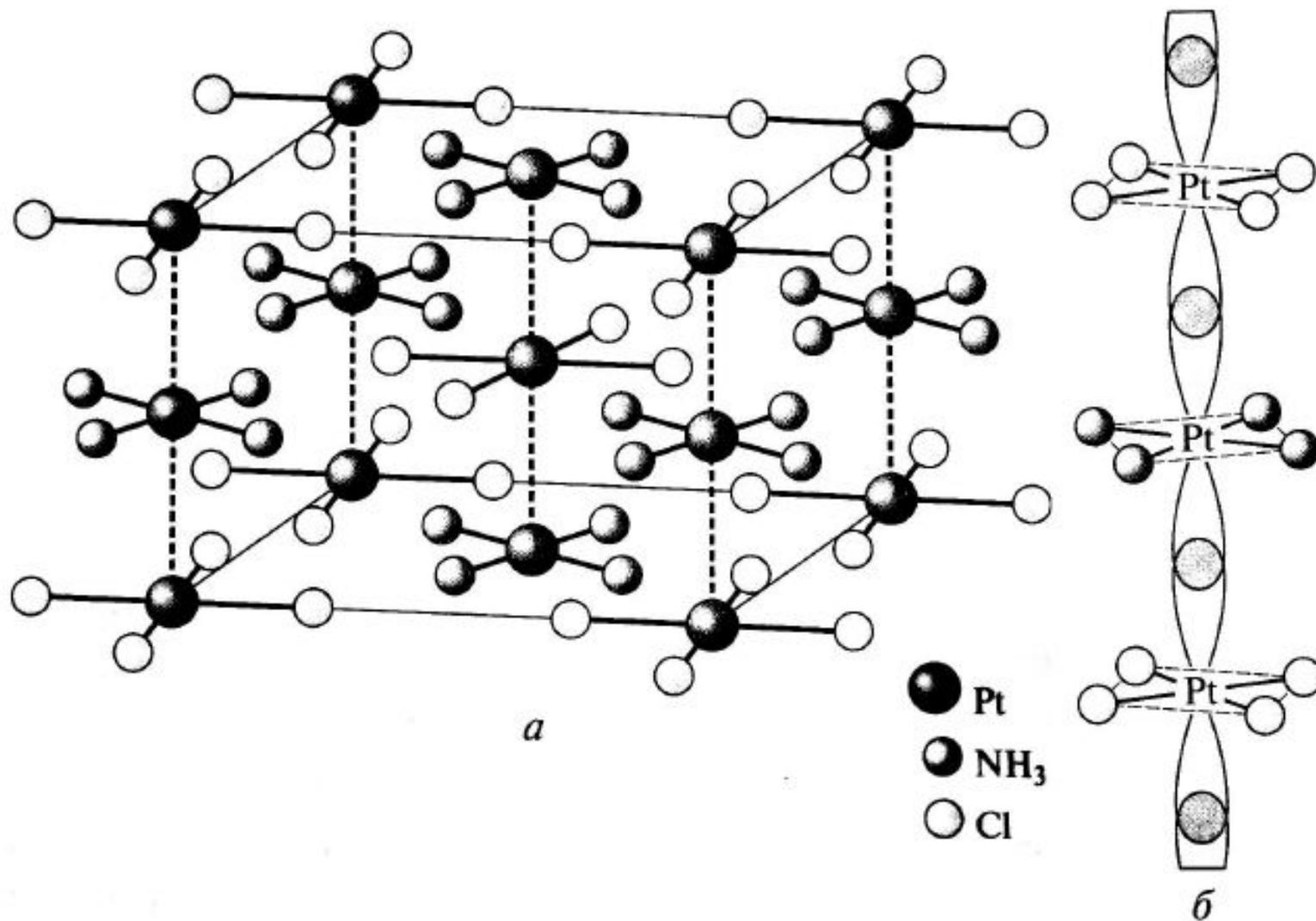


**$K = 1.34 \cdot 10^{-2}$  (кинетически заторможено)**

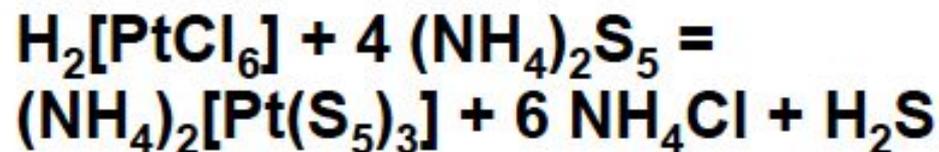
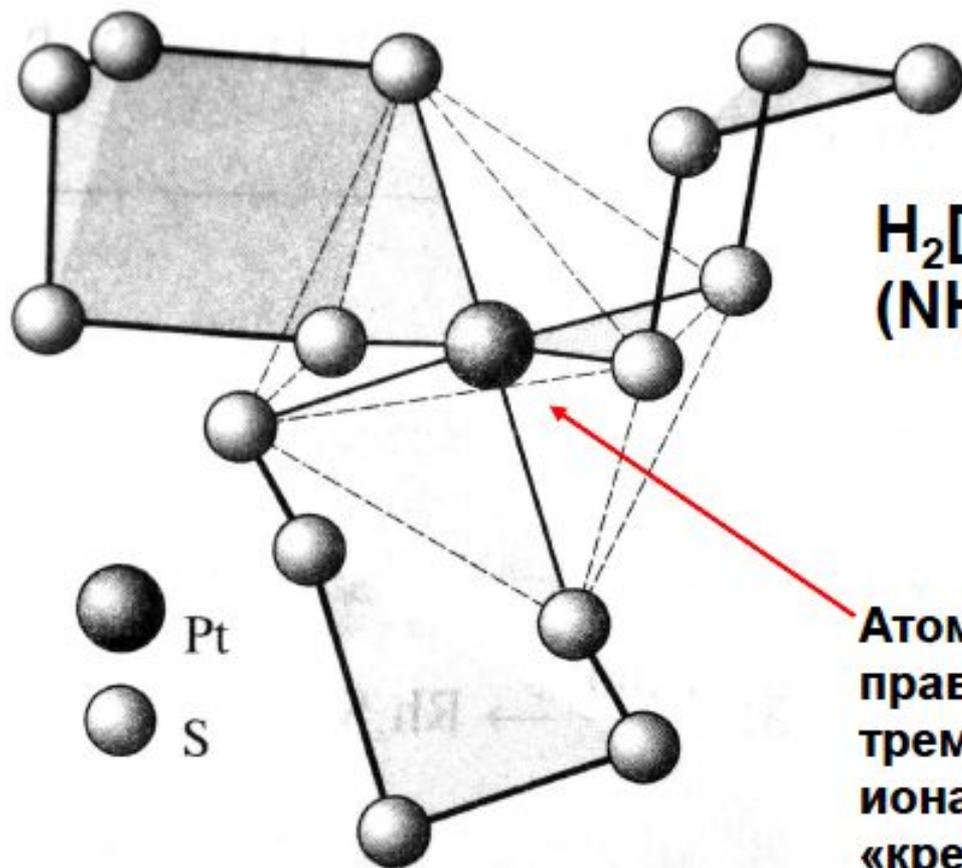


# Хлоридные комплексы

## Соль Магнуса, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$



# Халькогениды



Атом платины находится в центре правильного октаэдра, образованного тремя хелатирующими пентасульфид-ионами, находящимися в конформации «кресла»

Кирпично-красная соль

# Применение «платиноидов»

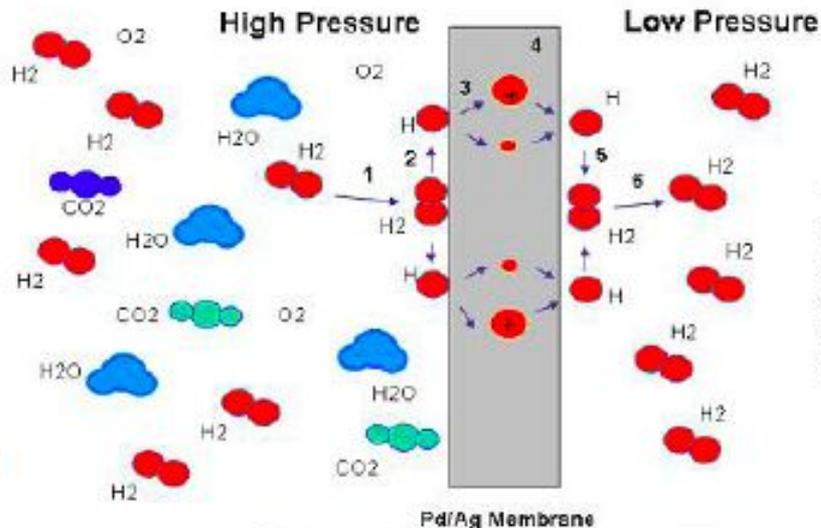


| Отрасль                                  | Pt   | Pd   | Rh   | Ir   | Ru   |
|--|------|------|------|------|------|
| Химическая                               | 4,5  | 3,4  | 2,8  | 48,0 | 37,0 |
| Электронная                              | 4,3  | 26,5 | 1,8  | —    | 55,0 |
| Производство автомобильных катализаторов | 31,6 | 43,5 | 89,5 | —    | —    |
| Ювелирная                                | 37,8 | 3,0  | —    | —    | —    |
| Стекольная                               | 4,7  | —    | 3,7  | —    | —    |
| Нефтехимическая                          | 2,5  | —    | —    | —    | —    |
| Закупки инвесторами                      | 7,2  | —    | —    | —    | —    |
| Прочее                                   | 7,4  | 23,6 | 2,2  | 52,0 | 8,0  |

# Палладий



Паллады, названия античных афинских монет из-за изображенной на них головы Афины-Паллады



1. Adsorption
2. Dissociation
3. Ionisation
4. Diffusion
5. Recombination
6. Desorption



# Металлохимия

Все платиноиды образуют непрерывные твердые растворы друг с другом и с элементами триады железа.

Платиноиды образуют ограниченные твердые растворы с переходными элементами, P, As, C, Si.

# Заключение



- Химическая инертность «платиноидов» преувеличена.
- Нахождение в природе – самородное состояние (низкие кларки).
- Химия «платиноидов» из различных групп д.п.в. П.с.э. достаточно сильно различается. Для тяжелых платиноидов (Os и др.) возможно достижение высших степеней окисления +8.
- Богата и разнообразна химия комплексных соединений (как правило низкоспиновые). Характерны  $\pi$ -комплексы (CO, алкены). Комплексы платины очень кинетически инертны. Характерны гидриды и кластеры. Эффекты Яна-Теллера для  $d^4$  (Ru(IV), Os(IV)) и др.

- Общая электронная конфигурация эл-в 8 группы д.п.в.  $(n-1)d^6ns^2$  нарушается у Ru, в 9 группе  $(n-1)d^7ns^2$  – у Rh, в 10 группе  $(n-1)d^8ns^2$  – у Pt за счет проскока одного, а у Pd – двух электронов.
- Применение – ювелирное дело, микроэлектроника, катализ (синтез вещ-в, дожиг топлива, топливные элементы), термомпары, нагревательные элементы, химическая посуда, противораковые препараты