

2Л19. Химия платиновых металлов.

	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
N пп	44	76	45	77	46	78
эл.конф.	$4d^7 5s^1$	$4f^{14} 5d^6 6s^2$	$4d^8 5s^1$	$5d^7 6s^2$	$4d^{10} 5s^0$	$5d^9 6s^1$
ЭО	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
$r_{мет.}, \text{ пм}$	134	135	134	135,5	137	138
$T_{пл.}, \text{ }^\circ\text{C}$	2282	3045	1960	2443	1552	1769
$T_{кип.}, \text{ }^\circ\text{C}$	4050	5025	3760	4550	2940	4170
$\Delta H_{пл.}, \text{ кДж/моль}$	25,5	31,7	21,6	26,4	17,6	19,7
$\Delta H_{ат.}, \text{ кДж/моль}$	640	791	556	669	377	545
$d, \text{ г/см}^3$	12,41	22,57	12,39	22,61	11,99	21,41
$\rho, \text{ цом}\cdot\text{см}^{-1}$	6,71	8,12	4,33	4,71	9,93	9,85
структура	ГПУ	ГЦК	ГЦК	ГПУ	ГЦК	ГЦК

Ru - Россия (лат.); Os - пахнущий (греч.);

Rh - розовый; Ir - радужный;

Pd - богиня Паллада; Pt - "серебришко" (исп.).

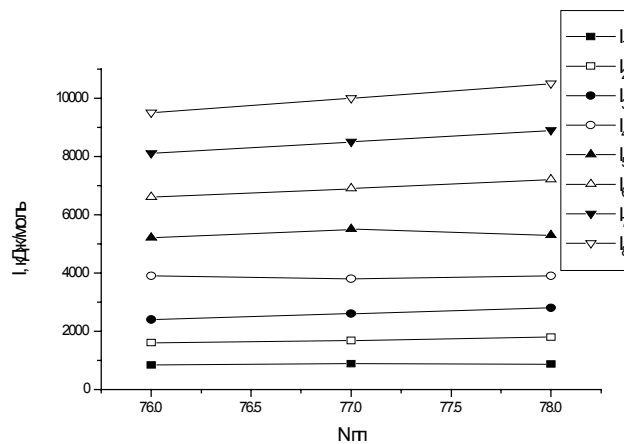
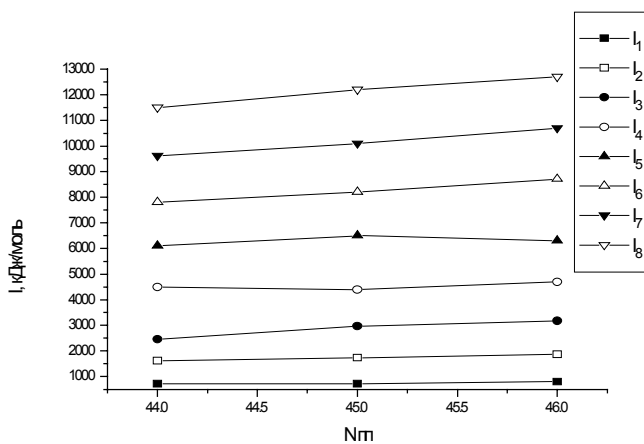
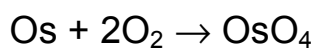


Рис.1. Изменение потенциалов ионизации платиновых металлов 4d-ряда.

Рис.2. Изменение потенциалов ионизации платиновых металлов 5d-ряда.



	RuO ₄	OsO ₄
--	------------------	------------------

$T_{пл.}, ^\circ C$	25	41
$\Delta H_f^\circ, \text{кДж/моль}$	-239,3	-394
$I_{\text{Э-О}}, \text{пМ}$		174
$E_{\text{ион.}}, \text{В}$	12,3	13,0
$K_a \text{ (в воде)}$	$7 \cdot 10^{-12}$	10^{-12}
раст. в CCl_4 , г/100 г		375
раств. в воде, г/100 г		7

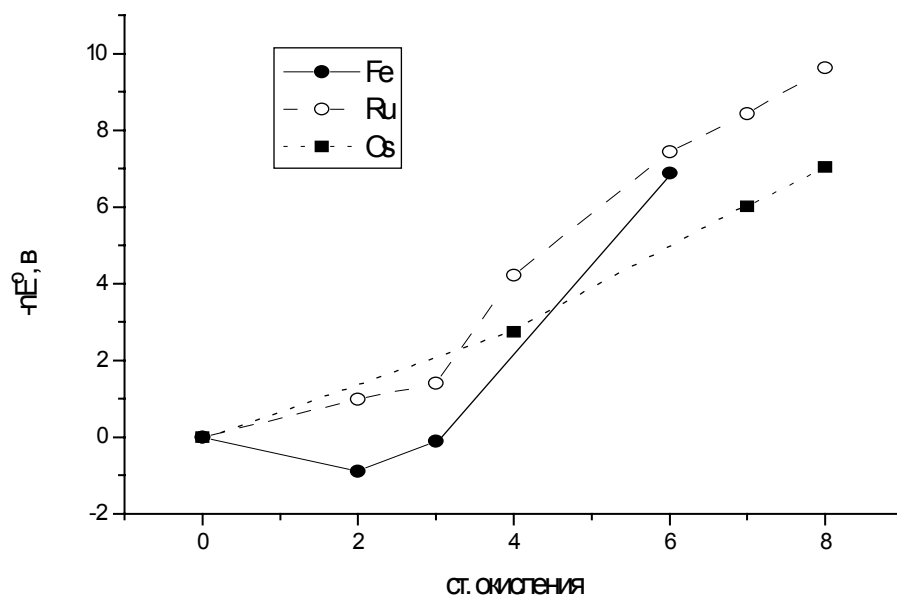
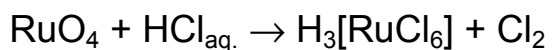
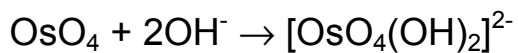
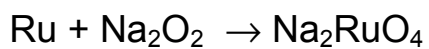


Рис.3. Диаграммы Фроста для элементов подгруппы железа (Fe, Ru, Os).



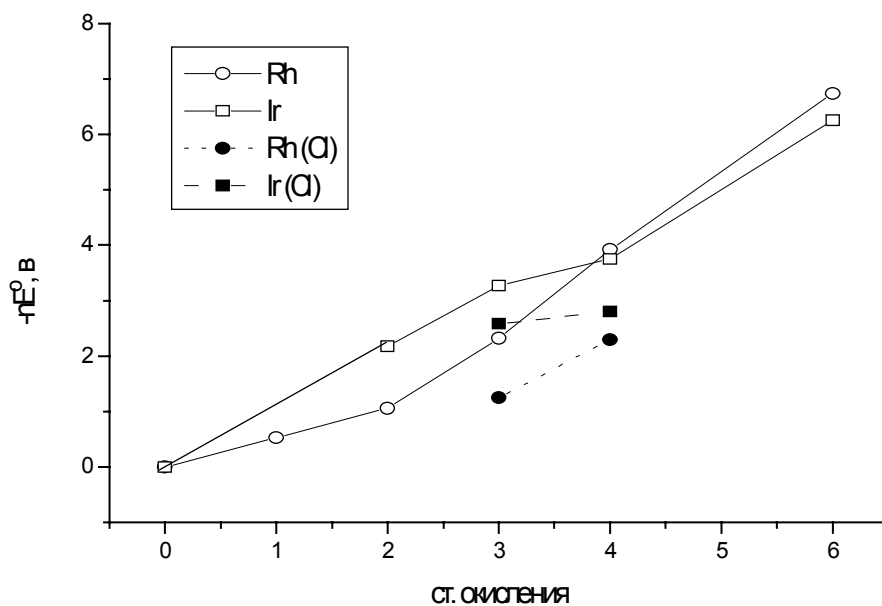
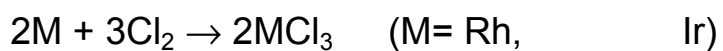


Рис.4. Диаграммы Фроста для Rh, Ir (pH=0).



ΔH_f° , кДж/моль 24267 280

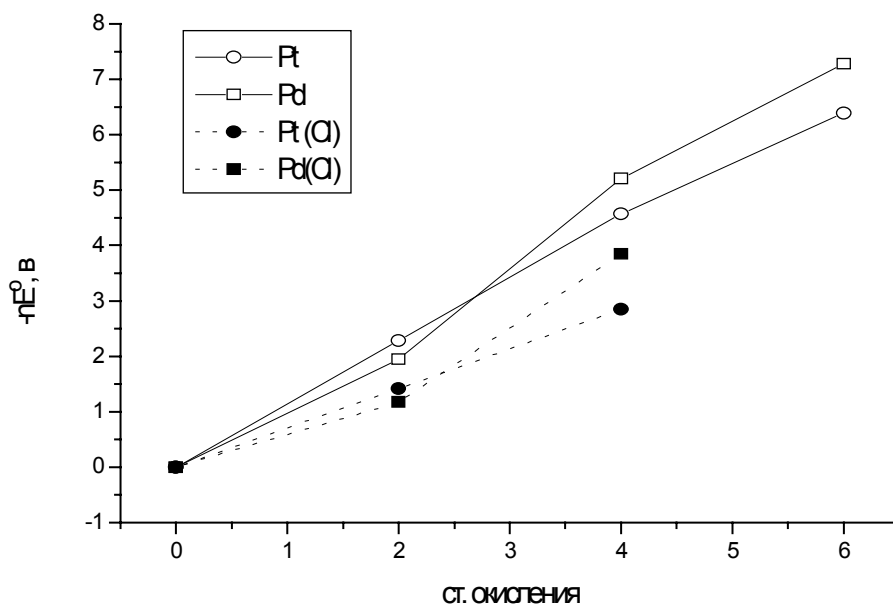
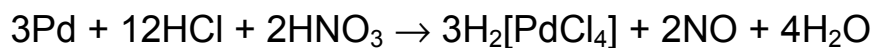
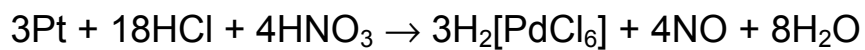
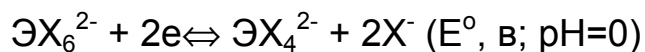


Рис.5. Диаграммы Фроста для Pt, Pd (pH=0)/

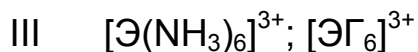
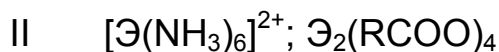




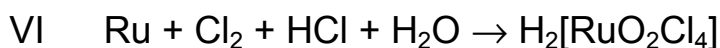
Э	X= ClO ₄ ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Pd	1,60	1,29	0,99	0,42
Pt	1,10	0,74	0,64	0,39

2Л20. Комплексные соединения платиновых металлов.

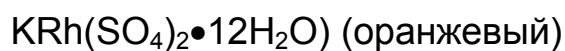
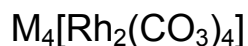
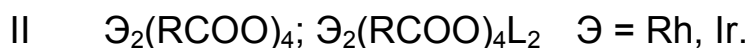
Ru, Os (II, III, IV)



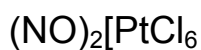
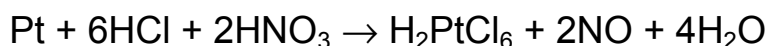
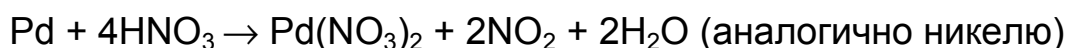
Ru(C₅H₅)₂ - рутеноцен (аналог ферроцена)



Rh, Ir (II, III, IV).



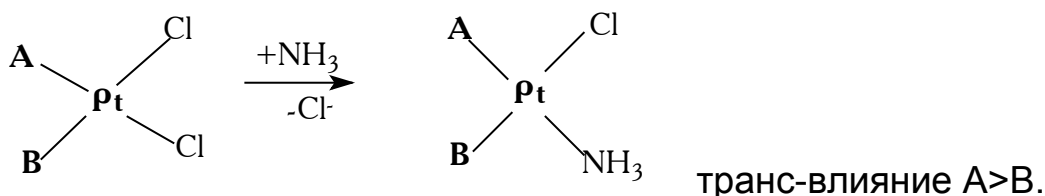
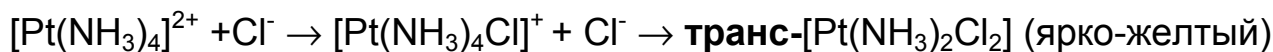
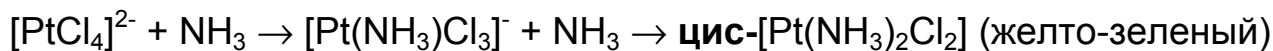
Pd, Pt (II, IV)



Устойчивость галогенидных комплексов M(II).

M	MCl ₄ ²⁻	MBr ₄ ²⁻	MI ₄ ²⁻
Pd	6•10 ⁻¹³	8•10 ⁻¹⁷	10 ⁻²⁵
Pt	3•10 ⁻¹⁷	4•10 ⁻²¹	3•10 ⁻³⁰

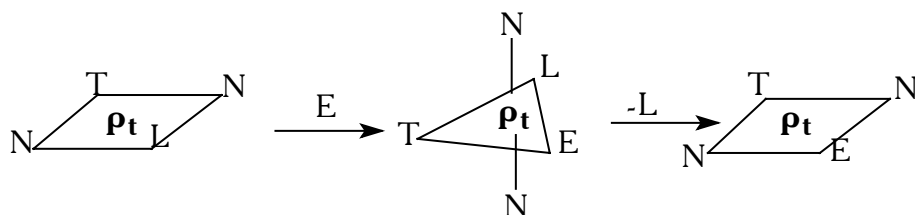
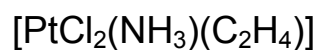
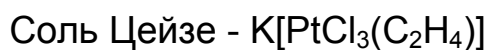
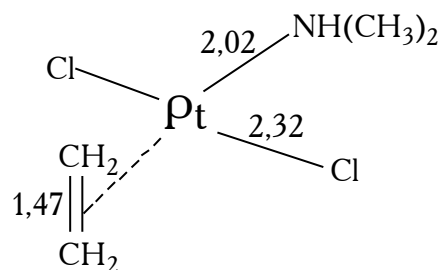
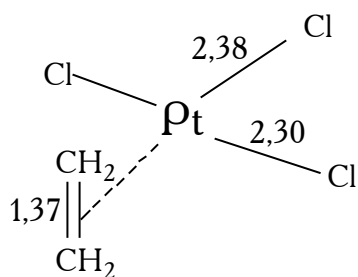
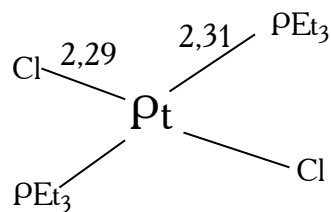
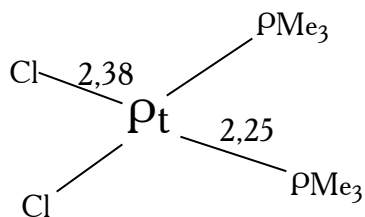
И.И.Черняев 1926 г. Правило транс-влияния.



Ряд транс-влияния:



Статический эффект транс-влияния.

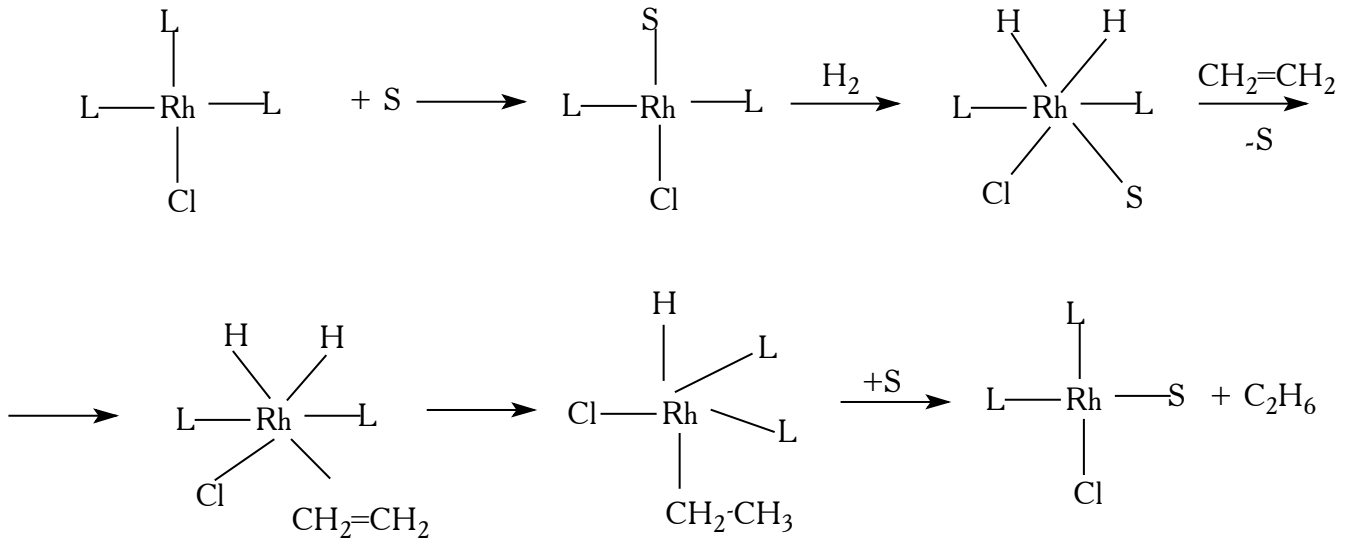


Катализ.

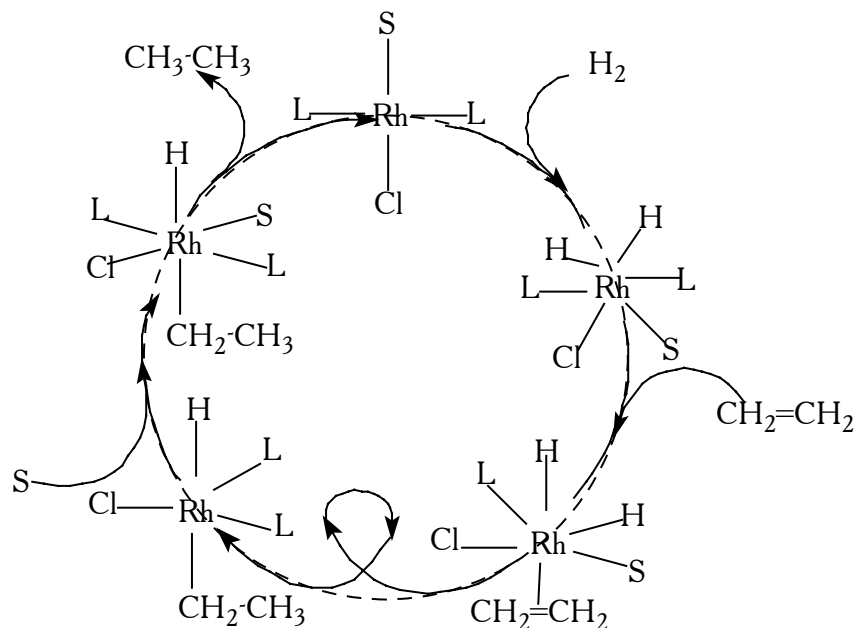
1) Гетерогенный (Pt, Pd, Rh, ...[Ni]) - процессы гидрирования - дегидрирования, риформинга.

2) Гомогенный катализ (комплексные соединения платиновых металлов).

Катализатор Вилкинсона (G.Wilkinson).

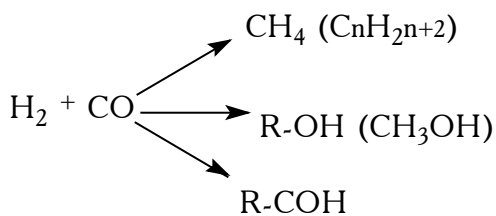


Петли Толмена.



Гидрирование, гидроформилирование.

Синтез - газ (H₂ + CO).



Получение платиновых металлов.

1. Обогащение (промывка - самородки; электролиз - шламы).

2. Вскрытие:

Pd, Pt - "царская водка";

Ir, Rh - сплавление с NaHSO_4 ;

Ru, Os - окисление; сплавление с Na_2O_2 .

3. Разделение:

а) окислительно-восстановительные реакции комплексных соединений.

б) осаждение координационных соединений.

4. Выплавка металлов.

Литература.

1. Н.С.Ахметов, "Общая и неорганическая химия", М., "Высшая школа", 1988, стр. 548-584.

2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, "Современная неорганическая химия", М., "Мир", 1969, ч.3, стр. 410-476.

3. Б.В.Некрасов, "Основы общей химии", М., "Химия", 1974, т.2, стр.377-413.

4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, "Неорганическая химия", М., МГУ, 1994, ч.2, стр. 273-289.

Дополнительная литература.

1. "Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы" (под ред.И.И.Черняева), М., "Наука", 1964.