

Platinski metali

1																	18
2		2	44	45	46							13	14	15	16	17	
3			Ru	Rh	Pd												
4			76	77	78	7	8	9	10	11	12						
5			Os	Ir	Pt												
6			*														
7			**														

*																	
**																	

Rutenij, rodij, paladij, osmij, iridij i platina

Kemijski (i fizički) dosta slični, u pravilu se u prirodi nalaze zajedno (nao legure koje sadrže veće ili manje udjele svih šest metala), te se prema najranije otkrivenom članu skupine nazivaju skupno **platinskim** metalima.

Obično se dijele na *lake* platinske metale (Ru, Rh, Pd) s gustoćom oko 12 g cm^{-3} , i *teške* platinske metale (Os, Ir, Pt) s gustoćom od oko 22 g cm^{-3} .

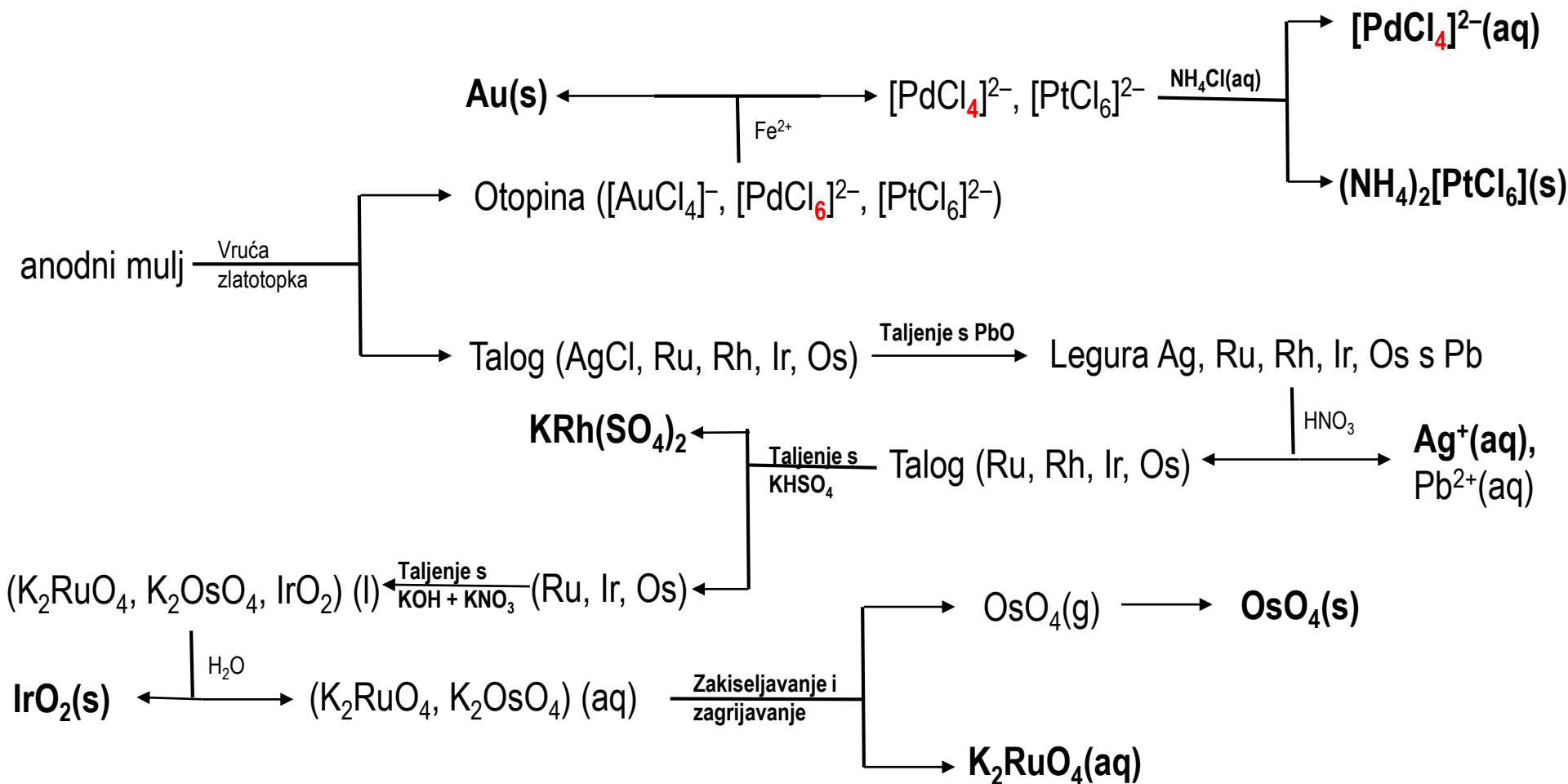
Tvrđi, visokih tališta i kemijski vrlo inertni - pogotovo otporni na kiseline (u neoksidirajućim kiselinama ne otapaju se u opće, u dušičnoj samo Pd, a u zlatotopci Pd, Pt i Os (prah))

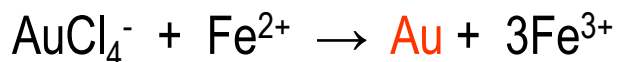
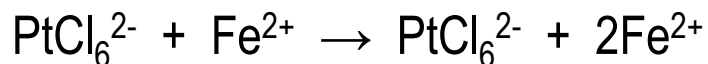
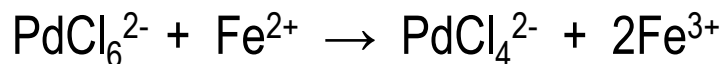
U spojevima većinom mogu poprimiti mnoga oksidacijska stanja, pri čemu su visoka oksidacijska stanja stabilnija kod i *teških* platinskih metala (dapače, rijetki spojevi s metalima u oksidacijskim stanjima +VIII i +IX javljaju se upravo kod njih).

Element	$t_t / ^\circ\text{C}$	Otapanje
Ru	2546	Taljenje s MOH
Os	3050	Taljenje s MOH
Rh	1960	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl} + \text{NaClO}_3$
Ir	2443	$\text{HCl} + \text{NaClO}_3$
Pd	1552	$\text{HNO}_3 (+ \text{HCl} + \text{Cl}_2)$
Pt	1769	$3 \text{HCl} + \text{HNO}_3$

Dobivanje i odjeljivanje platinskih metala

Iako se u prirodi javljaju u elementarnom stanju (kao legure), većinom se dobivaju iz anodnog mulja (zaostalog nakon elektrolitske rafinacije) i netopljivog zaostatka (prilikom Mondovog postupka) kod dobivanja i pročišćavanja nikla. U oba slučaja riječ je o smjesi koja uz platinske metale sadrži još i srebro i zlato te se dalje razdvaja nizom postupaka:





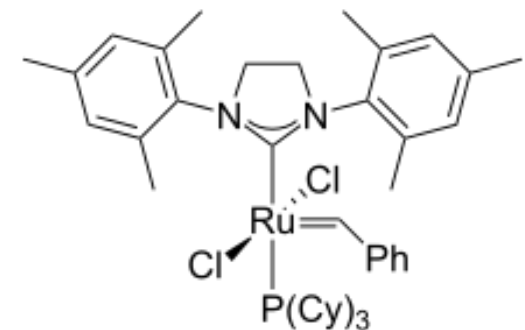
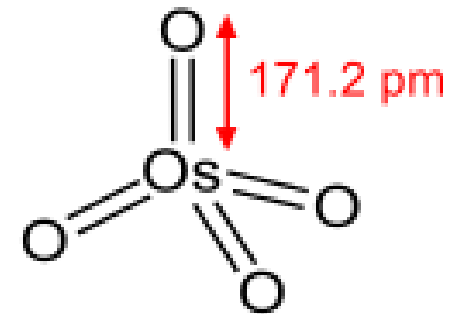
Rutenij i osmij

Rade spojeve svih oksidacijskih stanja od 0 do +VIII (za renij uobičajeno +III i +IV, za osmij +IV, +VI i + VIII).

Oba mogu tvoriti hlapljive (krutine visokog tlaka para) i vrlo otrovne tetrokside (RuO_4 i OsO_4), pri čemu je rutenijev vrlo reaktivan, a osmijev razmjerno stabilan (rutenijev nastaje samo reakcijom s jakim oksidansima, a osmijev već i na zraku (osmij i spojevi zbog toga imaju krakterističan vonj (grč. ὀσμή) – otud mu i ime.

Oba rade mnoge koordinacijske i organometalne spojeve koji se uvelike rabe u katalizi.

Osmij je element najveće gustoće pri sobnoj temperaturi ($22,59 \text{ g/cm}^3$)



Grubbsov katalizator metateze alkena (Nobelova nagrada 2005.)

Rodij i iridij

Obično rade spojeve oksidacijskih stanja od +II do +VI (iako za Ir postoje u rasponu –III – +IX*), najuobičajeniji su spojevi stanja +III, dok ih je u +V vrlo malo. Oksidacijsko stanje +IV je uobičajeno za Ir, ali ne i za Rh. Spojevi viših oksidacijskih stanja vrlo su jaki oksidansi.

U oksidacijskom stanju +III rade najčešće oktaedarske komplekse koji su vrlo inertni (usp. Co(III)). Mnogi kompleksi i organometalni spojevi primjenjuju se u katalizi

Iridij je najslabije reaktivan od platinskih metala i najotporniji metal prema koroziji, a gustoća mu je jedva manja od osmijeve ($22,56 \text{ g/cm}^3$)

* $[\text{IrO}_4]^+$, jedini primjer vrste s metalom u oksidacijskom stanju +IX otkriven je u plinskoj fazi 2014.



**Kockica iridija (1 cm^3),
22,56 g, 2 490,00 € (s PDV-om)**

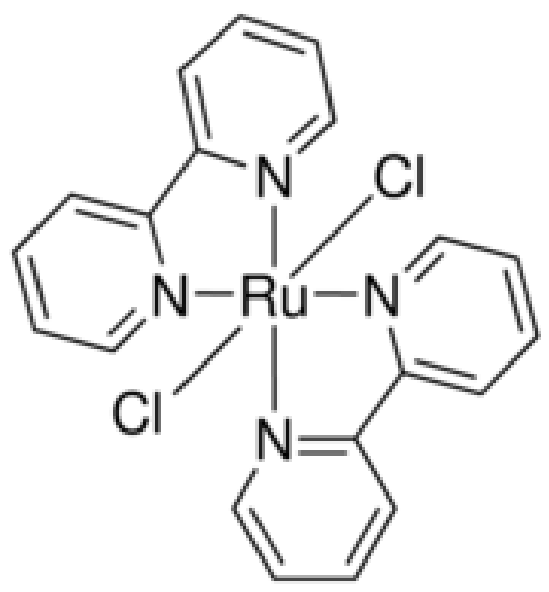
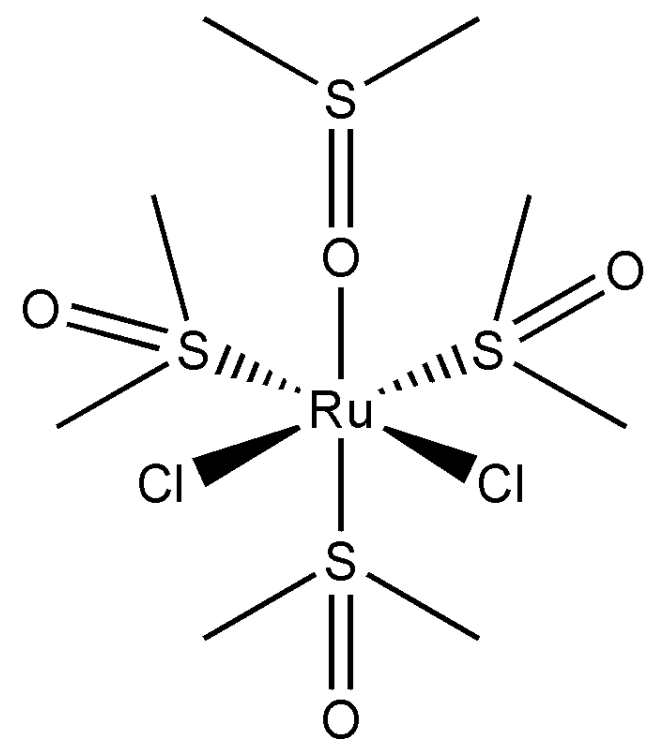
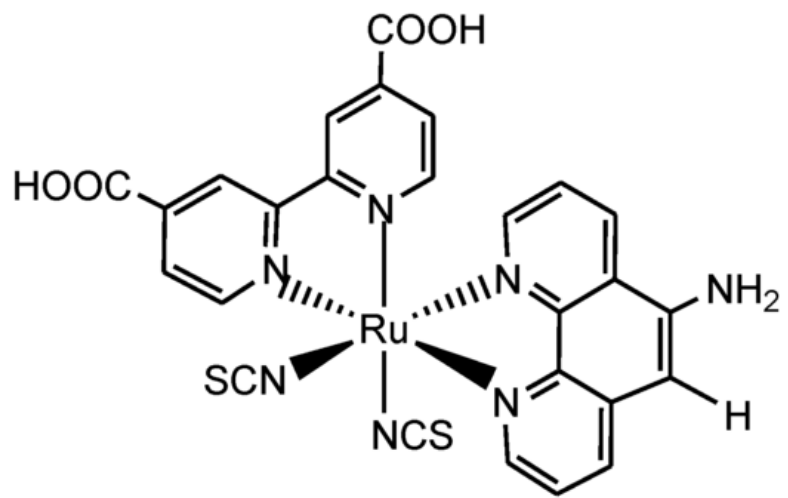
Paladij i platina

Uobičajena oksidacijska stanja +II (za platinu i +IV).

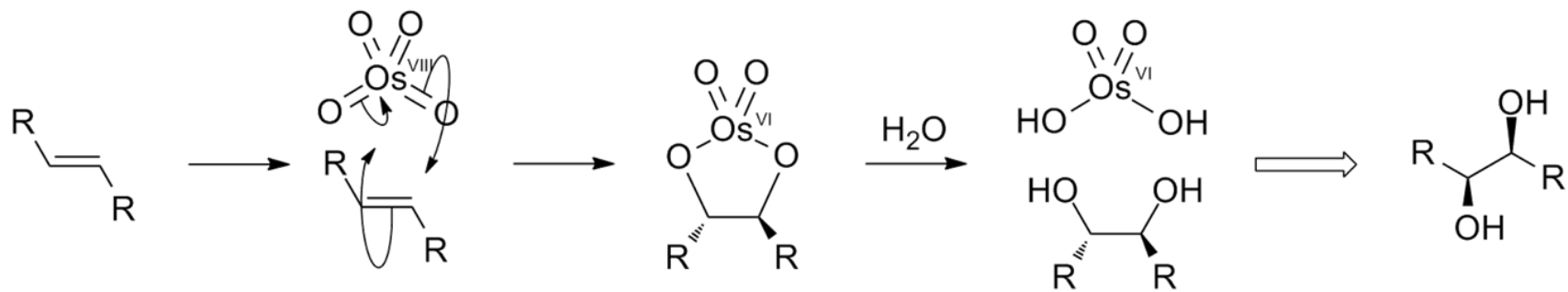
U oksidacijskom stanju +II u pravilu rade vrlo inertne (pogotovo Pt(II)) kvadratne komplekse (zbog inertnosti u pravilu je moguće izolirati *cis* i *trans* izomere – spora pregradnja). (Inertni kvadratni kompleksi su općenito karakteristični za ione konfiguracije d^8)

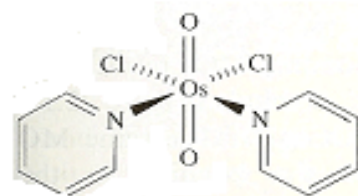
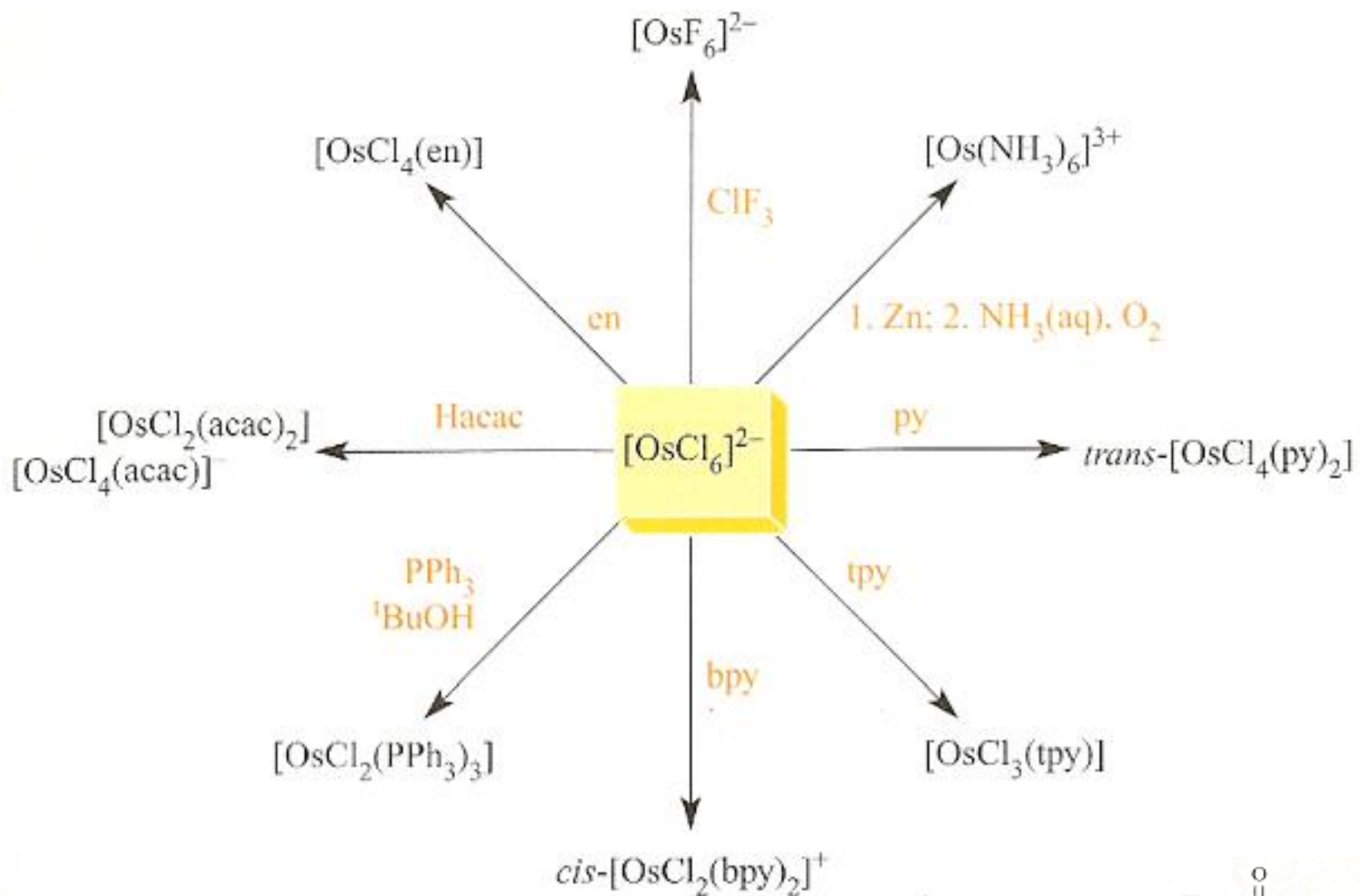
Pt(IV) – u pravilu oktaedarski kompleksi od kojih je najvažnija heksakloroplatinska(IV) kiselina ($H_2[PtCl_6]$) koja je nastaje otapanjem platine u zlatotopci i ishodni je materijal za većinu spojeva Pt(IV))

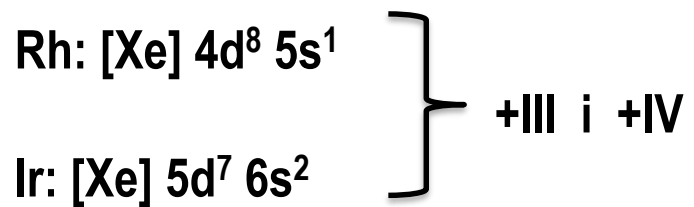
II	III	IV	V	VI
PdF_2		PdF_4		
$PdCl_2$		PtF_4	PtF_5	PtF_6
$PtCl_2$		$PtCl_4$		



• xH₂O







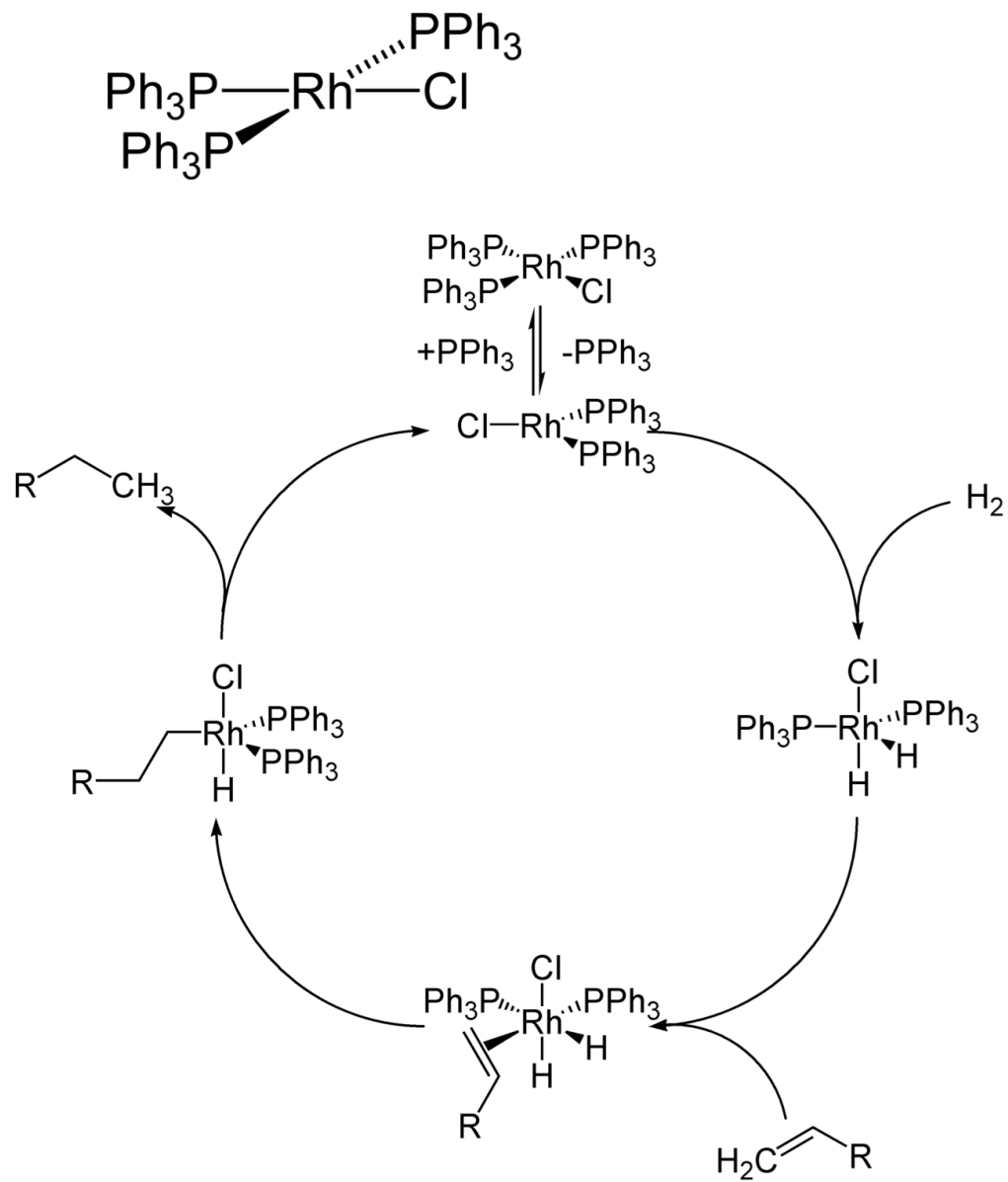
2009. IrO₄ : nestabilan

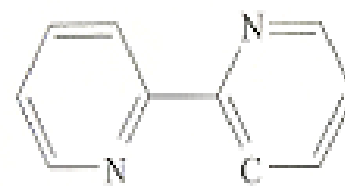
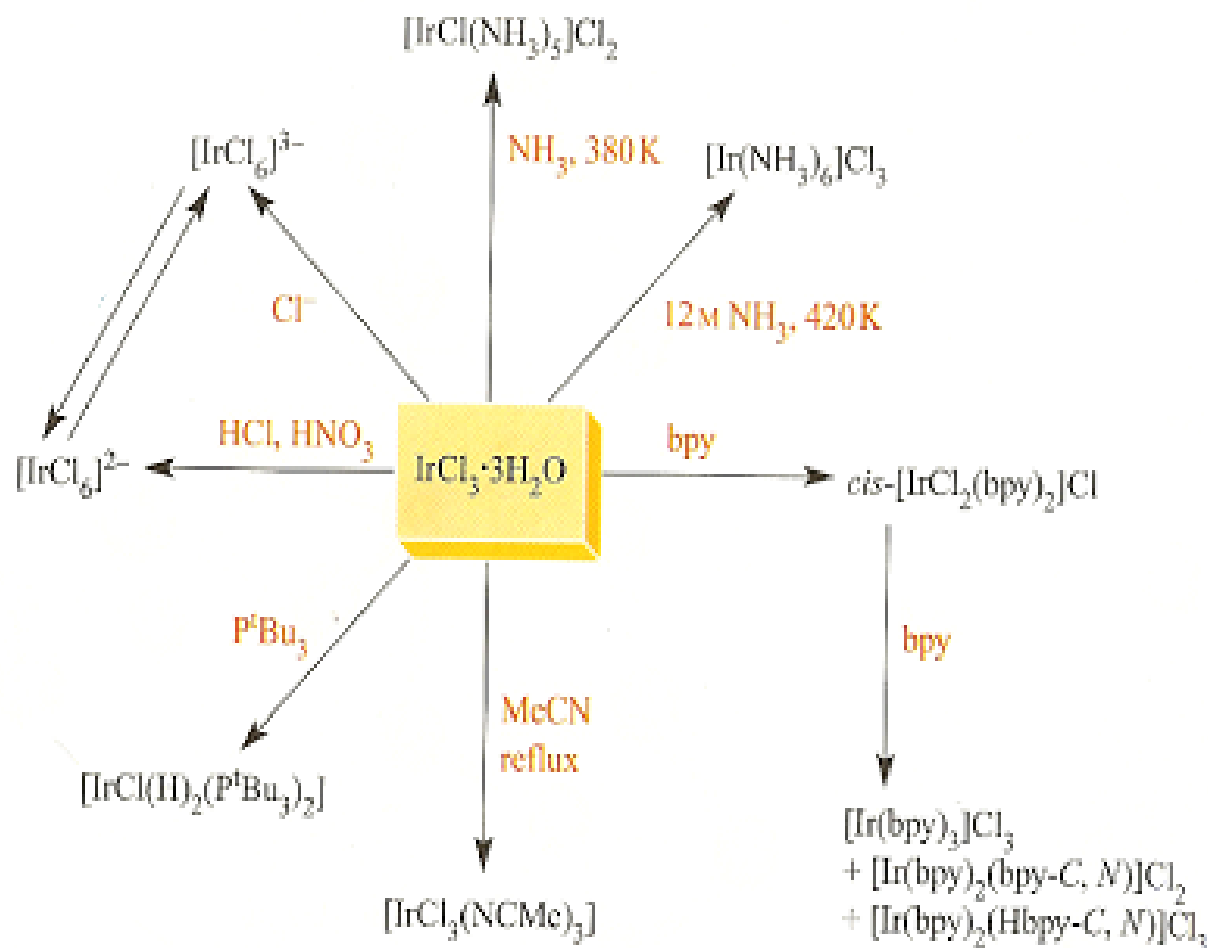
2014. [IrO₄]⁺ (g)

MO₂ i M₂O₃ -katalizatori

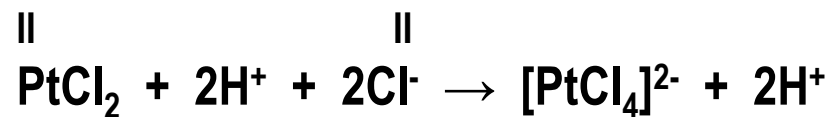
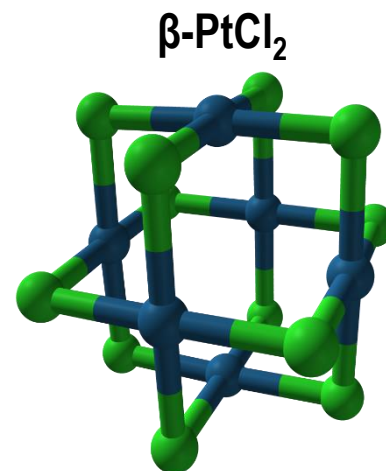
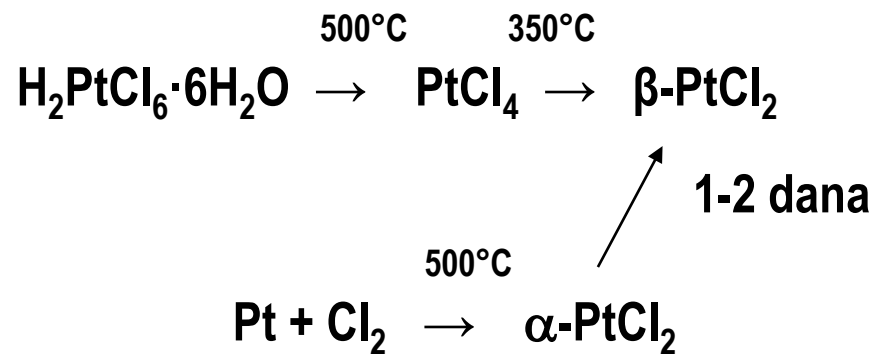
MF₆, MF₅, MF₄

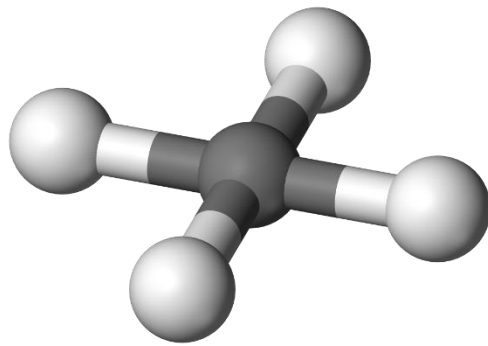
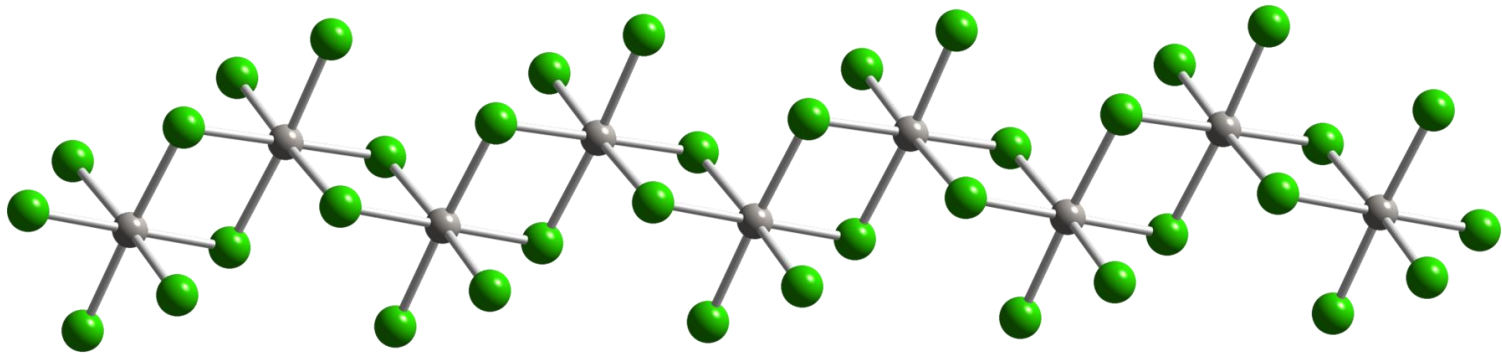
$[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3] = \text{Wilkinsonov katalizator}$



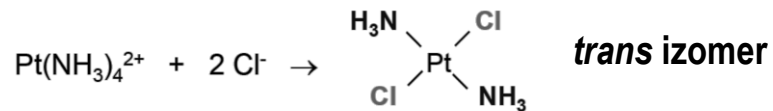
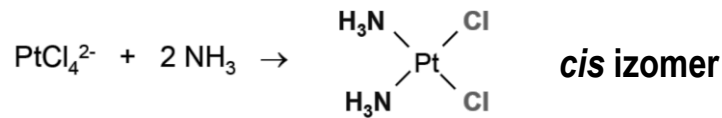


$[\text{bpy-C, N}]^-$





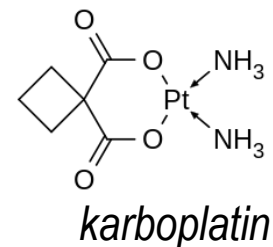
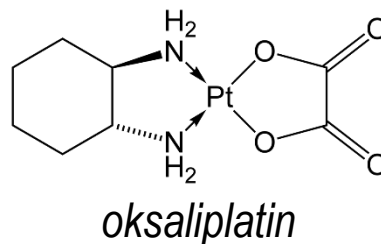
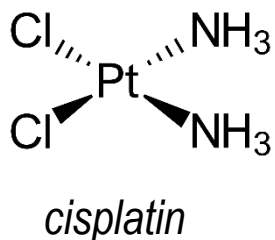
Izomeri diklorodiamminplatine(II)

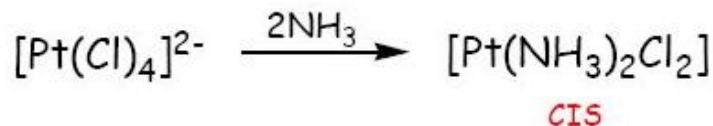
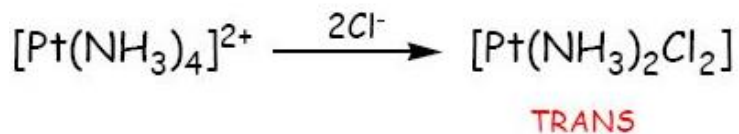


Izomeri se ne pregrađuju jedan u drugi (kinetička inertnost kvadratnih kompleksa Pt(II)), te se mogu dobiti zasebno:

cis-diklorodiamminplatina(II) nastaje zamjenom dva kloridna liganda u tetrakloroplatinatnom(II) anionu molekulama amonijaka, a *trans*-diklorodiamminplatina(II) zamjenom dva amonijačna liganda u tetraamminplatininom(II) kationu kloridnim ionima.

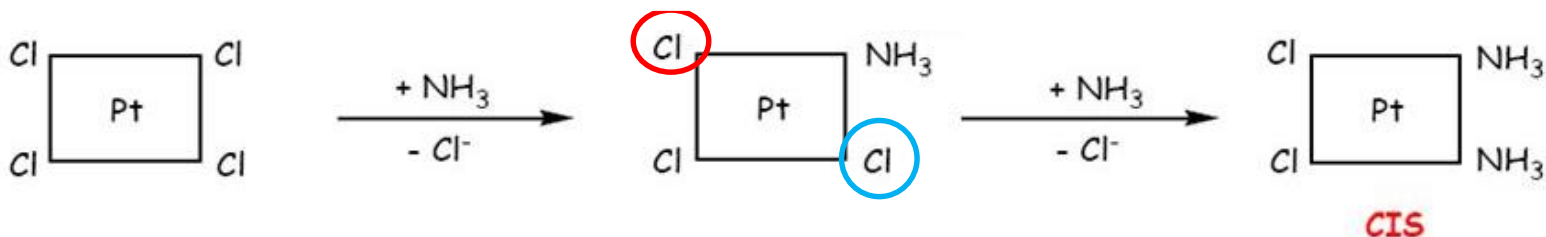
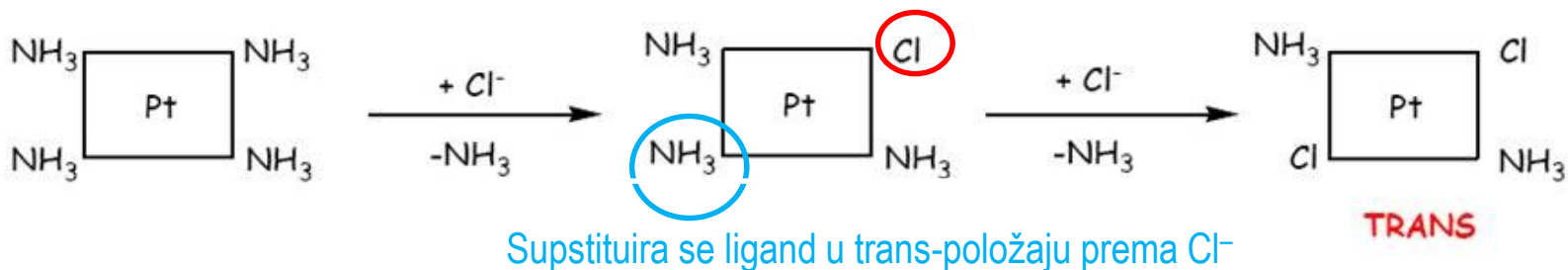
cis-diklorodiamminplatina(II) (*cisplatin*) je jedan od prvih (i još uvijek važnijih) citostatika. U stanici disociraju kloridni ligandi, a platina se veže za dušikove baze DNA i time sprječava normalno funkcioniranje stanice. Rabe se i drugi kompleksi platine cis-konfiguracije (svi funkcioniraju na ekvivalentan način, otpuštajući anionske ligande i vežući sa za dušikove atoma DNA).





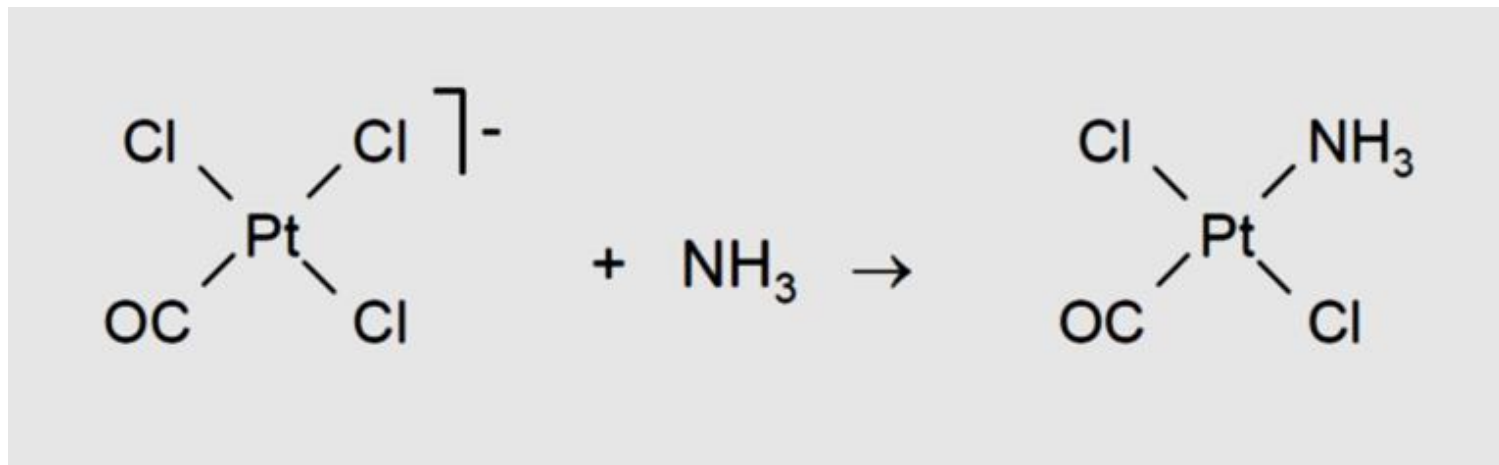
Različito usmjerenje supstitucije posljedica je trans-učinka liganda: kloridni ligand ima izraženiji trans učinak od amonijaka – brže se supstituira ligand u trans položaju prema kloridnom ligandu.

Ion Cl^- ima jak trans učinak



U prvom koraku obje reakcije nastaje asimetričan kompleks u kojemu su neki ligandi cis- a neki trans prema kloridu – u drugom koraku dolazi do supstitucije onog liganda (u prvom slučaju amonijaka u drugome klorida) koji je trans prema **kloridu koji ostaje u kompleksu**.

1. *Trans* – efekt liganada
2. *Trans*-utjecaj liganada



TRANS-EFEKT LIGANADA (1926 Chernyaev na kvadratnim kompleksima) → utjecaj liganda u *trans*-položaju na brzinu supstitucije

TRANS – UTJECAJ LIGANADA → utjecaj liganda u *trans*-položaju na temeljno stanje kompleksa, na pr. na duljinu veze ili frekvenciju istežanja veze

Bitan faktor \rightarrow udio π karaktera veze u M-T (L) vezi

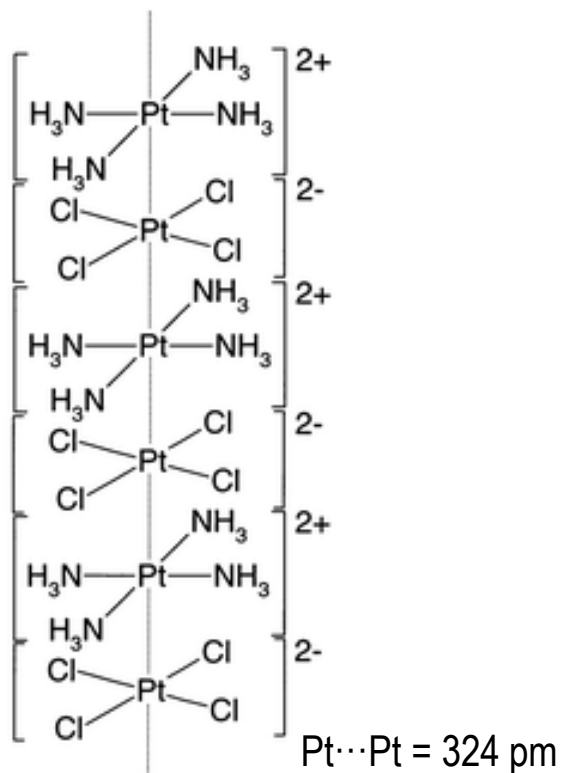
Za T kao σ -donor: $\text{OH}^- < \text{NH}_3 < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{CN}^-, \text{CH}_3, < \text{I}^- < \text{SCN}^- < \text{PH}_3, \text{H}^-$

Za T kao π -akceptor: $\text{Br}^- < \text{I}^- < \text{SCN}^- < \text{NO}_2^- < \text{CN}^- < \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4$

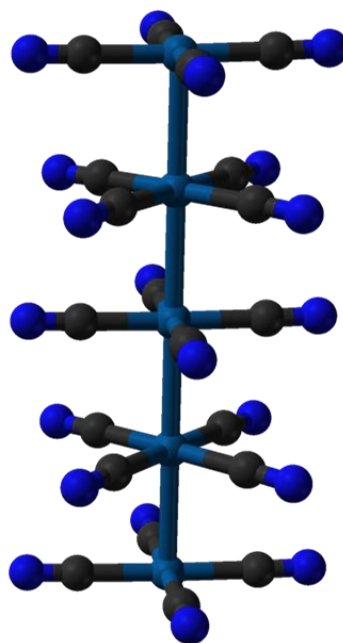
Trans efekt: $\text{C}_2\text{H}_4 \sim \text{CN}^- \sim \text{CO} \gg \text{H}^- \sim \text{PR}_3 > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{NO}_2^- \sim \text{I}^- > \text{Cl}^- > \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \sim \text{NH}_3 \sim \text{OH}^- \sim \text{H}_2\text{O}$

Metalofilne interakcije

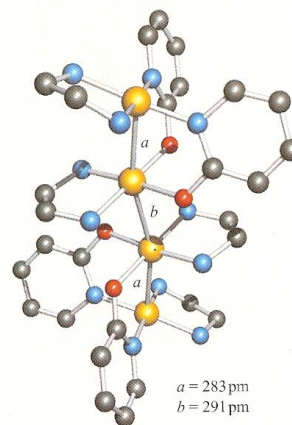
Mnogi spojevi Pt(II) (kompleksi kvadratne geometrije) slažu se u čvrstom stanju tako da su atomi platine u bliskom kontaktu i čine lanac povezan kontaktima Pt···Pt (koji su kraći od sume van der Waalsovih radijusa, ali dulji od kovalentne veze). Posljedica elektronske izmjene između atoma platine su često jake boje tij krutina, a ponekad i električna vodljivost (u smjeru protezanja lanaca). Slične interakcije kadkad se pojavljuju i kod ostalih (češće *teških*) platinskih metala u nižim oksidacijskim stanjima, te kod zlata (*'aurofilne'*) i rjeđe srebra (*'argentofilne'* interakcije).



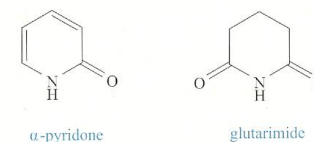
Magnusova zelena sol (1828. g.),
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]_n$



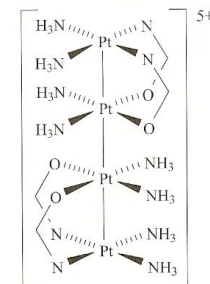
$([\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-})_n$ –
 tetracijanoplatinatne
 soli vodljivih kristala



$[\text{Pt}_4(\text{en})_4(\mu\text{-L})_4][\text{NO}_3]_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$



(b)



$[\text{Pt}_4(\text{NH}_3)_8(\mu\text{-L})_4]^{5+}$

“Pt-plavo”

Srebro i zlato

Nereaktivni meki metali (pogotovo Au) visoke električne vodljivosti (pogotovo Ag).

Oksidacijska stanja u rasponu +I – +III: za Ag najvažnije +I, za Au +III (+I) Oksidacijsko stanje +II je rijetko (srebrovi spojevi poput AgF_2 i AgO su jaki oksidansi, a zlatovi su u pravilu dvo- ili višeatomni klasteri).

Zlato, zbog visokog elektronskog afiniteta, može činiti i **auridne anione** (Au^-) npr. u CsAu (kristalizira po tipu CsCl).

Srebrovi(I) kompleksi – često linearni (koordinacijski broj 2), npr $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ili $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ i u pravilu bezbojni.

Zlatovi(I) spojevi u vodi disproporcioniraju na elementarno zlato i Au(III), osim ako nisu u obliku stabilnih kompleksa (npr. $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$).

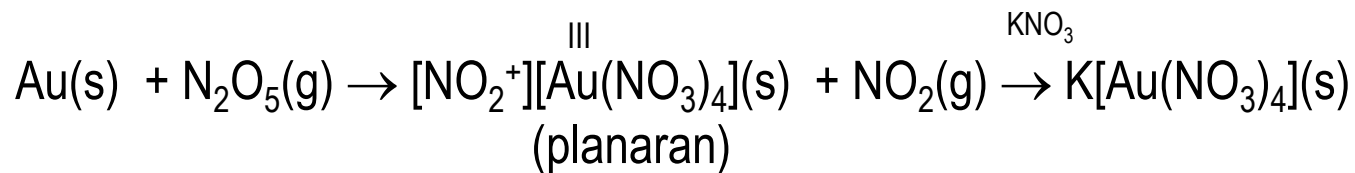
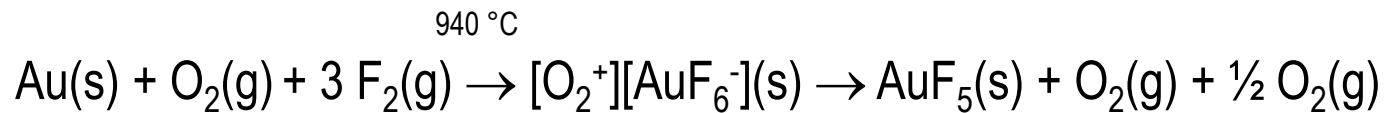
Kompleksi Au(III) u pravilu kvadratni (d^8 – usp Pd(II) i Pt(II)), npr. $[\text{Au}(\text{Cl})_4]^-$; zlatovi(III) halogenidi – planarne dimerne molekule.

$K[AuCl_4]$ i $AuCl_3$ –ishodne supstancije za pripravu spojeva

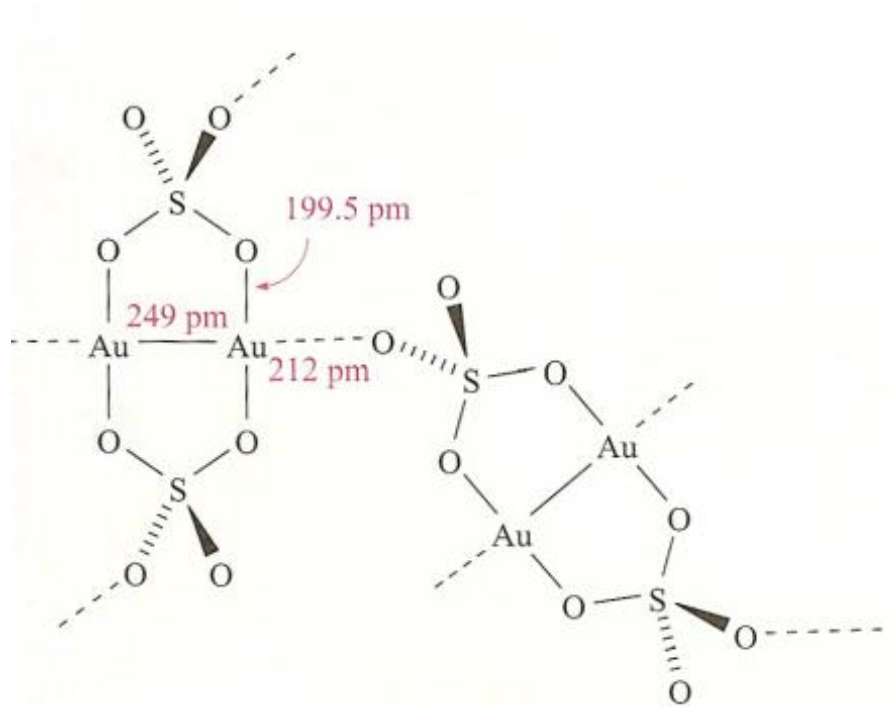
Au(III) i Au(I)

Spojevi Au(II) rijetki: $[AuXe_4]^{2+}$, $\{Cs[AuCl_3]\}$

$\{Cs[AuCl_3]\}_2 = Cs_2[AuCl_2][AuCl_4]$ (obojenost posljedica prijenosa naboja)



Monomerni kompleksi rijetki



$[\text{Au}(\text{SO}_4)]_2$ (polimer)

Kadmij i živa

Metali niskih tališta (Cd: 321 °C; Hg: –38,8 °C), izrazito otrovnih spojeva. Općenito se dosta razlikuju: kadmij ima negativan redukcijski potencijal (Cd^{2+}/Cd), živa pozitivan (Hg^{2+}/Hg). Kod oba se javlja oksidacijsko stanje +II, ali dok kadmij nema spojeva u drugim stanjima (usp. cink), za živu je karakteristično i oksidacijsko stanje +I (dijamagnetični spojevi klusterskog kationa $[\text{Hg}_2]^{2+}$).

Živa lako radi metaloorganske spojeve (veza C-Hg) – izrazito otrovni (još otrovniji od živinih soli ili para). Također s gotovo svim metalima radi legure (intermetalne spojeve, npr $\text{Na}_3\text{Hg}_2(\text{s})$)

– **amalgame** (koji su često bezopasni, npr srebrov amalgam za zubne plombe).



John Tenniel, *Mad tea party*, 1865.: Ludi Klobučar (*Alice's Adventures in Wonderland*) je 'lud' zbog kroničnog trovanja živom (živin(II) nitrat se se rabilo u prepariranju krzna za šešire). Klobučari su često pokazivali neurološke simptome uslijed izloženosti živinim spojevima te se u engleskom bila ustalila uzrečica 'lud k'o klobučar' (*mad as a hatter*), temeljem koje je nastao istoimeni lik u Dodgsonovu klasiku).

Cd(II): halogenidi, $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ u vodenim otopinama

$[\text{Cd}(\text{OH})_4]^{2-}$ (u jako lužnatom)

Cd → otapa se u kiselinama; na zraku → CdO (struktura NaCl);



Kompleksni spojevi, K. B. = 4-6

tetraedarski → $[\text{CdX}_4]^n$ (X = Cl ili NH_3)

oktaedarski → $[\text{Cd}(\text{en})_3]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{acac})_3]^-$, $[\text{CdCl}_6]^{4-}$,

$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (u konc. otopini)

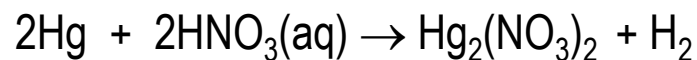
Cd_2^{2+} - u talinama metala

Reakcijom s halogenima nastaju živini(II) halogenidi



Živini(I) halogenidi dobiju se redukcijom ovih pomoću blagih reducensa (npr, Sn(II) u niskim koncentracijama) ili reakcijom s elementarnom živom ($\text{Hg} + \text{HgX}_2 \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{X}_2$)

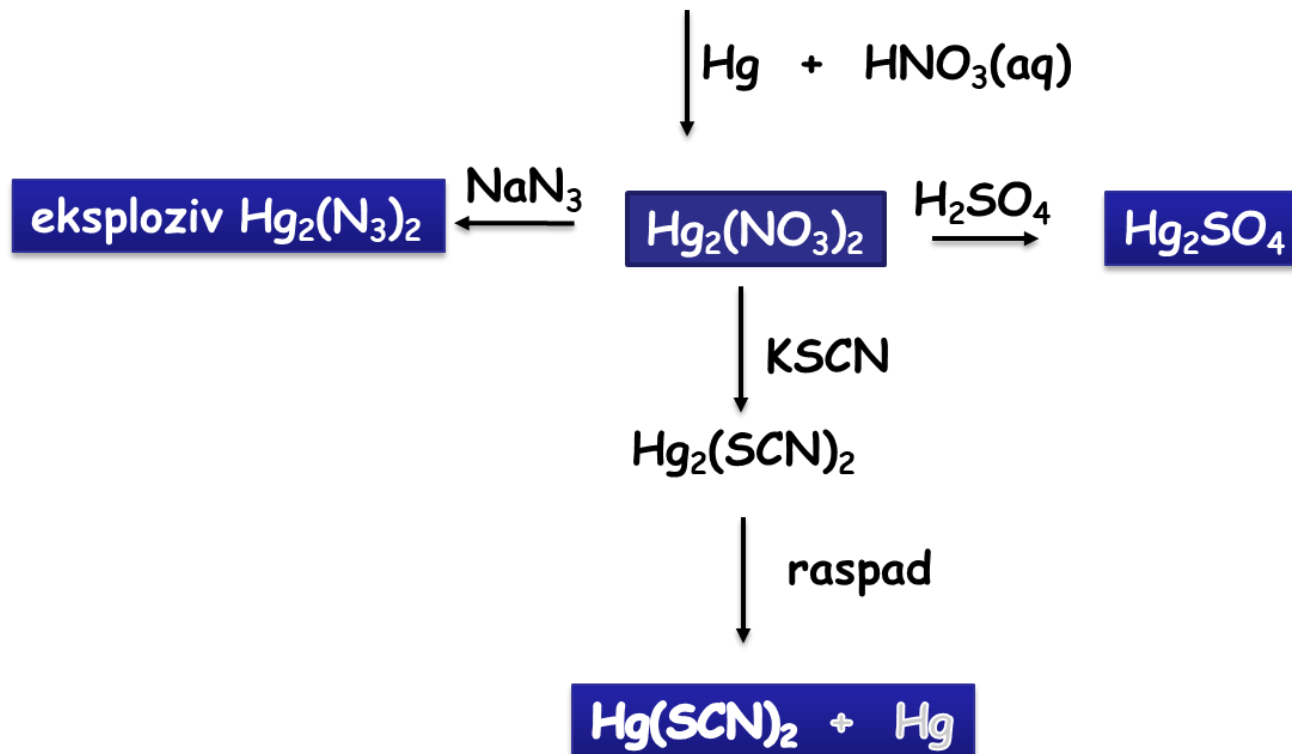
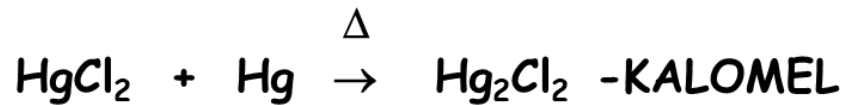
Hg se ne otapa u kiselinama neoksidirajućim kiselinama. Reagira s vrućom koncentriranom sumpornom kiselinom dajući HgSO_4 . S jako razrijeđenom hladnom dušičnom kiselinom reagira vrlo sporo:

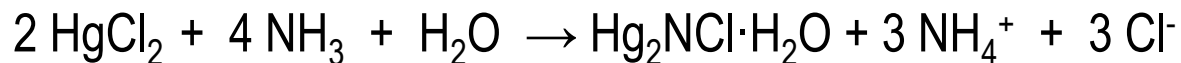


(kuhanjem i osvjetljivanjem $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ reverzibilno disproporcioniza $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$)

S koncentriranom (pogotovo toplom/vrućom) dušičnom kiselinom reagira burnije dajući $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$



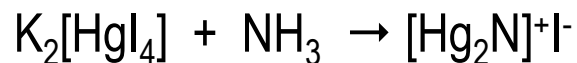




-trodimenzionalna mreža sastavljena od Hg_2N^+ i OH^- iona i molekula vode koje zauzimaju šupljine i kanale u toj mreži: ionski izmjenjivač sličan zeolitima

Halogenidi Millonove baze $\rightarrow [\text{Hg}_2\text{N}]\text{X}$ – karakterističnih boja (od bijele do smeđe – što teži halogenid, to tamnija boja)

Nesslerov reagens: $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ – specifičan i vrlo osjetljiv reagens za detekciju amonijaka (s vrlo malim količinama amonijaka daje intenzivno smeđe obojenje – jodid Millonove baze)

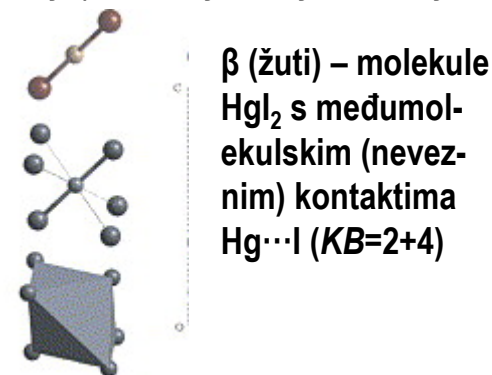
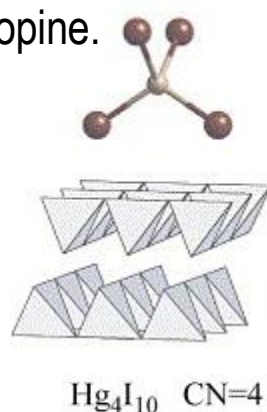
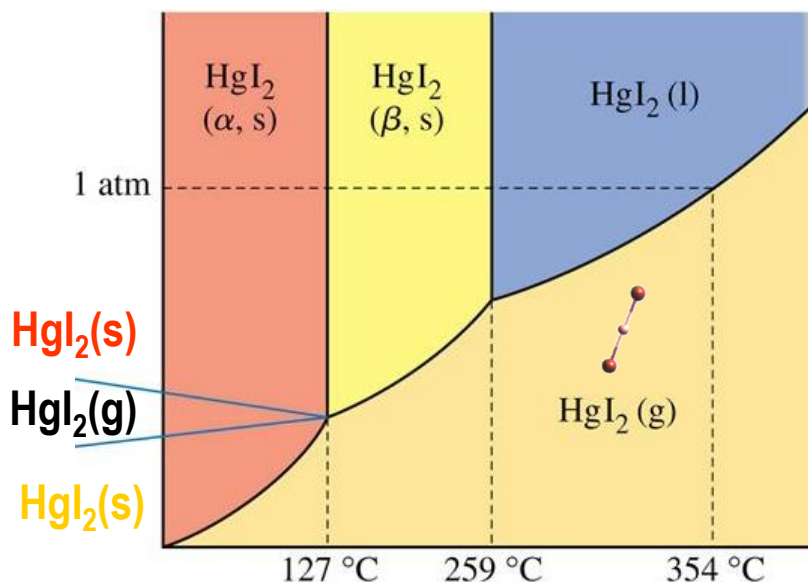


Termokromizam živinog(II) jodida

Termokromizam = svojstvo tvari da mijenja boju ovisno o temperaturi. Često je vezan uz promjenu strukture (bilo kontinuiranu uslijed promjene termičkog gibanja atomâ, bilo diskretnu ulijed faznog prijelaza između polimorfnih formi).



Živin(II) jodid ima dvije dobro definirane polimorfne forme: visokotemperaturnu **žutu** (β) i niskotemperaturnu **crvenu** (α), s temperaturom faznog prijelaza $126\text{ }^{\circ}\text{C}$ (pri atmosferskom tlaku) – crveni HgI_2 grijenjem prelazi u žuti, hlađenjem žuti prelazi u crveni. Postoje i dodatne forme (za sad ih je poznato 5) koje su metastabilne pri atmosferskom tlaku i stajanjem prelaze u α ili β , ovisno o uvjetima pri kojima stoje)* Od njih najpoznatija je **narančasta** koja nastaje kristalizacijom iz otopine.



*M.Hostettler, D.Schwarzenbach, *Compt. Rend. Chem.* 2005, **8**, 147-156.

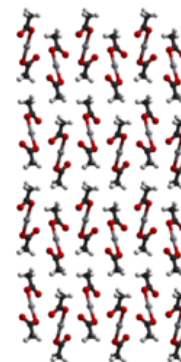
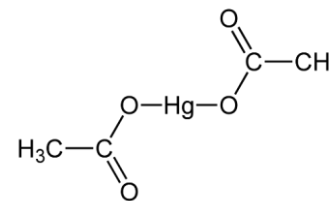
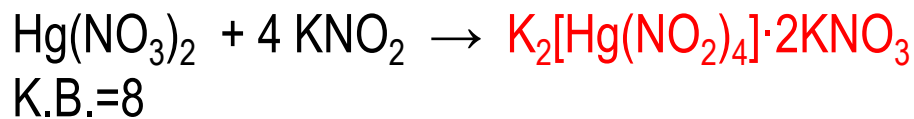
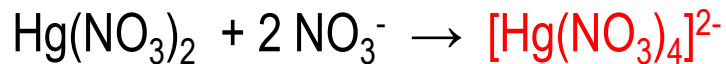
Kompleksni spojevi Hg(II):

Linearni: $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$

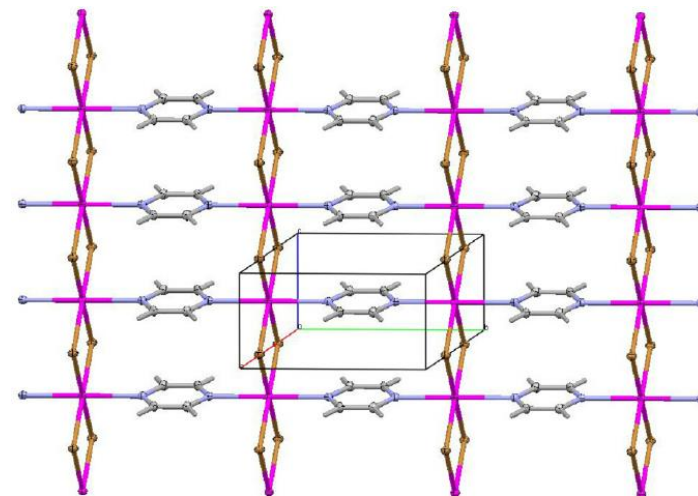
Tetraedarski: $[\text{Hg}(\text{en})_2]^{2+}$, $[\text{Hg}(\text{NCS-S})_4]^{2-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$

Oktaedarski: $[\text{Hg}(\text{en})_3]^{2+}$

Kvadratna antiprizma: $[\text{Hg}(\text{NO}_2-\kappa\text{O},\text{O}')_4]^{2-}$



$[\text{Hg}(\text{OAc})_2]$



$[\text{Hg}(\mu\text{-pyr})(\mu\text{-Br})_2]_n$

Hg [Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s²

$t_t = 234 \text{ K}$

Elementarna živa: amalgami:

Cd/Hg: Westonov članak (Hg-katoda)

Na/Hg: reducens

Ag/Hg: ~ $w(\text{Hg}) = 50 \%$, $w(\text{Ag}) = 35 \%$, $w(\text{Sn}) = 13 \%$, $w(\text{Cu}) = 2\%$

Živa u prirodi: Anorganski spojevi žive (vulkani, ljudska djelatnost) → rijeke → bakterije (apsprbiraju živu i nastaje metilživin kation (CH₃)Hg⁺) → ribe (akumuliraju metilživu) → čovjek (i svi drugi koji se tom ribom hrane).

Trovanje živom uzrokuje razne simptome (ovisno o obliku – anorganski spojevi, organski spojevi ili elementarna živa), često neurološki.

Minamata-sindrom – neurološka bolest uzrokovana trovanjem metilživom otkrivena 1956. u japanskom gradu Minamata do koje je došlo uslijed 30-ak godina ispuštanja metilžive i živina sulfata iz obližnje tvornice (u otpadnim vodama koncentracije su bile bezopasne, ali se živa akumulirala u ribi te su koncentracije u ribi postale opasne). Oko 5% populacije grada pokazivalo je simptome bolesti, od čega je oko polovice umrlo.

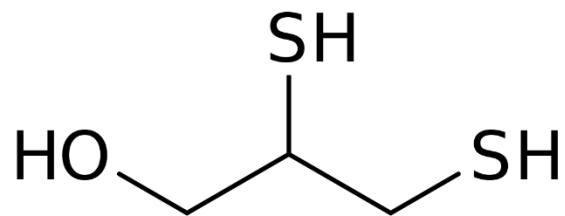
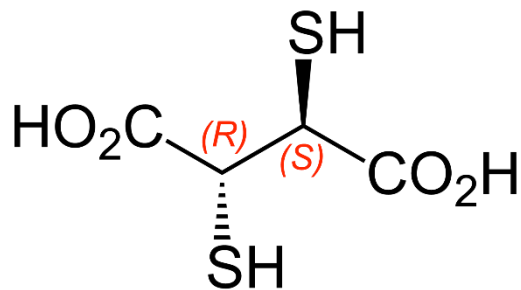
- $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ (l): neurotoksin - lipofilna molekula - 0,001 mL letalna doza;

u nekoliko sekundi prolazi kroz lateks, PVC i neoprene

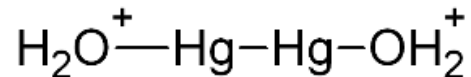
- Fenilživin acetat ($\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOCOCH}_3$) i fenilživin klorid ($\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$): organoživini

fungicidi

- Antidoti: dimerkaptojantarna kiselina, dimerkaprol (BAL): kelatirajući ligandi koji sadrže sumpor (živa – vrlo meka Lewisova kiselina, dobro se veže s mekšom bazom)

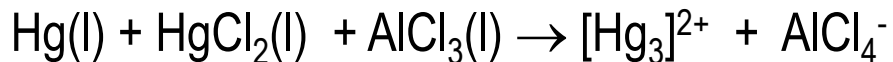


Polikationi:



Najvažniji: $[\text{Hg}_2]^{2+}$ Hg-Hg (253 pm),

U vodenoj otopini blago kiseli $[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ – otopine živinoh(I) spojeva često reba blago zakiseliti da se spriječi hidroliza (s mnogim anionima (X) dolaze do taloženja slabo topljivih bazičnih soli tipa $\text{Hg}_2(\text{X})(\text{OH})$ (npr. žuti talog $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})$ nastaje stajanjem nezakiseljene otopine živina(I) nitrata)



$[\text{Hg}_3]^{2+}$ Hg-Hg-Hg (255 pm)



$[\text{Hg}_4]^{2+}$ Hg-Hg-Hg-Hg (259-262-259 pm)