



Univerzitet u Nišu  
Prirodno-matematički fakultet  
Departman za hemiju  
Katedra za neorgansku hemiju



# Hemija prelaznih metala sa koordinacionom hemijom

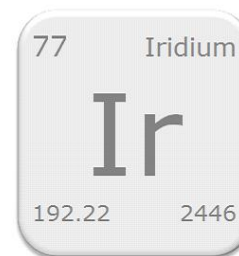
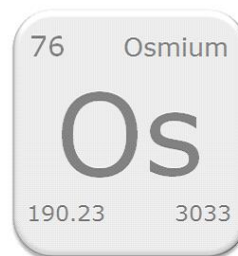
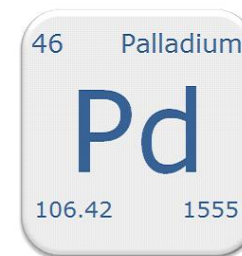
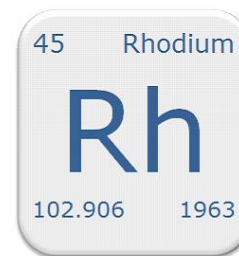
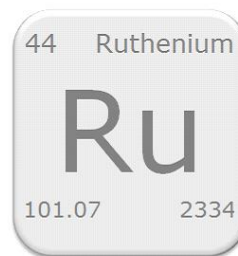
*Školska:* 2017/2018. godina

**Prof. dr Nenad S. Krstić**

*M11\_P23*

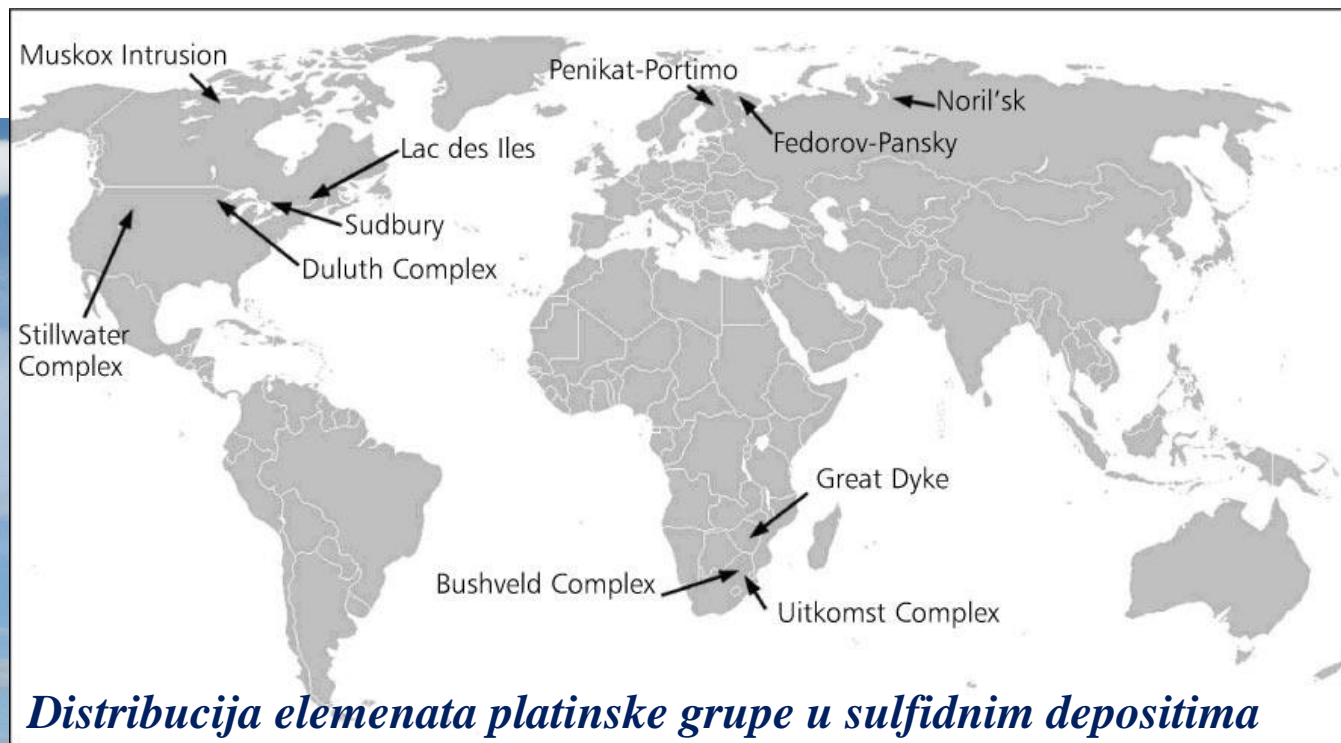
# PLATINSKI METALI

- U platinske metale ubrajaju se rutenijum, rodijum, paladijum, osmijum, iridijum i platina.
- Verovatne elektronske konfiguracije ovih metala su:



- Iz valentnih elektronskih konfiguracija vidi se izrazitija težnja lakših platinskih metala da popune 4d-energetske podnivoje.

- Kod teških metala takva težnja je slabije izražena, verovatno zbog relativne stabilnosti 6s- energetske podnivoa.
- Međutim, razlika u elektronskim konfiguracijama elemenata koji su u periodnom sistemu jedan ispod drugog, ne utiče bitno na njihove osobine.
- To su retki elementi, platina je među njima najrasprostranjeniji metal sa oko  $10^{-6}$  % u Zemljinoj kori, a ostalih elemenata ima za oko red veličine manje, reda  $10^{-7}$  %.





- U prirodi se mogu naći samородni platinski metali u obliku prirodnih legura, kao na primer Os – Ir.
- Rude bogate platinom obično sadrže vrlo malo osmijuma, i po pravilu u rudama se nalaze ne samo platinski metali već i drugi plemeniti metali: Cu, Ag i Au.
- Platinskih metala ima i u arsenidima i sulfidima drugih metala.

➤ Najznačajniji izvor za dobijanje ovih metala su Cu–Ni rude u Južnoj Africi, a ima ih i na teritoriji Kanade i Rusije.

➤ U Srbiji se u vrlo malim količinama neki od ovih metala dobijaju u procesu prerade rude bakra u Boru i Majdanpeku.

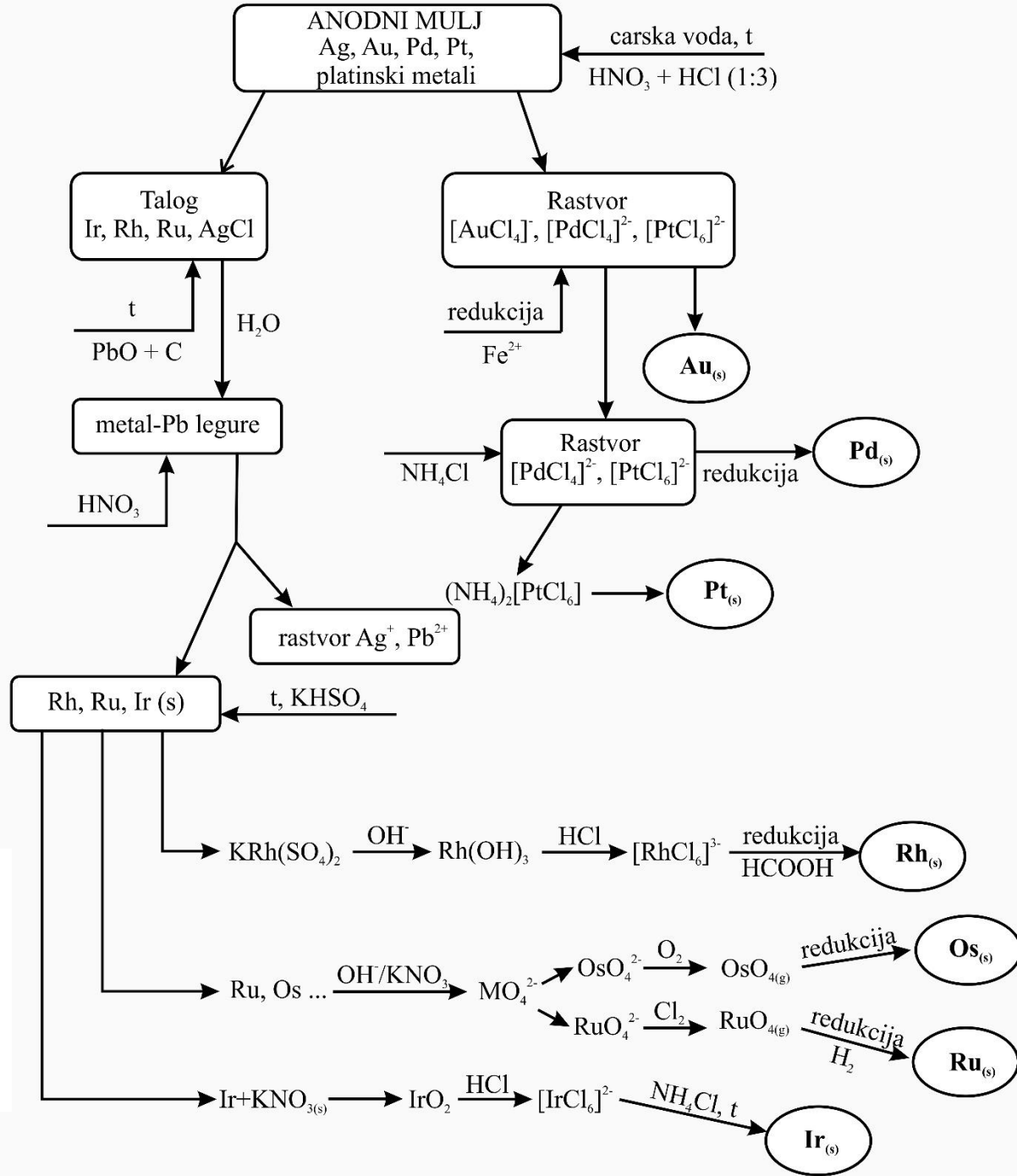


- Izdvajanje i prečišćavanje ovih elemenata izvodi različitim postupcima.
- Ni–Cu sulfidne rude iz Južne Afrike se koncentrišu flotacijom, a potom mešaju sa koksom i peskom i tope u Besemerovom konvektoru.
- Cu–Ni sulfidni kamenac se potom topi sa  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  do odgovarajućih sulfida, koji se potom oksiduju, redukuju ugljenikom i izlivaju u anode sirovog metala.
- Anodni mulj iz elektrolitičkih kada koji ostaje posle elektrolize Cu(Ni) sadrži platinske metale, Ag i Au.
- Iz takvih koncentrata, pojedinačni metali se razdvajaju složenim postupcima rastvaranja, taloženja, kristalizacije različitih soli, ekstrakcije, jonske izmene; koji su dovoljno usavršeni da se isti prerađuju u metale čistoće 99,5%.

➤ U tim postupcima, metali se dobijaju u obliku praha određenih soli, kao  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{Na}_3\text{RhCl}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{PdCl}_6$ , a sve se one razlažu na povišenoj temperaturi do odgovarajućeg platinskog metala ili oksida  $\text{OsO}_4$  i  $\text{RuO}_2$ .

➤ Inače, svi ovi elementi se mogu izdvojiti iz kiselih rastvora redukcijom cinkom, molekulskim kiseonikom, oksalnom ili mravljom kiselom ili pak elektrolizom.





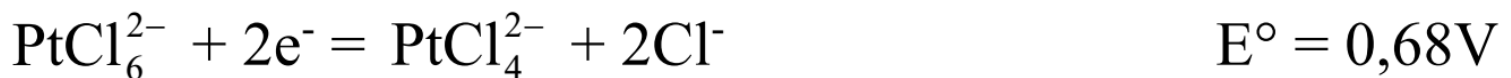
*Šematski prikaz dobijanja i razdvajanja platinskih metala iz anodnog mulja koji je dobijen prilikom elektrolitičke rafinacije nikla*

- Platinski metali se široko primenjuju kao katalizatori.
- Razvijeni su tehnološki postupci redukcije njihovih soli na različitim nosačima, pa tako nastaju odgovarajući katalizatori na  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , reni-niklu,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ .
- Svi ovi metali imaju visoke tačke topljenja i ključanja koje u nizu opadaju sa porastom atomskog broja elemenata.



- Ovi metali su neuobičajeno otporni na dejstvo kiselina.
- Neoksidujuće kiseline uopšte ne deluju na platinske metale, a i one koje su oksidaciona sredstva nisu mnogo efikasna.
- U azotnoj kiselini rastvara se samo Pd, a "*carska voda*" rastvra metalni Pd, Pt i osmijum u prahu.
- Ostali elementi su nerastvorni u svim kiselinama sve do 100°C.
- Ovakva inertnost platinskih metala nije posledica vrednosti standardnih elektrodnih potencijala koji su čak niži nego kod Au.
- U "*carskoj vodi*" rastvaraju se metali koji imaju veće vrednosti standardnih elektrodnih potencijala, tako da je njihova otpornost na dejstvo kiselina posledica pasivizacije, a njihova inertnost prema hloridnom jonu, koji lako razara različite proizvode nastale pasivizacijom, teško se može objasniti.

- Svi platinski metali su inertni i teško stupaju u reakcije sa drugim elementima i teško se rastvaraju.
- Ru i Os ne reaguju sa mineralnim kiselinama (rastvaraju se tek posle alkalnog topljenja sa  $\text{Na}_2\text{O}_2$  i  $\text{NaOH}$ ).
- Rh i Ir su otporni na dejstvo kiselina, nerastvorni su i u carskoj vodi (na temperaturi crvenog usijanja oksiduju se hlorom do  $\text{MCl}_3$ ).
- Pd se rastvara u  $\text{HNO}_3$  kiselini, a Pt u carskoj vodi, na vazduhu i koncentrovana  $\text{HCl}$  polako rastvara ovaj metal:



- Platina nije baš tako inertan metal, što se obično misli na prvi pogled, ona katalizuje više od 60 oksido-redukcionih i reakcija razlaganja (na primer razlaganje  $\text{N}_2\text{H}_4$  do  $\text{N}_2$  i  $\text{NH}_3$ ).
- Pd i Pt reaguju sa rastopima alkalnih oksida i peroksida, sa flurom i hlorom na temperaturi usijanja, pa zato pri radu sa Pt posuđem u laboratoriji treba voditi računa o tome da ona može da reaguje i sa P, Si, As, Pb, Sb, S, Se pa u platinskom posuđu ne treba zagrevati jedinjenja ovih elemenata koja se mogu redukovati.
- Pd i Pt mogu da adsorbuju velike količine  $\text{H}_2$  (na  $80^\circ\text{C}$  i  $p = 100\text{kPa}$ , jedna zapremina Pd adsorbuje 900 zapremina vodonika, što odgovara sastavu  $\text{PdH}_{0,7}$ , što znači da postoji izvesna hidridna faza na paladijumu, a  $\text{H}_2$  može i da difunduje kroz Pd).



## Hemija platinskih metala

- U hemijskom pogledu svi platinski metali su slični na neki način, mada svaki od njih poseduje određene specifičnosti vezane za različitu stabilnost oksidacionih stanja i stereochemiju jedinjenja.
- Sa elementima VIII grupe periodnog sistema kojoj formalno pripadaju, ovi metali nemaju mnogo zajedničkih osobina.
- Neko ponašanje slično reakcijama Fe, Co i Ni ovi elementi ispoljavaju pri građenju kompleksa sa  $\pi$ -kiselinama kao ligandima.
- Neka generalna analogija među njima je u sledećem:
  1. ***Binarna jedinjenja.*** Ovi elementi grade okside, sulfide, fosfide, ali su najznačajnija binarna jedinjenja – halogenidi. Paladijum gradi nitrat i sulfat.

2. *Hemija vodenih rastvora.* To je istovremeno hemija kompleksnih jedinjenja jer ovi elementi ne grade proste akva jone. U vodenim rastvorima perhlorne kiseline Ru(II), Rh(III) i Pd(II) postoje kao joni. U kiselinama čiji su anjoni dobri kompleksirajući agensi, postoje acido kompleksi ovih jona.

Mnogi na prvi pogled prosti rastvori, kao  $\text{RhCl}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$  na primer, su vrlo složenog sastava. Brojni kompleksni joni sa halogenim anjon-liganima i N-donor ligandima grade soli rastvorne u vodi i za većinu njih proučena je kinetika izmene liganada iz nekoliko razloga:

- a) proučavanje trans-efekta, posebno u kompleksima Pt(II).
- b) proučavanje razlika u mehanizmu izmene liganada među jonima koji pripadaju različitim prelaznim serijama (I, II, III) analogne elektronske konfiguracije.
- c) zbog proučavanja neobično brzih procesa prenosa elektrona u kompleksnim jonima teških metala.

**3. Jedinjenja sa  $\pi$ -kiselinama.** Osim Pd i Pt ostali platinski metali grade binarne karbonile koji su uglavnom polinuklearna jedinjenja.

Supstituisane karbonile grade svi metali i to prevashodno karbonihalogenide. Rutenijum gradi kompleks i sa nitrozil ligandom.

Hemija kompleksa platinskih metala sa trisupstituisanim fosfinima i fosfitima je dosta obimna, a neki od tih kompleksa su važni katalizatori.

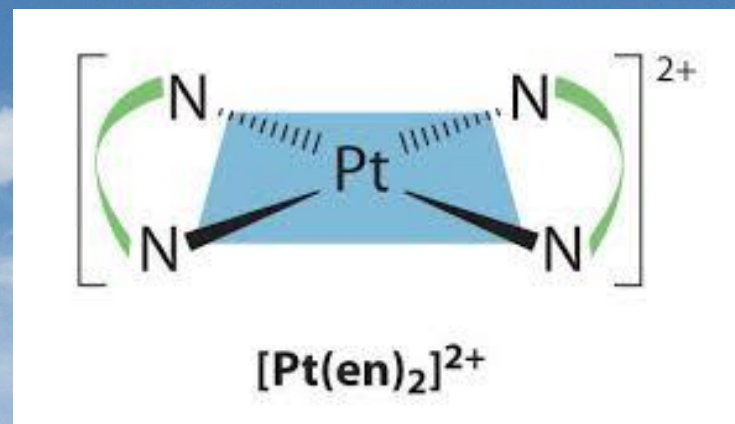
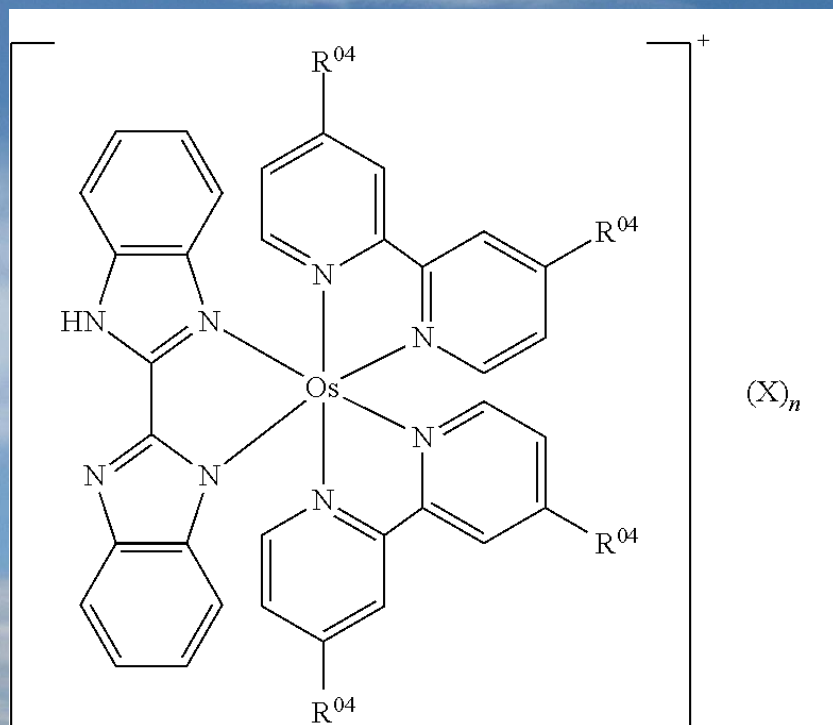
Svi ovi elementi grade komplekse sa ligandima koji se vezuju preko C – atoma i to olefinima i acetilenom, a Pd(II) gradi  $\pi$ -alilne komplekse.



**4. Stereohemija.** Većina kompleksa metala M(II) i M(IV) je oktaedarske strukture sa koordinacionim brojem metala 6.

Jedinjenja metala  $d^8$ -konfiguracije (Rh(I), Ir(I), Pd(II), Pt(II)) su kvadratno-planarne strukture sa koordinacionim brojem 4.

U nekim kompleksima Os i Ir imaju koordinacione brojeve veće od 6.



**5. Stepen oksidacije.** Platinski metali grade jedinjenja sa stepenom oksidacije od 0 do +8. Osnovni i mogući stepeni oksidacije platinskih metala prikazani su u Tabeli

Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
<b>0</b>	<b>0</b>	0	0	<b>0</b>	<b>0</b>
-	-	<b>1</b>	<b>1</b>	-	-
2	2	2	2	<b>2</b>	<b>2</b>
3	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	-	-
4	<b>4</b>	4	<b>4</b>	4	<b>4</b>
5 <sup>ab</sup>	5 <sup>ab</sup>	5 <sup>a</sup>	5 <sup>a</sup>	5 <sup>a</sup>	5 <sup>a</sup>
6 <sup>ab</sup>	6 <sup>ab</sup>	6 <sup>a</sup>	6 <sup>a</sup>	6 <sup>a</sup>	6 <sup>a</sup>
7 <sup>ab</sup>	7 <sup>ab</sup>	-	-	-	-
<b>8</b>	<b>8<sup>ab</sup></b>	-	-	-	-

Najvažnija oksidaciona stanja su bold-iranim i crvenim fontom  
<sup>a</sup>u fluoridima i fluorokompleksima  
<sup>b</sup>u oksidima i oksoanjonima

- Maksimalni stepen oksidacije metala opada od +8 (Ru) do +4 (Pd).
- Teži platinski metali lakše grade jedinjenja sa visokim oksidacionim stanjem i ista su stabilnija, što je posledica opadanja uticaja jezgra na d-elektrone sa porastom glavnog kvantnog broja.
- Na osnovu podataka iz tabele, zaključuje se da su stabilnija jedinjenja nekog elementa u nižem oksidacionom stanju sa porastom atomskog broja elementa.
- Oksoanijone grade Ru i Os u visokim oksidacionim stanjima.
- Oksokatjone grade takođe Ru i Os i to:  $\text{RuO}_2^{2+}$  i  $\text{OsO}_2^{2+}$ .



- Monoatomski katjoni platinskih metala se retko mogu sresti u vodenim rastvorima.
- Poznati su samo tetra akvapaladijum  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  i eventualno heksaakvarodijum(III)  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

# RUTENIJUM I OSMIJUM



➤ *Otkriće:* 1844, Karl Karlovich Klaus

➤ *Ime:* latinska reč „Ruthenia“ - Rusija

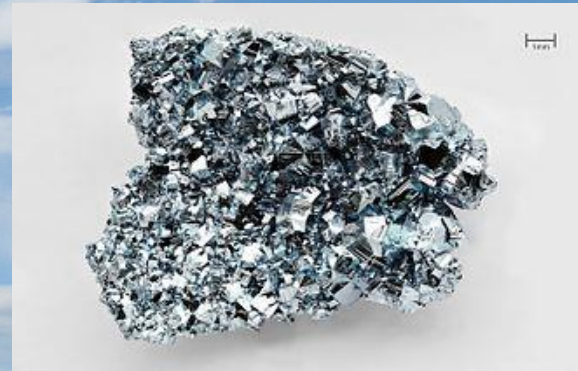
<b>Atomski broj</b>	44
<b>Grupa</b>	8
<b>Perioda</b>	5
<b>Kategorija</b>	d-metal
<b>A<sub>r</sub></b>	101,07
<b>Elek. konf.</b>	[Kr] 4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>

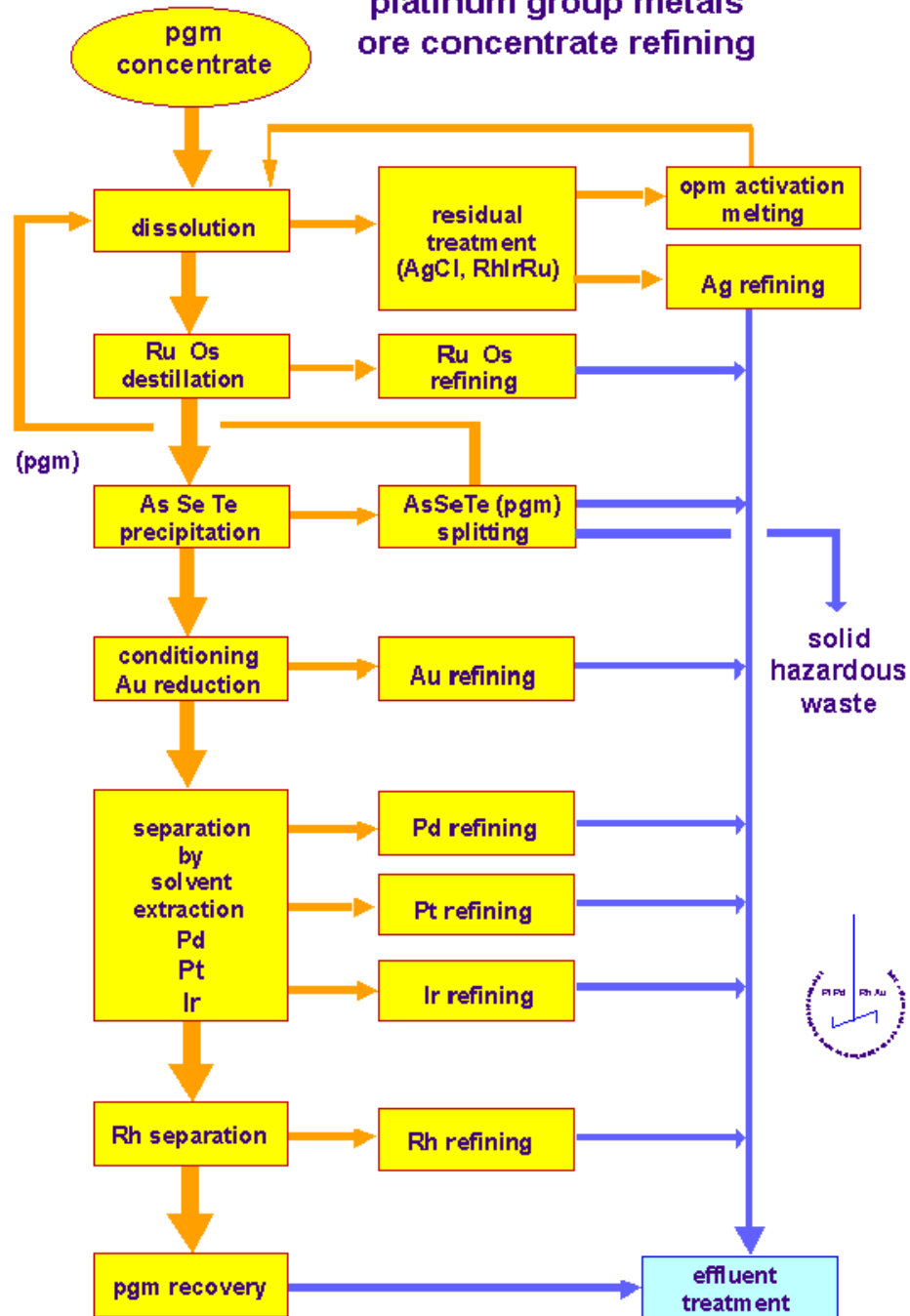


➤ *Otkriće:* 1803, Smithson Tennant

➤ *Ime:* grčka reč „osme“ - miris

<b>Atomski broj</b>	76
<b>Grupa</b>	8
<b>Perioda</b>	6
<b>Kategorija</b>	d-metal
<b>A<sub>r</sub></b>	190,23
<b>Elek. konf.</b>	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>





# Proizvodnja i rezerve

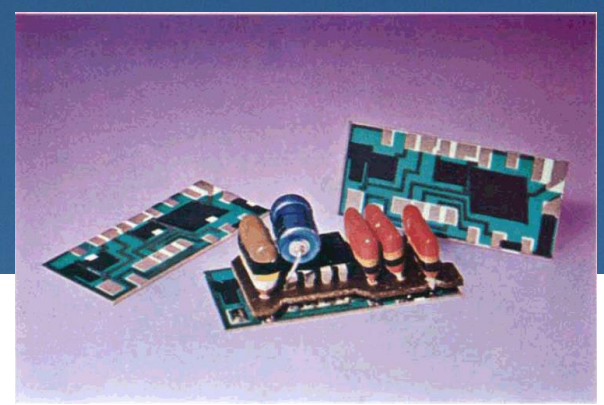
## ➤ *Rutenijum:*

■ Top 3 producers	1) South Africa 2) Russia 3) Zimbabwe
■ Top 3 reserve holders	1) South Africa 2) Russia 3) USA

## ➤ *Osmijum:*

■ Top 3 producers	1) South Africa 2) Russia 3) Zimbabwe
■ Top 3 reserve holders	1) South Africa 2) Russia 3) USA





## ➤ *Rutenijum:*

- Elektronska industrija (čipovi, elektrostatički kontakti)
- Rutenijum oksid se koristi u hemijskoj industriji da se njime „presvlače“ anode u elektrohemijskom postupku dobijanja hlora.
- Katalizator (amonijak, sirćetna kisleina – proizvodnja)
- Rutenijumova jedinjenja se mogu koristiti u solarnim ćelijama
- Legura sa platinom se koristi u industriji nakita

## ➤ *Osmijum:*

- Koristi se za pravljenje čvrstih legura, igala.
- kao katalizator



# Fizičke osobine

## ▼ Rutenijum



■ Group	8	■ Melting point	2333°C, 4231°F, 2606 K
■ Period	5	■ Boiling point	4147°C, 7497°F, 4420 K
■ Block	d	■ Density (g cm <sup>-3</sup> )	12.1
■ Atomic number	44	■ Relative atomic mass	101.07
■ State at 20°C	Solid	■ Key isotopes	<sup>101</sup> Ru, <sup>102</sup> Ru, <sup>104</sup> Ru
■ Electron configuration	[Kr] 4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>	■ CAS number	7440-18-8
■ ChemSpider ID	<a href="#">22390</a>	<a href="#">ChemSpider</a> is a free chemical structure database	

## ▼ Atomic data



■ Atomic radius, non-bonded (Å)	2.13			■ Covalent radius (Å)		1.36		
■ Electron affinity (kJ mol <sup>-1</sup> )	101.31			■ Electronegativity (Pauling scale)		2.2		
■ Ionisation energies (kJ mol <sup>-1</sup> )	1 <sup>st</sup>	2 <sup>nd</sup>	3 <sup>rd</sup>	4 <sup>th</sup>	5 <sup>th</sup>	6 <sup>th</sup>	7 <sup>th</sup>	8 <sup>th</sup>
	710.18	1617.09	2746.94	-	-	-	-	-

## Osmiujum ?

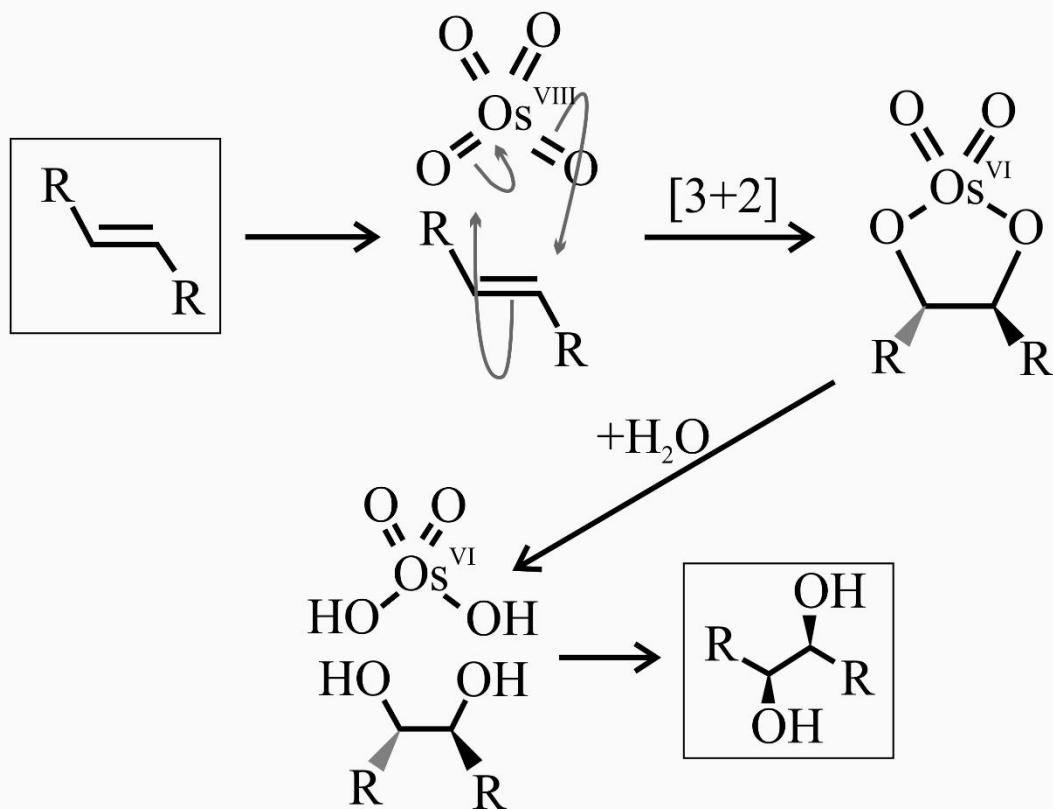
■ Group	8	■ Melting point	3033°C, 5491°F, 3306 K
■ Period	6	■ Boiling point	5008°C, 9046°F, 5281 K
■ Block	d	■ Density (g cm <sup>-3</sup> )	22.5872
■ Atomic number	76	■ Relative atomic mass	190.23
■ State at 20°C	Solid	■ Key isotopes	<sup>192</sup> Os
■ Electron configuration	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	■ CAS number	7440-04-2
■ ChemSpider ID	<a href="#">22379</a>	<a href="#">ChemSpider</a> is a free chemical structure database	

## Atomic data ?

■ Atomic radius, non-bonded (Å)	2.16			■ Covalent radius (Å)		1.36		
■ Electron affinity (kJ mol <sup>-1</sup> )	106.1			■ Electronegativity (Pauling scale)		2.2		
■ Ionisation energies (kJ mol <sup>-1</sup> )	1 <sup>st</sup>	2 <sup>nd</sup>	3 <sup>rd</sup>	4 <sup>th</sup>	5 <sup>th</sup>	6 <sup>th</sup>	7 <sup>th</sup>	8 <sup>th</sup>
	814.165	-	-	-	-	-	-	-

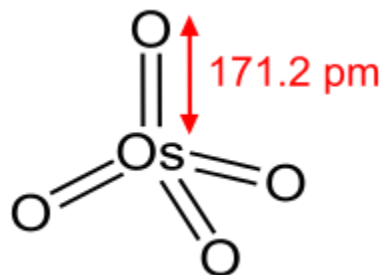
# Hemijske osobine

- Karakteristična osobina rutenijuma (Ru) i osmijuma (Os) je njihova sposobnost da se oksiduju i grade isparljive tetrokside  $\text{RuO}_4$  - narandžaste boje i  $\text{OsO}_4$  – bezbojno jedinjenje.
- To su jaka oksidaciona sredstva koja mogu da oksiduju olefine i *cis*-diole.





- Primenjuju se i za bojenje bioloških preparata pošto ih organska jedinjenja redukuju; to su inače energične i opasne reakcije ovih otrovnih jona.
- Rastvaranjem u bazama daju okso anjone  $\text{RuO}_4^{2-}$  i stabilan  $[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ -jon.



- Pri visokim koncentracijama  $\text{Cl}^-$  -jona Ru gradi  $[\text{RuCl}_6]^{2-}$  -jon koji u vodenom rastvoru zamenjuje  $\text{Cl}^-$  -ligand vodom:



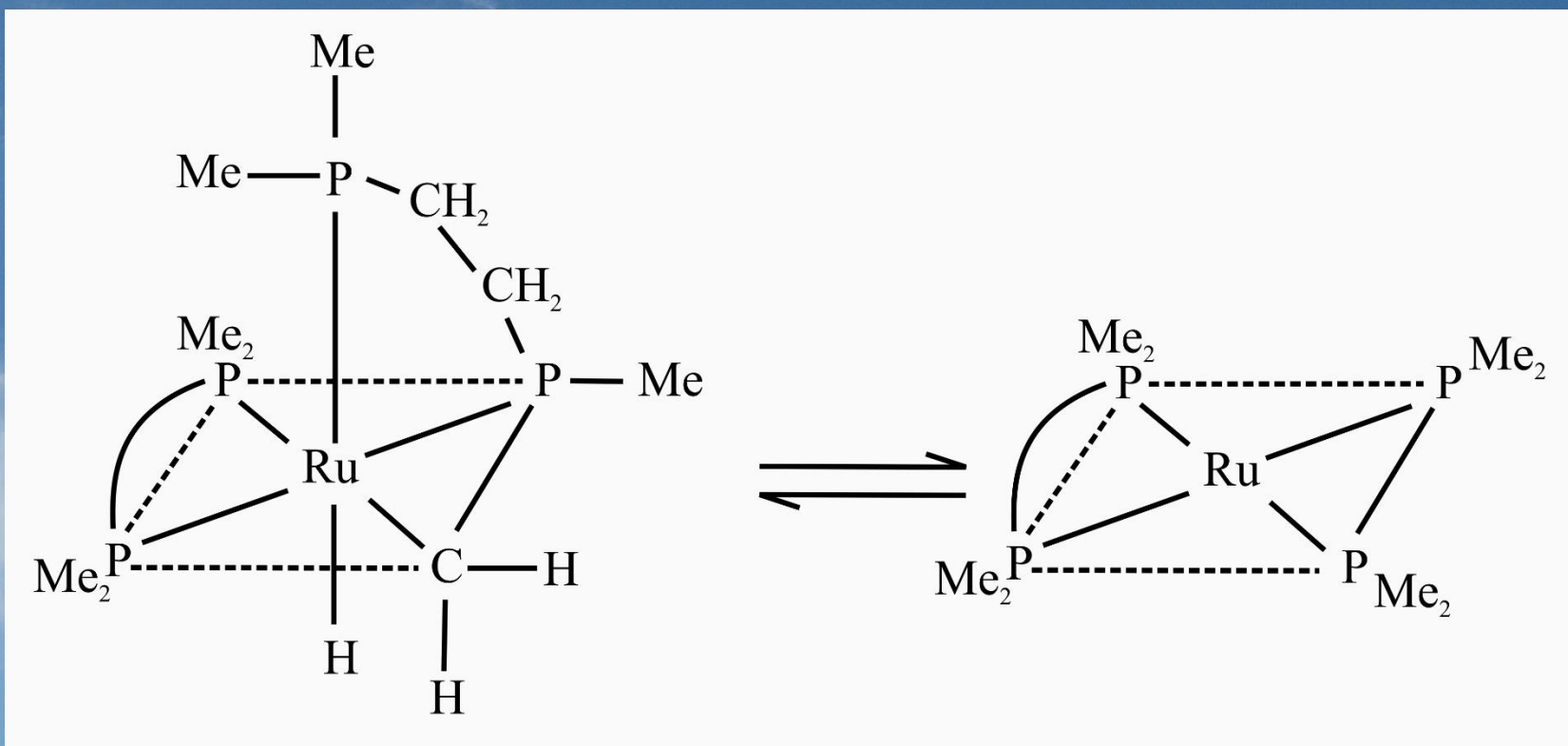
- Sa smanjenjem broja  $\text{Cl}^-$  -jona brzina izmene liganada naglo opada.

## Pregled kompleksnih jona Ru i Os

Kompleksi M(II)-jona, $d^6$ konfiguracija	Karbonili, sa supstituisanim fosfin-ligandima, sa etanolom (etoksi-kompleksi).
Kompleksi M(III)-jona $d^5$ konfiguracija	Kompleksi oktaedarske strukture sa koordinacionim brojem 6 i to amino-kompleksi, amino-hloro-akva i halogenidni kompleksi.
Kompleksi M(IV)-jona, $d^4$ konfiguracija	Halogenidni kompleksi oktaedarske ili deformisano oktaedarske strukture.
Kompleksi M(V)-jona, $d^3$ konfiguracija	Poznati su samo sa fluoridnim jonom $[MF_6]^-$
Kompleksi M(VI), (VII) i (VIII)	Sa visokim oksidacionim stanjem metala najpoznatiji su okso anjoni $MO_4^-$ , oksi halogenidi $OsOCl_4$ , $Ru_2OCl_5$ , nitridni kompleks $[OsO_3N]^-$

- Ru(II) gradi karbonilne i fosfinske komplekse kao i ostali platinski metali.
- Grupa CO uvodi se u strukturu kompleksa direktno, dejstvom mravlje kiseline ili alkohola u alkalnoj sredini.
- Dejstvom CO na  $\text{RuCl}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$  u etanolu i uvođenjem trisupstituisanog fosfina nastaje *trans*-izomer kompleksa tipa  $\text{O} \equiv \text{C-RuHL}_4$ .

- Redukcijom  $trans\text{-RuCl}_2(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$ , dihlorobis(1,2 dimetilfosfinoetana) rutenijuma u tautomernoj ravnoteži  $\text{H}^-$  jon prelazi sa metala na ligand i obrnuto.



*Primer kompleksa Ru(II) koji može da prenosi hidrid-jon sa metala na ligand, kao model za proučavanje prenosa vodonika u biološkim sistemima*



# RODIJUM I IRIDIJUM



➤ *Otkriće:* 1803, William Hyde Wollaston

➤ *Ime:* grčka reč „rhodon“ –kao ruža obojen



<b>Atomski broj</b>	45
<b>Grupa</b>	9
<b>Perioda</b>	5
<b>Kategorija</b>	d-metal
<b>A<sub>r</sub></b>	102,906
<b>Elek. konf.</b>	[Kr] 4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>

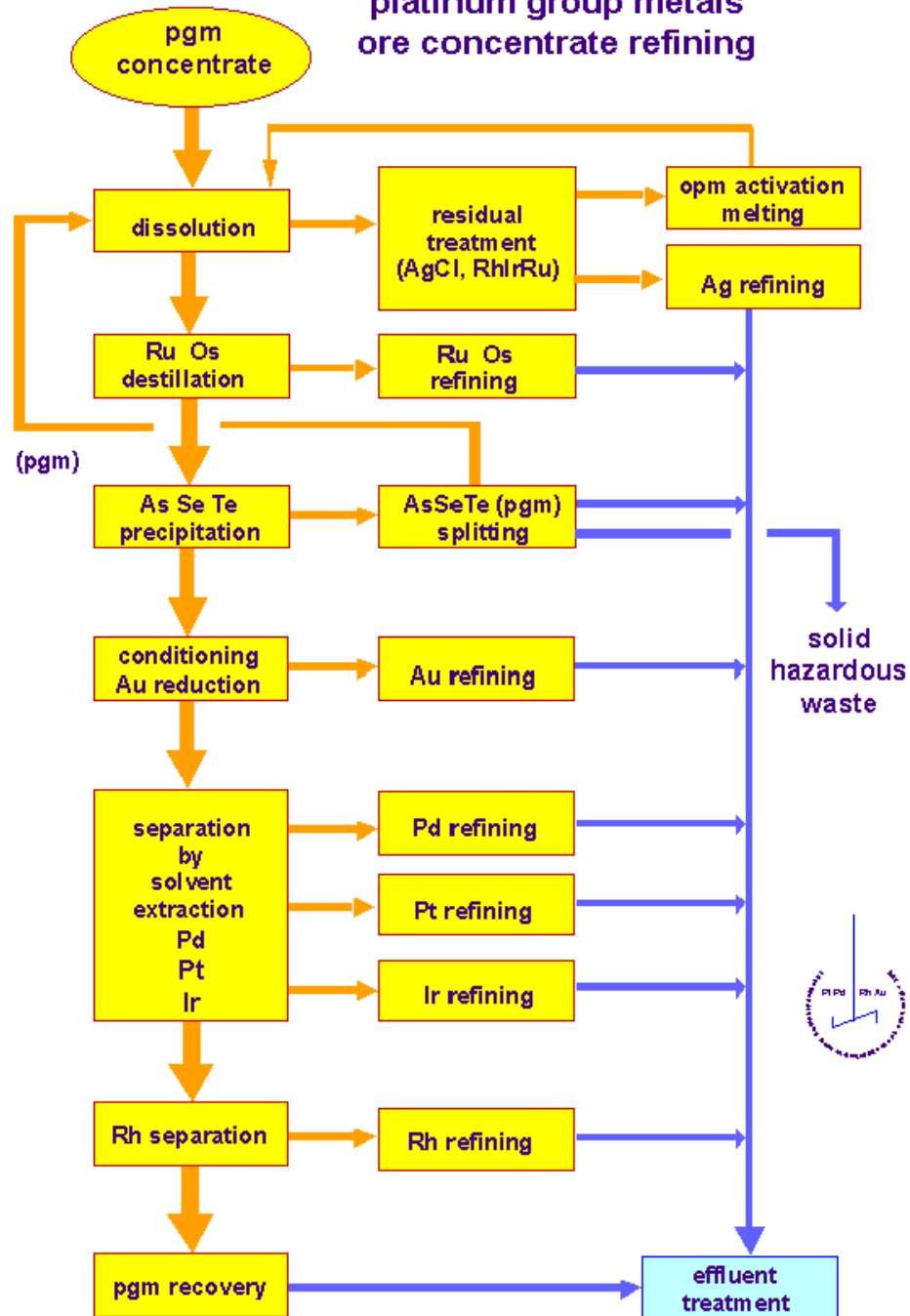
➤ *Otkriće:* 1803, Smithson Tennant

➤ *Ime:* od grčke boginje duge „Iris“



<b>Atomski broj</b>	77
<b>Grupa</b>	9
<b>Perioda</b>	6
<b>Kategorija</b>	d-metal
<b>A<sub>r</sub></b>	192,217
<b>Elek. konf.</b>	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>





# Proizvodnja i rezerve

## ➤ *Rutenijum:*

■ Top 3 producers	1) South Africa 2) Russia 3) Zimbabwe
■ Top 3 reserve holders	1) South Africa 2) Russia 3) USA

## ➤ *Osmijum:*

■ Top 3 producers	1) South Africa 2) Russia 3) Zimbabwe
■ Top 3 reserve holders	1) South Africa 2) Russia 3) USA

## ➤ *Rodijum:*

- Katalizator u kolima (redukcija azotovih oksida)
- Katalizator u proizvodnji azotne kiseline, sirćetne kiseline, u reakcijama hidrogenizacije
- Za oblaganje optičkih vlakana

## ➤ *Iridijum:*

- Otporan na koroziju
- Legure (osmijum)
- Kontakti u svećicama (auto industrija) zbog visoke tačke topljenja i male reaktivnosti



# Fizičke osobine

## ▼ Rodijum



■ Group	9	■ Melting point	1963°C, 3565°F, 2236 K
■ Period	5	■ Boiling point	3695°C, 6683°F, 3968 K
■ Block	d	■ Density (g cm <sup>-3</sup> )	12.4
■ Atomic number	45	■ Relative atomic mass	102.906
■ State at 20°C	Solid	■ Key isotopes	<sup>103</sup> Rh
■ Electron configuration	[Kr] 4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>	■ CAS number	7440-16-6
■ ChemSpider ID	<a href="#">22389</a>	<a href="#">ChemSpider</a> is a free chemical structure database	

## ▼ Atomic data



■ Atomic radius, non-bonded (Å)	2.10			■ Covalent radius (Å)	1.34			
■ Electron affinity (kJ mol <sup>-1</sup> )	109.704			■ Electronegativity (Pauling scale)	2.28			
■ Ionisation energies (kJ mol <sup>-1</sup> )	1 <sup>st</sup>	2 <sup>nd</sup>	3 <sup>rd</sup>	4 <sup>th</sup>	5 <sup>th</sup>	6 <sup>th</sup>	7 <sup>th</sup>	8 <sup>th</sup>
	719.675	1744.45	2996.83	-	-	-	-	-

## ▼ Iridijum ?

■ Group	9	■ Melting point	2446°C, 4435°F, 2719 K
■ Period	6	■ Boiling point	4428°C, 8002°F, 4701 K
■ Block	d	■ Density (g cm <sup>-3</sup> )	22.5622
■ Atomic number	77	■ Relative atomic mass	192.217
■ State at 20°C	Solid	■ Key isotopes	<sup>193</sup> Ir
■ Electron configuration	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	■ CAS number	7439-88-5
■ ChemSpider ID	<a href="#">22367</a>	<a href="#">ChemSpider</a> is a free chemical structure database	

## ▼ Atomic data ?

■ Atomic radius, non-bonded (Å)	2.13			■ Covalent radius (Å)	1.32			
■ Electron affinity (kJ mol <sup>-1</sup> )	150.884			■ Electronegativity (Pauling scale)	2.2			
■ Ionisation energies (kJ mol <sup>-1</sup> )	1 <sup>st</sup>	2 <sup>nd</sup>	3 <sup>rd</sup>	4 <sup>th</sup>	5 <sup>th</sup>	6 <sup>th</sup>	7 <sup>th</sup>	8 <sup>th</sup>
	865.186	-	-	-	-	-	-	-

## Oksidaciona stanja rodijuma

+0	$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$
+1	$\text{RhCl}(\text{PH}_3)_2$
+2	$\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$
<b>+3</b>	$\text{RhCl}_3, \text{Rh}_2\text{O}_3$
+4	$\text{RhF}_4, \text{RhO}_2$
+5	$\text{RhF}_5, \text{Sr}_3\text{LiRhO}_6$
+6	$\text{RhF}_6$

## Oksidaciona stanja iridijuma

-3	$[\text{Ir}(\text{CO})_3]^{3-}$
-1	$[\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]^-$
<b>0</b>	$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$
+1	$[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$
+2	$\text{IrCl}_2$
<b>+3</b>	$\text{IrCl}_3$
<b>+4</b>	$\text{IrO}_2$
+5	$\text{Ir}_4\text{F}_{20}$
+6	$\text{IrF}_6$
+7	$[(\eta^2\text{-O}_2)\text{IrO}_2]^+$
+8	$\text{IrO}_4$
+9	$[\text{IrO}_4]^{+[2]}$

## Hemijske osobine

- Rodijum i iridijum se razlikuju od predhodnih elemenata po tome što ne grade oksoanijone i okside u višim valentnim stanjima.
- Za Rh su karakteristična jedinjenja u valentnim stanjima I i II, a za Ir I, II i IV. U najvišim oksidacionim stanjima, ovi metali grade samo heksafluoride i soli anjona  $\text{IrF}_6^-$ .
- Za njih je karakteristična sklonost da grade katjonske komplekse, za razliku od svih do sada proučavanih teških metala kod kojih takva tendencija nije bila izražena.
- Rh(III) gradi brojne aminske komplekse i po tome je sličan Co(III)-jonu.
- Rh(II) ne gradi stabilne komplekse kao Co(II), ali se jedinjenja tog tipa javljaju kao intermedijeri u reakcijama redukcije jedinjenja drugih jona ovog metala.



## Kompleksna jedinjenja Rh i Ir

- Postoje brojni dijamagnetni, kinetički stabilni, oktaedarski kompleksi ovih metala, slični onima koje gradi Co(III).
- Takvi su kompleksi  $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  i  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ .
- U kompleksima sa ligandima tipa  $\text{X}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ili  $\text{NH}_3$  redukcijom se ne dobijaju kompleksi M(II)-jona kao kod kobalta, već reakcija ide do metala, a u kontrolisanim uslovima do hidridnih kompleksa tipa  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}]\text{SO}_4$ .
- Kompleksi M(IV) jona,  $d^5$ - konfiguracije se teško dobijaju, jer se jon Rh(III) teško oksiduje, dok iridijum u ovom oksidacionom stanju gradi oktaedarske komplekse konfiguracije  $t_{2g}^5$ , sa jednim nesparenim elektronom.

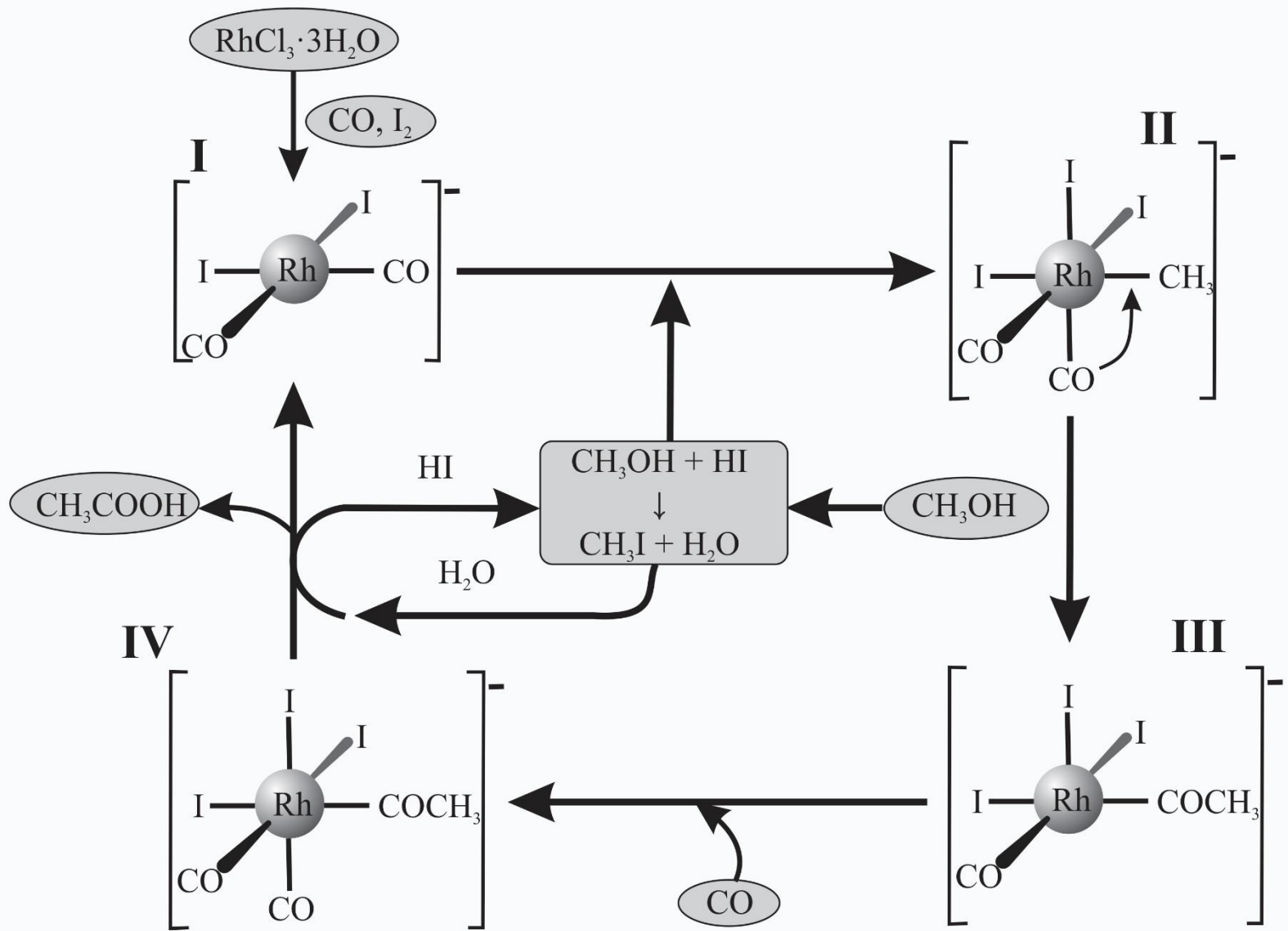
# Pregled kompleksnih jona Rh i Ir

M(0), d <sup>9</sup> konfiguracija	Ir(0) gradi karbonil.
M(I), d <sup>8</sup> konfiguracija	Planarni kompleksi sa ligandima $\pi$ -donorima najpoznatiji su karbonilhloridi.
M(II), d <sup>7</sup> konfiguracija	Kompleksi sa organskim ligandima: $[\text{Rh}(\text{OCOR})_2]_2$ . Najpoznatiji su sa acetatnim ligandom.
M(III), d <sup>6</sup> konfiguracija	Brojni katjonski i anjonski kompleksi, neutralni molekuli, oktaedarske strukture sa koordinacionim brojem 6. Od $\text{RhCl}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ dobijaju se katjonski kompleksi sa $\text{NH}_3$ , Py, olefinima, a Ir gradi komplekse sa amonijakom i: $\text{RhCl}_3\text{L}_3$ , $\text{Rh}_2\text{Cl}_6\text{L}_4$ , $\text{Rh}_2\text{Cl}_6\text{L}_2$ , poznati su i hidridni kompleksi $\text{MHCl}_2\text{L}_3$ i $\text{MH}_2\text{ClL}_3$ .
M(IV), d <sup>5</sup> konfiguracija	Za Rh to je značajno oksidaciono stanje $[\text{RhCl}_6]^{2-}$ kompleksni jon. Najvažnije oksidaciono stanje iridijuma u kompleksima sa halogenidnim anjonima i oksalatom: $[\text{IrX}_6]^{2-}$ .

- Brojni kompleksi platinskih metala su nezamenljivi katalizatori u različitim industrijskim procesima.
- Njihovo katalitičko dejstvo zasnovano je na sposobnosti da vezuju i otpuštaju ligande i prelaze iz stanja koordinacione nezasićenosti u zasićenost i obrnuto.
- Te promene u koordinacionoj sferi metala nastaju tokom reakcije oksidativne adicije ili reduktivne eliminacije.
- Kompleksi rodijuma su efikasni katalizatori i u procesima hidrogenizacije olefina.

- Industrijska sinteza sirćetne kiseline po takozvanom Monsantoovom postupku zasniva se na direktnoj karbonilaciji metanola u prisustvu kompleksa rodijuma.
- Polazna supstanca za dobijanje katalizatora je  $\text{RhCl}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ .
- Uvođenjem CO u rastvor rodijum(III)-hlorida, Rh(III) se redukuje do Rh(I) koji u prisustvu joda i malog viška gradi kompleksni anjon  $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$  koji ima katalitičke osobine.
- Rodijum u nešto izmenjenim uslovima oksidativnom adicijom gradi novi kompleks sa koordinacionim brojem 6,  $[\text{RhI}_3(\text{CO})_2\text{CH}_3]$  koji se dalje transformiše i razlaže na polazni kompleks i jedinjenje  $\text{CH}_3\text{COCl}$  od koga nastaje sirćetna kiselina.





*Primer katalitičkog dejstva kompleksa  $[\text{RhI}_2\text{CO}_2]^-$  u sintezi sirćetne kiseline po Monsanatom postupku*