

Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Magdalena Majstorović

Platinski metali

(Platinum metals)

Završni rad

Mentor: Doc. dr. sc. Elvira Kovač- Andrić

Osijek, 2019.

## SAŽETAK

Cilj i svrha ovog završnog rada je opisati svojstva, dobivanje i primjenu platinskih metala, ali i pobliže upoznati njihovo otkriće i povijest, nalazišta platinskih metala, dobivanje i spojeve koje izgrađuju. Naziv platinski metali je zapravo ime za elemente sličnih svojstava kojima pripadaju šest metala: rutenij, rodij, paladij- laki platinski metali i platina, osmij i iridij- teški platinski metali. Razlog sličnosti njihovih svojstava je to što se u periodnom sustavu elemenata nalaze jedan pored drugog, odnosno jedan ispod drugog. Osim sličnosti u svojstvima, platinski metali se nalaze u rudama jedan s drugim, pa je njihovo otkriće, izvori i nalazišta, dobivanje i odvajanje usko povezano i vrlo slično, što je još jedan od razloga zašto pripadaju skupini sličnih spojeva nazvanoj platinski metali. Platinski metali su također poznati i po tome što mogu stvarati velik broj različitih spojeva, najčešće kompleksnih te se stoga mogu koristiti u najrazličitije svrhe, te je njihova primjena u današnje vrijeme vrlo velika, u tolikoj mjeri da bi život bez njih danas bio nezamisliv.

Ključne riječi: platinski metali, rude, velika čvrstoća, industrijska primjena, kompleksni spojevi

## **ABSTRACT**

The end goal and purpose of this final thesis is to describe the various attributes, methods of preparation and usage of platinum group metals (PGMs), as well as to examine their discovery, history, mining circumstances, and compounds they build in closer detail. The term platinum group metal is in fact a name given to a set of 6 metals with similar characteristics: ruthenium, rhodium, palladium- the palladium-group platinum group elements (PPGEs) and platinum, osmium and iridium- the iridium-group platinum group elements (IPGEs). The reason for their mutual similarities is their adjacency within the periodic table of elements. Not only do they share similarities in their characteristics, but they are also found together in ores, so that their discovery in mines, preparation and refinement are also tightly linked together. This further explains why they are being grouped together in a set of elements known as PGMs. A further trademark of PGMs is their ability to build a large number of various compounds, often complex ones. They can, therefore, be used for various purposes. In fact, so much so, that life without them would, as we know it today, be unimaginable.

Key words: platinum metals, ores, extreme strength, industrial application, complex compounds

## Sadržaj

UVOD.....	1
POVIJEST PLATINSKIH METALA .....	3
SVOJSTVA PLATINSKIH METALA.....	5
OPĆA SVOJSTVA PLATINSKIH METALA .....	5
PLATINA.....	7
IRIDIJ.....	9
OSMIJ.....	9
RUTENIJ .....	10
RODIJ .....	11
PALADIJ.....	12
IZVORI PLATINSKIH METALA .....	14
ODVAJANJE I DOBIVANJE PLATINSKIH METALA.....	16
UPOTREBA PLATINSKIH METALA.....	19
SPOJEVI PLATINSKIH METALA .....	23
ZAKLJUČAK .....	26
LITERATURA.....	27

## 1. UVOD

Platinski metali je ime skupine prijelaznih elemenata koji imaju slična svojstva. Skupini platinskih metala pripada 6 prijelaznih metala: platina, po kojoj je cijela skupina i dobila ime, iridij, osmij, paladij, rodij i rutenij. Platinski metali je najčešće korišteno ime za skupinu ovih spojeva, no mogu se još nazivati i obitelj platinskih metala, grupa platinskih metala i slično. *Platinski se metali pojavljuju u prirodi obično zajedno, najčešće kao pratioci bakrenih i nikalnih sulfidnih ruda u tzv. primarnim nalazištima.* [6] Većina kemijskih i fizikalnih svojstava su im vrlo slična i upravo su to razlozi što se svrstavaju u grupu sličnih spojeva. Jedan od glavnih razloga sličnosti u svojstvima ovih metala je što se u periodnom sustavu nalaze u blizini jedan drugome. Općenito, sva kemijska i fizikalna svojstva elemenata u periodnom sustavu upravo ovise o njihovom položaju u periodnom sustavu elemenata. Elementi koji se nalaze blizu jedan drugome u periodnom sustavu će imati slična svojstva zbog sličnosti u radijusu atoma, energiji aktivacije i afiniteta prema elektronu, elektronegativnosti koja uvelike određuju njihovu reaktivnost, i druga svojstva. Platinski metali se dijele na dvije vrste spojeva, tj. u dvije podgrupe: lake i teške platinske metale. Laki platinski metali su elementi koji pripadaju petoj periodi, tj. rutenij, rodij i paladij, dok su teški platinski metali elementi koji pripadaju šestoj periodi, tj. platina, iridij i osmij. Još jedno važno svojstvo po kojem se platinski metali dijele na lake i teške je gustoća. Laki platinski metali imaju gustoću od oko  $12 \text{ g/cm}^3$ , za razliku od teških platinskih metala koji imaju gustoću od oko  $22 \text{ g/cm}^3$ . Upravo njihova izrazito velika gustoća i vrlo velika izdržljivost su razlozi što se platinski metali nazivaju plemeniti metali, što uvelike pridonosi njihovoj vrijednosti i primjeni u različite svrhe, za izradu tvari bez kojih bi život u današnje vrijeme bio nezamisliv. Cilj i svrha ovog završnog rada je opisati svojstva, dobivanje i primjenu platinskih metala, ali i pobliže upoznati njihovo otkriće i povijest, nalazišta platinskih metala, dobivanje i spojeve koje izgrađuju.



## 2. POVIJEST PLATINSKIH METALA

U knjizi Vodič kroz elemente Johna Emsleya, opisuje se povijest platinskih metala. Prvi narod koji je upotrebljavao platinu su bili Egipćani. Dokaz tome su staroegipatske kutijice iz sedamnaestog stoljeća prije Krista, koje su iskopane u egipatskom gradu Tebi, a bile su posvećene egipatskoj kraljici Shapenapit. Iako se smatralo da su platinu koristili i stari Grci, Rimljani i Kinezi, to nikada nije dokazano pa se Egipćani smatraju prvim narodom koji je koristio platinu. Osim Egipćana, platinu su također upotrebljavali i južnoamerički Indijanci koji su živjeli na pacifičkoj obali prije otkrića Amerike, na području današnje granice Kolumbije i Ekvadora. Ti narodi su obrađivali platinu, čemu svjedoče zagrobni predmeti koji su stari oko 2000 godina. Španjolci su osvojili područje na kojem su živjeli južnoamerički Indijanci, no ipak je bilo potrebno neko vrijeme da platina bude prepoznata kao metal jer su Španjolci pokazivali interes samo za zlato.

Do danas nije poznato tko je točno otkrio platinu, tj. tko je prvi zaključio da je platina kovina. Jedan od učenjaka koji je pridonio otkriću platine je bio talijanski filozof i pjesnik Julius C. Scaliger koji spominje 1557. godine kovinu iz Španjolske Srednje Amerike koja je „ne rastvoriva“ te je zaključio da bi to mogla biti platina.

Prvi izvještaj o platini napisao je Španjolac Antonio de Ulloa koji je 1735. godine otplovio u Panamu gdje se susreo s metalom platinom u rudnicima zlata u Kolumbiji što je i opisao u svojim dnevnicima koji su objavljeni 1748. godine. Prvi uzorak platine donio je u Englesku Charles Wood 1741. godine sa Jamajke, no tek je 1750. godine taj uzorak poslao Kraljevskom društvu gdje je analiziran.

Osim gore spomenutih učenjaka, otkriću i opisivanju platine su pridonijeli i Šveđanin Henrik Teophil Scheffer koji je 1752. godine otkrio da je platina topiva u zlatotopci, dok je Nijemac Andreas S. Markgraf 1757. godine dokazao da se platina iz otopine može istaložiti dodatkom amonijevog klorida. Oba ova otkrića su bila vrlo značajna i primjenjuju se u današnje vrijeme u razne svrhe.

Otkriće paladija se dogodilo slučajno, istraživanjem proizvodnje i pročišćavanja platine. 1803. godine William Hyde Wollaston je iz otopine platinske rude u carskoj vodici taloženjem sa živinim(II) cijanidom dobio žuti talog, paladijev cijanid i na taj način je otkrio paladij. Novo otkriveni metal je dobio ime najvjerojatnije prema asteroidu Pallas koji je otkriven u vrijeme kada i paladij, pa je njemu u čast i nazvan paladij.

Iste godine, Wollaston je izolirao još jedan metal iz platinske rude, rodij. Nakon što je iz platinske rude izolirao platinu i paladij taloženjem, ostala je ružičasta tvar iz koje je dobio ružičaste kristale rodijeva klorida, koje je onda reducirao do metala zagrijavanjem u vodik. Rodij je dobio ime prema starogrčkom nazivu za ružičast, zbog ružičaste boje otopina nekih njegovih spojeva.

Otapanjem platine u zlatotopki engleski kemičar Smithson Tennant 1803. godine je otkrio da u netopljivom crnom talogu koji zaostane postoje dva elementa, suprotno pretpostavkama da je taj talog grafit. Elementima je dao ime iridij, prema grčkom  $\kappa\iota\upsilon\varsigma$  iris što znači duga, jer su njegove soli bile različitih boja i osmij prema izrazitom mirisu koji je ispuštao.

1825. godine, Berzelius i G. W. Osann su istraživali platinske rude s Urala i Osann je izvijestio da je pronašao tri nova elementa, no dva nisu nikada verificirana, dok je treći, rutenij dokazao njegov kolega Karl Karlovič Klaus 1840. godine također ispitujući platinsku rudu s Urala. On je zadržao ime rutenij koje mu je dao Osann prema Ruteniji, što je latinski izraz za Rusiju. [1]



## 3. SVOJSTVA PLATINSKIH METALA

### 3.1. OPĆA SVOJSTVA PLATINSKIH METALA

Sličnost u svojstvima platinskih metala je posljedica bliskog međusobnog položaja u periodnom sustavu elemenata. Svi platinski metali imaju gotovo jednake radijuse, i upravo to svojstvo uzrokuje sličnosti u fizikalnim i kemijskim svojstvima. No unatoč sličnom radijusu, svojstva unutar grupe platinskih metala mogu varirati jer se ne nalaze svi u istoj periodu, pa s obzirom na periodu, postoje razlike u svojstvima između lakih i teških platinskih metala. Osim radijusa, važno svojstvo je i energija ionizacije koja ovisi o veličini radijusa. Energija ionizacije većinom raste i kod lakih i kod teških platinskih metala s lijeva na desno. Elektronegativnost platinskih metala je ista za sve platinske metale. *Vrijednosti za talište opadaju kroz seriju lakih platinskih metala gotovo jednako kao i kod teških platinskih metala. To je u skladu s porastom naboja jezgre kroz svaku seriju i smanjenjem broja raspoloživih d-elektrona za metalnu vezu. Između dviju serija talište raste prema dolje, kao i u prije razmatranim skupinama [2].* Osim tališta, na isti način im opada i vrelište. Najveću sličnost u kemijskim svojstvima pokazuju elementi koji u periodnom sustavu stoje jedan ispod drugoga, zbog toga se često spojevi platinskih metala opisuju u parovima Rubidij-Osmij, Rutenij-Iridij i Paladij-Platina.

Jedno od najvažnijih svojstava i lakih i teških platinskih metala je izrazito velika gustoća, a unutar podskupina lakih i teških platinskih metala, teški platinski metali imaju puno veće atomske mase, gotovo dvostruko veće od lakih, pa je tako gustoća teških platinskih metala gotovo duplo veća od gustoće lakih platinskih metala.

Još jedno od važnijih svojstava je izrazita inertnost platinskih metala, tj. njihova velika stabilnost, pa čak i pri visokim temperaturama. Vrlo je važna otpornost platinskih metala na kiseline, pa tako neoksidirajuće kiseline na njih uopće ne djeluju, a niti oksidirajuće nemaju puno bolji uspjeh. Jedina kiselina koja djeluje je dušična kiselina i to samo na paladij, dok se u zlatotopki (smjesa od tri dijela koncentrirane klorovodične kiseline i jednog dijela dušične kiseline) otapaju samo paladij, platina i osmijev prah, dok se obični osmij i drugi platinski metali ne otapaju ni u jednoj kiselini, čak niti povećanjem koncentracije kiseline ili povećanjem temperature. Iako se smatralo da je uzrok tome standardni elektrodni potencijal platinskih metala, koji raste i kod lakih i kod teških platinskih metala s lijeva na

desno, danas je poznato da ipak ne djeluje na njihovu otpornost, nego samo na njihovu međusobnu relativnu inertnost.

Spojevi platinskih metala mogu imati velik broj stupnjeva oksidacije, uglavnom od 0 do +8. Upravo to svojstvo omogućava platinskim metalima veliku raznolikost spojeva, od jednostavnih, stehiometrijskih spojeva, do kompleksnih spojeva. Kod lakih platinskih metala maksimalni stupanj oksidacije opada, pa rutenij ima maksimalni stupanj oksidacije +8, rodij +6, dok je kod paladija +4. Najstabilniji spojevi lakih platinskih metala su oni koji imaju sljedeće oksidacijske brojeve: rutenij +4, rodij +3 i paladij +2. Kod teških platinskih metala, maksimalni stupanj oksidacije se djelomično smanjuje kroz seriju, pa tako osmij ima maksimalni oksidacijski broj +8, dok iridij i platina imaju +6. Najstabilniji spojevi teških platinskih metala imaju više stupnjeve oksidacije i to su spojevi sa sljedećim oksidacijskim brojevima: osmij +6 i +8, iridij +3 i +4, te platina +2 i +4.

Osim navedenih svojstava platinskih metala, također su važni i otpornost na koroziju i katalitička moć pa se stoga često koriste kao katalizatori u kemijskim reakcijama.

Što se tiče elektronske konfiguracije, laki platinski metali imaju težnju da potpuno popune 4*d*-orbitale, dok je kod teških platinskih metali ta težnja slabija jer imaju naglašenu stabilnost 6*s*-orbitale.

TABLICA 1. Elektronske konfiguracije lakih i teških platinskih metala.

Platinski metali	Vjerojatna elektronska konfiguracija
Paladij	$4d^{10}$
Rodij                      LAKI	$4d^8 5s^1$
Rutenij	$4d^7 5s^1$
Osmij	$5d^6 6s^2$
Iridij                      TEŠKI	$5d^7 6s^2$
Platina	$5d^9 6s^1$

### 3.2. PLATINA

Platina je svjetlacavi plemeniti metal srebrno- bijele boje. Nalazi se u šestoj periodi i desetoj skupini, a pripada skupini prijelaznih metala. Kemijski simbol za platinu je Pt, atomski broj mu je 78, atomska masa mu je 195. 078. Talište platine iznosi 1772 °C, dok mu je vrelište 3827 °C. Gustoća platine pri 20 °C iznosi 21,45 kg/L (21,45 g/mL), zbog čega spada među najgušće metale u periodnom sustavu elemenata, a gušći od nje su samo osmij i iridij. *Pojavljuje se u šest prirodnih izotopa, najčešći su platina- 194, kojeg ima oko 33 %, platina- 195 (34 %) i platina- 196 (25 %). Preostaju platina- 198 (7 %), platina- 192 (1%) i platina- 190 (oko 0,01 %). Posljednji je slabo radioaktivan, s vremenom poluraspada od 700 milijardi godina, a ostalih pet nisu radioaktivni.* [1] Oksidi platine koji se pojavljuju u prirodi su PtO<sub>2</sub>, koji je najstabilniji, te manje stabilni PtO i PtO<sub>3</sub>.

Platina je najpoznatiji metal u skupini platinskih metala upravo zbog primjene u izradi nakita. Primjena platine u izradi nakita ju čini vrlo traženim metalom u novijem dobu, ali osim toga, velika je i tehnološka važnost platine. Svojstva koja su joj to omogućila su sposobnost da se može kovati, otpornost na koroziju, inertnost prema zraku (čak i prema industrijskom zraku u kojem je prisutan sumpor) i vodi. Nadalje, koliko god dugo da se platina ostavi na zraku neće doći do oksidacije, netopiva je u većini kiselina, osim u vrućoj carskoj vodici, i vrućim koncentriranim fosfornim i sumpornim kiselinama, te u rastaljenim lužinama. Platina je vrlo otporna na visoke temperature. Osim toga, platina je jedan od metala koji s vremenom ne gubi sjaj.

Otporna je na klorovodik čak i pri povišenim temperaturama, no reagira s klorom na temperaturi od oko 500 °C. Otporna je na sumporne plinove, živu, rastaljene sulfite, kloride, karbonate i rastaljeno staklo. Termičkim raspadom amonijevog heksakloroplatinata(IV) nastaje platina u obliku spužve, koja ima svojstvo snažne apsorpcije plinova, osobito kisika, vodika i ugljikovog(II) oksida. Izrazita katalitička aktivnost platine povezana je upravo uz to svojstvo. Osim toga, platina je izrazito sklona stvaranju kompleksnih spojeva.

Platina je neotrovna kovina, i ako neki spojevi platine mogu biti otrovni. U ljudskom tijelu postoji u jako maloj količini, nije poznata točna količina, jedino je poznata količina platine u mišićima sisavaca i ona iznosi oko 0,2 ppb. Uloga platine u ljudskom organizmu do danas nije objašnjena. Postoji mali broj ljudi koji pate od alergijske reakcije na platinu i njezine spojeve tj. platinoze, a simptomi koje izaziva su vrlo slični astmi, pa čak i običnoj prehladi pa ju je često teško dijagnosticirati.

Unatoč ovim izrazito povoljnim svojstvima, platina je u osamnaestom stoljeću u Španjolskoj bila zabranjena jer se pomoću nje krivotvorilo zlato, te su vlasti zatvorile rudnike u kojima se mogla pronaći platina, dok su za postojeće zalihe naredili da se potope u dubokoj vodi. No ipak, nakon nekog vremena, proučavanjem svojstava platine i otkrićem njezinih vrlo povoljnih svojstava, ukinuta je zabrana i počela je njezina upotreba, kako u Španjolskoj, tako i u ostatku svijeta.



Slika 2. Izgled platine. [13]

### 3.3. IRIDIJ

Iridij je sjajni srebrno-bijeli metal koji se nalazi u šestoj periodi i devetoj skupini. Tvrd je i lomljiv metal. Kemijski simbol za iridij je Ir, atomski broj 77, atomska masa mu je 192, 217. Talište mu iznosi 2410 °C, a vrelište 4527 °C. Gustoća iridija pri 20 °C iznosi 22,56 kg/L (22,56 g/mL), što ga čini gušćim čak i od platine, tj. po gustoća je drugi najgušći element među svim poznatim elementima. Iridij se može pojavljivati u dva izotopa, iridij- 193 koji je rasprostranjeniji (oko 63 %) i iridij- 191 kojeg ima oko 37 %. Niti jedan niti drugi izotop nisu radioaktivni. Iridij je najrjeđi od svih platinskih metala. Jedini poznati oksid iridija je IrO<sub>2</sub>.

Na iridij ne djeluje zrak, pa ga to čini najmanje korozivnim metalom od svih platinskih metala. Također ima izrazitu otpornost na vodu i kiseline, pa čak i na zlatotopku. Jedina dva spoja u prirodi koja otapaju iridij su rastaljeni natrijev cijanid i kalijev cijanid. Otporan i stabilan je čak i pri visokim temperaturama. Upravo zbog svojstava izrazito velike kemijske i termičke stabilnosti, te velike gustoće, izrazito je skup i to ograničava njegovu primjenu. *Iridij je otporan prema mnogim rastaljenim metalima, npr. prema natriju, kaliju, živi, bizmutu i litiju. Na njega slabo djeluju rastaljeni kadmij, kositar i olovo, te srebro i zlato. Međutim, rastaljeni bakar, aluminij, cink i magnezij snažno djeluju na iridij.* [6]

Uloga iridija u ljudskom tijelu još nije točno poznata, ali je poznato da se u tijelu iridij nalazi u krvi, kostima te u nekim tkivima. Sam iridij je klinički inertan, ali neki njegovi spojevi, poput iridijevog klorida, su otrovni za ljudski organizam kada se uzimaju s hranom, no većina spojeva su netopivi pa su slučajni trovanja iridijem jako rijetki.

### 3.4. OSMIJ

Osmij je svjetlucavi, srebrno-plavkasti metal, čiji miris se uspoređuje sa mirisom ozona, koji se nalazi u šestoj periodi i osmoj skupini. Kemijski simbol za osmij je Os, atomski broj mu je 76, atomska masa 190, 23. Talište mu iznosi 3045 °C, a vrelište 5027 °C. Gustoća mu pri 20 °C iznosi 22, 59 kg/L (22,59 g/mL), što ga čini najgušćim poznatim metalom, i ako je iridij, koji je drugi najgušći element, manji za vrlo malu vrijednost. Postoji 7 prirodnih izotopa osmija, od kojih su najzastupljeniji osmij- 192 (oko 41 %), osmij- 190 (oko 26,5 %),

dok su ostali manje zastupljeni, kao osmij- 189 (oko 16 %), osmij- 188 (oko 13,5 %), osmij- 187 (oko 1,6 %), osmij- 186 (oko 1,58 %), osmij- 184 (oko 0,02 %). Jedini od njih koji je radioaktivan je osmij- 187, no vrlo slabo jer mu je vrijeme poluraspada oko 2 milijuna godina, dok ostali nisu radioaktivni. Poznati oksidi osmija su  $\text{OsO}_4$  i  $\text{OsO}_2$ .

Osmij izrazito dobro provodi električnu struju i relativno je inertan u većini kemijskih reakcija te reagira samo sa nekim nemetalima poput flora, klora i kisika. Na njega ne djeluju voda i neoksidirajuće mineralne kiseline te se ne otapa ni u zlatotopci pri nižim temperaturama. Iridij se otapa u jako oksidirajućim sredstvima poput koncentrirane dušiče kiseline ili vruće sumporne kiseline te u rastaljenim lužinama i alkalno oksidativno istopljenim solima, kao što su istopljeni natrijev peroksid i kalijev klorid. Dok su drugi platinski metali vrlo otporni na oksidaciju, osmij u obliku finog praha polagano oksidira na zraku, pri čemu nastaje, ovisno o uvjetima u kojima se reakcija odvija, ili osmijev tetroksid, koji je zapaljiv i pri sobnoj temperaturi sublimira u vrlo otrovnu paru ili osmijev trioksid.

Ukupna količina osmija u ljudskom tijelu nije točno poznata, no smatra se da ipak postoji određena, jako mala količina, te on nema nikakvu biološku ulogu u organizmu. Sam osmij nije otrovan, no njegov hlapljivi osmijev tetroksid je izrazito otrovan. Samo 0,11 mikrograma osmijeva tetroksida izaziva nadraživanje pluća, oči i kože, ali i vrlo jake glavobolje, u većim koncentracijama i sljepilo, a koncentracija koja izaziva smrt je 2 mikrograma po kubičnom metru.

### 3.5. RUTENIJ

Rutenij je svijetli, srebrnkasto-bijeli metal koji se nalazi u petoj periodi i osmoj skupini. Kemijski simbol mu je Ru, atomski broj 44, dok mu je atomska masa 101,07. Talište pri 20 °C mu iznosi 2250 °C, dok mu je vrelište 3900 °C. Gustoća mu iznosi 12,4 kg/L (12,4 g/mL). U prirodi postoji nekoliko izotopa rutenija, među kojima je najzastupljeniji rutenij- 102, kojeg ima oko 31,5 %. Nešto manje zastupljeni izotopi su rutenij- 104 (oko 19 %), rutenij- 101 (oko 17 %), rutenij- 99 i rutenij 100 (oba oko 12,5 %), rutenij- 96 (oko 5,5 %), rutenij- 98 (oko 2 %). Osim ovih izotopa, postoje i nekoliko drugih čiji su udjeli vrlo malo zastupljeni. Svi gore navedeni izotopi nisu radioaktivni, osim rutenija- 104 i rutenija- 96, koji su radioaktivni, ali su im vremena poluraspada izrazito velika, oko  $10^{19}$  i  $10^{20}$  godina.

Poznati oksidi rutenija su  $\text{Rb}_2\text{O}$  koji je najstabilniji, te manje stabilni peroksid  $\text{Rb}_2\text{O}_2$  i superoksid  $\text{RbO}_2$ .

Rutenij je mekani metal koji se može kovati. Izrazito je otporan na koroziju, čak i pri temperaturi do  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Pri temperaturama koje ne prelaze  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , otporan je na djelovanje kiselina, čak i zlatotopke, dok je prema sumpornoj kiselini otporan čak i do temperature od  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Klorna, bromna i jodna voda pri sobnoj temperaturi slabo djeluju na rutenij, dok natrijev hipoklorit djeluje na njega samo djelomično. Na rutenij također djeluju rastaljeni alkalijski hidroksidi, karbonati i cijanidi, ali pokazuje otpornost prema mnogim rastaljenim metalima poput olova, litija, kalija, natrija, bakara, srebra i zlata.

Ukupna količina rutenija u ljudskom tijelu nije poznata, no smatra se da ipak postoji određena mala količina. Također ni uloga rutenija u organizmu nije poznata. Poznato je jedino da se rutenij prilikom probave zadržava u kostima dugo vremena. Rutenij, kao i većina njegovih spojeva nije otrovan. Jedino njegov hlapljivi oksid, rutenijev tetraoksid je vrlo toksičan kada se udiše, no to je vrlo, vrlo rijedak slučaj.

### 3.6. RODIJ

Rodij je sjajan, srebrno-bijeli, tvrdi metal koji je u prirodi vrlo rijedak. Mekan je i može se kovati. U periodnom sustavu elemenata se nalazi u petoj periodi i devetoj skupini. Kemijski simbol mu je Rh, atomski broj 45, a atomska masa mu je 102,90550. Talište pri  $20\text{ }^\circ\text{C}$  mu iznosi  $1966\text{ }^\circ\text{C}$ , dok mu je vrelište  $3725\text{ }^\circ\text{C}$ . Gustoća mu je  $12,4\text{ kg/L}$  ( $12,4\text{ g/mL}$ ). U prirodi postoji samo jedan izotop rodija, rodij- 103, koji nije radioaktivan. Poznati oksidi rodija su  $\text{RhO}$ ,  $\text{RhO}_2$ , te najstabilniji,  $\text{Rh}_2\text{O}$ .

Rodij pri običnim temperaturama zadržava sjaj pri svim atmosferskim utjecajima. Otporan je na djelovanje zraka i vode, čak i pri temperaturama do  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Također je otporan na većinu kiselina, pa čak i na zlatotopku pri temperaturama ispod  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Jedine kiseline koje djeluju na rodij su sumporna kiselina, vruća bromidna kiselina te natrijev hipoklorat, halogeni elementi pri temperaturama od  $200$  do  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , taljeni disulfati, cijanidi, alkalijski nitrati i peroksidi. Rodij pokazuje otpornost i na neke rastaljene metale poput zlata, srebra, žive, kalija i natrija. S druge strane, vrlo brzo se otapa u olovu i bizmutu.

Ukupna količina rodija u ljudskom tijelu nije točno poznata, no ipak se zna da mala količina rodija postoji u organizmu. Za sada nije otkrivena njegova biološka uloga u organizmu, a s obzirom da je on izrazito rijedak metal, interes za proučavanje njegove uloge u organizmu je slabo vjerojatan. Do sada su provedena istraživanja utjecaja rodija na organizam samo na štakorima. Štakorima se ubrizgala doza od 200 miligrama na kilogram tjelesne mase za koju je dokazano da je granica toksičnosti kod štakora, dok bi letalna doza za čovjeka koji teži oko 70 kilograma ekvivalentno tome bila 14 grama. Miševi koji su pili vodu u kojoj je bilo 5 ppm-a otopljenog rodija, razvili su leukemiju. Nema poznatih slučajeva trovanja rodijem, i ako su većina rodijevih spojeva blago toksični.

### 3.7. PALADIJ

Paladij je srebrno-bijeli, svijetli metal koji je otporan na koroziju i može se kovati te provoditi električnu struju. U periodnom sustavu elemenata se nalazi u petoj periodi i desetoj skupini. Njegov kemijski simbol je Pd, atomski broj 46, dok mu je atomska masa 106,42. Talište pri 20 °C mu iznosi 1552 °C, što ga čini metalom koji ima najmanje talište od svih platinskih metala. Vrelište mu iznosi 2927 °C. Gustoća paladija je 12,0 kg/L (12,0 g/mL), što ga čini metalom najmanje gustoće od svih platinskih metala. U prirodi postoji šest izotopa paladija od kojih je paladij- 106 najčešći sa udjelom od oko 27,5 %, a slijede ga paladij- 108 (oko 26,5 %), paladij- 105 (oko 22 %), paladij- 110 (oko 12 %), paladij- 104 (oko 11 %), te paladij- 102 (oko 1 %). Niti jedan od tih prirodnih izotopa nije radioaktivan. Najčešći oksid paladija je PdO, dok je manje česti oksid PdO<sub>2</sub>.

Paladij je kemijski otporan metal pri sobnoj temperaturi, ali kada se izloži atmosferi koja sadrži sumpor, slabo će potamniti. Otporan je na neoksidirajuće kiseline, dok oksidirajuće kiseline djeluju na njega. Otapa se u dušičnoj kiselini, željezovom(III) kloridu, vlažnom kloru, bromu i jodu. Također je otporan na plinove fluoridne, fosforne, perkloratne, acetatne, kloridne i sumporne kiseline pri temperaturama nižim od 100 °C, dok na temperaturi od 100 °C uz prisutnost zraka ipak reagira s nekima od njih. Otporan je i na rastaljeni kalijev nitrat i natrijev nitrat, dok rastaljeni peroksid, hidroksid i karbonat natrija donekle reagiraju s paladijem. Sumporovodik ne reagira s paladijem pri temperaturama manjim od 600 °C, a na 600 °C i višim temperaturama reagiraju. Paladij ima izrazito veliku sposobnost upijanja



plinovitog vodika. Tako će čvrsti komad paladija, bez ikakve promjene vanjskog tlaka, apsorbirati količinu vodika koja je i do 900 puta veća od njegovog volumena. To se može objasniti na sljedeći način: kada molekula vodika dotakne površinu paladija, ona se raspadne na atome od kojih je građena i ti atomi se onda ugrađuju u njegovu kristalnu rešetku. Vodik u plinovitom stanju čak može i difundirati kroz paladij, napustiti ga i vratiti se nazad u molekulu vodika.

Ukupna količina paladija u ljudskom tijelu nije poznata, ali ipak se zna da mala količina postoji u organizmu. Paladij nema otkrivenu biološku ulogu u organizmu, i ako je nađen u tkivu sisavaca u koncentraciji od 2 ppm-a. Prilikom probave, tijelo ga slabo apsorbira. Uzet u malim količinama je blago otrovan, dok u većim količinama može biti otrovniji. Istraživanja provedena na glodavcima su pokazala da je kancerogen, no nije potvrđeno da ima kancerogeno djelovanje i na čovjeka. U prošlosti se paladijev(II) klorid koristio kao lijek za tuberkulozu u dozi od 65 miligrama dnevno, što nije pokazalo nikakve učinke, niti dobre, niti loše.

## 4. IZVORI PLATINSKIH METALA

Platinski metali se najčešće nalaze u rudama. Neke vrste stijena sadrže visoku razinu platinskih metala u sebi. Najveća nalazišta platinskih metala su u planinama Urala, Sjevernoj i Južnoj Americi, Kanadi, Kolumbiji i Rusiji, koja je glavni proizvođač platinskih metala. Mogu nastati i kao nusprodukt proizvodnje i obrade nikla. Osim toga, lagani metali platinske skupine- rutenij, rodij i paladij mogu nastati kao produkti fisije u nuklearnim reaktorima.

Koncentracija platine u Zemljinoj kori iznosi oko 1 ppb, što je čini 75. elementom po rasprostranjenosti. Koncentracija u tlu varira između 0,5 do 75 ppb-a, u morskoj vodi oko 20 ppt-a, dok je u atmosferi uopće nema. Grumeni platine mogu se pronaći u obliku čistih metala ili kao rude platine i iridija, koje se nazivaju platiniridij. Većina platine dolazi iz Južne Afrike u obliku rude kuperit (platina sulfid, PtS), a slijede ju i Rusija i Sjeverna Amerika, u kojoj se nalazi u obliku sperilita (platina arsenid, PtAs<sub>2</sub>.) u Ontariju, no sva ta nalazišta sadrže samo oko 5 grama platine po toni prerađene stijene.

Koncentracija iridija u Zemljinoj kori iznosi oko 3 ppt-a, što ga čini 84. elementom po rasprostranjenosti. Koncentracija iridija u tlu nije poznata, kao ni u morskoj vodi, i ako se smatra da određena mala količina ipak postoji, dok ga u atmosferi uopće nema. U prirodi se može pronaći u elementarnom stanju, ali isto tako i u obliku rude iridija i osmija, koje se zovu osmijiridij (kada ima više iridija nego osmija) i iridijosmij (kada ima više osmija nego iridija), pri čemu je osmijiridij češći.

Koncentracija osmija u Zemljinoj kori iznosi oko 0,1 ppb-a, što ga čini 81. elementom po rasprostranjenosti. Koncentracija osmija u tlu za sada nije otkrivena, no i dalje postoji mogućnost da će biti otkrivena u budućnosti. Koncentracija osmija u morskoj vodi nije poznata, no smatra se da je ipak ima u maloj količini, dok ga u atmosferi uopće nema. U prirodi se može naći u obliku čiste kovine ili u obliku rude s iridijem koja je gore spomenuta. Može se pronaći i kao rijetki mineral iridosmin u Rusiji i Sjevernoj i Južnoj Americi.

Koncentracija rutenija u Zemljinoj kori je oko 1 ppb, što ga čini 74. elementom po rasprostranjenosti i spada među najrjeđe metale na Zemlji. Koncentracija rutenija u tlu iznosi od 0,5 do 30 ppb-a, u morskoj vodi manje od 0,005 ppt-a, dok ga u atmosferi uopće nema. U prirodi može postojati kao metal u slobodnom stanju ili kao mineral. Najpoznatiji minerali rutenija su laurit (rutenijev sulfid) koji je najčešći, ruarsit (rutenij arsenov sulfid) te rutenarsenit (rutenij niklov arsenid) i svi su prilično rijetki.

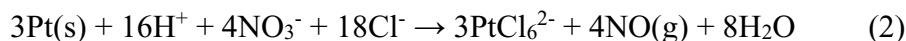
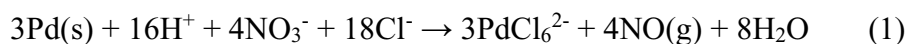
Koncentracija rodija u Zemljinoj kori iznosi oko 0,2 ppb-a, što ga čini 79. elementom po rasprostranjenosti. Koncentracija rodija u tlu za sada još nije otkrivena, a koncentracija u morskoj vodi je toliko mala da se jedva može i otkriti, dok ga u atmosferi uopće nema. U prirodi se može naći rijetko u naslagama čistog metala, što je slučaj u Montani u SAD-u, te kao mineral, poput rodij-olovo sulfida, rodplumsita ( $Rh_3Pb_2S_2$ ). Većina rodija potječe iz Južne Afrike i Rusije.

Koncentracija paladija u Zemljinoj atmosferi iznosi oko 0,6 ppb-a, što ga čini 76. elementom po rasprostranjenosti. Koncentracija paladija u tlu je od 0,5 do 30 ppb-a, a u morskoj vodi oko 0,04 ppt-a, dok ga u atmosferi uopće nema. Čisti paladij je pronađen u Brazilu, kao i njegovi minerali stibiopaladinit i bragit. Osim Brazila, nalazišta paladija su i Rusija, Kanada, Južna Afrika, Sjeverna Amerika i Zimbabve.

## 5. ODVAJANJE I DOBIVANJE PLATINSKIH METALA

Maseni udio platinskih metala u Zemljinoj kori je vrlo nizak i iznosi oko  $2 \cdot 10^{-6}$  %. Polovina od ukupnog masenog udjela pripada paladiju čiji je udio  $1 \cdot 10^{-6}$  %. Druga po zastupljenosti je platina koja ima maseni udio  $5 \cdot 10^{-7}$  %. Ostatak čine ostali platinski metali kojima je maseni udio  $1 \cdot 10^{-7}$  %. Iz navedenog je vidljivo da su platinski metali vrlo rijetki, no unatoč tome, njihova godišnja proizvodnja u današnje vrijeme iznosi oko 400 tona.

Postupak odvajanja i dobivanja platinskih metala ovisi o izvoru koji je dostupan. Platinski metali se najčešće nalaze u rudama bakra i nikla u obliku spojeva, zbog čega je proizvodnja platinskih metala na ovaj način usko vezana uz proizvodnju bakra i nikla. Jedan od načina dobivanja platinskih metala je iz anodnog mulja koji se stvara u elektrolitskoj rafinaciji nikla koji sadrži i zlato, srebro i sve platinske metale osim osmija, te iz nehlapljivog ostatka koji nastaje pri dobivanju nikla, koji sadrži iste primjese, Mondovim postupkom. Prvi korak u dobivanju platinskih metala je ekstrakcija otapanjem u vrućoj zlatotopci, pri čemu se otapaju zlato, paladij, platina i kloro-kompleksi, dok se ostali platinski metali ne otapaju nego zaostaju u talogu skupa sa srebrom koji se nalazi u obliku netopivog klorida. Otapanje paladija i platine u zlatotopci je prikazano u sljedećim jednadžbama (jednažbe 1 i 2):



Nakon uklanjanja zlata iz otopine,  $\text{Fe}^{2+}$  ioni reduciraju heksakloropaladat(IV) ione,  $\text{PdCl}_6^{2-}$ , u tetrakloropaladat(II) ione,  $\text{PdCl}_4^{2-}$ , ali ne mogu reducirati heksakloroplatinat(IV) ione,  $\text{PtCl}_6^{2-}$ , pa u otopine ostaju  $\text{PdCl}_4^{2-}$  i  $\text{PtCl}_6^{2-}$  ioni. Nakon toga se otopini dodaje amonijev klorid, pri čemu se taloži teško topljivi amonijev heksakloroplatinat(IV),  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$  iz kojeg se termičkom razgradnjom dobije elementarna platina, dok se iz tetrakloropaladat(II) iona na različite načine dobiva elementarni paladij.

U otopini zlatotopke neotopljeni su ostali rutenij, rodij, iridij i srebro. Srebro se nalazi u obliku srebrovog(I) klorida,  $\text{AgCl}$ , ili kao metal, jer netopljivi  $\text{AgCl}$  sprječava daljnje otapanje platinskih metala u zlatotopci. Srebro se uklanja taljenjem smjese sa kombinacijom olovo(II) oksida, ugljena i vode. Nakon toga se svi metali otapaju u metalnom olovu pri čemu tvore leguru s olovom, i ta legura se onda otapa s dušičnom kiselinom, pri čemu se rutenij, rodij i iridij talože, dok se olovo i srebro otapaju.

Smjesa u kojoj su preostali rutenij, rodij i iridij se tali sa kalijevim hidrogensulfatom,  $\text{KH}(\text{SO}_4)_2$ , pri čemu rodij prelazi u  $\text{KRh}(\text{SO}_4)_2$ . Dobivenoj otopini se dodaje lužina i taloži se rodijev(III) hidroksid koji se onda otapa u klorovodičnoj kiselini pri čemu nastaje kompleksni heksaklororodat(III) ion,  $\text{RhCl}_6^{6-}$ , koji se reducira s mravljom kiselinom do elementarnog rodija.

Nakon izoliranja rodija, u smjesi su ostali rutenij, iridij i osmij. Ta smjesa se tali sa kombinacijom kalijevog hidroksida i kalijevog nitrata, pri čemu rutenij i osmij prelaze u topive rutenate(VI),  $\text{RuO}_4^{2-}$ , i osmate(VI),  $\text{OsO}_4^{2-}$ , dok iridij prelazi u netopivi iridij(IV) oksid,  $\text{IrO}_2$ . Otopina se zakiseljava i zagrijava pri čemu se osmat(VI) ioni oksidiraju do osmij(VIII) oksida, koji se onda uklanja destilacijom i hladi pri čemu se iskristalizira čvrsti  $\text{OsO}_4$  koji se reducira u elementarni osmij uz velik broj redukcijskih sredstava.

Nakon izoliranja osmija, otopina se zalužuje i uvodi joj se elementarni klor pri čemu se rutenat(VI) ion oksidira do rutenij(VIII) oksid,  $\text{RuO}_4$ , koji se destilira, ali vrlo pažljivo jer je izrazito otrovan i reducira najčešće pomoću vodika, pri čemu nastaje elementarni rutenij.

U otopini je ostao još samo netopivi iridijev(IV) oksid i on se otapa u klorovodičnoj kiselini, pri čemu nastaje heksakloroiridat(IV) ion,  $\text{IrCl}_6^{2-}$ , kojem se dodaje amonijev klorid što dovodi do taloženja amonijevog heksakloroiridata(IV),  $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$  koji se termički razgrađuje do metala iridija.

Osim što se mogu proizvesti iz ruda, platinski metali se zbog izrazito velike vrijednosti mogu dobiti i iz industrijskih ostataka. Jedan od načina je dobivanje platinskih metala iz iskorištenih katalizatora, pri čemu se žičane mreže izrađene od slitine platine i rodija, koje se koriste kao katalizator u oksidaciji amonijaka u dušičnu kiselinu, nakon izvjesnog vremena ponovno obrađuju. Na sličan način se postupa i sa katalizatorima koji se koriste u industrijskoj preradbi nafte, u kemijskoj industriji sa ostacima mnogih katalizatora koji sadrže platinske metale, npr. platina(IV) oksida i katalizatora na nosiocu kao što su paladij, platina i rodij na ugljenu. Ponovno se obrađuju i neki dijelovi na aparaturama koji su izrađeni od platinskih metala, a upotrebljavaju se u industriji stakla za izradbu kadi za taljenje, u tekstilnoj industriji, ali i za izradbu laboratorijskog pribora. Osim toga, u obradbi pera za nalivpera, otpaci u obliku sitnih kuglica i brusne prašine mogu sadržavati rutenij, osmij, iridij, renij, volfram, molibden, tantal, nikal i kobalt, pri čemu se platinski metali mogu dobiti separacijom, no to je vrlo složen postupak. Otpadci slitine platina-rodij koji zaostaju nakon proizvodnje termočlanaka, električnih kontakata i različitih dijelova koji se upotrebljavaju u

elektronici mogu se koristiti za regeneriranje platinskih metala tako da se ponovno obradi matičnica koja zaostaje pri separaciji i kristalizaciji pri čemu se dobivaju znatne količine platinskih metala. Na isti način se regeneriraju i tekući ostaci nakon homogene katalize oksoprocesa u organskim otapalima u kojima je većina masenog udjela rodij, ali osim njega može sadržavati i iridij, rutenij i paladij.

## 6. UPOTREBA PLATINSKIH METALA

Nakon otkrića platinskih metala, bilo je potrebno neko vrijeme da se platinski metali i slitine platinskih metala počnu primjenjivati, a u današnje vrijeme život bez njih bi bio nezamisliv. Za izrazito veliku primjenu platinskih metala su zaslužna svojstva poput velike katalitičke moći te izrazito dobra kemijska i mehanička svojstva, među kojima se najviše ističe njihova izrazito velika otpornost. Tri najčešće upotrebe platinskih metala i njegovih slitina su: kao katalizatori, zatim njihovo nanošenje na površinu različitih metala da bi se poboljšala kemijska i mehanička svojstva tih metala te izrada mnogih proizvoda od slitina platinskih metala koje se koriste u svakodnevnom životu.

Iako svi platinski metali imaju katalitičku moć, kao katalizatori se najčešće koriste platina i paladij, a slijedi ih rodij, dok su nešto slabije, ali i dalje zastupljeni iridij, osmij i rutenij. *Često se za formiranje nekog specifičnog katalizatora uzimaju dva platinska metala ili više njih. Od katalizatora s platinskim metalima najviše se upotrebljavaju katalizatori na nosiocu, što je obično aluminij-oksidi, aktivni ugljen i različiti silikati. Zatim prema važnosti slijede kompaktni katalizatori u obliku metalne mrežice, metali ili njihovi oksidi vrlo sitnih čestica i konačno spojevi platinskih metala kao katalizatori za homogenu katalizu. [6].*

Način nanošenja platinskih metala na površinu drugih metala može biti različit, no najčešći način nanošenja je elektroplatiranje iz otopina njihovih spojeva. U tu svrhu se najviše koristi rodij, no i platina, paladij i rutenij se također mogu koristiti zbog svojih izrazito povoljnih svojstava poput velike tvrdoće i otpornosti. Za dobivanje metalne prevlake bolje kvalitete provodi se postupak elektrolitskog nanošenja iz talina cijanidnih kompleksnih spojeva platine.

Slitine platinskih metala su najčešće samo kombinacija više platinskih metala i koriste se u izradi mnogih poluproizvoda i konačnih proizvoda koji se koriste u različitim industrijama, npr. u kemijskoj industriji se od njih izrađuje pribor za rad u kemijskom laboratoriju, ali i u elektrotehnici, elektronici, medicini, forenzici, industriji stakla, u izradbi nakita i sl.

**Platina** ima izrazito veliku primjenu u današnje vrijeme. Može se upotrebljavati na različite načine u različitim oblicima, kao na primjer za izradu nakita, što je najčešći oblik upotrebe platine, zatim za mjerenje temperature u tehnici, u elektrotehnici i elektronici za presvlačenje kompjuterskih diskova, termočlanke i gorive ćelije, u avionskoj industriji, za pokrivanje

svemirskih raketa i slično. Vrlo važna primjena platine je i u kemijskim laboratorijima kao katalizator u organskim reakcijama, poput reakcija hidrogenacije, dehidrogenacije, izomerizacije, dehidratacije, ciklizacije, dehalogenacije i oksidacije, zatim u reakcijama čija je svrha povećanje oktanskog broja benzina, u proizvodnji sumporne kiseline za prevođenja ugljikovog(II) oksida u ugljikov(IV) oksid u reakciji s kisikom, za izradu elektroda koje se koriste u laboratorijima, a ponekad i u industriji. Posude koje su izrađene od čiste platine koriste se pri taljenju optičkog i specijalnog stakla. Isključivo najčišća platina upotrebljava se za izradbu termoparova i termootpomika. Spoj platine cisplatin se koristi u kemoterapiji. Osim što je čista platina jako dobar katalizator i njezina slitina s rodijem, nazvana platina-rodij, je jako dobar katalizator u katalitičkoj oksidaciji amonijaka u dušičnu kiselinu ili u okside dušika. Slitine platine se također upotrebljavaju i u industriji stakla za optička vlakna i zaslone od tekućeg kristala zbog svoje izrazito velike otpornosti na koroziju, u kemijskoj industriji za proizvodnju laboratorijskog posuđa koje se može upotrebljavati i pri vrlo visokim temperaturama, u medicini za izradu pacemakera, u dentalnoj medicini, za izradu električnih kontakata za precizne aparate i uređaje. Slitine platine i kobalta imaju izrazita feromagnetska svojstva i upotrebljavaju se za izradbu permanentnih magneta.

**Iridij** je od svih platinskih metala najotporniji na koroziju. Njegova najčešća upotreba je u elektroničkoj industriji, za izradu elektroda na svjećicama u proizvodnji motornih vozila, u kemijskoj industriji za prekrivanje elektroda u elektrolitičkim procesima s klorom i lužinama, u medicini kod liječenja raka, Parkinsonove bolesti, bolesti srca, gluhoće i sljepila, ali i kao katalizatori u kemijskim reakcijama, u benzinskim motorima s izravnim ubrizgavanjem, te u izradi nalivpera i kompasa. Važna primjena iridija su i iridijevi lončići koji se koriste za dobivanje kristala soli koje imaju visoko talište poput barijevog titanata i kalcijevog volframata. Važnu primjenu također imaju i slitine iridija, pa se tako slitina iridija i volframa koja je vrlo čvrsta čak i na visokim temperaturama upotrebljava za proizvodnju opruga, dok se slitina iridija i titanija koristi za proizvodnju cijevi otpornih na koroziju za instalacije na velikim dubinama. Osim toga, slitine iridija se koriste i u proizvodnji svemirskih letjelicama, a u talionicama koje su izrađene od iridija se proizvode laseri u robotiziranim uređajima za zavarivanje.

**Osmij** se upotrebljava kao katalizator u kemijskoj industriji, u izradi nalivpera, igli za kompose, gramofonskih igli te ležajeva za satove zbog svoj izrazite otpornosti na koroziju i



tvrdooe. Osmijev spoj, osmijev tetroksid se upotrebljava kao boja za elektronsku mikroskopiju tkiva te u kemijskim sintezama, a nekada se koristio u forenzici da se istaknu otisci prstiju, jer njegova para reagira i daje crni talog u dodiru sa tragovima masnooe s prstiju, a to svojstvo mu omoguouje i da se koristi za bojenje tvari na mikroskopskim predlošcima. Također se od 1897. godine upotrebljava u nitima električnih žarulja. Osim čistog osmija, njegove slitine s iridijem (osmiridij), ali i slitine koje sadržavaju oko 60% osmija se upotrebljavaju za proizvodnju dijelova koje zahtijevaju izrazito veliku tvrdoou.

**Rutenij** se najviše upotrebljava u elektroničkoj industriji za električne kontakte, a u novije vrijeme se stavlja u otpornike na čipovima. Osim toga, koristi se i u kemijskoj industriji kao katalizator u proizvodnji amonijaka iz zemnog plina i octene kiseline iz metanola te u proizvodnji klora pomoou elektrokemijskih ćelija za izradu anode od titana koje su presvučene rutenijevim oksidom, zbog svoje otpornosti prema koroziji. Također se dodaje platini u draguljarstvu za povećanje tvrdooe i titanu od kojeg se izrađuju podvodne cijevi na velikim dubinama, zbog otpornosti prema koroziji. Osim za povećanje tvrdooe platine, upotrebljava se i za povećanje tvrdooe paladijevih slitina, ali se dodaje i osmijevim slitinama. Smatra se da će se u rutenij u budućnosti upotrebljavati u turbinama zrakoplova jer smanjuje utjecaj ugljikovog (IV) oksida na zrak tijekom putovanja.

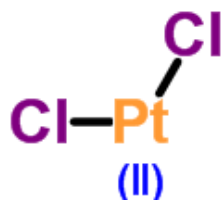
**Rodij** se najviše upotrebljava kao katalitički konverter u automobilima, pogotovo u novije vrijeme jer rodij smanjuje ispuštanje štetnih dušikovih oksida. Također se upotrebljava i u industriji stakla za presvlačenje optičkih vlakana i zrcala, ali i reflektora za farove zbog svoje izrazito velike reflektivnosti prilikom nanošenja na tanki površinski sloj. Upotrebljava se i kao katalizator u kemijskoj industriji za proizvodnju dušične i octene kiseline i oksaloalkohola, te u reakcijama koje proizvode vodik gdje se rodijev katalizator naziva Wilkinsonov katalizator (po znanstveniku koji ga je otkrio). Uz to se upotrebljava i u slitinama s platinom koje se, s obzirom na čistu platinu, odlikuju poboljšanim mehaničkim svojstvima i većom postojanošou na visokim temperaturama. U nešto manjoj količini se koristi i za presvlačenje električnih kontakata u radio-uređajima, za izradu svjećica za avione te u različitim laboratorijskim istraživanjima. Slitine rodija i iridija se upotrebljavaju za proizvodnju termoparova i aparature koja se upotrebljava u oksidirajuouj atmosferi na temperaturama koje su više od tališta slitina platine i rodija.

**Paladij** je također dobar katalizator, a vrlo često se koristi umjesto platine koja je puno skuplja. Karakterističan je po sposobnosti apsorpcije velike količine vodika, što je objašnjeno kod kemijskih svojstava paladija, i to mu daje veliku katalitičku moć prilikom hidrogeniranja. Najčešća upotreba platine je u katalitičkim konverterima u automobilima, a slijedi ju upotreba u elektroničkoj i telekomunikacijskoj industriji kontakata za izradu telefonskih uređaja. Kao i platina, paladij se upotrebljava u izradi nakita, no ipak u manjoj količini nego platina. Paladij se primjenjuje i u električnim napravama poput televizora, kompjutera i mobitela, te u kemijskoj industriji za dobivanje dušične kiseline, ali i za nemagnetične opruge u satovima i za izradu posebnih zrcala. Osim čistog paladija, važnu upotrebu imaju i njegove slitine. Slitina paladija i srebra se koristi za proizvodnju otpornih žica, dok slitine platine sa zlatom služe za izradbu termoparova i u draguljarstvu. Slitine platine se upotrebljavaju i u dentalnoj medicini.

## 7. SPOJEVI PLATINSKIH METALA

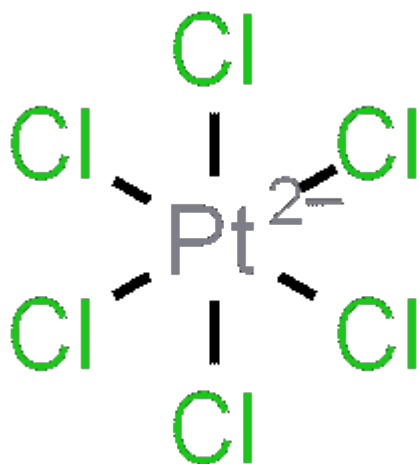
Platinski metali stvaraju veliki broj različitih spojeva, među kojima su najčešći kompleksni spojevi. Neki od najčešćih spojeva platinskih metala će biti obrađeni dalje u tekstu.

**Platina(II) klorid,  $\text{PtCl}_2$** , je jedan od poznatijih spojeva platinskih metala i u obliku je čvrste tvari zelenkastosmeđe boje te je netopljiv u vodi. Jedan od načina dobivanja je zagrijavanjem platine u struji klora na temperaturi od  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , ali se također može dobiti i zagrijavanjem platina(IV) klorida na temperaturi od  $360\text{ }^\circ\text{C}$ . Otapa se u klorovodičnoj kiselini, pri čemu nastaju tetrakloroplatinat(II) ioni,  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ .



Slika 3. Struktura platina(II) klorida. [14]

**Heksakloroplatinatna(IV) kiselina,  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$** , ubraja se među najvažnije spojeve platine, jer se iz nje dobivaju ostali platinski spojevi. Dobiva se otapanjem spužvaste platine u klorovodičnoj kiselini koja je zasićena klorom ili u zlatotopci, a koristi se i za pripremu platinskih katalizatora na nosačima.



Slika 4. Struktura heksakloroplatinat iona. [11]

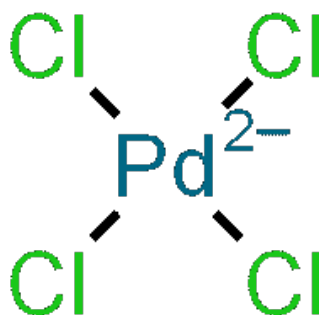
**Kalijev tetracijanoplatinat(II) trihidrat,  $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$** , još jedan česti spoj platine koji se dobiva kristalizacijom iz otopine koja nastane kada se dodaje kalijev tetrakloroplatinat(II) zasićenoj otopini kalijevog cijanida. Koristi se za dobivanje taline koja služi kao elektrolit pri elektroplatingu platinom.

**Natrijev tetranitroplatinat(II),  $Na_2[Pt(NO_2)_4]$** , još jedan od spojeva platine koji se koristi kao elektrolit u pripravi kupki pri elektroplatingu platinom. To je bezbojni spoj koji je topljiv u vodi.

**Planinski(IV) klorid,  $PtCl_4$** , kristalna je tvar smeđe boje, higroskopna je i dobro topiva u vodi. Nastaje pri zagrijavanju heksakloroplatinatne(IV) kiseline u struji klora pri temperaturi od 300 °C, dok se pri višim temperaturama raspada do metalne platine.

**Platinski(IV) oksid,  $PtO_2$** , crna je i čvrsta tvar netopiva u vodi. Nastaje kada se zagrijavaju otopine heksakloroplatinatne(IV) kiseline i natrijevog nitrata opreznim sušenjem nastalog produkta.

**Tetrakloroplatinatna(II) kiselina,  $H_2[PtCl_4]$** , tehnički je najvažniji spoj paladija koji je stabilan samo u otopini, a dobiva se otapanjem paladija u klorovodičnoj kiselini koja je zasićena klorom ili u zlatotopci. Koristi se kao polazni spoj za sintezu gotovo svih ostalih paladijevih spojeva, ali i u pripravi paladijevih katalizatora.



Slika 5. Struktura tetrakloropaladat iona. [10]

**Paladijev(II) klorid, PdCl<sub>2</sub>**, spoj prisutan u obliku smeđih kristala, a dobiva se uparivanjem tetrakloropaladatne(II) kiseline. Iz njega se može dobiti mnoštvo drugih paladijevih spojeva.

**Paladijev(II) oksid, PdO**, crni je prah koji nije topljiv u vodi niti u kiselinama, a nastaje kada se metal zagrijava u struji kisika. Lako se reducira pri čemu nastaje metalni paladij koji ima veliku katalitičku aktivnost.

**Rodijev(III) klorid, RhCl<sub>3</sub>**, spoj rodija koji je crvene boje i nije topljiv u vodi niti u kiselinama. Dobiva se izravnim djelovanjem klora na rodij na temperaturi od 700 °C. Jakim zagrijavanjem s lužinama, on prelazi u netopljivi rodij(III) hidroksid, Rh(OH)<sub>3</sub>, koji otapanjem u klorovodičnoj kiselini daje hidratizirani rodij(III) klorid, spoj lako topljiv u vodi, ali vrlo bitan u tehničkom smislu jer se koristi kao sirovina za sintezu drugih spojeva.

**Heksakloroiridatna(IV) kiselina, H<sub>2</sub>[IrCl<sub>6</sub>]**, najvažniji je iridijev spoj koji se dobiva termičkim raspadom svoje amonijeve soli, koja je također važna i u procesima separacije platinskih metala i u proizvodnji čistog iridija.

**Rutenijev(VIII) oksid, RuO<sub>4</sub>**, rutenijev je spoj koji je lako hlapljiv i izrazito otrovan, a dobiva se oksidacijom rutenija sa jakim oksidansima.

**Osmijev(VIII) oksid, OsO<sub>4</sub>**, najvažniji je spoj osmija koji je lako hlapljiv i vrlo otrovan, a nastaje oksidacijom osmija već i pri sobnoj temperaturi. Kada ovaj spoj reagira sa klorovodičnom kiselinom u alkoholu, nastaje heksakloroosmatna(IV) kiselina, H<sub>2</sub>[OsCl<sub>6</sub>] koja zagrijavanjem svoje amonijeve soli daje izrazito čisti elementarni osmij.

## 8. ZAKLJUČAK

Skupini platinskih metala pripada 6 metala, a to su: platina, iridij, osmij, rutenij, rodij i paladij. Rutenij, rodij i paladij pripadaju lakim platinskim metalima, dok platina, osmij i iridij pripadaju teškim platinskim metalima. Zbog svojih izrazito povoljnih kemijskih svojstava, platinski metali imaju veliku primjenu u svakodnevnom životu, čak i unatoč tome što su vrlo skupi. Svi imaju vrlo slična svojstva i upravo to je razlog što se svrstavaju u grupu sličnih spojeva nazvanu platinski metali. Najčešći i najpoznatiji platinski metal je platina koja je bila poznata još u Starom vijeku, ali je tek u novije doba prepoznata kao vrlo korisna, dok su ostali platinski metali otkriveni nešto kasnije kao primjese platinskih ruda. Platinski metali su najpoznatiji po svojoj izrazitoj tvrdoći, velikoj otpornosti i inertnosti prema većini spojeva i upravo ta svojstva su im omogućila primjenu u najrazličitije svrhe. Platinski metali su na Zemlji vrlo rijetki, tj. njihova koncentracija u Zemljinoj kori, u oceanima i u tlu je izrazito mala. Osim toga, njihovo dobivanje je niz vrlo složenih postupaka izolacije iz niklovi i bakrenih ruda koje kao primjesu sadrže platinske metale, pri čemu se svaki od njih izolira zasebno, korak po korak uz pomoć mnoštva kemijskih spojeva. Najčešće se nalaze u obliku ruda u planinama Urala, Sjevernoj i Južnoj Americi, Kanadi, Kolumbiji i Rusiji. U današnje vrijeme, primjena platinskih metala se nametnula u svim aspektima života te bi život bez platinskih metala danas bio nezamisliv. Najčešće primjene platinskih metala su u izradi nakita, ali se koriste vrlo često i kao katalizatori u različitim kemijskim procesima, kako u anorganskim, tako i u organskim, u različitim industrijama, kao naprimjer u medicini, elektrotehnici, elektronicima, za izradu laboratorijskog posuđa, za izradu predmeta koji moraju biti građeni od materijala velike tvrdoće i otpornosti, ali i koji moraju imati otpornost na visoke temperature, što je još jedno od važnih svojstava platinskih metala. Platinski metali mogu imati stupanj oksidacije od 0 do +8, što im omogućuje stvaranje velikog broja spojeva, među kojima se ističe stvaranje velikog broja kompleksnih spojeva.

## 9. LITERATURA

- [1] J. Emsley, Vodič kroz elemente, Izvori, Zagreb, 2005.
- [2] I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1985.
- [3] T. Gray, Elementi- slikovno istraživanje svih poznatih atoma u svemiru, Školska knjiga, Zagreb, 2010.
- [4] Lj. Kovačević, I. Žugaj, Kemijski elementi, Media sci, Zagreb, 1996.
- [5] <https://www.britannica.com/science/platinum-group> (17.9.2019.)
- [6] [http://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/platinski\\_metali.pdf?fbclid=IwAR3n6F1WOk72VzWXI4sEnQXXHJHROPhFMKL5mjrGk2LUnhA\\_nB-bYxn8ZdE](http://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/platinski_metali.pdf?fbclid=IwAR3n6F1WOk72VzWXI4sEnQXXHJHROPhFMKL5mjrGk2LUnhA_nB-bYxn8ZdE) (17.9.2019.)
- [7] <https://www.thebalance.com/platinum-group-metals-pgms-2340166> (17.9.2019.)
- [8] [https://www.thermofisher.com/blog/metals/what-are-the-platinum-group-metals-and-why-do-they-matter/?fbclid=IwAR03bnBbk4jfrZVUjjAm7RSigM-Voh\\_HgDwfjzoOTQSbLn14sbKWu5THScM](https://www.thermofisher.com/blog/metals/what-are-the-platinum-group-metals-and-why-do-they-matter/?fbclid=IwAR03bnBbk4jfrZVUjjAm7RSigM-Voh_HgDwfjzoOTQSbLn14sbKWu5THScM) (17.9.2019.)
- [9] <https://www.thoughtco.com/list-of-platinum-group-metals-608462> (17.9.2019.)
- slike:
- [10] <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.55365.html> (17.9.2019.)
- [11] [http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.55729.html?fbclid=IwAR2qdcKs1Shc\\_NxQIVmPLvHrox62Lep6eRXTi1Cel\\_gRt3t7LwaaRSEidGM](http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.55729.html?fbclid=IwAR2qdcKs1Shc_NxQIVmPLvHrox62Lep6eRXTi1Cel_gRt3t7LwaaRSEidGM) (17.9.2019.)
- [12] <https://www.geologyforinvestors.com/platinum-group-metals/> (17.9.2019.)
- [13] <https://www.joya.life/en/blog/platinum-the-oldest-metal-on-earth/> (17.9.2019.)
- [14] [https://www.worldofchemicals.com/chemicals/chemical-properties/platinumii-chloride.html?fbclid=IwAR3Gc9hoNfJyae\\_Rb13PFv17Gv19WWWA4CheToJz9Ot1gGRW\\_daW8pvk18](https://www.worldofchemicals.com/chemicals/chemical-properties/platinumii-chloride.html?fbclid=IwAR3Gc9hoNfJyae_Rb13PFv17Gv19WWWA4CheToJz9Ot1gGRW_daW8pvk18) (17.9.2019.)