

# C2062 – Anorganická chemie II

Osmium, iridium, platina, hassium, meitnerium a darmstadtium

Zdeněk Moravec, hugo@chemi.muni.cz

**IUPAC Periodic Table of the Elements**

Key: atomic number, Symbol, name, element group, transition element group

1 H hydrogen [1.00784, 1.0082]																	18 He helium [4.0026]
3 Li lithium [6.941, 6.957]	4 Be beryllium [9.0122]											13 B boron [10.811, 10.821]	14 C carbon [12.011, 12.011]	15 N nitrogen [14.006, 14.007]	16 O oxygen [15.999, 16.003]	17 F fluorine [18.998, 19.003]	10 Ne neon [20.180]
11 Na sodium [22.989, 22.997]	12 Mg magnesium [24.304, 24.307]											13 Al aluminum [26.982]	14 Si silicon [28.086, 28.087]	15 P phosphorus [30.974]	16 S sulfur [32.06, 32.07]	17 Cl chlorine [35.45, 35.457]	18 Ar argon [39.948]
19 K potassium [39.098]	20 Ca calcium [40.078]	21 Sc scandium [44.956]	22 Ti titanium [47.88]	23 V vanadium [50.942]	24 Cr chromium [51.996]	25 Mn manganese [54.938]	26 Fe iron [55.845]	27 Co cobalt [58.933]	28 Ni nickel [58.693]	29 Cu copper [63.546]	30 Zn zinc [65.38]	31 Ga gallium [69.723]	32 Ge germanium [72.631]	33 As arsenic [74.922]	34 Se selenium [78.96]	35 Br bromine [79.904]	36 Kr krypton [83.799]
37 Rb rubidium [85.468]	38 Sr strontium [87.62]	39 Y yttrium [88.906]	40 Zr zirconium [91.224]	41 Nb niobium [92.906]	42 Mo molybdenum [95.94]	43 Tc technetium [98.906]	44 Ru ruthenium [101.07]	45 Rh rhodium [102.91]	46 Pd palladium [106.36]	47 Ag silver [107.87]	48 Cd cadmium [112.41]	49 In indium [114.82]	50 Sn tin [118.71]	51 Sb antimony [121.76]	52 Te tellurium [127.60]	53 I iodine [126.90]	54 Xe xenon [131.29]
55 Cs cesium [132.91]	56 Ba barium [137.33]	57-71 La-Lu lanthanoids	72 Hf hafnium [178.49]	73 Ta tantalum [180.95]	74 W tungsten [183.85]	75 Re rhenium [186.21]	76 Os osmium [190.23]	77 Ir iridium [192.22]	78 Pt platinum [195.08]	79 Au gold [196.97]	80 Hg mercury [200.59]	81 Tl thallium [204.38]	82 Pb lead [207.2]	83 Bi bismuth [208.98]	84 Po polonium [209]	85 At astatine [210]	86 Rn radon [222]
87 Fr francium	88 Ra radium	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium	113 Nh nihonium	114 Fl flerovium	115 Mc moscovium	116 Lv livermorium	117 Ts tennessine	118 Og oganeson



57 La lanthanum [138.91]	58 Ce cerium [140.12]	59 Pr praseodymium [140.91]	60 Nd neodymium [144.24]	61 Pm promethium [145.00]	62 Sm samarium [150.36]	63 Eu europium [151.96]	64 Gd gadolinium [157.25]	65 Tb terbium [158.93]	66 Dy dysprosium [162.50]	67 Ho holmium [164.93]	68 Er erbium [167.26]	69 Tm thulium [168.93]	70 Yb ytterbium [173.05]	71 Lu lutetium [174.96]
89 Ac actinium	90 Th thorium	91 Pa protactinium	92 U uranium	93 Np neptunium	94 Pu plutonium	95 Am americium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium	103 Lr lawrencium

	<i>Osmium</i>	<i>Iridium</i>	<i>Platina</i>
El. konfigurace	$4f^{10} 5d^6 6s^2$	$4f^{10} 5d^7 6s^2$	$4f^{10} 5d^9 6s^1$
Teplota tání [°C]	3033	2446	1768
Teplota varu [°C]	5012	4130	3825
Objeven	1803	1803	1735
Vzhled	stříbrný <sup>1</sup> 	stříbrno-bílý <sup>2</sup> 	stříbrno-bílý <sup>3</sup> 

<sup>1</sup>Zdroj: Alchemist-hp/Commons

<sup>2</sup>Zdroj: Materialschemist/Commons

<sup>3</sup>Zdroj: Periodictableru/Commons

# Hassium, meitnerium a darmstadtium

## Hassium

- ▶ *Hassium*, transuran s protonovým číslem 108.
  - ▶ Nemá žádný stabilní izotop.
  - ▶ Pojmenován byl v roce 1997 podle spolkového státu Hesensko, kde byl poprvé připraven.<sup>4</sup>
  - ▶ První příprava byla publikována roku 1984, kdy byl terč z olova bombardován jádry železa:
- $${}_{82}^{208}\text{Pb} + {}_{26}^{58}\text{Fe} \longrightarrow {}_{108}^{265}\text{Hs} + {}_0^1\text{n}$$
- ▶ Známe 12 izotopů a tři jaderné izomery. Nejdelší poločas rozpadu má  ${}_{108}^{277m}\text{Hs}$ , 110 s.



Hesensko.<sup>5</sup>

<sup>4</sup>Names and symbols of transuranium elements

<sup>5</sup>Zdroj: TUBS/Commons

# Hassium, meitnerium a darmstadtium

## Hassium

- ▶ U hassia se předpokládá vyšší stabilita oxidačního stavu VIII.
- ▶ Hassium lze oxidovat na  $\text{HsO}_4$  při teplotě  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>6</sup>
- ▶ 
$$\text{Hs} + 2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{He, } 600\text{ }^\circ\text{C}} \text{HsO}_4$$
- ▶ Reakcí oxidu s alkalickými hydroxidy vznikají bazické hassičelany:
- ▶ 
$$\text{HsO}_4 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2[\text{HsO}_4(\text{OH})_2]$$



# Hassium, meitnerium a darmstadtium

## Meitnerium

- ▶ *Meitnerium*, transuran s protonovým číslem 109.
- ▶ Nemá žádný stabilní izotop.
- ▶ Pojmenován byl v roce 1997 podle rakouské fyzičky Lise Meitner, která se zabývala studiem radioaktivity.<sup>7</sup>
- ▶ První příprava byla publikována roku 1982, terč z bismutu byl bombardován jádru železa:
- ▶  ${}_{83}^{209}\text{Bi} + {}_{26}^{58}\text{Fe} \longrightarrow {}_{109}^{266}\text{Mt} + {}_0^1\text{n}$
- ▶ Známe devět izotopů a dva jaderné izomery. Nejdelší poločas rozpadu má  ${}_{109}^{278}\text{Mt}$ , 7,6 s.



Lisa Mietnerová a Otto Hahn, 1912.<sup>8</sup>

<sup>7</sup>Names and symbols of transfermium elements

<sup>8</sup>Zdroj: Drdoht/Commons

# Hassium, meitnerium a darmstadtium

## Darmstadtium

- ▶ *Darmstadtium*, transuran s protonovým číslem 110.
- ▶ Nemá žádný stabilní izotop.
- ▶ Pojmenován byl v roce 2003 podle německého Darmstadtu.<sup>9</sup>
- ▶ První příprava byla publikována roku 1994, kdy byl terč z olova bombardován jádry niklu.<sup>10</sup>
- ▶  ${}_{82}^{208}\text{Pb} + {}_{28}^{62}\text{Ni} \longrightarrow {}_{110}^{269}\text{Ds} + {}_0^1\text{n}$
- ▶  ${}_{82}^{208}\text{Pb} + {}_{28}^{64}\text{Ni} \longrightarrow {}_{110}^{271}\text{Ds} + {}_0^1\text{n}$
- ▶ Známe devět izotopů a tři jaderné izomery. Nejdelší poločas rozpadu má  ${}_{110}^{281}\text{Ds}$ , 9,6 s.



Darmstadt.<sup>11</sup>

<sup>9</sup>Name and Symbol of the Element with Atomic Number 110 (IUPAC Recommendations 2003)

<sup>10</sup>Production and decay of  ${}_{110}^{269}\text{Ds}$

<sup>11</sup>Zdroj: Heidas/Commons

# Chemické a fyzikální vlastnosti

## Osmium

### Osmium

- ▶ Bylo objeveno roku 1804.<sup>12</sup>
- ▶ Prvek s nejvyšší hustotou,  $\rho = 22,59 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .
- ▶ V přírodě se vyskytuje ve formě sedmi izotopů, šest je stabilních:

184	0,02 %	stabilní
186	1,59 %	$2,0 \cdot 10^{15}$ let
187	1,96 %	stabilní
188	13,24 %	stabilní
189	16,15 %	stabilní
190	26,26 %	stabilní
192	40,78 %	stabilní

- ▶ Vytváří sloučeniny v rozmezí oxidačních čísel  $-2$  až  $+8$ .
- ▶ Na vzduchu je stálé, ale ve formě jemného prášku se ochotně oxiduje až na  $\text{OsO}_4$ .
- ▶ Vytváří sloučeniny s násobnou vazbou Os–Os.

### Iridium

- ▶ Bylo objeveno roku 1803 v nerozpustném zbytku po rozpouštění platiny v lučavce.<sup>13</sup>
- ▶ Prvek s druhou nejvyšší hustotou,  $\rho = 22,56 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .
- ▶ V přírodě se vyskytuje ve formě dvou izotopů:

191	37,3 %
193	62,7 %

- ▶ Je poměrně málo reaktivní, s kyslíkem a halogeny reaguje až za vyšších teplot.
- ▶ V lučavce královské je nerozpustné.
- ▶ Vytváří sloučeniny v rozmezí oxidačních čísel  $-3$  až  $+9$ .<sup>14</sup> Nejběžnější jsou oxidační stavy  $+3$  a  $+4$ .

<sup>13</sup>A History of Iridium

<sup>14</sup>Identification of an iridium-containing compound with a formal oxidation state of

# Chemické a fyzikální vlastnosti

## Platina

### Platina

- ▶ Platina se používala už ve starověkém Egyptě.<sup>15</sup>
- ▶ V Evropě byla platina objevena až v roce 1736.<sup>16</sup>
- ▶ Hustota,  $\rho = 21,45 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .
- ▶ V přírodě se vyskytuje ve formě šesti izotopů:

190	0,012 %
192	0,782 %
194	32,864 %
195	33,775 %
196	25,211 %
198	7,356 %

- ▶ Je to jeden z nejméně reaktivních kovů.
- ▶ Vytváří sloučeniny v oxidačních číslech 0 až +6. Nejběžnější sloučeniny jsou v oxidačním stavu +2 a +4.

<sup>15</sup>The So-Called 'Platinum' Inclusions in Egyptian Goldwork

<sup>16</sup>Antonio de Ulloa: the Discoverer of Platinum?

# Výskyt a získávání

## Osmium

- ▶ Osmium je nejvzácnějším stabilním prvkem v zemské kůře, jeho koncentrace je okolo 50 ppt.<sup>17</sup>
- ▶ Nachází se jak v ryzím stavu, tak i ve formě slitin s iridiem.
- ▶ Známe čtyři minerály obsahující osmium:<sup>18</sup>
  - ▶ Erlichmanite,  $\text{OsS}_2$
  - ▶ Omeiite,  $(\text{Os}, \text{Ru})\text{As}_2$
  - ▶ Osarsite  $(\text{Os}, \text{Ru})\text{AsS}$
  - ▶ Osmium, Os



Krystal přírodního osmia z Uralu.<sup>19</sup>

<sup>17</sup>The composition of the continental crust

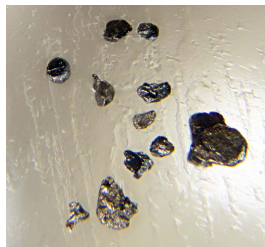
<sup>18</sup>The mineralogy of Osmium

<sup>19</sup>Zdroj: David Hospital/Commons

# Výskyt a získávání

## Iridium

- ▶ Iridium je velmi vzácný prvek, jeho koncentrace v zemské kůře je okolo 1 ppb.
- ▶ Nachází se jak v ryzím stavu, tak i ve formě slitin s osmiem.
- ▶ Známe patnáct minerálů obsahujících iridium.<sup>20</sup>
- ▶ Získává se jako vedlejší produkt při výrobě niklu a mědi.
- ▶ V roce 2019 bylo vyrobeno necelých sedm tun iridia.<sup>21</sup>



Nugety přírodního iridia z Kalifornie.<sup>22</sup>

<sup>20</sup>The mineralogy of Iridium

<sup>21</sup>Demand for iridium worldwide from 2010 to 2019

<sup>22</sup>Zdroj: David Hospital/Commons

# Výskyt a získávání

## Platina

- ▶ Platina je velice vzácná, její koncentrace v zemské kůře je okolo 5 ppb.
- ▶ V přírodě se nachází i v ryzím stavu, ale častější jsou slitiny s jinými platinovými kovy a železem.
- ▶ Známe 32 minerálů obsahujících platinu, nejrozšířenější jsou:<sup>23</sup>
  - ▶ Sperrylit,  $\text{PtAs}_2$
  - ▶ Moncheit,  $(\text{Pt}, \text{Pd})(\text{Te}, \text{Bi})_2$
- ▶ Sperrylit,  $\text{PtAs}_2$ , kubický minerál.<sup>24</sup>
- ▶ Největší naleziště jsou v Kanadě a Jižní Africe.



Sperrylit, Kanada.<sup>25</sup>

<sup>23</sup>The mineralogy of Platinum

<sup>24</sup>Sperrylite

<sup>25</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons



# Výskyt a získávání

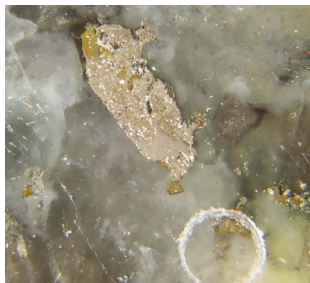
Platina

## Moncheit

- ▶ Trigonální minerál,  $(\text{Pt}, \text{Pd})(\text{Te}, \text{Bi})_2$ .<sup>26</sup>
- ▶ Empirický vzorec:<sup>27</sup>  $\text{Pt}_{0.75}\text{Pd}_{0.25}\text{Te}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}$
- ▶ Bývá přítomen v chalkopyritu  $\text{CuFeS}_2$ .



Braggit a moncheit, USA.<sup>28</sup>



Kotulskit a moncheit, USA.<sup>29</sup>

<sup>26</sup>Moncheite

<sup>27</sup>Moncheite Mineral Data

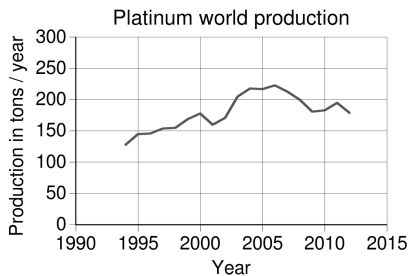
<sup>28</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

<sup>29</sup>Zdroj: David Hospital/Commons

# Výskyt a získávání

## Platina

- ▶ Získává se jako vedlejší produkt při výrobě niklu a mědi.
- ▶ Během elektrolytické rafinace mědi se ukládá platina a další platinové kovy do anodových kalů, které jsou výchozí surovinou pro její přípravu.
- ▶ Separace kovů z kalu je velmi složitý proces.



Objem celosvětové výroby platiny.<sup>30</sup>

<sup>30</sup>Zdroj: David Hospital/Commons

- ▶ Osmium se využívá pro výrobu velmi tvrdých slitin, např. pro výrobu namáhaných otočných čepů.
- ▶ Využívá se jako katalyzátor hydrogenačních reakcí.<sup>31</sup>
- ▶ Práškové osmium dokáže absorbovat velká množství vodíku, toho by bylo možné využít při konstrukci nových typů baterií, ale překážkou je nedostupnost osmia.

---

<sup>31</sup>Easy To Synthesize, Robust Organo-osmium Asymmetric Transfer Hydrogenation Catalysts

- ▶ Většina iridia se využívá v elektronice a katalýze.
- ▶ Slitina 90 % platiny a 10 % iridia byla použita pro konstrukci etalonu vzdálenosti a hmotnosti.
- ▶ Využívá se pro pokovování povrchů nevodivých předmětů pro SEM.<sup>32</sup>
- ▶ Odolnosti vůči vysokým teplotám (taje při 2443 °C a mechanické vlastnosti si uchovává i při teplotě 1600 °C na vzduchu) se využívá při výrobě kelímku pro pěstování monokrystalů Czochralskiho metodou.<sup>33</sup>



Mezinárodní prototyp metru, 90 % Pt, 10 % Ir.<sup>34</sup>

<sup>32</sup>Skenovací elektronová mikroskopie

<sup>33</sup>On the use of iridium crucibles in chemical operations

<sup>34</sup>Zdroj: NIST/Commons

# Využití

## Platina

- ▶ Téměř polovina vyrobené platiny se využívá pro katalyzátory automobilů.
- ▶ Zhruba třetina se využívá ve šperkařství.
- ▶ Zbytek vyrobené platiny se používá při zpracování ropy, v elektronice a medicíně.
- ▶ Kelímky ze slitin platiny se používají v termické analýze a podobných aplikacích.



Pt/Rh kelímky pro TG/DSC.

Elektroda	$E^0$ [V]
Li/Li <sup>+</sup>	-3,045
Cs/Cs <sup>+</sup>	-2,923
Mg/Mg <sup>2+</sup>	-2,363
Zn/Zn <sup>2+</sup>	-0,762
Fe/Fe <sup>2+</sup>	-0,440
Ni/Ni <sup>2+</sup>	-0,250
H/H <sup>+</sup>	0,000
Cu/Cu <sup>2+</sup>	0,337
Cu/Cu <sup>+</sup>	0,521
Ag/Ag <sup>+</sup>	0,799
Pt/Pt <sup>2+</sup>	1,200
Au/Au <sup>3+</sup>	1,498
Mn <sup>3+</sup> /Mn <sup>2+</sup>	1,51
Ce <sup>4+</sup> /Ce <sup>3+</sup>	1,61

► **Standardní vodíková elektroda (SVE)** - platinový drátek pokrytý platinovou černí, sycený plynným vodíkem pod tlakem 101 325 Pa za teploty 273,15 K, ponořený do roztoku o jednotkové aktivitě H<sup>+</sup>. Tato elektroda má nulový elektroodový potenciál.

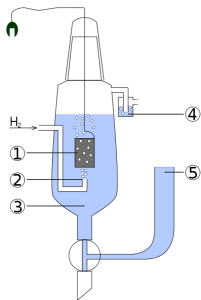


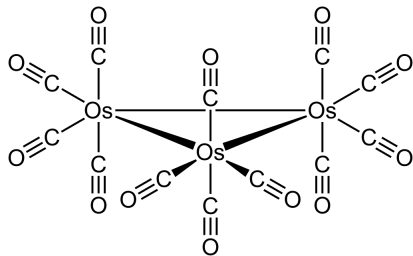
Schéma SVE.<sup>35</sup>

<sup>35</sup>Zdroj: Kaverin/Commons

# Sloučeniny

## Osmium

Ox. číslo	Sloučenina
-II	$\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]$
-I	$\text{Na}_2[\text{Os}_4(\text{CO})_{13}]$
0	$[\text{Os}(\text{CO})_5]$ , $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$
I	$[\text{Os}(\text{NH}_3)_6]^+$
II	$\text{OsI}_2$
III	$\text{OsBr}_3$
IV	$\text{OsO}_2$ , $\text{OsCl}_4$
V	$\text{OsF}_5$ , $[\text{OsCl}_6]^-$
VI	$[\text{OsF}_6]$ , $[\text{OsCl}_4\text{N}]^-$
VII	$\text{OsOF}_5$ , $\text{OsF}_7$
VIII	$\text{OsO}_4$ , $\text{K}_2[\text{OsF}_2\text{O}_4]$



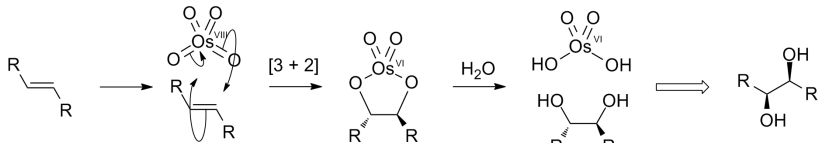
# Sloučeniny

## Osmium

- ▶ Oxid osmičelý,  $\text{OsO}_4$ , je nažloutlá, těkavá pevná látka.
- ▶ Je silně toxický, stopové nečistoty  $\text{OsO}_2$  způsobují nažloutlé zbarvení.
- ▶ Sublimuje za laboratorní teploty.
- ▶ Je izoelektronový s manganistanem.
- ▶ Práškové osmium reaguje s kyslíkem za laboratorní teploty za vzniku  $\text{OsO}_4$ , v bulkovém stavu je nutné zahřívání až na  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .
- ▶ Je to Lewisova kyselina a mírné oxidační činidlo. Alkeny dokáže oxidovat na *cis*-dioly.



Oxid osmičelý.<sup>36</sup>



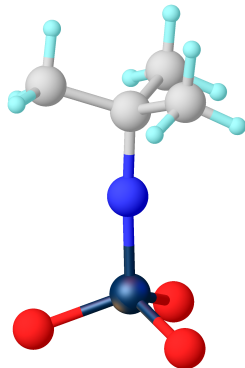
<sup>36</sup>Zdroj: Vano3333/Commons



# Sloučeniny

## Osmium

- ▶ S vodnými roztoky alkalických hydroxidů reaguje za vzniku komplexních aniontů  $[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ .
- ▶ Ty lze snadno redukovat na  $[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ .<sup>37</sup>
- ▶  $2 \text{OsO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 5 \text{KOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{K} + 2 \text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$
- ▶ S aminy poskytuje imidové komplexy:
- ▶  $\text{OsO}_4 + {}^t\text{BuNH}_2 \longrightarrow \text{OsO}_3(\text{N}^t\text{Bu}) + \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Reakcí s oxidem uhelnatým dochází k redukativní karboxylaci. Vzniká triosmium dodekakarboxyl,  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ .<sup>38</sup>
- ▶  $3 \text{OsO}_4 + 24 \text{CO} \longrightarrow \text{Os}_3(\text{CO})_{12} + 12 \text{CO}_2$



Struktura  ${}^t\text{BuNOsO}_3$ .<sup>39</sup>

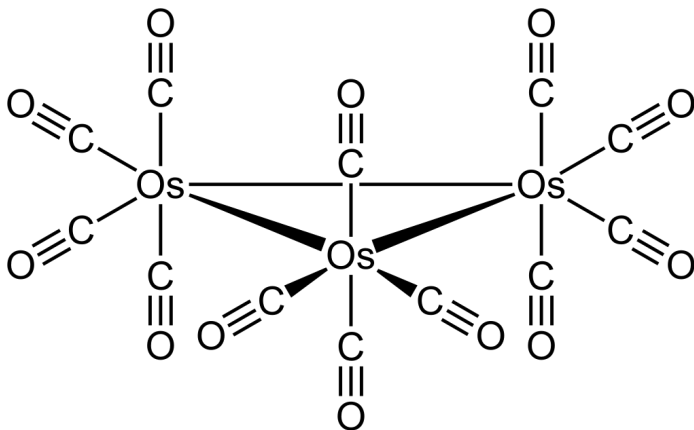
<sup>37</sup>Potassium Tetrahydroxodioxoosmate(VI) and trans-Bis(Ethylenediamine)Dioxoosmium(VI) Chloride

<sup>38</sup>The Molecular and Crystal Structure of  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$

<sup>39</sup>Zdroj: Smokefoot/Commons

# Sloučeniny

Osmium



Struktura  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ .<sup>40</sup>

<sup>40</sup>Zdroj: Nothingserious/Commons

### Halogenidy a halogenid-oxidy osmia

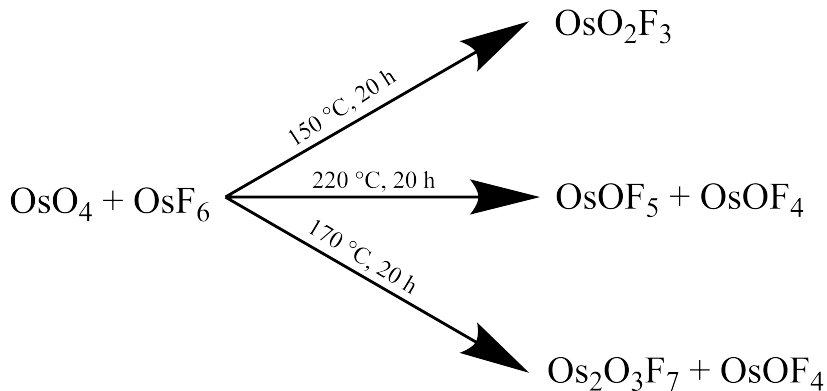
VII	OsF <sub>7</sub>			
VI	OsF <sub>6</sub>			
V	OsF <sub>5</sub>	OsCl <sub>5</sub>		
IV	OsF <sub>4</sub>	OsCl <sub>4</sub>	OsBr <sub>4</sub>	
III		OsCl <sub>3</sub>	OsBr <sub>3</sub>	OsI <sub>3</sub>
II				OsI <sub>2</sub>
I				OsI

- ▶ Chemie halogenidů osmia je poměrně komplikovaná.<sup>41</sup>
- ▶ Fluorid osmistý, OsF<sub>7</sub>, byl připraven pouze jednou a to reakcí osmia s fluorem za vysoké teploty a tlaku. Pokud by se jeho existence prokázala, šlo by o třetí heptafluorid (IF<sub>7</sub> a ReF<sub>7</sub>).
- ▶ OsF<sub>6</sub> získáme reakcí z prvků za zvýšené teploty:
- ▶ 
$$\text{Os} + 3\text{F}_2 \xrightarrow{300^\circ\text{C}} \text{OsF}_6$$
- ▶ Reakcí s OsO<sub>4</sub> poskytuje řadu halogenid-oxidů.

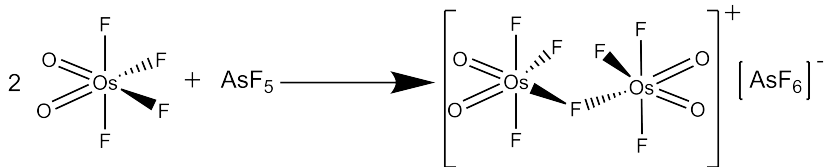
<sup>41</sup>Osmium(VII) Fluorine Compounds

# Sloučeniny

Osmium



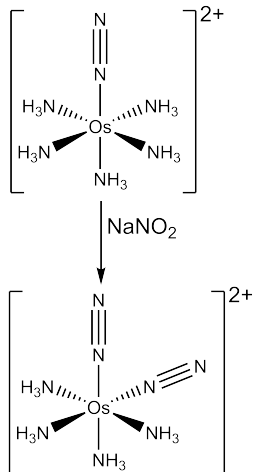
- ▶  $\text{OsO}_2\text{F}_4$  je fialová pevná látka s teplotou tání  $90\text{ }^\circ\text{C}$ .
- ▶ Připravuje se fluorací  $\text{OsO}_4$  pomocí  $\text{KrF}_2$ .<sup>42</sup>
- ▶  $\text{OsO}_4 + 2\text{KrF}_2 \longrightarrow \text{OsO}_2\text{F}_4 + 2\text{Kr} + \text{O}_2$
- ▶ Stabilní je pouze izomer cis.
- ▶ Reakcí s  $\text{AsF}_5$  poskytuje kation  $[\text{F}(\text{cis}-\text{OsO}_2\text{F}_3)_2]^+$ .



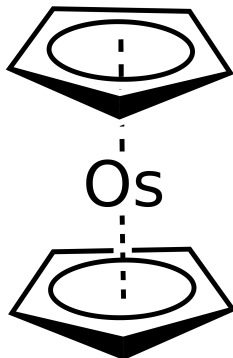
<sup>42</sup>Osmium tetrafluoride dioxide, cis-OsO<sub>2</sub>F<sub>4</sub>

### Sloučenina osmia v oxidačním stavu II

- ▶ Halogenidy ani oxidy  $\text{Os}^{\text{II}}$  nejsou příliš podrobně popsány.
- ▶ Zahříváním kovu se sírou vzniká disulfid  $\text{OsS}_2$ , který obsahuje anion  $\text{S}_2^{2-}$ .
- ▶ Zahříváním kovového osmia a  $\text{MgH}_2$  v atmosféře vodíku vzniká komplexní hydrid  $\text{Mg}_2[\text{OsH}_6]$ .
- ▶ Redukcí  $[\text{OsCl}_6]^{2-}$  pomocí  $\text{N}_2\text{H}_4$  vzniká komplex s  $\text{N}_2$  ligandem, ten lze dále redukovat dusitanem.



- ▶ **Osmocen** je bílá, pevná látka.
- ▶ Lze ji připravit refluxem  $\text{OsO}_4$  s kyselinou bromovodíkovou a následnou reakcí s kovovým zinkem a cyklopentadienem.<sup>43</sup>
- ▶ Cyklopentadienidové ligandy jsou, na rozdíl od ferrocenu, v zákrytové konformaci.
- ▶ Poměrně ochotně vytváří adukty s Lewisovskými kyselinami.
- ▶ Kation  $[\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$  vytváří dimer obsahující vazbu Os–Os.<sup>44</sup>



Osmocen.<sup>45</sup>

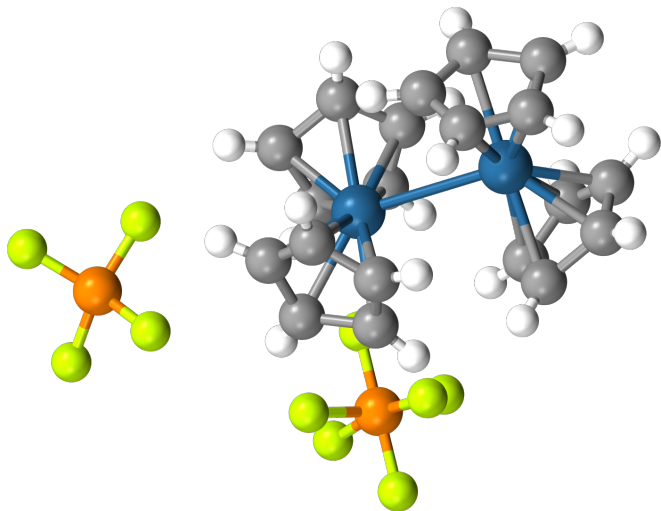
<sup>43</sup>Crystal structure of osmocene,  $\text{Os}(\text{-C}_5\text{H}_5)_2$

<sup>44</sup>Higher oxidation state chemistry of osmocene: dimeric nature of the osmocenium ion

<sup>45</sup>Zdroj: Bert.Kilanowski/Commons

# Sloučeniny

Osmium



Struktura dimeru  $[(OsCp_2)_2][PF_6]_2$ <sup>46</sup>

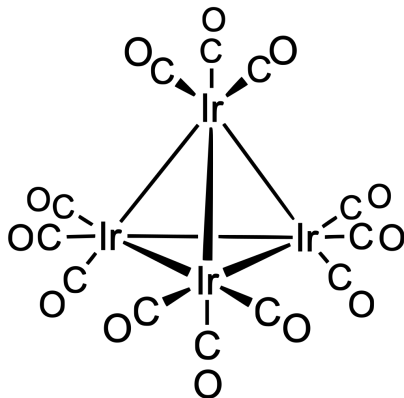
<sup>46</sup>Higher oxidation state chemistry of osmocene: dimeric nature of the osmocenium



# Sloučeniny

## Iridium

Ox. číslo	Sloučenina
-III	$[\text{Ir}(\text{CO})_3]^{3-}$
-I	$[\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]^-$
0	$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$
I	$[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$
II	$\text{IrCl}_2$
III	$\text{IrCl}_3$
IV	$\text{IrO}_2$
V	$\text{Ir}_4\text{F}_{20}$
VI	$[\text{IrF}_6]$
VII	$[(\eta^2\text{-O}_2)\text{IrO}_2]^+$
VIII	$\text{IrO}_4$
IX <sup>47</sup>	$[\text{IrO}_4]^+$



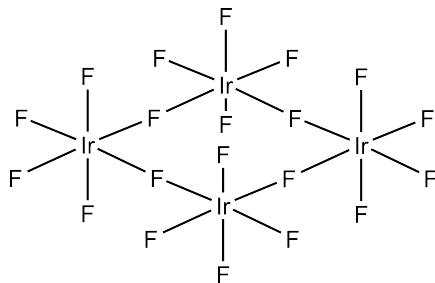
Dodekakarboyl tetairidia,  
 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ .<sup>48</sup>

<sup>47</sup>Identification of an iridium-containing compound with a formal oxidation state of IX

<sup>48</sup>Zdroj: Smokefoot/Commons

### Halogenidy iridia

Ox. č.	Fluoridy	Chloridy	Bromidy	Jodidy
VI	$\text{IrF}_6$ (žlutý)			
V	$[\text{IrF}_5]_4$ (žlutý)			
IV	$\text{IrF}_4$ (červený)			
III	$\text{IrF}_3$ (černý)	$\text{IrCl}_3$ (červený)	$\text{IrBr}_3$ (červ.hnědý)	$\text{IrI}_3$ (hnědý)



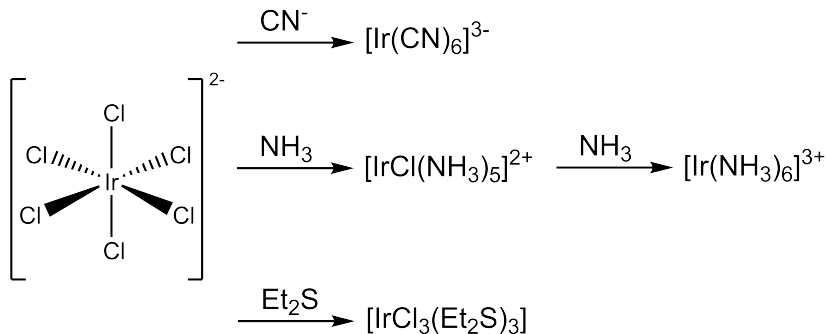
## Halogenidy iridia

- ▶  $\text{IrF}_6$  je výchozí látkou pro přípravu jediného známého karbonylového komplexu s kovem v oxidačním stavu III:<sup>49</sup>
- ▶  $2 \text{IrF}_6 + 12 \text{SbF}_5 + 15 \text{CO} \longrightarrow 2 [\text{Ir}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3 + 3 \text{COF}_2$
- ▶  $\text{IrF}_5$  vzniká přímou reakcí prvků, má tetramerní strukturu analogickou s  $\text{NbF}_5$ .
- ▶  $2 \text{Ir} + 5 \text{F}_2 \xrightarrow{400^\circ\text{C}} 2 \text{IrF}_5$
- ▶ S vodou reaguje za uvolňování kyslíku:
- ▶  $4 \text{IrF}_5 + 10 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4 \text{IrO}_2 + 20 \text{HF} + \text{O}_2$
- ▶ V roztoku HF nebo  $\text{IF}_5$  poskytují komplexní anionty:
- ▶  $\text{IrF}_5 + \text{KF} \xrightarrow{\text{HF}, \text{IF}_5} \text{K}[\text{IrF}_6]$

<sup>49</sup>Cationic Iridium(III) Carbonyl Complexes

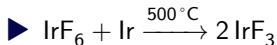
### Halogenidy iridia

- ▶ V oxidačním stavu IV známe pouze fluorid, chlorid nebyl dosud připraven, ale známe soli hexachloridoiridičité, které jsou důležité výchozí látky v chemii iridia:



### Halogenidy iridia

- ▶ **Fluorid iriditý**,  $\text{IrF}_3$ , můžeme připravit redukcí  $\text{IrF}_6$  kovovým iridiem:

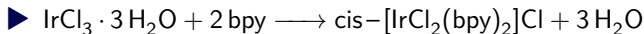
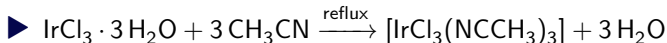


- ▶ **Chlorid iriditý**,  $\text{IrCl}_3$ , se běžně vyskytuje jako trihydrát.

- ▶ Bezvodý  $\alpha$ - $\text{IrCl}_3$  má vrstevnatou strukturu izomorfní s  $\text{AlCl}_3$ .

- ▶ Zahříváním hnědé  $\alpha$  modifikace na teplotu  $600\text{--}800^\circ\text{C}$  dojde k přechodu na červenou, romboedrickou modifikaci  $\beta$ .<sup>50</sup>

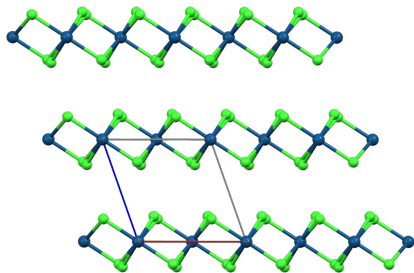
- ▶ Trihydrát ( $\text{IrCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ) má tmavě zelenou barvu. Je komerčně dostupný a slouží jako výchozí sloučenina pro syntézu jiných sloučenin iridia:



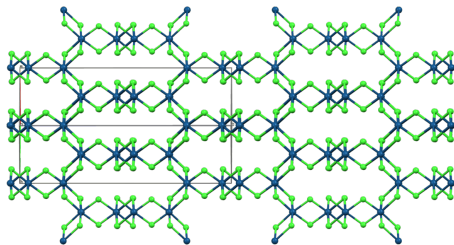
<sup>50</sup>Die Kristallstruktur von  $\beta$ -Iridium(III)-Chlorid

# Sloučeniny

Iridium



Krystalová struktura  $\alpha$ - $\text{IrCl}_3$ .<sup>51</sup>



Krystalová struktura  $\beta$ - $\text{IrCl}_3$ .<sup>52</sup>

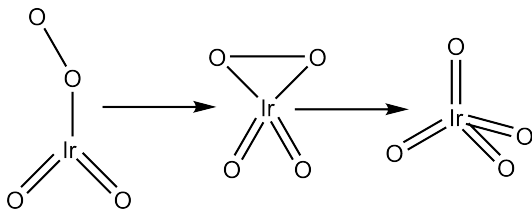
<sup>51</sup>Zdroj: Ben Mills/Commons

<sup>52</sup>Zdroj: Ben Mills/Commons

# Sloučeniny

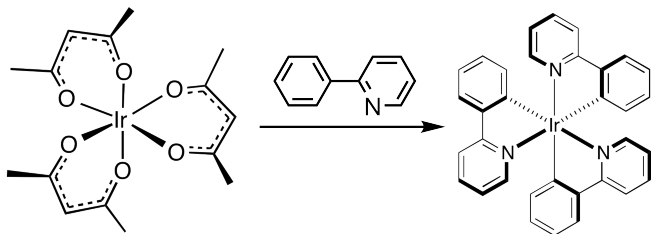
## Iridium

- ▶ Jediným potvrzeným oxidem iridia je  $\text{IrO}_2$ , krystaluje ve struktuře rutilu.
- ▶ Krystalová struktura obsahuje oktaedricky koordinované ionty iridia a planárně trigonální oxidové anionty.
- ▶ Je to černá, pevná látka stabilní do teploty  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ .
- ▶ Připravuje se oxidací chloridu iriditého:
- ▶  $2\text{IrCl}_3 + 2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{IrO}_2 + 3\text{Cl}_2$
- ▶ Fotochemickou reakcí s kyslíkem v argonové matici při teplotě  $6\text{ K}$  dochází k přesmyku peroxokomplexu za vzniku nestabilního  $\text{IrO}_4$ .<sup>53</sup>



<sup>53</sup>Formation and Characterization of the Iridium Tetroxide Molecule with Iridium in the Oxidation State +VIII

- ▶ **Tris(2-fenylpyridin)iriditý komplex,  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$** , žlutozelená pevná látka.<sup>54</sup>
- ▶ Tento komplex je studován jako fotoredoxní katalyzátor.
- ▶ Vykazuje elektroluminiscenci<sup>55</sup>, emituje zelené záření.
- ▶ Připravuje se z acetylacetonátu iriditého.



<sup>54</sup>A new synthetic route to the preparation of a series of strong photoreducing agents: fac-tris-ortho-metalated complexes of iridium(III) with substituted 2-phenylpyridines

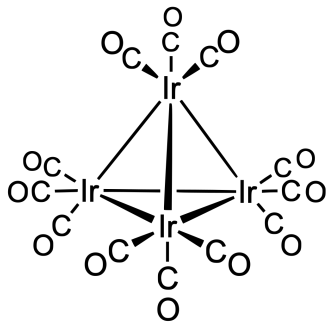
<sup>55</sup>Luminiscence vyvolaná průchodem elektrického proudu



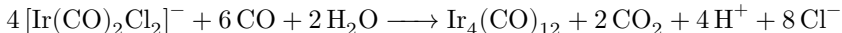
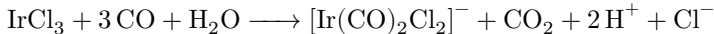
# Sloučeniny

## Iridium

- ▶ **Dodekakarbyl tetrairidia**,  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ , je sloučenina iridia v oxidačním stavu 0.
- ▶ Je stabilní na vzduchu a velmi špatně rozpustný v organických rozpouštědlech.
- ▶ Molekula má tetraedrickou symetrii ( $T_d$ ), atomy iridia jsou koordinovány oktaedricky.<sup>56</sup>
- ▶ Připravuje se redukcí chloridu iriditého:



Struktura  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ .<sup>57</sup>



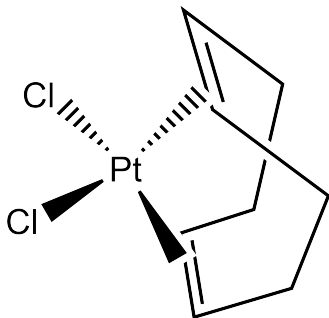
<sup>56</sup>Crystal structure of tetrairidium dodecacarbonyl,  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ . An unpleasant case of disorder

<sup>57</sup>Zdroj: Smokefoot/Commons

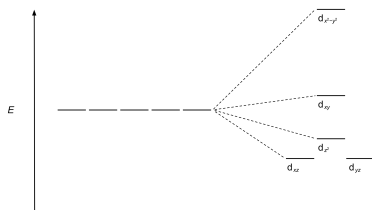
# Sloučeniny

## Platina

Ox. číslo	Sloučenina
0	$[\text{Pt}(\text{PF}_3)_4]$
II	$\text{PtCl}_4^{2-}$
IV	$\text{PtCl}_6^{2-}$ ; $\text{Pt}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me}_3$
V	$[\text{PtF}_6]^-$
VI	$[\text{PtF}_6]$



- ▶ Komplexy iontů s konfigurací  $d^8$  ( $Rh^I$ ,  $Ir^I$ ,  $Pd^{II}$ ,  $Pt^{II}$  a  $Au^{III}$ ) preferují čtvercovou geometrii oproti tetraedrické.
- ▶ Tomu odpovídá i jiná struktura štěpení d-orbitalů.<sup>58</sup>
- ▶ Protože v ose z nejsou žádné ligandy, dojde ke snížení energie příslušných d-orbitalů.
- ▶ Čtvercové komplexy jsou zpravidla nízkospinové.
- ▶ Příkladem je cisplatina,  $[PtCl_2(NH_3)_2]$ .

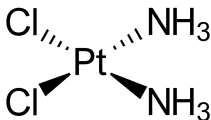


Štěpení MO ve čtvercovém komplexu.<sup>59</sup>

<sup>58</sup>Crystal Field Theory

<sup>59</sup>Zdroj: YanA/Commons

- ▶ *Cisplatina*,  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ , léčivo používané k léčbě mnoha druhů rakoviny. Aplikuje se injekčně.<sup>60</sup>
- ▶ Poprvé byla připravena v roce 1845, k léčbě se používá od roku 1978.<sup>61</sup>
- ▶ Její strukturu určil Alfred Werner v roce 1893.<sup>62</sup>
- ▶ V současnosti se studuje velká množina derivátů cisplatiny.
- ▶ Připravuje se z tetrachloroplatičitanu.
- ▶  $\text{Pt} \xrightarrow{\text{HCl} + \text{HNO}_3, \text{KCl}} \text{K}_2\text{PtCl}_6 \xrightarrow{\text{SO}_2} \text{K}_2\text{PtCl}_4$



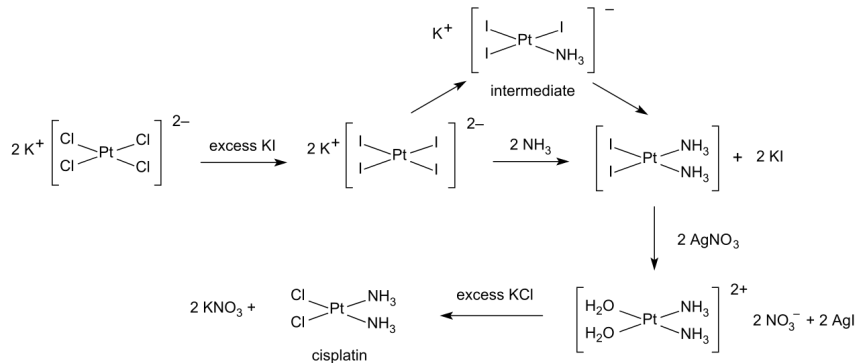
<sup>60</sup>Molekulární mechanismy účinku cisplatiny

<sup>61</sup>Metals in Cancer Research: Beyond Platinum Metallodrugs

<sup>62</sup>Cisplatin

# Sloučeniny

## Platina



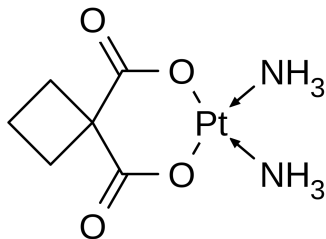
Syntéza cisplatiny.<sup>63</sup>

<sup>63</sup>Zdroj: Anypodetos/Commons

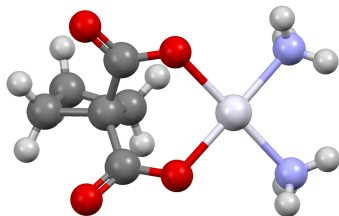
# Sloučeniny

## Platina

- ▶ *Karboplatina*, paraplatina, je další léčivo používané k léčbě rakoviny založené na platině.
- ▶ Patentována byla v roce 1972, v medicíně se používá od roku 1986.
- ▶ Připravuje se reakcí cisplatiny s dusičnanem stříbrným a poté s kyselinou cyklobutan-1,1-dikarboxylovou.



Karboplatina.<sup>64</sup>



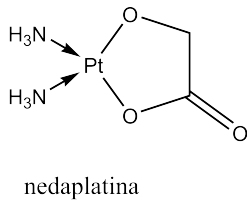
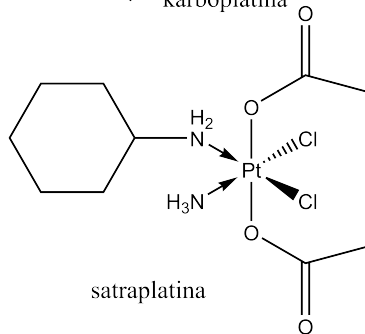
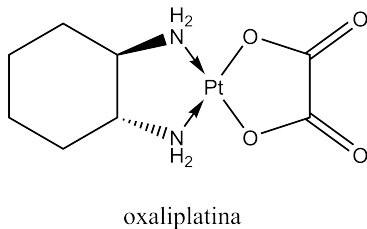
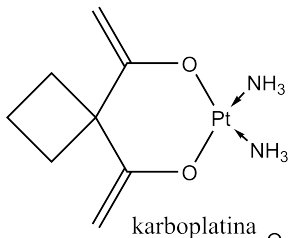
Kuličkový model karboplatiny.<sup>65</sup>

<sup>64</sup>Zdroj: Catclock/Commons

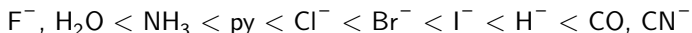
<sup>65</sup>Zdroj: Ben Mills/Commons

# Sloučeniny

## Platina



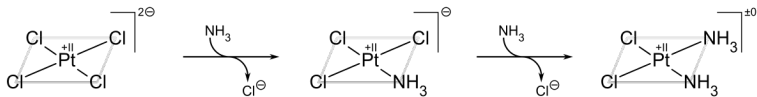
- ▶ *Trans efekt* je jev, pozorovaný nejčastěji u čtvercových komplexů, kdy určité ligandy usnadňují substituci v poloze *trans*.
- ▶ Tento jev byl studován především u platnatých komplexů.
- ▶ *Trans efekt* vysvětluje řada teorií, nejpravděpodobnějším důvodem je odčerpávání  $\pi$  elektronů z atomu kovu. Proto jsou nejsilnější  $\pi$ -akceptorní ligandy.



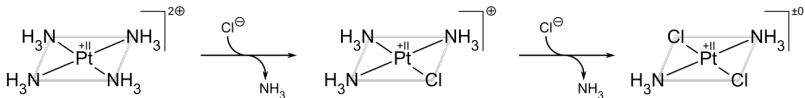


# Sloučiny

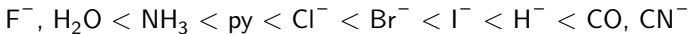
Platina



Syntéza cisplatiny.<sup>66</sup>



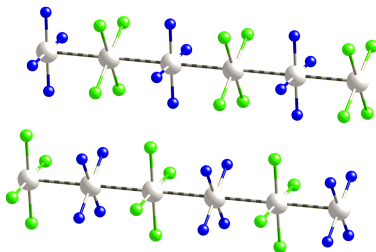
Syntéza transplatiny.<sup>67</sup>



<sup>66</sup>Zdroj: Sponk/Commons

<sup>67</sup>Zdroj: Sponk/Commons

- ▶ *Magnusova zelená sůl* je sloučenina pojmenovaná po německém chemikovi Heinrichu Gustavovi Magnusovi, který ji objevil.
- ▶ Jde o tetrachloroplatnatán tetraamminplatnatý,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ .
- ▶ Je to nerozpustná polymerní sloučenina.<sup>68</sup>
- ▶ Známe i její polymorf, který má růžovou barvu.<sup>69</sup>



Krystalová struktura Magnusovy zelené soli.<sup>70</sup>

<sup>68</sup>Tetrammineplatinum(II) Chloride: (Tetrammineplatinous Chloride)

<sup>69</sup>Unravelling the Structure of Magnus' Pink Salt

<sup>70</sup>Zdroj: Ben Mills/Commons

- ▶  $\text{O}_2\text{PtF}_6$  je první připravenou sloučeninou obsahující dioxygenylový kation,  $\text{O}_2^+$ .<sup>71</sup>
- ▶ Poprvé byla připravena reakcí platiny se směsí fluoru a kyslíku.
- ▶  $\text{Pt} + \text{O}_2 + 3\text{F}_2 \xrightarrow{450^\circ\text{C}} \text{O}_2\text{PtF}_6$
- ▶ Za nižší teploty vzniká pouze  $\text{PtF}_4$
- ▶ Lze ho připravit i reakcí  $\text{PtF}_6$  s kyslíkem.
- ▶ Řád vazby v kationtu  $\text{O}_2^+$  je 2,5, délka vazby 112,3 pm.
- ▶ Je paramagnetický.

---

<sup>71</sup>1005. Fluorides of the noble metals. Part II. Dioxygenyl hexafluoroplatinate(V),  $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$

# Sloučeniny

## Platina

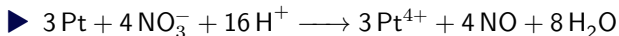
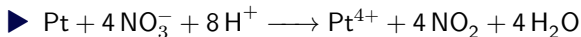
- ▶ Pro chemii platiny a dalších platinových kovů je důležitá *lučavka královská*.
- ▶ Jde o směs koncentrované kyseliny chlorovodíkové a dusičné v poměru 3:1.
- ▶ Po jejich smísení dojde ke vzniku nitrosylchloridu a chloru:
- ▶  $\text{HNO}_3 + 3\text{HCl} \longrightarrow \text{NOCl} + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$



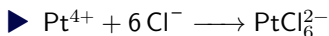
Lučavka královská.<sup>72</sup>

<sup>72</sup>Zdroj: Thejohnnler/Commons

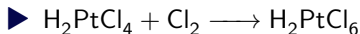
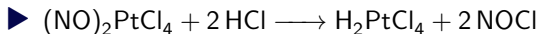
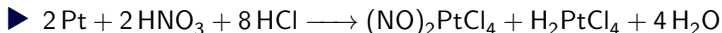
► Rozpuštění kovové platiny probíhá za vzniku  $\text{NO}_2$  nebo  $\text{NO}$  a oxidace platiny na kyselinu platiničitou,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ .



► Následně dojde k reakci s chloridovými ionty:

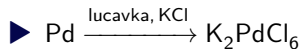
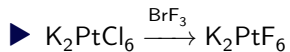
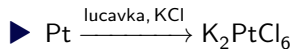


► Průběh reakce je ve skutečnosti složitější, dochází i ke vzniku nitrosylových solí:



# Sloučeniny

## Platina



Průběh rozpuštění platiny v lučavce královské<sup>73</sup>

<sup>73</sup>Platinum Bar Dissolving in Acid (Aqua Regia)

# Děkuji za pozornost

Zdeněk Moravec

`hugo@chemi.muni.cz`

`https://is.muni.cz/www/moravec/`