

C2062 – Anorganická chemie II

Ruthenium, rhodium a palladium

Zdeněk Moravec, hugo@chemi.muni.cz

IUPAC Periodic Table of the Elements

Key: atomic number, Symbol, name, (pronunciation), (element group), (oxidation states)

1 H Hydrogen (1.00794, 1.0080)																	18 He Helium 4.0026																						
3 Li Lithium (6.941, 6.941)	4 Be Beryllium 9.0122															19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.0784																						
11 Na Sodium (22.98976928, 22.98977)	12 Mg Magnesium (24.304, 24.304)															31 Zn Zinc 65.38	32 Ga Gallium 69.723	33 Ge Germanium 72.630	34 As Arsenic 74.9216	35 Se Selenium 78.96	36 Br Bromine 79.904	37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90584	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90638	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.9055	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8642	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.757	52 Te Tellurium 127.603	53 I Iodine 126.905	54 Xe Xenon 131.29
55 Cs Cesium 132.90545196	56 Ba Barium 137.327	57-71 La-Lu Lanthanides	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.94788	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.222	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.966569	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.3833	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.9804	84 Po Polonium 209	85 At Astatine 210	86 Rn Radon 222	87 Fr Francium 223	88 Ra Radium 226	89-103 Ac-Lr Actinides	104 Rf Rutherfordium 261	105 Db Dubnium 262	106 Sg Seaborgium 263	107 Bh Bohrium 264	108 Hs Hassium 265	109 Mt Meitnerium 266	110 Ds Darmstadtium 267	111 Rg Roentgenium 268	112 Cn Copernicium 269	113 Nh Nihonium 270	114 Fl Flerovium 271	115 Mc Moscovium 272	116 Lv Livermorium 273	117 Ts Tennessine 274	118 Og Oganesson 274				



57 La Lanthanum 138.90547	58 Ce Cerium 140.12	59 Pr Praseodymium 140.90766	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium 145	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.92534	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.93032	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.93032	70 Yb Ytterbium 173.054	71 Lu Lutetium 174.967
89 Ac Actinium 227	90 Th Thorium 232.0377	91 Pa Protactinium 231.03688	92 U Uranium 238.02891	93 Np Neptunium 237	94 Pu Plutonium 244	95 Am Americium 243	96 Cm Curium 247	97 Bk Berkelium 247	98 Cf Californium 251	99 Es Einsteinium 252	100 Fm Fermium 257	101 Md Mendelevium 258	102 No Nobelium 259	103 Lr Lawrencium 260

Úvod

1 — group IUPAC
1A — group CAS

period | 1 2 3 4 5 6 7

1 — group IUPAC
1A — group CAS

2 — group IUPAC
IIA — group CAS

3 — group IUPAC
IIIB — group CAS

4 — group IUPAC
IVB — group CAS

5 — group IUPAC
VB — group CAS

6 — group IUPAC
VIB — group CAS

7 — group IUPAC
VIIB — group CAS

8 — group IUPAC
VIII — group CAS

9 — group IUPAC
VIII — group CAS

10 — group IUPAC
VIII — group CAS

11 — group IUPAC
IB — group CAS

12 — group IUPAC
IIB — group CAS

13 — group IUPAC
IIIA — group CAS

14 — group IUPAC
IVA — group CAS

15 — group IUPAC
VA — group CAS

16 — group IUPAC
VIA — group CAS

17 — group IUPAC
VIIA — group CAS

18 — group IUPAC
VIIIA — group CAS

atomic number — 6
symbol — C
name — carbon
atomic mass — 12.011

— common oxidation states

- metals
- metalloids
- nonmetals
- unknown

1	2											13	14	15	16	17	18															
1	2											5	6	7	8	9	10															
1	2											B	C	N	O	F	Ne															
2	3	4											13	14	15	16	17	18														
2	3	4											Al	Si	P	S	Cl	Ar														
3	11	12											29	30	31	32	33	34	35	36												
3	11	12											K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
4	19	20											39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54				
4	19	20											Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
5	37	38											55	56	*		71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
5	37	38											Cs	Ba	*		Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
6	55	56											87	88	*		103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
6	55	56											Fr	Ra	*		Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
7	87	88											Lanthanides																			
7	87	88											* La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb																			
7	87	88											* Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No																			
7	87	88											* Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No																			

Lanthanides

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
lanthanum	cerium	praseodymium	neodymium	promethium	samarium	europium	gadolinium	terbium	dysprosium	holmium	erbium	thulium	ytterbium
138.905	140.116	140.908	144.242	(145)	150.36	157.964	157.25	158.925	162.500	164.930	167.259	168.934	173.054

Actinides


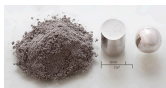
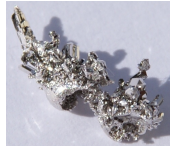
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
actinium	thorium	protactinium	uranium	neptunium	plutonium	americium	curium	berkelium	californium	einsteinium	fermium	mendeleevium	nobelium
(227)	232.038	231.036	238.029	(237)	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258)	(259)

Platinové kovy

- ▶ Ru, Rh, Pd, Os, Ir a Pt
- ▶ Patří k nejvzácnějším prvkům na Zemi.¹
- ▶ *Lehké platinové kovy* mají hustotu okolo 12 g.cm^{-3} : Ru, Rh a Pd.
- ▶ *Těžké platinové kovy* mají hustotu okolo 22 g.cm^{-3} : Os, Ir a Pt.
- ▶ Jejich výroba je vždy spojena s výrobou jiného kovu, protože jsou příměsí rud.

Lehké platinové kovy	Ru	Rh	Pd
Hustota [g.cm^{-3}]	12,41	12,41	12,02
Těžké platinové kovy	Os	Ir	Pt
Hustota [g.cm^{-3}]	22,59	22,56	21,45

¹Platinové kovy

	<i>Ruthenium</i>	<i>Rhodium</i>	<i>Palladium</i>
El. konfigurace	$4d^7 5s^1$	$4d^8 5s^1$	$4d^{10}$
Teplota tání [°C]	2334	1964	1555
Teplota varu [°C]	4150	3695	2963
Objeven	1844	1804	1802
Vzhled	stříbrno-bílý ² 	stříbrno-bílý ³ 	stříbrno-bílý ⁴ 

²Zdroj: Alchemist-hp/Commons

³Zdroj: Alchemist-hp/Commons

⁴Zdroj: Jurii/Commons

Chemické a fyzikální vlastnosti

Ušlechtilé a neušlechtilé kovy

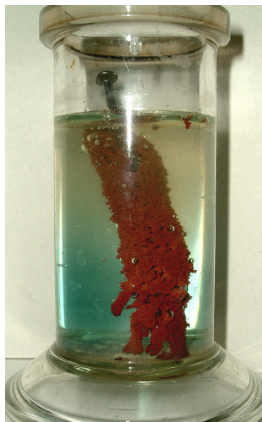
Elektroda	E^0 [V]
Li/Li ⁺	-3,045
Cs/Cs ⁺	-3,026
Rb/Rb ⁺	-2,98
K/K ⁺	-2,931
Ba/Ba ²⁺	-2,912
Sr/Sr ²⁺	-2,899
Na/Na ⁺	-2,714
Mg/Mg ²⁺	-2,363
Al/Al ³⁺	-1,66
Zn/Zn ²⁺	-0,762
Fe/Fe ²⁺	-0,440
Co/Co ²⁺	-0,277
Ni/Ni ²⁺	-0,250
H/H⁺	0,000

Elektroda	E^0 [V]
Bi/Bi ³⁺	0,200
Ru/Ru ²⁺	0,300
Cu/Cu ²⁺	0,337
Cu/Cu ⁺	0,521
W/W ⁶⁺	0,68
Os/Os ²⁺	0,69
Ag/Ag ⁺	0,799
Pb/Pb ⁴⁺	0,800
Hg/Hg ²⁺	0,851
Ir/Ir ³⁺	1,16
Pt/Pt ²⁺	1,200
Au/Au ³⁺	1,498
Au/Au ⁺	1,691

Chemické a fyzikální vlastnosti

Ušlechtilé a neušlechtilé kovy

- ▶ Čím má kov negativnější potenciál, tím se snadněji oxiduje a má silnější redukční schopnosti.
- ▶ Cu/Cu^{2+} : 0,337 V
- ▶ Fe/Fe^{2+} : -0,440 V
- ▶ $\text{Cu} + \text{FeSO}_4 \longrightarrow \text{CuSO}_4 + \text{Fe}$
 - ▶ Měď má kladnější potenciál a proto reakce *nepoběží samovolně*.
- ▶ $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 \longrightarrow \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$
 - ▶ Železo má zápornější potenciál a proto reakce *poběží samovolně*.
 - ▶ Železný drát ponořený do roztoku modré skalice se po chvíli začne pokrývat vyloučenou mědí.



Železo v roztoku modré skalice.⁵

⁵Zdroj: H. Hoffmeister/Commons

Ruthenium

- ▶ Krystaluje v nejtěsnějším hexagonálním uspořádání.
- ▶ Má sedm stabilních izotopů a 27 radioizotopů.
 - ▶ ^{96}Ru ; 5,54 %
 - ▶ ^{98}Ru ; 1,87 %
 - ▶ ^{99}Ru ; 12,76 % – využívá se v NMR spektroskopii ($I = \frac{3}{2}$)⁶
 - ▶ ^{100}Ru ; 12,60 %
 - ▶ ^{101}Ru ; 17,06 %
 - ▶ ^{102}Ru ; 31,55 %
 - ▶ ^{104}Ru ; 18,62 %
- ▶ Na vzduchu je stálé.
- ▶ Vytváří sloučeniny v rozmezí oxidačních čísel –II až VIII.
- ▶ Běžné oxidační stavy jsou II, III a IV.
- ▶ Důležitou sloučeninou je černý chlorid ruthenitý, RuCl_3 , který je výchozí látkou pro syntézu sloučenin ruthenia.

⁶⁹⁹Ru NMR Spectroscopy of Organometallic and Coordination Complexes of Ruthenium(II)

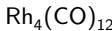
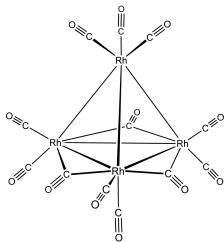
Chemické a fyzikální vlastnosti

Rhodium

Rhodium

- ▶ Krystaluje v nejtěsnějším hexagonálním uspořádání.
- ▶ Má jeden stabilní izotop ^{103}Rh a 33 radioizotopů.
- ▶ Jeho elektronová konfigurace je $[\text{Kr}] 4d^8 5s^1$.
- ▶ Na vzduchu je stálé, je velice odolné vůči působení kyselin, vč. lučavky královské.
- ▶ Za červeného žáru reaguje pomalu s kyslíkem a halogeny.
- ▶ Vytváří sloučeniny v rozmezí oxidačních čísel 0 až VI.
- ▶ Běžným a nejstabilnějším oxidačním stavem je III.

0	$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$
1	$\text{RhCl}(\text{PH}_3)_2$
2	$\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$
3	$\text{RhCl}_3, \text{Rh}_2\text{O}_3$
4	RhO_2
5	$\text{RhF}_5, \text{Sr}_3\text{LiRhO}_6$
6	RhF_6



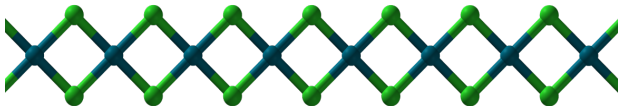
Palladium

- ▶ Palladium krystaluje v plošně centrované kubické mřížce (fcc).
- ▶ Přírodní palladium se skládá ze šesti stabilních izotopů a jednoho nestabilního. Dále známe 23 radioizotopů.
 - ▶ ^{102}Pd ; 1,02 %
 - ▶ ^{104}Pd ; 11,14 %
 - ▶ ^{105}Pd ; 22,33 %
 - ▶ ^{106}Pd ; 27,33 %
 - ▶ ^{107}Pd ; stopová množství; $6,5 \times 10^6$ let
 - ▶ ^{108}Pd ; 26,46 %
 - ▶ ^{110}Pd ; 11,72 %
- ▶ Palladium se rozpouští v horké kyselině dusičné i lučavce královské.
- ▶ Reaguje s taveninami alkalických hydroxidů.

Chemické a fyzikální vlastnosti

Palladium

- ▶ Běžná oxidační čísla jsou II a IV, oxidační stav IV je ale stabilnější u platiny.
- ▶ V oxidačním čísle IV známe řadu komplexů s halogenidy, $[\text{PdX}_6]^{2-}$.
- ▶ Hexachloropalladičité komplexy, $[\text{PdCl}_6]^{2-}$, lze získat rozpouštěním palladia v lučavce královské.
- ▶ Komplexy v oxidačním čísle II mají čtvercovou geometrii a jsou diamagnetické (nízkospinové).
- ▶ Je reaktivnější než platina, za vysokých teplot reaguje s kyslíkem, fluorem a chlorem.
- ▶ $\text{PdO} \xleftarrow{\text{O}_2, 350^\circ\text{C}} \text{Pd} \xrightarrow{\text{Cl}_2, 500^\circ\text{C}} \text{PdCl}_2$



Krystalová struktura $\alpha\text{-PdCl}_2$.⁷

Výskyt a získávání

Ruthenium

- ▶ Ruthenium je velmi vzácné, jeho koncentrace v zemské kůře je jen 100 ppt.
- ▶ Vyskytuje se společně s dalšími platinovými kovy.
- ▶ Komerčně významná množství se nacházejí i v minerálu pentlanditu⁸ ($(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$) a v pyroxenitech.⁹
- ▶ V roce 2020 byla roční produkce ruthenia v USA 11 tun.¹⁰
- ▶ Světové zásoby jsou odhadovány na 5 000 tun.
- ▶ Stejně jako jiné platinové kovy se získává ruthenium jako vedlejší produkt výroby niklu a mědi.
- ▶ Během elektrolytického čištění přecházejí platinové kovy do anodových kalů.
- ▶ Kovy jsou převáděny do roztoku, nejpoužívanější metoda je mineralizace pomocí peroxidu sodného (Na_2O_2).

⁸Pentlandit

⁹Pyroxenity

¹⁰Platinum-group metals

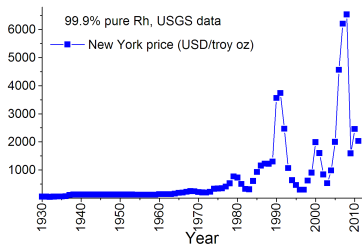
- ▶ Produkt mineralizace se rozpustí v lučavce královské.
- ▶ Ru, Os, Rh a Ir zůstávají nerozpuštěny a jsou separovány.
- ▶ Rhodium se získá reakcí s taveninou hydrogensíranu sodného.
- ▶ Zbylá pevná fáze je rozpuštěna reakcí s oxidem sodným, Na_2O , čímž se získá roztok obsahující Ru a Os a pevná látka obsahující iridium.
- ▶ Oba kovy jsou oxidovány na MO_4 a separovány destilací, extrakcí nebo srážením $(\text{NH}_4)_3\text{RuCl}_6$.¹¹
- ▶ Kovové ruthenium je získáno redukcí vodíkem.

¹¹The Platinum Metals.

Výskyt a získávání

Rhodium

- ▶ Koncentrace rhodia v zemské kůře je jen okolo 0,2 ppb.
- ▶ Koncentrace v meteoritech je vyšší, přibližně 1 ppb.
- ▶ Vyskytuje se společně s dalšími platinovými kovy.
- ▶ Komerčně se získává z platinových rud.
- ▶ Roční celosvětová produkce se pohybuje pod 30 tun, hlavními producenty jsou Jižní Afrika a Rusko.¹²



Vývoj ceny kovového rhodia.¹³

¹²2018 Minerals Yearbook

¹³Zdroj: Materialscientist/ Commons

- ▶ Koncentrace palladia v zemské kůře je jen okolo 15 ppb.
- ▶ V přírodě se nachází i v ryzím stavu ve formě slitin se zlatem a platinovými kovy.
- ▶ Hlavním průmyslovým zdrojem jsou rudy niklu a mědi.
- ▶ Celosvětová produkce palladia do roku 2016 byla 208 tun.
- ▶ Hlavními výrobci jsou Rusko a Jižní Afrika.
- ▶ Lze ho získat i z vyhořelého jaderného paliva.¹⁴

¹⁴Prospects for the Use of Palladium from NPP Spent Nuclear Fuel and Ways to Design the Technology of its Recovery at a Radiochemical Enterprise

- ▶ Hlavní využití nachází ruthenium v elektronice a katalýze.
- ▶ V elektronice se ruthenium používá např. pro konstrukci kondenzátorů MIM (Metal-Insulator-Metal) v nových typech DRAM pamětí.¹⁵
- ▶ Také se slévá s platinou a palladiem, protože zlepšuje jejich vlastnosti.

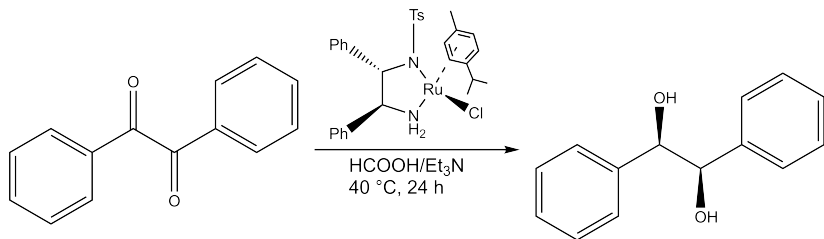
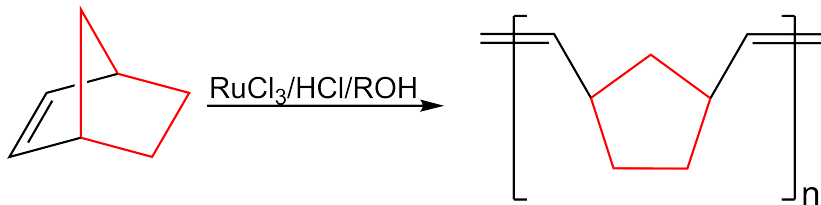


RAM modul.¹⁶

¹⁵Atomic layer deposition of Ruthenium thin films using oxygen

¹⁶Zdroj: Smial/Commons

- ▶ Roztoky chloridu ruthenitého, RuCl_3 , jsou velmi účinné katalyzátory pro metatезi olefinů a hydrogenační reakce.



- ▶ Hlavní využití rhodia je v katalýze.
- ▶ Využívá se jako katalyzátor (trojčinný, nesprávně třícestý) v automobilech, kde zajišťuje rozklad oxidů dusíku, oxidaci CO a uhlovodíků.¹⁷
- ▶ $2 \text{NO}_x \longrightarrow x \text{O}_2 + \text{N}_2$
- ▶ $2 \text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{CO}_2$
- ▶ Dále katalyzuje velké množství průmyslových procesů, např. výrobu kyseliny octové (viz další strana).



Automobilový katalyzátor.¹⁸

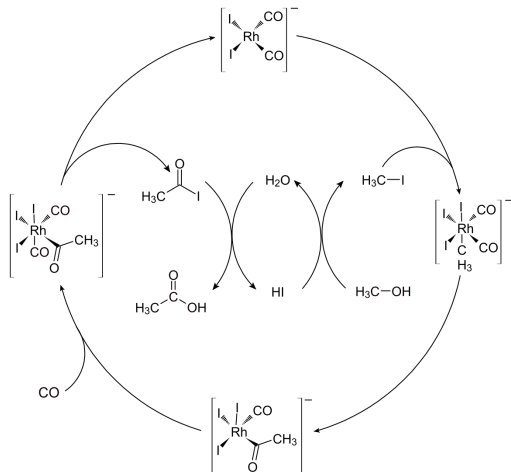
¹⁷Why Rhodium in Automotive Three-Way Catalysts?

¹⁸Zdroj: Stahlkocher/Commons

Monsanto proces

- ▶ Průmyslová metoda výroby kyseliny octové z methanolu.
- ▶ Byl vyvinut v roce 1960 společností BASF.
- ▶ Methanol reaguje s oxidem uhelnatým:¹⁹
- ▶
$$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \xrightarrow[3-6 \text{ MPa}]{150-200 \text{ }^\circ\text{C}} \text{CH}_3\text{COOH}$$
- ▶ Proces je katalyzován komplexy rhodia a jodu.
- ▶ Tento katalyzátor má kromě vysoké ceny nevýhodu i v tom, že katalyzuje vedlejší reakci:
- ▶
$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$$
- ▶ Tím se snižuje koncentrace oxidu uhelnatého v reakční směsi.
- ▶ Methanol se získává buď ze syntézního plynu (CO , CO_2 , H_2) nebo lze využít i zpracování biomasy.

¹⁹The Monsanto process



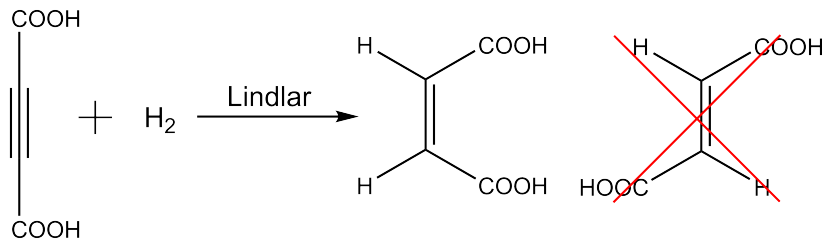
Monsanto proces.²⁰

²⁰Zdroj: Eschenmoser/Commons

Využití

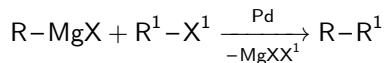
Palladium

- ▶ Hlavní využití palladia je v katalýze.
- ▶ Společně s rhodiem a platinou je součástí automobilových katalyzátorů.
- ▶ Je součástí Lindlarova katalyzátoru, který se využívá k hydrogenaci alkinů. Produktem je *cis*-alken.²¹
- ▶ Katalyzátor se skládá z palladia (5 %), které je immobilizováno na uhličitanu vápenatém. Katalyzátor je otráven malým množstvím octanu olovnatého.

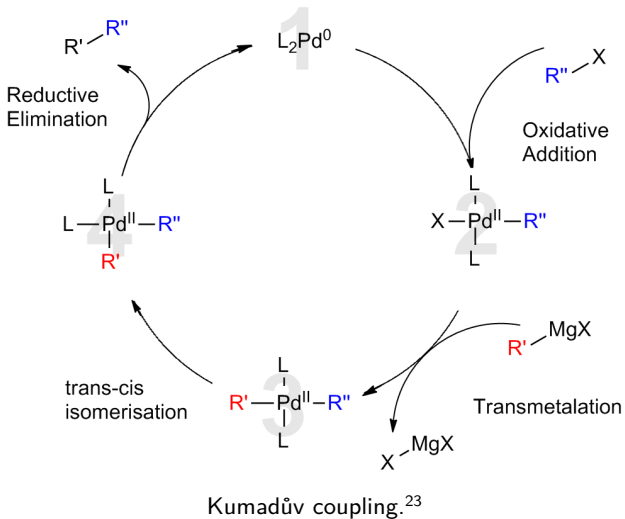


²¹Reagent Friday: Lindlar's Catalyst

- ▶ Katalyzátory s palladiem se využívají pro reakce, při kterých dochází ke vzniku vazby C–C .
- ▶ V roce 2010 byla udělena Nobelova cena za chemii za využití katalyzátorů na bázi palladia v organické syntéza.
- ▶ “for palladium-catalyzed cross couplings in organic synthesis”²²



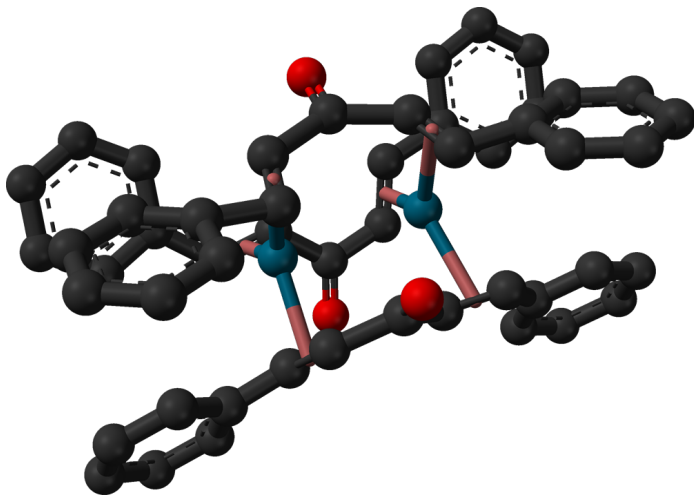
²²The Nobel Prize in Chemistry 2010



²³Zdroj: Jonathan.Raybin/Commons

Využití

Palladium

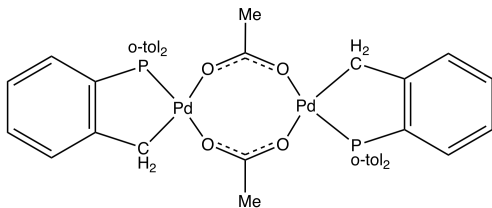


Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0), příklad katalyzátoru na bázi palladia.²⁴

²⁴Zdroj: Ben Mills/Commons

Herrmanův katalyzátor

- ▶ *Heckova reakce* je organická reakce nenasyceného halogenidu s alkenem, za vzniku vazby C–C.²⁵
- ▶ Tato reakce je katalyzována organokovovým katalyzátorem obsahujícím palladium.
- ▶ Připravuje se reakcí octanu palladnatého s aromatickým fosfinem:²⁶
- ▶ $2 \text{Pd}(\text{OAc})_2 + 2 \text{P}(\text{o-tolyl})_3 \longrightarrow \text{Pd}_2(\text{OAc})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4-2\text{-CH}_2)(\text{o-tolyl})_2]_2$

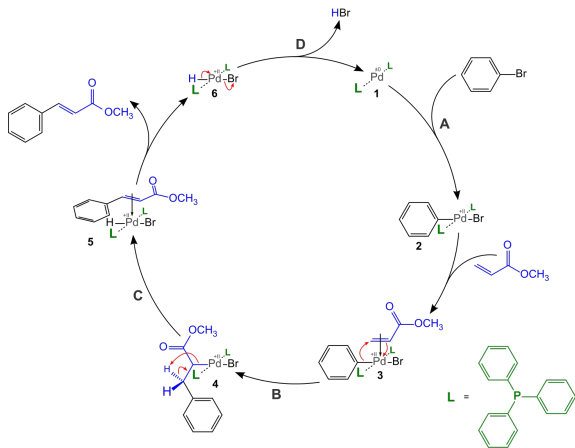


Struktura Herrmanova katalyzátoru.²⁷

²⁵Heck Reaction

²⁶Palladacycles: Efficient New Catalysts for the Heck Vinylation of Aryl Halides

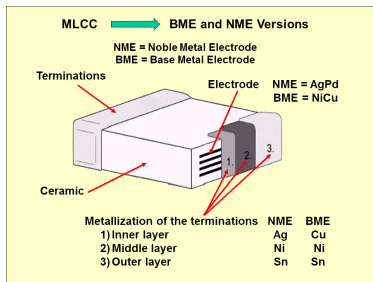
²⁷Zdroj: Smokefoot/Commons



Heckova reakce.²⁸

²⁸Zdroj: Axel Müller/Commons

- ▶ Další významnou aplikací palladia jsou keramické kondenzátory pro elektroniku.²⁹
- ▶ Palladium, příp. slitina palladia a stříbra se používá ke tvorbě elektrod a přívodních vodičů, tyto kondenzátory se označují jako PME (Precious Metal Electrodes) nebo NME (Noble Metal Electrodes).



Elektrody u SMD součástek.³⁰

²⁹Introduction to Ceramic Capacitors

³⁰Zdroj: Elcap/Commons

Vodíkové hospodářství

- ▶ Snaha o snížení množství uhlíku v ekonomice.³¹
- ▶ Zásoby vodíku na Zemi jsou prakticky nevyčerpatelné.
- ▶ Vodík se následně přeměňuje na ekologicky nezávadnou vodu za uvolnění energie.
- ▶ $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
- ▶ I když se už vodík v praxi využívá, je stále spousta problémů nevyřešená.



Součásti vodíkového hospodářství.³²

³¹Vodík - palivo pro udržitelnou energetiku

³²Zdroj: US Department of energy/Commons

- ▶ Palladium dokáže absorbovat velká množství vodíku za tvorby nestechiometrického hydridu PdH_x ($x < 1$).
- ▶ Tato schopnost byla poprvé popsána už v roce 1866, kdy Thomas Graham zjistil, že palladium dokáže absorbovat vodík o objemu odpovídající více než 900 násobku jeho vlastního objemu.³³
- ▶ Tento proces je reverzibilní, proto je palladium využitelné pro skladování vodíku³⁴ v rámci vodíkového hospodářství.³⁵
- ▶ Během absorpce vodíku dochází ke změnám fyzikálních vlastností kovu:
 - ▶ Na rozdíl od jiných kovů neztrácí palladium kujnost.
 - ▶ Vodivost klesá s rostoucí koncentrací vodíku, až do vzniku fáze $\text{PdH}_{0.5}$, kdy se hydrid stává polovodičem.
 - ▶ Susceptibilita se silně mění v závislosti na obsahu vodíku.

³³On the relation of hydrogen to palladium

³⁴Thermal Decomposition of the Non-Interstitial Hydrides for the Storage and Production of Hydrogen

³⁵Vodík - palivo pro udržitelnou energetiku

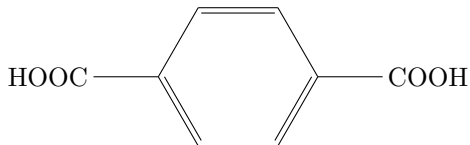
- ▶ Hydrid také vykazuje supravodivost, kritická teplota je 9 K pro stechiometrii PdH.
- ▶ U nestechiometrických fází byla také pozorována vysokoteplotní supravodivost (až 273 K)³⁶ za nízkého tlaku (na rozdíl od hydridů lanthanu).
- ▶ Schopnost absorpce vodíku (H_2 i D_2) je silně specifická, palladium nesorbuje ani helium, proto jej lze použít pro průmyslové čištění plynného vodíku.
- ▶ Pro tyto účely je nutné zabránit tvorbě fáze β , která způsobuje tvrdnutí materiálu a tím silně omezuje difuzi.
- ▶ Obě fáze jsou kubické s plošně centrovanou mřížkou.
- ▶ Při vzniku fáze α dochází jen k malým objemovým změnám, nárůst objemu při vzniku β fáze je až 10 %.

³⁶Possibility of high temperature superconducting phases in PdH

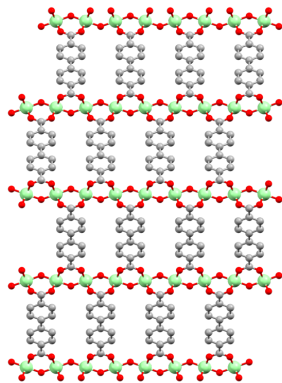
Využití

Palladium

- ▶ Jako další materiály pro skladování vodíku jsou perspektivní např. *grafen* a *MOFy*.
- ▶ Grafen se vodíkem hydrogenuje na grafan, který uvolňuje vodík při teplotě 450 °C.
- ▶ MOF (Metal–Organic Framework) – anorganicko–organické hybridní materiály s porézní strukturou.
- ▶ Jsou tvořeny kovovými ionty propojenými organickými linkery.
- ▶ Např. komplexy zinečnatých iontů s kyselinou tereftalovou.



³⁷Zdroj: Canucksplayer/Commons



Krystalová struktura MOFu DUT-5.³⁷

- ▶ Spalování vodíku s kyslíkem je technicky obtížně proveditelné, proto se nevyužívá.
- ▶ Častější je využití přeměny vodíku v elektrochemických palivových článcích.
- ▶ Známe mnoho různých typů článků, liší se jak provedením elektrod, tak i samotným mechanismem elektrochemické reakce.

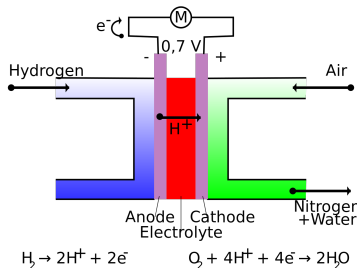


Schéma vodíkového palivového článku.³⁸

Proton exchange membrane fuel cell

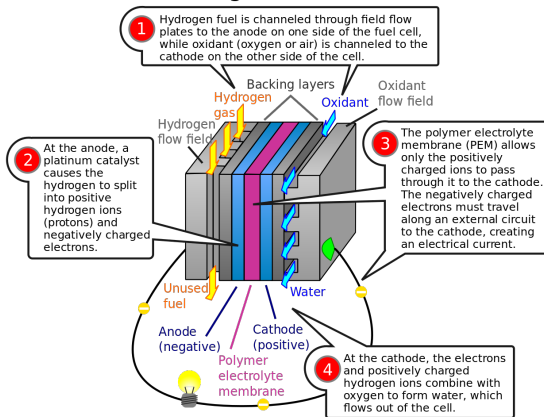
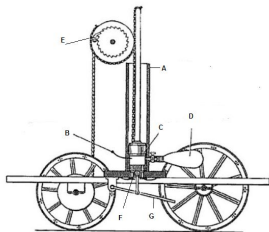


Schéma vodíkového palivového článku.³⁹

³⁹Zdroj: Jafet/Commons

- ▶ První vodíkový automobil byl v provozu již v roce 1806.
- ▶ Současné vodíkové motory využívají jak spalování vodíku, tak i pali-
vové články.
- ▶ V současnosti se intenzivně řeší přechod automobilové dopravy z fo-
silních paliv na elektřinu nebo vodík.



Vodíkový motor z roku 1806.⁴⁰

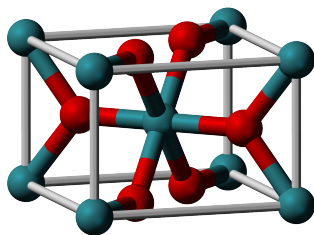
⁴⁰Zdroj: François Isaac de Rivaz/Commons

⁴¹Zdroj: IFCAR/Commons



Mazda RX-8 Hydrogen.⁴¹

- ▶ Oxidací chloridu ruthenitého získáme *oxid rutheničitý*, RuO_2 . Krystaluje ve struktuře rutilu.
- ▶ Ten lze dále oxidovat jodistanem až na RuO_4 .
- ▶ Monokrystaly RuO_2 lze připravit také pomocí CVD těkavých sloučenin ruthenia, jako transportní médium slouží kyslík.⁴²



Základní buňka RuO_2 .⁴³

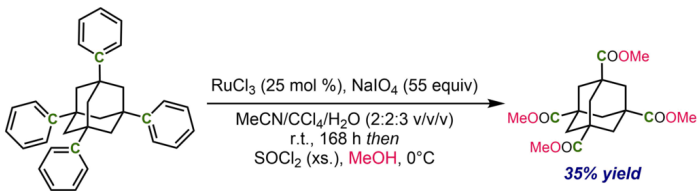
⁴²Deposition of Conductive Ru and RuO₂ Thin Films

⁴³Zdroj: CCoil/Commons

Sloučeniny

Ruthenium

- ▶ V oxidačním stavu VIII vytváří silně toxický oxid rutheničelý, RuO_4 .
- ▶ Je to žlutá, těkavá sloučenina. Přípravuje se oxidací vodného roztoku chloridu ruthenitého iodistanem:⁴⁴
- ▶ $8 \text{Ru}^{3+} + 5 \text{IO}_4^- + 12 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 8 \text{RuO}_4 + 5 \text{I}^- + 24 \text{H}^+$
- ▶ Využívá se jako meziprodukt při výrobě ruthenia a jeho sloučenin.
- ▶ Další využití nachází jako katalyzátor oxidací organických sloučenin, v tomto případě se zpravidla generuje *in-situ*.

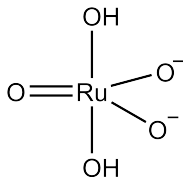


Oxidace aromatických substituentů pomocí RuO_4 .⁴⁵

⁴⁴Ruthenium Tetroxide

⁴⁵Zdroj: Alsosaid1987/Commons

- ▶ Rozpouštěním RuO_4 ve vodě nebo roztocích alkalických hydroxidů se uvolňuje kyslík a vznikají ruthenistany:⁴⁶
- ▶ $4 \text{RuO}_4 + 4 \text{OH}^- \longrightarrow 4 \text{RuO}_4^- + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ V koncentrovaných zásadách pokračuje redukce až na ruthenany:
- ▶ $4 \text{RuO}_4^- + 4 \text{OH}^- \longrightarrow 4 \text{RuO}_4^{2-} + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Ruthenistany i ruthenany jsou silná oxidační činidla, ale ve vhodném pH jsou stabilní i ve vodných roztocích.
- ▶ $\text{K}_2\text{RuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ má ve skutečnosti strukturu, kterou lze popsat jako $\text{K}_2[\text{RuO}_3(\text{OH})_2]$.



⁴⁶Ru-based oxidation catalysis

Sloučeniny

Ruthenium

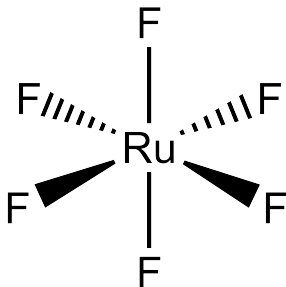
	RuCl_2	RuBr_2	RuI_2
	hnědý	černý	modrý
RuF_3	RuCl_3	RuBr_3	RuI_3
tmavě hnědý	černý/tmavě hnědý	tmavě hnědý	černý
RuF_4			
žlutý			
RuF_5 ⁴⁷			
tmavě zelený			
RuF_6			
tmavě hnědý			

⁴⁷The crystal structure of ruthenium pentafluoride

Sloučeniny

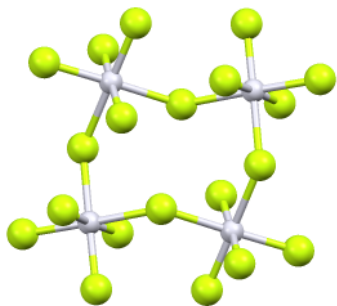
Ruthenium

- ▶ Nejvyšším fluoridem ruthenia je fluorid rutheniový, RuF_6 .
- ▶ Je to tmavě hnědá krystalická látka, taje při $54\text{ }^\circ\text{C}$.
- ▶ Lze ho připravit reakcí RuF_5 s fluorem:
- ▶ $2\text{RuF}_5 + \text{F}_2 \xrightarrow{230\text{ }^\circ\text{C}, 5\text{ MPa}} 2\text{RuF}_6$
- ▶ Přímá reakce poskytuje pouze nízké výtěžky, pod 10 %.⁴⁸
- ▶ $\text{Ru} + 3\text{F}_2 \xrightarrow{\text{Ar}, 450\text{ }^\circ\text{C}} \text{RuF}_6$
- ▶ Vytváří oktaedrické molekuly.

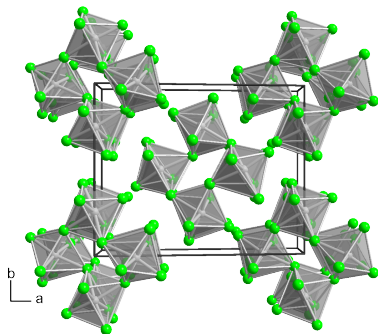


Sloučeniny

Ruthenium



Zelený RuF_5 vytváří tetramerní molekuly⁴⁹ Ru_4F_{20} .⁵⁰

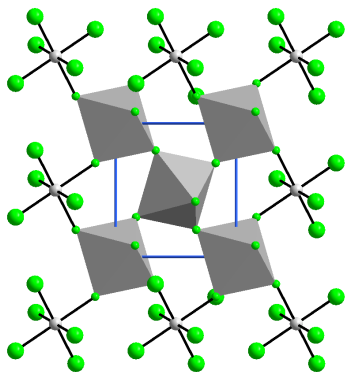


Krystalová struktura RuF_5 .⁵¹

⁴⁹The crystal structure of ruthenium pentafluoride

⁵⁰Zdroj: Smokefoot/Commons

⁵¹Zdroj: Andif1/Commons



Krystalová struktura RuF_4 .⁵²

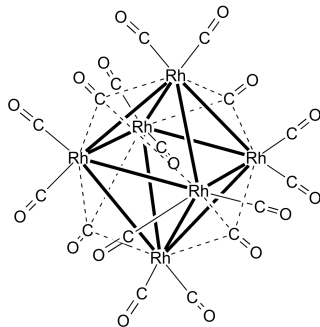
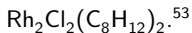
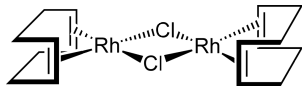
- ▶ Fluorid rutheničitý, RuF_4 , je růžová krystalická látka.
- ▶ Připravuje se redukcí fluoridu rutheničného jódem:
- ▶ $10 \text{RuF}_5 + \text{I}_2 \xrightarrow{\text{IF}_5} 10 \text{RuF}_4 + 2 \text{IF}_5$
- ▶ V čistém stavu ho lze připravit redukcí hexafluororutheničnanu fluoridem arseničným v bezvodém fluorovodíku:
- ▶ $\text{K}_2\text{RuF}_6 + 2 \text{AsF}_5 \xrightarrow{\text{HF}} \text{RuF}_4 + 2 \text{KAsF}_6$
- ▶ V krystalickém stavu vytváří polymery, oktaedry RuF_6 sdílejí vrchol, podobně jako u VF_4 .

Sloučeniny

Rhodium

► Rhodium vytváří sloučeniny v oxidačních číslech 0 až 6.

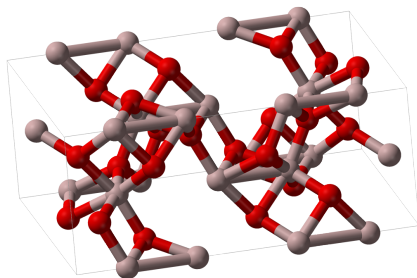
0	$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$
1	$\text{RhCl}(\text{PH}_3)_2$, $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})_2$
2	$\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$
3	$\text{Rh}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_3$, RhF_3
4	RhO_2 , RhF_4
5	RhF_5 , XeRhF_6
6	RhF_6



⁵³Zdroj: Ben Mills/Commons

⁵⁴Zdroj: Edgar181/Commons

- ▶ Oxid rhoditý, Rh_2O_3 , je šedá nerozpustná látka.
- ▶ Vzniká zahříváním rhodia nebo chloridu rhoditého na $600\text{ }^\circ\text{C}$ v proudu kyslíku.
- ▶ Má strukturu korundu, zahříváním na $750\text{ }^\circ\text{C}$ přechází na orthorombickou strukturu.⁵⁵



Struktura korundu.⁵⁶

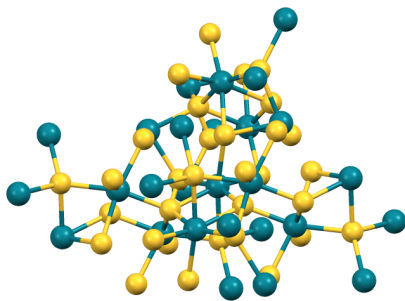
⁵⁵Crystal structure of Rh_2O_3

⁵⁶Zdroj: Benjah-bmm27/Commons

Sloučeniny

Rhodium

- ▶ Sulfid rhoditý, Rh_2S_3 , je černá nerozpustná látka.
- ▶ Vzniká zahříváním rhodia se sírou na teplotu $900\text{ }^\circ\text{C}$.⁵⁷
- ▶ Krystaly se pěstují pomocí CVD, jako transportní medium se využívá brom.



Struktura sulfidu rhoditého.⁵⁸

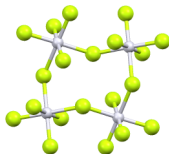
⁵⁷A new structure type with octahedron pairs for Rh_2S_3 , Rh_2Se_3 and Ir_2S_3

⁵⁸Zdroj: Smokefoot/Commons

Sloučeniny

Rhodium

RhF_3	RhCl_3	RhBr_3	RhI_3
červený	červený	červenohnědý	černý
RhF_4			
červený			
RhF_5^{59}	RhF_6		
tmavě červený	černý		
RhF_6			
černý			



RhF_5 vytváří tetramerní molekuly Rh_4F_{20} .⁶⁰

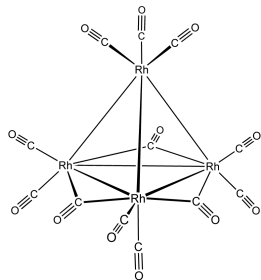
⁵⁹Crystal structure of rhodium pentafluoride

⁶⁰Zdroj: Smokefoot/Commons

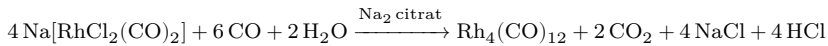
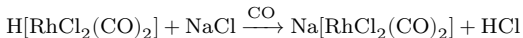
Sloučeniny

Rhodium

- ▶ Dodekakarbyltetrrhodium, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, tvoří červené krystaly.⁶¹
- ▶ Správný vzorec je $\text{Rh}_4(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_9$.
- ▶ Je rozpustný v chlorovaných uhlovodících, toluenu a THF.
- ▶ Využívá se jako katalyzátor v organické syntéze.
- ▶ Přípravuje se z chloridu rhoditého:



$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$.⁶²



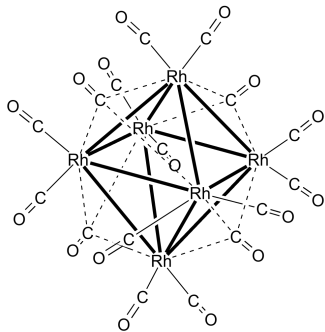
⁶¹Tri(μ -carbonyl)Nonacarbonyltetrrhodium, $\text{Rh}_4(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_9$

⁶²Zdroj: Smokefoot/Commons

Sloučeniny

Rhodium

- ▶ Hexadekakarbonylhexarhodium, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, tvoří fialovo-hnědé krystaly.⁶³
- ▶ Je slabě rozpustný v dichlormethanu a chloroformu.
- ▶ Lze jej připravit reakcí chloridu ruthenitního s pentakarbonylem železa v atmosféře CO.⁶⁴
- ▶ Využívá se jako katalyzátor hydrogenací a hydroformylací.



$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$.⁶⁵

⁶³Hexadecacarbonylhexarhodium

⁶⁴Metal carbonyl chemistry IV. The preparation of cobalt and rhodium carbonyls by reductive carbonylation with pentacarbonyliron

⁶⁵Zdroj: Edgar181/Commons

- ▶ Rozpuštěním palladia v lučavce královské vzniká hexachloropalladitan draselný:
- ▶
$$\text{Pd} \xrightarrow{\text{HNO}_3/\text{HCl}; \text{KCl}} \text{K}_2[\text{PdCl}_6]$$
- ▶ Černý oxid palladnatý, PdO, se získává zahříváním kovového palladia v proudu kyslíku.
- ▶ Reakcí dusičnanu palladnatého s alkalickými hydroxidy dochází ke srážení žlutého hydratovaného oxidu.
- ▶ Oxid se rozpouští v kyselině chloristé za vzniku diamagnetického čtvercového komplexu $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2$.
- ▶ Černý sulfid palladnatý vzniká srážením roztoků palladnatých solí sulfanem.
- ▶
$$\text{Pd}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{PdS} + 2 \text{H}^+$$
- ▶ Zahříváním PdS s nadbytkem síry vzniká šedý PdS₂.

Sloučeniny

Palladium

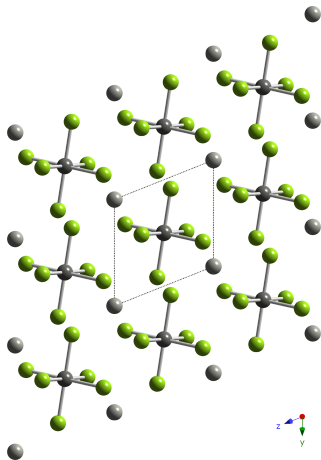
PdF_2	PdCl_2	PdBr_2	PdI_2
světle fialový	tmavě červený	červenočerný	černý
PdF_4	Pd_2F_6		
růžový až červený	černý		

- ▶ Pd_2F_6 je stabilním produktem reakce palladia s fluorem.
- ▶ $2\text{Pd} + 3\text{F}_2 \longrightarrow \text{Pd}_2\text{F}_6$
- ▶ Jeho strukturu lze popsat jako $\text{Pd}^{\text{II}}[\text{Pd}^{\text{IV}}\text{F}_6]$.⁶⁶
- ▶ Refluxem Pd_2F_6 s SeF_4 získáme hydrolyticky nestabilní fluorid palladnatý.
- ▶ $\text{Pd}_2\text{F}_6 + \text{SeF}_4 \xrightarrow{100^\circ\text{C}} 2\text{PdF}_2 + \text{SeF}_6$

⁶⁶Preparation, Magnetic Properties, and Pressure-Induced Transitions of Some Complex Fluorides

Sloučeniny

Palladium



Krystalová struktura $\text{Pd}[\text{PdF}_6]$.⁶⁷

Děkuji za pozornost

Zdeněk Moravec

`hugo@chemi.muni.cz`

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