

Prof. Dr Ing. OTO WICHTERLE, člen korespondent

Dr Ing. FRANTIŠEK PETRŮ

ANORGANICKÁ CHEMIE



Inv. č. 1954.

PRAHA 1953

NAKLADATELSTVÍ ČESKOSLOVENSKÉ AKADEMIE VĚD

který se však stabilitou nemůže postavit vedle antiontů kyanoželeznatano-
vého nebo kyanokobaltitanového.

V jedné sloučenině dosahuje však i nikl elektronové struktury kryptonu.
Je to niktettrakarbyl, o kterém jsme se zmínili již dříve (str. 373).

Platinové kovy se zpravidla dělí na lehčí, Ru, Rh, Pd, a těžší, Os, Ir, Pt.
Hledáme-li však chemické příbuznosti, je výhodnější sledovat dvojice Ru—Os,
Rh—Ir a Pd—Pt, ve kterých oba kovy mají podobnou elektronovou struk-
turu, což se odráží v některých jejich chemických vlastnostech. Tu a tam
nalezneme i podobnost s kovem skupiny železa (Fe, Co, Ni), který patří do
tétož sloupce soustavy jako daná dvojice.

Ruthenium, osmium. Vynikající vlastností obou kovů je jejich schopnost
tvorit kysličníky, odpovídající postavení těchto kovů v osmém sloupci, t. j.
kysličník rutheničelý RuO_4 a osmičelý OsO_4 . Podle situace v předcházejí-
cích sloupcích můžeme očekávat, že tento nejvyšší oxidační stupeň bude
stabilnější u objemnějšího osmia. Kysličník osmičelý vzniká velmi snadno,
totiž hořením osmia na vzduchu. Naproti tomu musíme k přípravě rutheni-
čelého kysličníku mobilisovat podobně účinné oxidační metody jako k pří-
pravě kysličníku manganistého. Musíme nejprve ruthenium nebo sloučeninu
n.žemocného ruthenia tavit s hydroxydem a dusičnanem alkalickým, při čemž
získáme nejprve ruthenan K_2RuO_4 obdobný mangananu, a ten pak oxydovat
chlorem na kysličník rutheničelý.

Oba nejvyšší kysličníky jsou snadno tékavé. Jsou ovšem velmi silnými
oxydačními činidly, zvláště v kyselém roztoku.

Tak jako vzniká oxidačním alkalickým tavením z ruthenia ruthenan,
vzniká z osmia osmian. Volné kyseliny uvolněné okyslením těchto solí se
však snadno přeměňují na sloučeniny ještě vyššího oxidačního stupně. Ky-
selina osmiová se okamžitě rozkládá na kysličník osmičelý a osmičitý



Kyselina rutheniová se v kyselém prostředí snadno oxyduje (pomalu vzdu-
chem, rychle chlorem) na kyselinu ruthenistou HRuO_4 .

Méně charakteristické jsou pro oba kovy sloučeniny nižšího oxidačního
stupně. Jsou to zvláště komplexní soli -ičité, na př. chlorosmičitan $\text{Na}_2(\text{OsCl}_6)$
nebo chlororutheničitan $\text{K}_2(\text{RuCl}_6)$, které vznikají kombinací halogenidů Ru
a Os s halogenidy jinými.

O karbonylech Ru a Os, ve kterých se oba tyto kovy podobají železu,
viz str. 373.

Přímým sloučením osmia s fluorem vzniká fluorid osmičelý OsF_8 , vynikající
svou velkou tékavostí (viz str. 159).

Rhodium. Iridium. Neznáme dosud žádnou sloučeninu devítimocných ka-
tiontů Rh^{+9} a Ir^{+9} , které by tyto kovy měly tvořit podle své příslušnosti

ke skupině 9a. Téměř všechny sloučeniny rhodia můžeme odvodit od kationtu rhoditého Rh^{+++} a téměř všechny sloučeniny iridia od kationtů iriditého Ir^{+++} a iridičitého Ir^{++++} . Nižší oxidační stupně jsou zpravidla méně stálé, vyšší oxidační stupeň je jen u fluoridu IrF_6 .

Zajímavým způsobem se projevuje příslušnost obou kovů do kolmého sloupce kobaltu. Také tyto kovy dovedou totiž tvořit z trojmocných kationtů velice stabilní komplexní kationty i anionty na př. $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{++}\text{Cl}_2$, $[\text{Ir}(\text{CN}_6)]^{---}\text{Na}_3$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]^{+++}\text{Cl}_3$, $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]^{---}\text{Na}_3$. Méně pevné jsou komplexy iridičité, avšak i těch jsou popsány celé stovky.

Platina. Palladium. Nejvyšší oxidační stupeň u obou je čtyřmocenství, nepřehlídíme-li ke krajně nestálému kyslíčníku platinovému PtO_3 .

Srovnáváme-li trojici Ni—Pd—Pt , nacházíme od niklu k platině vzrůstající sklon k vyššímu mocenství. Pro palladium jsou charakteristické stabilní soli palladnaté, čímž se palladium podobá niklu, avšak vedle toho jsou běžné i komplexní sloučeniny palladičité. Pro platinu, která sice také vystupuje jako dvojmocná, jsou právě platičité komplexy nejprůzračnější.

Komplexní sloučeniny palladnaté a platnaté odpovídají strukturně obdobným sloučeninám nikelnatým. Jsou z nich známé zvláště kyanopalladnataný a kyanoplatnatany $\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_4$, $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$.

Ještě stabilnější jsou komplexy platičité a palladičité, už proto, že se při-bráním šesti elektronových dvojic dosahuje u čtyřmocných kovů elektronové konfigurace vzácných plynů. Protože ještě k tomu platině vyhovuje čtyřmocenství, nezadají si komplexní sloučeniny platičité svou pestrostí a počtem s komplexními sloučeninami kobaltitými. Nejznámější je asi kyselina chloroplatičitá (a chloropalladičitá), která vzniká při rozpouštění platiny (nebo palladia) v královské lučavce. Chloroplatičitany s objemnými dvojmocnými kationty PtCl_6^{--} jsou zpravidla málo rozpustné a pěkně krystalují a připravují se proto s oblibou k charakterisaci anorganických i organických zásad.

Kovy skupin B

Mezi skupinami *a* a skupinami typicky přechodních prvků není ostrý přechod. Skupinu železa s jeho osmimocnými těžkými kationty proto právem označujeme jako skupinu 8a a následující skupiny kobaltu a niklu z jakési setrvačnosti za skupiny 9a a 10a. Stejně plynulý je přechod od skupin přechodních kovů ke skupinám *b*. Do skupin přechodních *a* a do skupin *a* pronikají mnohé typické vlastnosti kovů skupin *b*. Naopak zase skupina 1b zapadá svou povahou možná víc mezi skupiny přechodní než mezi následující skupiny *b*.

Kovy skupin *b*, jejichž společným znakem je, že jim poměrně málo elektronů chybí k dosažení stabilní elektronové struktury následujícího vzácného plynu, vyznačují se schopností doplnit si své elektrony sdílením valenčních elektronů jiných atomů, tedy schopností vytvářet chemické vazby. Komplexy těchto