



Die Platin-Gruppe

Ausgewählte chemische Eigenschaften

Tobias Flassig, WS 99/00; Stefan Seelmann, WS 15/16

Gliederung

1	Die Metalle: Herstellung und katalytische Eigenschaften	2
1.1	Vorkommen und Herstellung	2
1.2	Katalyse.....	4
1.3	Sonstige Verwendung	5
2	Komplex-Chemie von Nickel, Palladium und Platin	5
2.1	Übersicht über die Oxidationsstufen.....	5
2.2	Komplexe der Oxidationsstufe 0.....	6
2.3	Nickel(II)-, Palladium(II)-, Platin(II)-Komplexe	7
2.4	Palladium(IV)-, Platin(IV)-Komplexe	8

Vorbemerkung: Als Platin-Gruppe soll in diesem Vortrag die 10. Gruppe des PSE verstanden werden, welche die Elemente Nickel (Ni), Palladium (Pd) und Platin (Pt) umfasst. Als „Platin-Gruppe“ oder „Platin-Metalle“ kann man auch die Elemente der 5. und 6. Periode der Gruppen 8 bis 10 verstehen (Ru, Os; Rh, Ir; Pd, Pt), welche zusammen mit Gold und Silber die acht Edel-Metalle darstellen.

Einstieg: *Platin dürfte den meisten als Edel-Metall bekannt sein, das vor allem in der Schmuck-Industrie Verwendung findet. In diesem Vortrag soll gezeigt werden, dass dieses Metall - genauso wie seine leichteren Homologen Palladium und Nickel - interessante Eigenschaften besitzt, die es für eine Vielzahl von Anwendungen einsetzbar macht, sowohl im technischen als auch im medizinischen Bereich. So gelten manche Platin-Komplexe in diesem Zusammenhang als Antitumor-Mittel, deren Wirksamkeit von kaum einem anderen Mittel übertroffen wird.*

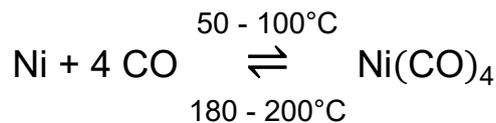
1 Die Metalle: Herstellung und katalytische Eigenschaften

1.1 Vorkommen und Herstellung

Nickel kommt hauptsächlich als Sulfid vor, das mit sulfidischen Eisen- und Kupfer-Erzen vergesellschaftet ist. Nickelhaltige Sulfide werden zur Entfernung eines Teils des Schwefels vorgeröstet, dabei angefallenes Eisenoxid wird verschlackt. Dieser **Cu,Ni-Rohstein** wird vom restlichen Eisen befreit und der übrige **Nickelfeinstein** (Cu_2S , Ni_3S_2) durch Röst-Reduktion zu **Monell**, einer Ni/Cu-Legierung mit 70% Ni-Gehalt reduziert (**Konstantan**: 40% Nickel) oder die Sulfide getrennt und NiS zu Ni geröstet.

Die Fein-Reinigung erfolgt auf zwei Arten:

- **Mond-Prozess**: feinverteiltes Nickel wird im Kohlenstoffmonoxid-Strom zum flüchtigen Nickeltetracarbonyl, dass in Zersetzungskammern zerlegt wird



- **Elektrolyse**: An der Anode scheidet sich Schwefel und der Anoden-Schlamm ab, an der Kathode Nickel.

Palladium und **Platin** werden zusammen mit anderen Edel-Metallen aus dem Anoden-Schlamm der Kupfer-/Nickel-Reinigung oder dem Rückstand des Mond-Verfahrens als gemischte Legierungen Platin-Iridium (Pt, Ir, Rh, Pd) und Osmium-Iridium (Os, Ir, Rh, Ru) gewonnen. Platin-Iridium löst sich in Königswasser, Osmium-Iridium nicht. Die gelösten Metalle werden dann selektiv gefällt.

Beide Metalle kommen auch gediegen in primären und sekundären Lagerstätten vor.

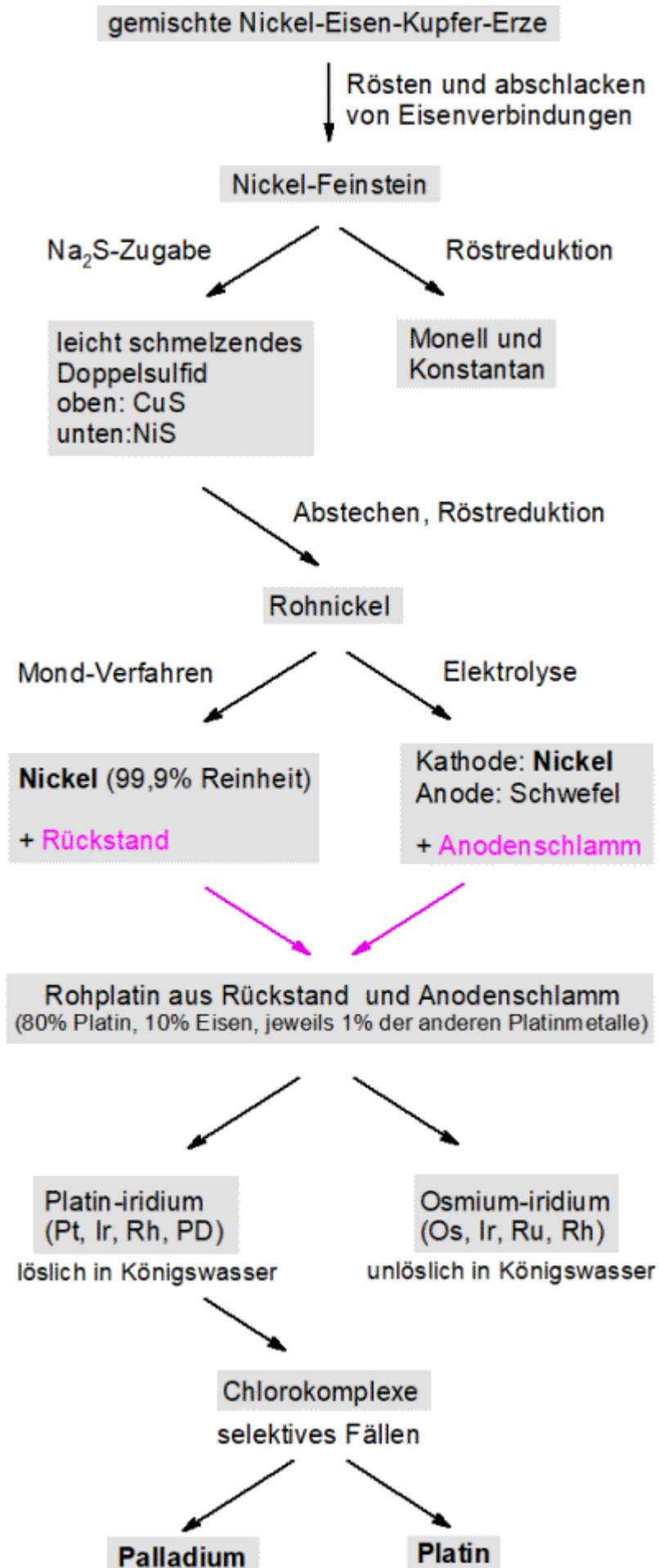


Abb. 1: Herstellungsmöglichkeiten von Nickel, Palladium und Platin

1.2 Katalyse

Nickel eignet sich hervorragend zur Hydrierung organischer Verbindungen. Wird Nickel(II)-oxid im Wasserstoff-Strom bei 200°C reduziert, kann es fein verteilt gewonnen werden. Beim **Raney-Nickel** wird eine Nickel-Aluminium-Legierung in wässriger Lauge gelöst, es bleibt wasserstoffhaltiger Nickel-Schwamm zurück.

Palladium kann enorme Mengen Wasserstoff aufnehmen. Feinstverteiltes Palladium-Pulver kann das 1.200fache Eigen-Volumen an H₂ lösen. Zunächst wird der Wasserstoff an der Metall-Oberfläche chemisorbiert, bei höheren Drücken dringt er in das Metall-Gitter ein. Dabei können zwei Palladiumhydride entstehen:

- das α -Hydrid verändert sein Eigen-Volumen bei der Wasserstoff-Aufnahme kaum
- das β -Hydrid vergrößert sein Eigenvolumen um 10%.

Palladium-Blech stellt für Wasserstoff keine Diffusionsbarriere dar, für andere Gase ist Palladium kaum durchlässig, was zur Reinigung von Wasserstoff genutzt wird. Die H-H-Bindung wird bei der Hydrid-Bildung gelockert und die Reaktivität des Wasserstoffs somit erhöht.

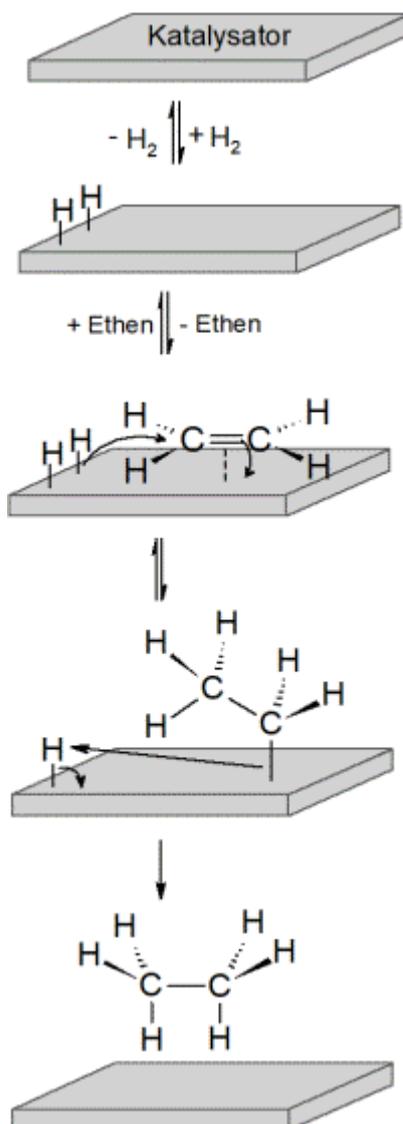


Abb. 2: Mechanismus der katalytischen Hydrierung von Ethen

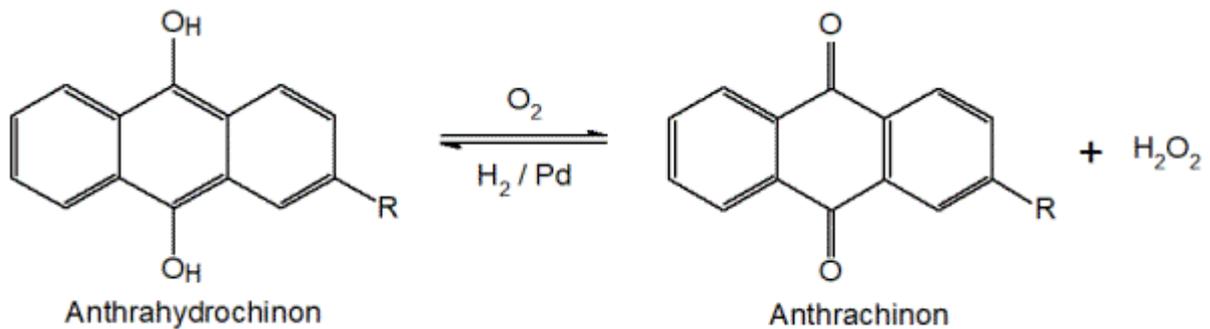


Abb. 3: Palladium als Katalysator des Anthrachinon-Verfahrens zur Wasserstoffperoxid-Synthese

Platin vermag ebenfalls große Mengen H_2 aufzunehmen, daneben kann es auch Sauerstoff adsorbieren. Es wird somit als Katalysator bei Oxidationen und Reduktionen verwendet. Bekanntes Beispiel sind **Autokatalysator** und **Brennstoffzelle** oder das **Döbereiner-Feuerzeug** (1823 erfunden).

Wasserstoffperoxid zerfällt an einem Platin-Draht zu Sauerstoff und Wasser. Hierzu füllt man in eine Petrischale verdünntes Wasserstoffperoxid und legt einen Platin-Draht hinein. Dabei sollte der Draht ganz eintauchen. Nach kurzer Zeit steigen Sauerstoff-Bläschen auf.

1.3 Sonstige Verwendung

Nickel wird wegen seiner Korrosionsbeständigkeit zur galvanischen Vernickelung oder Beimengung zu Stahl verwendet. Fluor-Darstellungsapparaturen sind aus Nickel, Konstantan oder Monell.

Platin und **Palladium** werden als Edel-Metalle für Schmuck-Bedarf und in elektronischen Bauteilen verwendet.

2 Komplex-Chemie von Nickel, Palladium und Platin

2.1 Übersicht über die Oxidationsstufen

Nickel: In wässriger Lösung ist 2 die einzige stabile Oxidationsstufe mit der Elektronen-Konfiguration $3d^8$. Daneben kann Nickel noch die Oxidationsstufe 3 erreichen, wenn man $\text{Ni}(\text{OH})_2$ in alkalischer Lösung mit Brom oxidiert. Es entsteht $\text{NiO}(\text{OH})$. Ni(IV) ist auch bekannt.

Palladium: Die wichtigste Oxidationsstufe des Palladiums ist 2. Ein Beispiel für eine Pd(II)-Verbindung ist Palladium(II)-chlorid, dass wasserfrei entweder planare Ketten bildet ($\alpha\text{-PdCl}_2$) oder aus $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ -Struktur-Einheiten gebaut ist ($\beta\text{-PdCl}_2$).

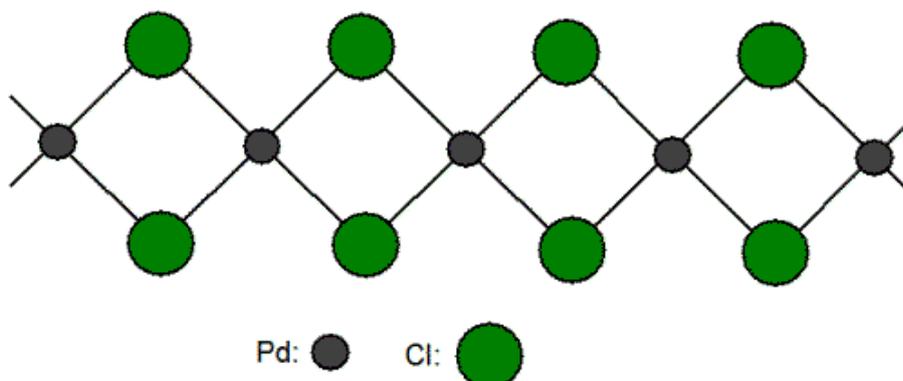


Abb. 4: planare Struktur von Palladium(II)-chlorid

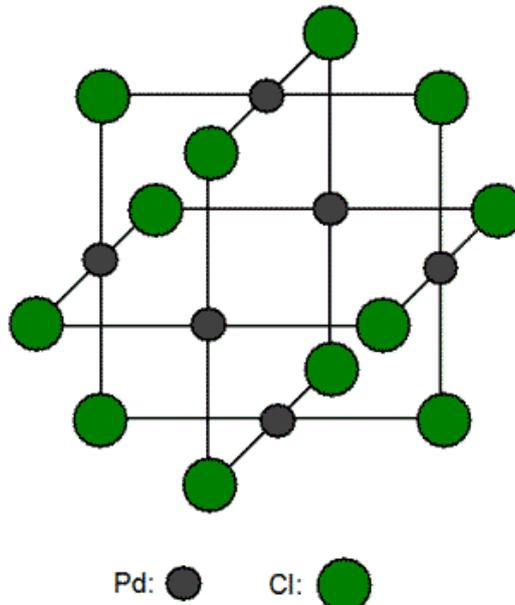


Abb. 5: hexamere Struktur von Palladium(II)-chlorid

Palladium(IV)-Verbindungen sind weniger stabil als Pd(II)-Verbindungen, nennenswert ist das beim Lösen von Pd in Königswasser entstehende Palladium(IV)-chlorid PdCl_4 , das in Lösung als Chloro-Komplex vorliegt.

Platin: Ein Beispiel für einen Platin(II)-Komplex ist PtCl_2 , welches wie $\beta\text{-PdCl}_2$ hexamer vor.

Platin(IV) liegt z. B. in PtCl_4 vor, dass beim Lösen von Platin in Königswasser als Hexachloroplatinsäure entsteht.

Platin(VI) kommt im Platinhexafluorid PtF_6 vor. Dieses ist ein starkes Oxidationsmittel, welches sogar Sauerstoff und Xenon oxidiert und dabei zu Platin(V)-fluorid wird:



Abb. 6: Platinhexafluorid oxidiert Sauerstoff

2.2 Komplexe der Oxidationsstufe 0

Besonders wichtig ist das 1890 von Ludwig Mond entdeckte Tetracarbonylnickel $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (tetraedrisch). $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ist farblos und leichtflüchtig (Sdp. $42,1^\circ\text{C}$).

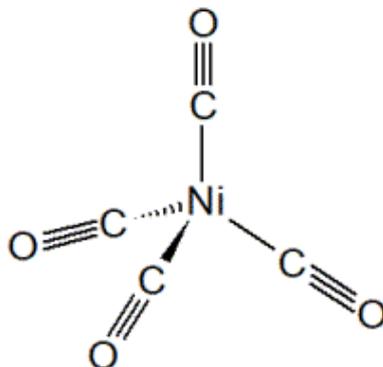


Abb. 7: Tetracarbonylnickel

Auch von Platin sind Komplexe in der Oxidationsstufe 0 bekannt. An ihnen kann der Einfluss der sterischen Hinderung der Liganden auf die Koordination des Komplexes gezeigt werden.

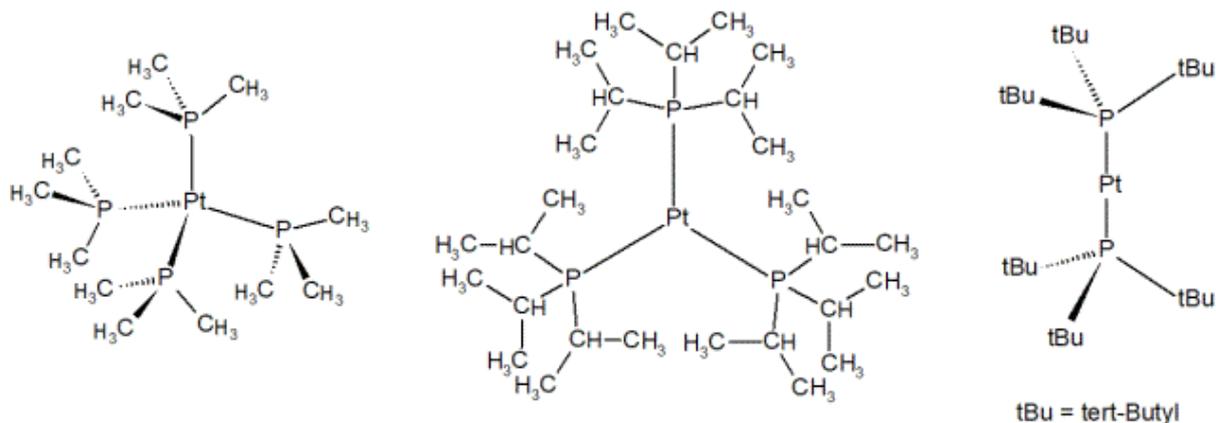


Abb. 8: sterische Hinderung der Phosphan-Liganden in Platin-Komplexen

2.3 Nickel(II)-, Palladium(II)-, Platin(II)-Komplexe

Nickel(II)-Komplexe sind redoxstabil, da 2 die einzige stabile Oxidationsstufe von Nickel ist. Je nach Stärke der Ligandenfeld-Aufspaltung können die Komplexe oktaedrisch, tetraedrisch oder quadratisch-planar koordiniert sein. Die Ligandenfeld-Theorie zeigt, dass die quadratisch-planare Koordination für die d^8 -Valenzelektronen-Konfiguration bei genügend großer Ligandenfeld-Aufspaltung energetisch günstig ist.

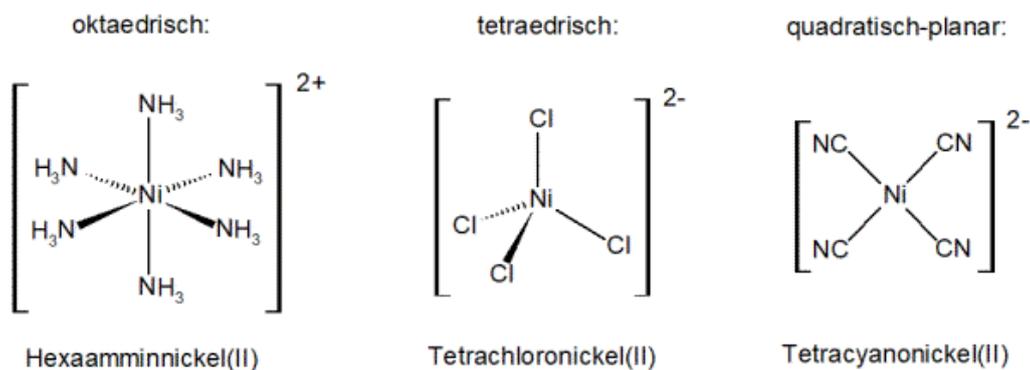


Abb. 9: Koordinationsmöglichkeiten von Ni(II)-Komplexen

Bei **Palladium(II)** und **Platin(II)** reicht eine viel geringere Aufspaltung als bei Nickel(II), um die Komplexe quadratisch-planar zu koordinieren.

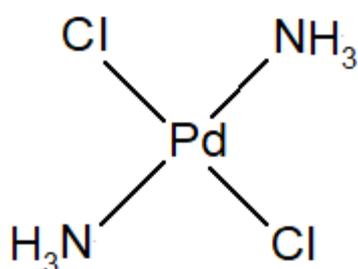


Abb. 10: *trans*-Diammindichloropalladium(II)

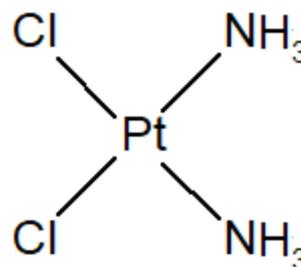


Abb. 11: *cis*-Diammindichloroplatin(II)

An den quadratisch-planaren Komplexen erkennt man, dass Stereo-Isomerie auftreten kann, und zwar *cis/trans*-Isomerie. Zum Beispiel ist *cis*-Diammindichloroplatin(II) ein hochwirksames Antitumor-Mittel, wohingegen das *trans*-Isomer unwirksam ist. Mittlerweile wurden weitere Pt(II)-Komplexe mit zytostatischer Aktivität entdeckt, darunter auch *trans*-Isomere, jedoch primär *cis*-Isomere [6].

Um selektiv ein Isomer zu synthetisieren, wird der trans-Effekt genutzt: Bestimmte Liganden dirigieren bei einem Liganden-Tausch das eintretende Molekül stärker in die trans-Stellung als andere.

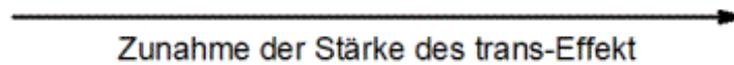


Abb. 12: Stärke des trans-Effekt einiger Liganden

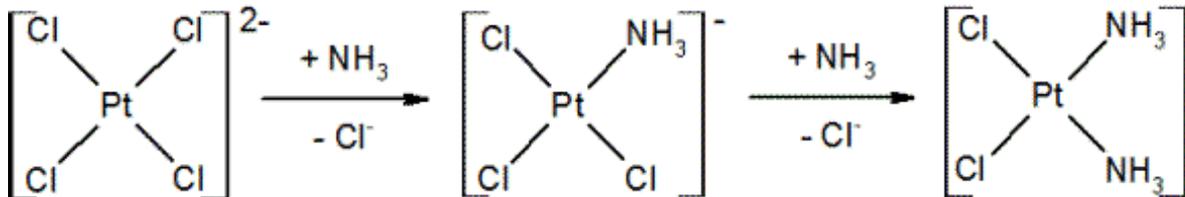


Abb. 13: Synthese von cis-Diammindichloroplatin(II)

2.4 Palladium(IV)-, Platin(IV)-Komplexe

PtCl₄ und PdCl₄ liegen nach dem Lösen der Metalle in Königswasser als Hexachloroplatin/Palladium(IV)-säure vor:

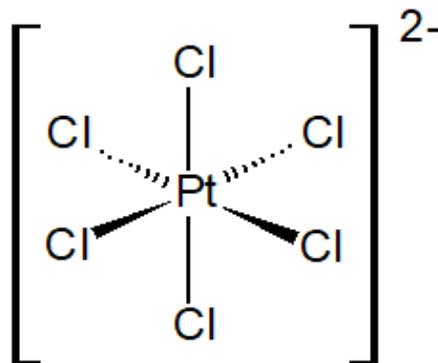


Abb. 14: Hexachloroplatinat(IV)-Ion

Die Salze der Säuren heißen Platinat bzw. Palladinate. Platinat sind stabiler als Palladinate, letztere sind starke Oxidationsmittel. Alle Komplexe sind oktaedrisch koordiniert und diamagnetisch.

Hexachloroplatinat kann zur Trennung von Li⁺ und Na⁺ von K⁺, Rb⁺ und Cs⁺ verwendet werden.

Zusammenfassung: Platin und Palladium sind zwar gegen natürliche Einwirkung von Luft und Wasser chemisch inert, nehmen aber - wie anhand des Vortrags gezeigt - dennoch an einer Vielzahl chemischer Reaktionen teil.

Abschluss: Ein Großteil der Nachfrage an Platin und Palladium kommt aus der Auto-Industrie zur Verwendung in Fahrzeug-Katalysatoren, wobei diese jeweils in etwa 3 g der beiden Metalle enthalten. Der Preise für 1 g Platin oder Palladium beträgt derzeit ca. 24 € [7, 8]. Bei einem aktuellen weltweiten Kraftfahrzeug-Bestand von ungefähr 1,2 Mrd. Einheiten [9], wovon der Großteil noch immer Verbrennungsmotoren nutzt, befinden sich derzeit also ca. 3.600 Tonnen Platin und Palladium in Fahrzeug-Katalysatoren, was einem Wert von ca. 9 Mrd. € entspricht.

Quellen:

1. Holleman, A. F.; Wiberg, E.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie , W. de Gruyter, Berlin 2007.
2. Riedel, E.: Anorganische Chemie, W. de Gruyter, Berlin 1994.
3. Greenwood, N.N.; Earnshaw, A.: Chemie der Elemente, VCH, Weinheim 1990.
4. Römpp: Chemie Lexikon, Thieme Verlag, Stuttgart 1999.
5. Vollhardt, K. P.; Schore, N. E.: Organische Chemie, Weinheim 1995.
6. Weber, B.: Koordinationschemie, Springer Spektrum, Berlin Heidelberg 2014.
7. <https://www.gold.de/kurse/platinpreis/>; (Stand: 11.07.2017)
8. <https://www.gold.de/kurse/palladiumpreis/>; (Stand: 11.07.2017)
9. <http://live-counter.com/autos/>; (Stand: 11.07.2017)