

masivnih plastifikata umjetnih makromolekularnih tvari, samo što posebni zahtjevi određuju njihov izbor. Obloga dobivena ličenjem mora biti dovoljno čvrsta, tvrda i otporna na grebenje, a ipak dovoljno rastezljiva, te mora imati dovoljno nisko staklište. Da bi se postigla sva ta svojstva, treba tako odabrati plastifikator da se postigne optimum (v. *Lakovi i boje*, TE 7, str. 451).

Vanjskom se plastifikacijom modificiraju ne samo veziva solucijskih naliča (onih što suše samo isparivanjem otapala), nego često i lateksnih naliča (što suše reakcijama za formiranja makromolekularne tvari, pa se obično modificiraju unutrašnjom plastifikacijom). Vanjskom se plastifikacijom modificiraju veziva naliča na osnovi celuloznog nitrata, etera i organskih estera celuloze. Veziva temeljnih naliča na osnovi celuloznog nitrata najprikladnije se plastificiraju dibutilftalatom i benzilftalatom, politure za drvo dimetilglikolftalatom, veziva pokrivnih lakova di-(2-etilheksil)-ftalatom i dioktilftalatom. Veziva koja moraju biti vrlo elastična plastificiraju se još i negelirajućim plastifikatorima, osobito ricinusovim uljem i butilstearatom, odnosno puhanim ricinusovim uljem.

Za plastifikaciju veziva naliča na osnovi etera celuloze služe ftalatni i fosfatni plastifikatori, npr. di-(2-etilheksil)-ftalat, dibutilftalat, trikrezilfosfat, difenilkrezilfosfat, trikloretilfosfat. Ako se od naliča traži otpornost na alkalije, primjenjuju se neosapunjivi plastifikatori, npr. klordifenili i klorparafini.

Za plastifikaciju veziva naliča na osnovi organskih estera celuloze obično se upotrebljavaju dimetilglikolftalat i različiti fosfatni plastifikatori, a za specijalne svrhe još i drugi, npr. niži trigliceridi, polimerizirani ftalatni plastifikatori, ponekad malo klordifenila i *N*-alkilata benzensulfonamida ili toluensulfonamida, i to obično u kombinacijama.

Veziva naliča na osnovi klorkaučuka i poli(vinil-klorida) plastificiraju se istim plastifikatorima kao i veziva naliča na osnovi celuloznog nitrata.

Najvažniji plastifikatori za veziva naliča na osnovi disperzijskih sustava poli(vinil-acetata) jesu di-(2-etilheksil)-ftalat i trikrezilfosfat, a za veziva špiritnih lakova na osnovi tvrdih smola, u prvom redu ricinusovo ulje i neki polimerizirani materijali (npr. poli(vinil-eterski)).

Plastifikatori za ljepila. Izbor plastifikatora za ljepila (v. *Ljepila*, TE 7, str. 581) ovisi o svojstvima njihovih veziva. Plastifikaciju zahtijevaju poli(vinil-acetatni) materijali, celulozni nitrat i kopolimerizati vinil-klorida. Za plastifikaciju prvih troše se velike količine di-(2-etilheksil)-ftalata i dosta butilbenzilftalata, a za specijalne svrhe i drugi plastifikatori, kao što su dimetilftalat (za bolje povezivanje slojeva ljepila), fosfatni plastifikatori i proizvodi kloriranja terpenkih materijala (kad treba retardirati gorivost i poboljšati otpornost na toplinu i vlagu), *N*-etil-(*o,p*)-toluensulfonamid (za veziva otporna prema djelovanju masti i za spajanje gume s metalima). Da bi se dobila netoksična veziva ljepila na osnovi poli(vinil-acetata), najprikladnije se plastificira s ftalilglikolatima.

U proizvodnji solucijskih ljepila najviše se plastifikatora troši u proizvodnji univerzalnih ljepila na osnovi celuloznog nitrata. To su uglavnom isti plastifikatori kao i za naliče na istoj osnovi. Za plastifikaciju veziva kontaktnih ljepila služe vrlo različiti plastifikatori, od niskopolarnih mineralnih ulja do visokopolarnih sulfonamida.

Plastifikatori za ostale specijalne sustave. Plastifikatori se upotrebljavaju za modifikaciju svojstava eksploziva (v. *Eksplozivi*, TE 3, str. 528), kapljevitih i čvrstih politura (npr. voskova za drvene podove), brtvila, sustava vode i regenerata celuloze, kao što su folije od hidrata celuloze što služe za pakovanje u prehrambenoj industriji. Za njihovu plastifikaciju najčešće služe polioli, urea, ponekad i sorbit, a kad se u njima zapakirani proizvodi trebaju čuvati duboko smrznuti, onda 1,2-propilen-glikol, dietilenglikol, trietilenglikol, a i sorbit.

LIT.: T. H. Durrans, O. Merz, Lösungsmittel und Weichmachungsmittel. W. Knapp, Halle 1933. — W. M. Münzinger, Technologie der Weichmachungsmittel. J. F. Lehmanns, München 1935. — H. Guinot, Solvants et plastifiants. Dunod, Paris 1948. — D. N. Buttery, Plasticizers. Cleaver-Hume Press Ltd., London 1950. — A. K. Doolittle, The Technology of Plasticizers

and Solvents. Wiley and Sons, New York 1954. — F. Fritz, Die wichtigsten Lösungs- und Weichmachungsmittel unter Berücksichtigung ihrer Kennzahlen. VEB Vlg. Technik, Berlin 1957. — H. Gnam, W. Sommer, Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel. Wissenschaftl. Verlagsges., Stuttgart 1958. — W. M. Münzinger, Weichmachungsmittel für Kunststoffe und Lacke. Konradin Verlag R. Kohlhammer, Stuttgart 1959. — K. Thinius, Chemie, Physik und Technologie der Weichmacher. VEB Deutscher Vlg. für Grundstoffindustrie, Leipzig 1963. — P. F. Bruins, Plasticizers Technology. Reinhold Publishing Corp., New York 1965. — H. R. Simonds, J. M. Church, Encyclopedia of Basic Materials for Plastics. Reinhold Publishing Corp., New York 1967.

Ž. Viličić

PLATINSKI METALI, elementi druge trijade VIII skupine periodskog sustava: rutenij (Ruthenium, Ru), rodij (Rhodium, Rh) i paladij (Palladium, Pd) te elementi treće trijade iste skupine: osmij (Osmium, Os), iridij (Iridium, Ir) i platina (Platinum, Pt). Ti metali imaju slična fizikalna i kemijska svojstva, a često se u prirodi nalaze zajedno, pa im otuda i skupno ime.

Od platinskih metala najširu primjenu imaju platina i paladij. Zbog svoje velike inertnosti platina se gotovo uvijek upotrebljava u elementarnom obliku, uglavnom za izradbu laboratorijskih posuda i nakita te kao katalizator kemijskih procesa. Paladij najviše služi kao katalizator za hidrogeniranje i u izradbi električnih kontakata za telefonske i druge uređaje. Ostali platinski metali primjenjuju se najčešće u slitinama s platinom.

Platinu su za izradbu nakita upotrebljavali stari Egipćani, a također i južnoamerički Indijanci još prije otkrića Amerike. Međutim, platina je prepoznata kao metal mnogo kasnije. Talijanski filozof i pjesnik J. C. Scaliger spominje 1557. godine neki nerastvorljiv metal, koji bi mogao biti platina. Prvi izvještaj o platini napisao je španjolac A. de Ulloa 1748. godine nakon povratka s ekspedicije po Južnoj Americi. U opisima svojih putovanja spominje kako se u rudnicima zlata u Kolumbiji nalazi metal zvan platina. Prvi uzorak platine, koji je kasnije znanstveno ispitan, donio je C. Wood u Englesku 1741. godine. H. T. Scheffer je 1752. godine otkrio da se platina otapa u zlatotopci, a zatim je A. S. Markgraf utvrdio da se platina može iz otopine izložititi dodatkom amonij-klorida. Oba su ta procesa i danas tehnički vrlo važna.

Istražujući pročišćivanje platine W. H. Wollaston je 1803. godine iz matičnice nakon taloženja platine izolirao paladij i nazvao ga vjerojatno prema asteroidu Pallas koji je otkriven u to vrijeme. Wollaston je 1804. godine izolirao i drugi metal iz platinske rude. Dao mu je ime rodij prema starogrčkom nazivu za ružičast, a na temelju ružičaste boje otopina nekih rodijevih spojeva.

Godine 1804. S. Tennant je ustanovio da u netopljivom crnom ostatku nakon obradbe sirove, nečiste platine u zlatotopci postoje dva elementa. Jednom je dao ime iridij (prema grčkom ἴρις iris duga) zbog različitih boja njegovih soli, a drugom osmij prema starogrčkom nazivu za miris, što se dovodi u vezu s izrazitim mirisom hlapljivog tetraoksida tog elementa.

Ispitujući platinsku rudu s Urala C. Klaus je 1844. godine otkrio rutenij, a nazvao ga je tako prema Ruteniji, polatinjenom nazivu za Rusiju.

Platinski su metali rijetki. Njihov ukupni udjel u Zemljinoj kori iznosi oko $2 \cdot 10^{-6}\%$. Od toga oko polovicu otpada na paladij, platine ima oko $5 \cdot 10^{-7}\%$, dok svakog od ostalih platinskih metala ima oko $1 \cdot 10^{-7}\%$.

Platinski se metali pojavljuju u prirodi obično zajedno, najčešće kao pratnici bakrenih i nikalnih sulfidnih ruda u tzv. primarnim nalazištima. Najvažniji takvi izvori platine jesu kanadske i južnoafričke bakar-niklene rude, u kojima su platinski metali u mineralima vezani najčešće u obliku sulfida ili se pojavljuju kao prirodne slitine. Takvi su minerali, odnosno slitine, kuperit (PtS), laurit (RuS₂), bragit (Pt, Pd, Ni)S, sperilit (PtAs₂), stibiopaladinit (Pd₃Sb), feroplatina (Fe/Pt), osmiridij (Os/Ir), iridijplatina (Ir/Pt) i drugi. U primarnim nalazištima može se naći i samorodne platine, posebno na Uralu i u Kolumbiji. Trošenjem ležišta primarnih nalazišta prirodnim otpaljavanjem tekućim vodama skupljaju se platinski metali zbog svoje velike gustoće na određenim mjestima. To su sekundarna nalazišta, najpoznatija u SSSR i Kolumbiji. U njima se platinski metali pojavljuju u obliku obogaćenih ruda, minerala ili u samorodnom obliku. Tako se platina nalazi samorodna, s jednim ili više platinskih metala, sa zlatom, željezom, bakrom i kromom. U sekundarnim nalazištima platina se može naći u obliku finih čeličnosivih ili srebrnastobijelih znaca, obično u riječnim

koritima. Osim u navedenim nalazištima, manje količine platinskih metala mogu se naći na Aljasci, u Etiopiji, Japanu, Australiji i Sijera Leoneu.

SVOJSTVA PLATINSKIH METALA

Sličnost mnogih fizikalnih i kemijskih svojstava platinskih metala u vezi je s njihovim atomskim značajkama (tabl. 1), u prvom redu s metalnim polumjerom, koji je svima platinskim

sustavu elemenata. To se naročito vidi u razlici njihovih gustoća, pa se oni često razvrstavaju u lake platinske metale (Ru, Rh, Pd) s gustoćom oko 12 g/cm³ i u teške platinske metale (Os, Ir, Pt) s gotovo udvostručenom gustoćom (oko 22 g/cm³). Tališta se smanjuju unutar obje te serije platinskih metala, što je u skladu s porastom naboja jezgre kroz seriju i sa smanjenjem broja *d*-elektrona raspoloživih za metalnu vezu. Poznata je neobično velika otpornost svih platinskih metala prema djelovanju kiselina. Neoksidirajuće kiseline na platinske

Tablica 1
ATOMSKE ZNAČAJKE PLATINSKIH METALA

	Rutenij	Rodij	Paladij	Osmij	Iridij	Platina
Atomski broj	44	45	46	76	77	78
Relativna atomska masa	101,07	102,9055	106,4	190,2	192,22	195,09
Vjerojatna elektronska konfiguracija	4d ⁷ 5s ¹	4d ⁸ 5s ¹	4d ¹⁰	5d ⁶ 6s ²	5d ⁷ 6s ²	5d ⁹ 6s ¹
Atomski polumjer, nm	0,134	0,134	0,137	0,135	0,136	0,139
Ionski polumjer, nm	M ²⁺	—	0,050	—	—	0,052
	M ³⁺	0,063	0,063	—	0,066	—
Tip kristalne rešetke	heksagonska gusta slagalina	plošno centrirana kocka	plošno centrirana kocka	heksagonska gusta slagalina	plošno centrirana kocka	plošno centrirana kocka
Konstante kristalne rešetke, nm	a = 0,27058 c = 0,42819	a = 0,38031	a = 0,38898	a = 0,27341 c = 0,43197	a = 0,38394	a = 0,39231
Stabilni izotopi i njihov relativni udjel (%)	96 (5,51) 98 (1,88) 99 (12,72) 100 (12,62) 101 (17,08) 102 (31,61) 104 (18,58)	103 (100)	102 (0,96) 104 (10,97) 105 (22,23) 106 (27,32) 108 (26,71) 110 (11,81)	184 (0,02) 186 (1,59) 187 (1,64) 188 (13,3) 189 (16,1) 190 (26,4) 192 (40,95)	191 (37,4) 193 (62,6)	190 (0,01) 192 (0,78) 194 (32,9) 195 (33,8) 196 (25,3) 198 (7,21)

Tablica 2
FIZIKALNA I MEHANIČKA SVOJSTVA PLATINSKIH METALA

	Rutenij	Rodij	Paladij	Osmij	Iridij	Platina
Talište, °C	2310	1970	1550	3045	2410	1770
Vrelište, °C	3900	3730	3140	5500	4500	3825
Gustoća (na 20 °C), g/cm ³	12,45	12,41	12,02	22,57	22,65	21,45
Specifični toplinski kapacitet (na 25 °C), JK ⁻¹ g ⁻¹	0,25	0,24	0,23	0,13	0,13	0,13
Toplinska provodnost (0...100 °C), Jm ⁻¹ s ⁻¹ K ⁻¹	106	89	75	87	59	73
Toplina taljenja, kJmol ⁻¹	26,4	29,3	16,8	20,1	21,8	25,6
Toplina isparivanja, kJmol ⁻¹	564	628	376	510	494	567
Koeficijent toplinskog rastezanja (20...100 °C), K ⁻¹	9,1 · 10 ⁻⁶	8,3 · 10 ⁻⁶	11,1 · 10 ⁻⁶	6,1 · 10 ⁻⁶	6,8 · 10 ⁻⁶	9,1 · 10 ⁻⁶
Električna otpornost, na 0 °C, μΩcm	6,70	4,33	9,93	8,52	4,71	9,85
Standardni elektrodni potencijal E ⁻ (M ²⁺ M), V	+0,5	+0,6	+1,0	+0,85	+1,0	+1,2
Prvi ionizacijski potencijal, eV	7,4	7,5	8,3	8,7	9,0	9,0
Tvrdoća (Mohsova skala)	6,5	7,0	4,8	4,3	—	6,5
Vlačna čvrstoća, N/mm ²	490,5	412	196,2	—	490,5	137,3
Modul elastičnosti, N/mm ²	475785	379058	121251	559170	528072	169909

metalima gotovo jednak. Neke evidentne razlike u fizikalnim svojstvima (tabl. 2) i u kemijskom ponašanju posljedica su pripadnosti platinskih metala različitim periodama u periodskom

metale ne djeluju. U nitratnoj kiselini otapa se samo paladij, dok se platina, paladij i osmij otapaju u zlatotopci, što je smjesa od triju dijelova koncentrirane kloridne (HCl) i jednog

dijela koncentrirane nitratne (HNO_3) kiseline. Tolika otpornost ne može biti samo posljedica visokih vrijednosti njihovih elektrodnih potencijala, pa standardni elektrodni potencijali platinskih metala pokazuju samo na njihovu međusobnu relativnu inertnost.

Platina je sivobijela, sjajna i kovna, pa se može izraditi u finu žicu i tanke listove. Na zraku je postojana čak i u industrijskoj atmosferi koja sadrži sumpor. Platina ostaje pri zagrijavanju sjajna i ne opaža se nastajanje oksidnog sloja. Na temperaturi nešto nižoj od 450°C stvara se tanki sloj platina(IV)-oksida, PtO_2 , koji se na višim temperaturama raspada. Na temperaturi višoj od 450°C predmeti od platine polako gube masu zbog stvaranja hlapljivog platina(VI)-oksida, PtO_3 . Vodikova ili druga reducirajuća atmosfera platini ne škodi. Na sobnoj temperaturi na platinu ne djeluje ni jedna kiselina pojedinačno, ali se ona otapa u vrućoj zlatotopci. Lužine, vodene otopine soli i organske tvari također ne djeluju na platinu. Otporna je prema klorovodiku na povišenim temperaturama, ali reagira s klorom na temperaturi oko 500°C . Na platinu djeluju i rastaljene alkalije. Postojana je prema sumpornim plinovima, živi, rastaljenim sulfatima, kloridima, karbonatima i rastaljenom staklu. Termičkom dekompozicijom amonij-heksakloroplatinata(IV) stvara se platina u obliku spužve, kojoj je svojstvo da snažno apsorbira plinove, posebno kisik, vodik i ugljik(II)-oksid. Velika katalitička aktivnost platine vezana je upravo uz to svojstvo. Platina je vrlo sklona stvaranju kompleksnih spojeva.

Paladij je metal sivobijele boje, sjajan i kovan. Na temperaturi oko 800°C stvara vidljivi sloj oksida PdO , koji se na višim temperaturama raspada. Na sobnoj temperaturi paladij je postojan, ali će slabo potamniti ako se izloži atmosferi koja sadrži sumpor. Otporan je na plinove od fluoridne, fosfatne, perkloratne, acetatne, kloridne i sulfatne kiseline, ali na temperaturi 100°C u prisutnosti zraka reagira s nekima od njih. Na paladij djeluje nitratna kiselina, željezo(III)-klorid, vlažni klor, brom i jod. Paladij lako apsorbira vodik, a kroz ugrijani paladij vodik difundira relativno brzo. To se njegovo svojstvo primjenjuje za pročišćavanje vodika, jer paladij zadržava druge plinove. Rastaljeni kalij-nitrat ili natrij-nitrat ne djeluju na paladij, dok će rastaljeni peroksid, hidroksid i karbonat natrija donekle reagirati. I sumporovodik reagira s paladijem na temperaturi, višoj od 600°C .

Rutenij je bijel, krhak i umjereno tvrd. Ugrijan na temperaturu oko 900°C rutenij se prekriva tankim slojem oksida. Na približno 1000°C nastaju hlapljivi oksidi RuO_3 i RuO_4 , pa predmeti od rutenija gube masu pri toj ili višoj temperaturi. Rutenij je mnogo podložniji stvaranju oksida od iridija, što ograničuje njegovu primjenu na visokim temperaturama. Međutim, na temperaturama do 100°C otporan je na djelovanje kiseline, uključujući i zlatotopku, a prema sulfatnoj kiselini otporan je i do temperature 300°C . Klorna voda, bromna voda i jod na sobnoj temperaturi slabo djeluju na rutenij, umjereno djeluje natrij-hipoklorit, a snažno rastaljeni natrij-peroksid. Na rutenij djeluju i rastaljeni alkalijski hidroksidi, karbonati i cijanidi, ali je otporan prema mnogim rastaljenim metalima kao što su olovo, litij, kalij, natrij, bakar, srebro i zlato.

Rodij je srebrnobijeli metal, mekan i kovan. Na običnim temperaturama ostaje sjajan pod svim atmosferskim utjecajima. Ugrijan stvara tanki zaštitni film rodij(IV)-oksida, RhO_2 , koji se na temperaturama višim od 1100°C razgrađuje. Taj je oksid hlapljiv, pa rodij zagrijavanjem gubi masu. Rodij je otporan prema kiselinama i zlatotopci, čak i na umjerenim temperaturama, ali na njega djeluje vruća sulfatna kiselina, vruća bromidna kiselina, natrij-hipoklorat, halogeni elementi (na $200\text{--}600^\circ\text{C}$), taljeni disulfati, taljeni cijanidi te alkalijski nitrati i peroksidi. Rodij je otporan prema mnogim rastaljenim metalima kao što su zlato, srebro, živa, kalij i natrij, ali se, za razliku od iridija i rutenija, brzo otapa u olovu i bizmutu.

Iridij je srebrnobijel, tvrd i krhak. Mnogo je manje otporan prema oksidaciji nego platina ili rodij, ali je otporniji od rutenija i osmija. Na temperaturi oko 600°C stvara se tanki sloj iridij(IV)-oksida, IrO_2 , koji se raspada na približno 1100°C .

Na još višoj temperaturi nastaje hlapljivi oksid, vjerojatno IrO_3 , odgovoran za gubitak mase iridija. 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. Iridij je otporan prema svim kiselinama, uključujući i zlatotopku, ali na njega slabo djeluju rastaljeni natrij-hidroksid i kalij-hidroksid te natrij-hidrogenkarbonat. Da bi se iridij preveo u topljivu formu, potrebno ga je taliti s alkalijama uz dodatak oksidirajućih tvari. Izvanredna inertnost slitina bogatih iridijem stvara teškoće u njihovoj analizi i rafinaciji. Iridij je veoma sklona stvaranju kompleksnih spojeva.

Osmij je sivobijel, krhak i umjereno tvrd metal. Iako je vrlo otporan, već se na sobnoj temperaturi na njegovoj površini stvara plavi sloj osmij(IV)-oksida, OsO_2 , koji se razgrađuje na relativno niskoj temperaturi. Osmij zagrijavanjem vrlo brzo gubi masu zbog hlapljivosti oksida OsO_3 i OsO_4 . Ti su oksidi otrovni, što komplicira analizu i rafinaciju osmija. Osmij se lako otapa u vrućoj nitratnoj kiselini. S oksidirajućim alkalijskim talinama stvaraju se u vodi topljivi osmati, OsO_4^{2-} . Kemija osmija vrlo je složena zbog mnogih oksidacijskih stanja i stvaranja niza kompleksnih iona.

PROIZVODNJA PLATINSKIH METALA

Sirovine. Platinski metali nalaze se u komercijalno iskoristivim rudama u obliku spojeva, i to uglavnom kao pratioci bakrenih i niklenih ruda. Zbog toga je njihova proizvodnja iz ruda vezana uz proizvodnju metalnog bakra i nikla. Kao vrijedni koncentracijski za proizvodnju platinskih metala služe, dakle, ostaci od elektrolitičke i karbonilne rafinacije nikla, a samo rijetko, npr. iz bogatih ležišta u južnoj Africi, pripremaju se rudni koncentracijski izravni koncentriranjem rude.

Osim proizvodnje platinskih metala iz rudnih nalazišta oni se dobivaju, zbog svoje izuzetno velike vrijednosti, i iz industrijskih ostataka. Tako se velike količine nekih platinskih metala dobivaju od iskorištenih katalizatora. Žičane mreže od slitine platine s rodijem, koja se upotrebljava kao katalizator prilikom oksidacije amonijaka u nitratnu kiselinu, nakon određenog roka upotrebe ponovno se obrađuju. Tako je i s katalizatorima koji služe u industrijskoj preradbi nafte, u koje je širom svijetu vezano više od 50 t platine. Kemijska industrija isporučuje i ostatke mnogih drugih katalizatora koji sadrže platinske metale, npr. platina(IV)-oksid i katalizatori na nosiocu (paladij, platina i rodij na ugljenu). Ponovno se također obrađuju dijelovi aparatura izrađenih od platinskih metala koje služe u industriji stakla (kade za taljenje), u tekstilnoj industriji (prelačke mlaznice) te različiti laboratorijski pribor. Pri obradbi pera za naliv-pera dobivaju se otpaci u obliku sitnih kuglica i brusne prašine koji mogu sadržavati rutenij, osmij, iridij, renij, volfram, molibden, tantal, nikel i kobalt, pa je njihova separacija i obradba vrlo složena. Znatne količine otpadaka od slitine platina—rodij ostaju nakon proizvodnje termočlanaka, električnih kontakata te različitih dijelova koji se upotrebljavaju u elektronicima. U tekućim ostacima nakon homogene katalize oksidacije u organskim otapalima maseni udjel rodija iznosi 50–100 dijelova na milijun, a ponekad ti ostaci sadrže i iridija, rutenija i paladija. Iz iscrpljenih galvanskih kupelji, koje obično sadrže tetranitroplatinate(II) i rodij(III)-sulfat, mogu se regenerirati platinski metali. Napokon, ponovnom obradom matičnica koje zaostaju pri separaciji i kristalizaciji mogu se dobiti znatne količine platinskih metala.

Proizvodni postupci

Priprema i koncentriranje sirovina. Kao tipičan opis koncentriranja ruda platinskih metala može poslužiti postupak kojem se podvrgava sulfidna bakar-niklena ruda iz rudnika Sudbury (u kanadskoj provinciji Ontario) koja sadrži do 0,5 g platinskih metala po toni. Ruda se najprije mrvi i usitnjava, a zatim obrađuje flotacijom i magnetskim metodama da bi se sulfidni minerali odijelili od jalovine. Nakon toga se sulfidi međusobno odjeljuju flotacijom dajući koncentrat nikla koji sadrži najveći

dio platinskih metala. Taj se koncentrat zagrijava s koksom i natrij-hidrogensulfatom da bi se otopio bakar-sulfid. Laganim se hlađenjem odjeljuju dva sloja. U gornjem zaostaje bakar-sulfid, a donji sloj sadrži nikal-sulfid. Kontroliranom oksidacijom sumpora dobiju se male količine nečistog metalnog nikla koji sadrži glavni dio platinskih metala. Ta se frakcija odjeljuje magnetski, a zatim se najveći dio nikla prevede ponovno u sulfid zagrijavanjem sa sumporom. Tako obogaćena slitina nikal-platina čisti se elektrolitski, pri čemu platinski metali zaostaju u anodnom mulju.

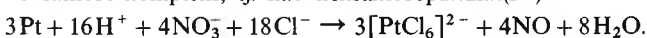
Platinska ruda iz rudnika Merensky Reef (u pokrajini Transvaal u Južnoafričkoj Republici) obrađuje se drukčije. Nakon što se smrvi, ruda se koncentrira na temelju razlike u gustoći, dajući produkt sa 20% platinskih metala u elementarnom obliku ili u obliku sulfida. Ostatak se obrađuje flotacijom, a produkt sadrži sulfide platinskih metala, bakra, nikla i željeza. Produkt se tali i kroz talinu propuhuje zrak da se ukloni željezo. Koncentrat se zatim tali s koksom i natrij-hidrogensulfatom kao u već opisanom postupku. Sloj nikal-sulfida, koji sadrži i sulfide platinskih metala, odijeli se, sulfid se prevede u oksid, koji se zatim reducira ugljikom. Tako se dobije sirovi nikal, koji se elektrolitski rafinira, a platinski se metali nagomilavaju u anodnom mulju.

Rude platinskih metala iz sekundarnih nalazišta mogu se koncentrirati najjednostavnijim alatom kao što je lopatica, sito, posuda za filtraciju i sl. Taj se način koncentriranja zadržao u kolumbijskim nalazištima sve do danas. Suvremene metode uključuju upotrebu plutajućih bagera koji operiraju na tokovima rijeka. Izvađeni rudni materijal obrađuje se gravitacijskom separacijom uz upotrebu sistema sita, taloženjem, primjenom miješalica i sl. Posljednji postupak prilikom koncentriranja obično je magnetska separacija. Čestice zlata mogu se ukloniti amalgamacijom, a često se platinski metali kemijski obogaćuju otapanjem neplemenitih komponenata u nitratnoj kiselini. U tako dobivenim koncentratima udjel platinskih metala može biti i do 90%. Loša je strana tog postupka što se relativno velike količine platinskih metala gube otplavlivanjem u obliku finog mulja.

Većina metalnih otpadaka od aparatura koje sadrže platinske metale, npr. posuđe, termočlanci, katalizatori od žičane mreže i predioničke mlaznice, mogu se izravno otapati. Vrlo otporne slitine platinskih metala kao što su one sa 30% rodija ili 20% iridija legiraju se platinom ili paladijem kako bi se lakše otapale. Iskorišteni, neaktivni katalizatori, koji sadrže platinske metale na aktivnom ugljenu kao nosaču, te katalizatori bez nosača pomiješani s različitim organskim ostacima, koncentriraju se spaljivanjem. Ako su prisutni oksidi platinskih metala, dobiveni se pepeo reducira. Katalizatori na nosačima koji nisu izgorivi i netopljivi su u neoksidirajućim kiselinama i u lužinama (npr. α - Al_2O_3 , silikagel, azbest) obrađuju se smjesama oksidirajućih kiselina. Katalizatori koji su veoma važni za preradbu nafte izrađeni su od aluminij(III)-oksida (γ -modifikacija) impregniranog platinskim metalima. Kako je γ - Al_2O_3 topljiv u kiselinama i lužinama, materijal se može otapati (npr. u sulfatnoj kiselini), pri čemu platinski metali ostaju kao netopljiv ostatak.

Odvajanje i pročišćavanje platinskih metala. Postoji više tehnoloških postupaka međusobnog odjeljivanja platinskih metala, a o sastavu sirovine ovisi koji će se od tih postupaka primijeniti. Kao tipičan primjer može poslužiti detaljan opis postupaka za odjeljivanje platinskih metala i njihovo pročišćavanje kakav se provodi u rafineriji Acton u Engleskoj (sl. 1). Taj postupak sadrži mnoge bitne faze različitih drugih proizvodnih postupaka.

Anodni mulj, koji se dobiva tokom elektrolitske rafinacije nikla, sadrži sve platinske metale osim osmija, te zlato i srebro. Iste metale sadrži i nehlapljivi ostatak u proizvodnji nikla Mondovim postupkom (v. *Nikal*, TE 9, str. 342). Ti se koncentri platinskih metala ekstrahiraju najprije u vrućoj zlatotopci (3 dijela HCl + 1 dio HNO_3). Pri tom se platina otapa kao heksakloro-kompleks, tj. kao heksakloroplatinat(IV)



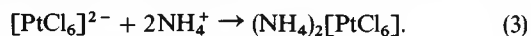
Jednako se ponaša paladij i prelazi u heksakloropaladat(IV), a zlato se otapa kao tetrakloroaurat(III), $[\text{AuCl}_4]^-$. Međutim, neotopljeni zaostaju rutenij, rodij, iridij i srebro (metalno i u obliku netopljivog srebro-klorida) i odjeljuju se filtracijom.

Filtratu koji sadrži kloro-komplekse paladija, platine i zlata dodaje se željezo(II)-sulfat. Taj spoj reducira tetrakloroaurat(III) na elementarno zlato, koje se dalje elektrolitski rafinira do čistog zlata. Istodobno, željezo(II)-sulfat reducira i heksakloropaladat(IV) na tetrakloropaladat(II)



dok heksakloroplatinat(IV), $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, ostaje nepromijenjen.

Otopini koja sadrži $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ i $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ dodaje se amonij-klorid, pa amonij-ion taloži platinu u obliku teško topljivog taloga amonij-heksakloroplatinata(IV)



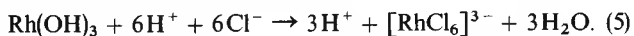
Talag se zatim termički razlaže dajući elementarnu platinu



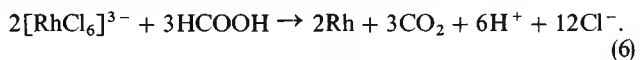
Ta platina nije čista, već sadrži primjese drugih platinskih metala. Da bi se pročistila, otapa se u zlatotopci, otopini se doda natrij-klorid i kloridna kiselina pa se otopina upari. Dobije se $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$, koji se otapa u vrućoj vodi i obrađuje natrij-bromatom da bi se eventualno zaostali iridij, rodij i paladij preveli u oksidacijska stanja u kojima lako tvore netopljive hidrokside, koji se zatim mogu odijeliti filtracijom. Filtrat tada sadrži samo $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, pa se platina pomoću amonij-klorida istaloži kao amonij-heksakloroplatinat(IV), koji polaganom termičkom razgradnjom na 1000°C daje čistu platinu u spužvastom obliku.

Filtrat nakon prvog taloženja s amonij-kloridom, koji sadrži tetrakloropaladat(II), obrađuje se najprije suviškom amonij-hidroksida, a zatim kloridnom kiselinom. Tako se istaloži paladij u obliku žutog trans-diamindikloropaladija, $\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2$. Taj se spoj pročišćuje otapanjem u amonij-hidroksidu te ponovnim taloženjem kloridnom kiselinom, a zatim se laganom termičkom razgradnjom na 1000°C prevodi u elementarni paladij.

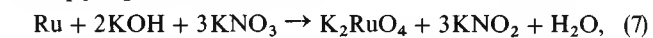
Netopljivi ostatak nakon otapanja koncentrata platinskih metala u zlatotopci, koji sadrži rutenij, rodij, iridij te srebro(I)-klorid ili srebro u elementarnom obliku, miješa se s olovo(II)-oksidom, ugljenom, natrij-karbonatom i boraksom i smjesa se stali. Svi prisutni metali otapaju se u metalnom olovu i s njim tvore leguru, koja se zatim otapa u nitratnoj kiselini. Olovo i srebro se otapaju, a neotopljeni ostaju rutenij, rodij i iridij. Smjesa rutenija, rodija i iridija tali se zatim oksidacijski s natrij-hidrogensulfatom. Taj se postupak može primijeniti ako je uz ostale platinske metale prisutan i osmij. Oksidacijskim taljenjem sa NaHSO_4 rodij prelazi u sulfat $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$, dok iridij, rutenij i osmij ostaju nepromijenjeni. Ohlađena talina ekstrahirira se vodom, pri čemu rodij-sulfat prelazi u otopinu zajedno s natrij-sulfatom. Dodatkom lužine toj otopini taloži se rodij(III)-hidroksid, a zatim se otapa u kloridnoj kiselini, pri čemu nastaje topljivi heksaklororodat(III)



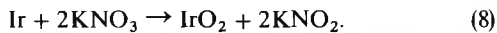
Dodatkom natrij-nitrita i amonij-klorida istaloži se amonij-heksanitrorodat(III), $(\text{NH}_4)_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$, koji se rastvara kloridnom kiselinom i tako ponovno prevede u heksaklororodat(III). Nečistoće se odstranjuju kationskim ionskim izmjenjivačem. Redukcijom otopine heksaklororodata(III) mrvljenom kiselinom dobiva se elementarni rodij u obliku crnog praha



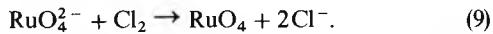
Netopljivi ostatak nakon taljenja sa NaHSO_4 sadrži rutenij i iridij. Smjesa tih metala tali se sa smjesom kalij-hidroksida i kalij-nitrata ili s natrij-peroksidom. Pri tom se rutenij oksidira do topljivog rutenata(VI)



dok se iridij oksidira do netopljivog iridij(IV)-oksida



Talina se ohladi i ekstrahira vodom. Kroz vodenu otopinu s rutenatom(VI) provodi se zatim plinoviti klor, koji oksidira rutenate(VI) u rutenij(VIII)-oksid

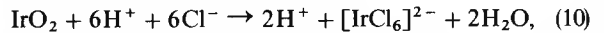


Rutenij(VIII)-oksid lako se destilira zbog velike hlapljivosti (talište 27 °C), a zatim se uvodi u smjesu razrijeđene kloridne kiseline. Topla kloridna kiselina reducira rutenij iz RuO₄ u trovalentno stanje, pa se dodatkom amonij-klorida rutenij istaloži kao amonij-heksaklororutenat(III), (NH₄)₃[RuCl₆], koji redukcijom na 1000 °C u atmosferi vodika daje rutenij u obliku spužve.

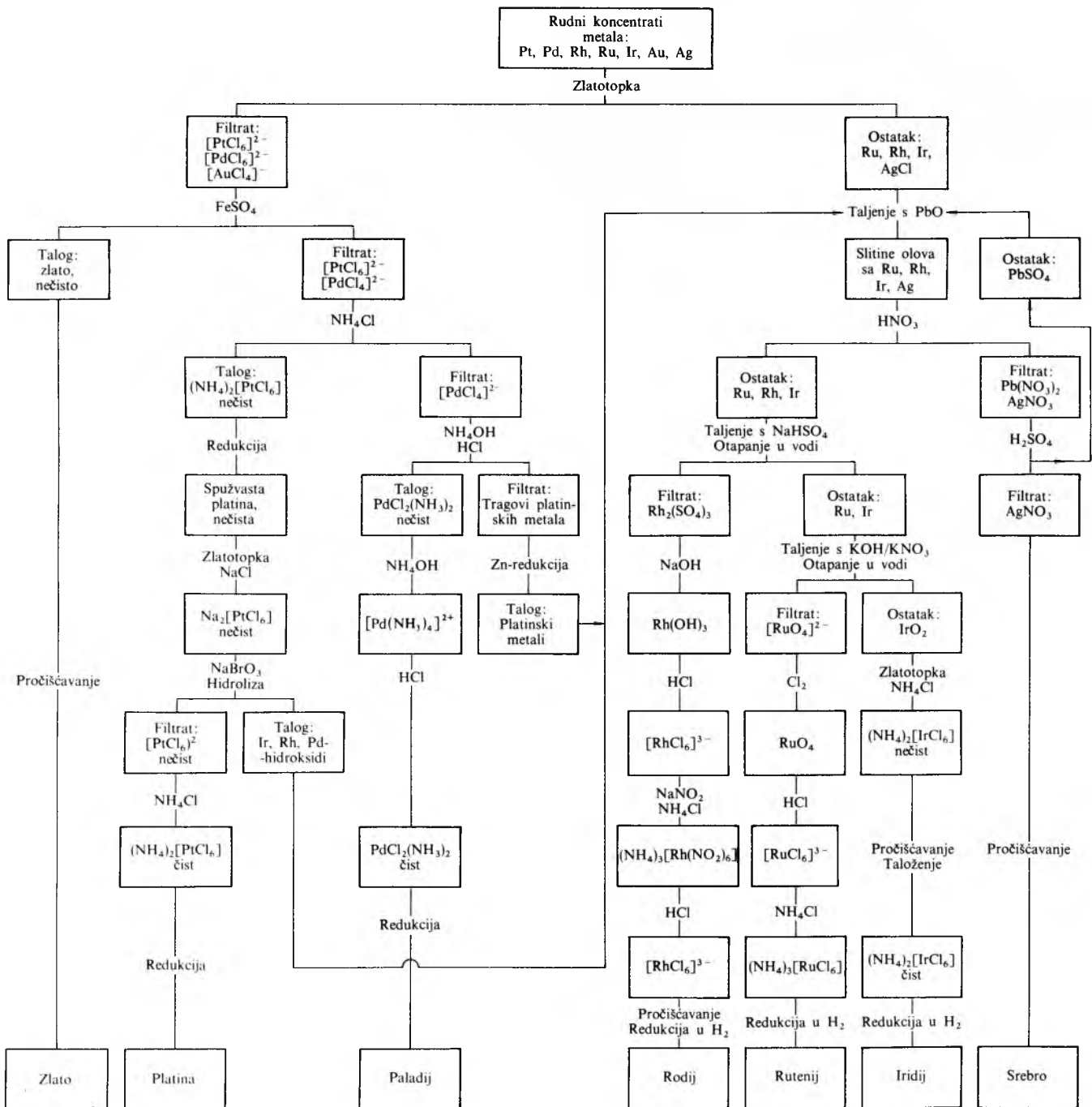
Ako je u polaznoj sirovini bio prisutan i osmij, bit će to pratilac rutenija, pa će tokom različitih faza proizvodnje i odjeljivanja platinskih metala tvoriti jednake vrste spojeva. To znači da će nakon taljenja sa smjesom kalij-hidroksida i kalij-

-nitrata ili s natrij-peroksidom uz rutenat(VI), K₂[RuO₄], nastati i osmat(VI), K₂[OsO₄]. Postoji više metoda za odvajanje rutenija od osmija. Prema jednoj od njih oni se odvajaju tek nakon što su njihovi tetroksidi, RuO₄ i OsO₄, bili uvedeni u kloridnu kiselinu. Naime, kako je već opisano, rutenij iz RuO₄ reducira se u trovalentno stanje i zaostaje u otopini, a OsO₄, koji je ostao nepromijenjen, uklanja se iz otopine destilacijom, a zatim se apsorbira u otopini natrij-hidroksida u alkoholu. Toj se otopini zatim dodaje amonij-klorid i osmij se istaloži kao OsO₂(NH₃)₄Cl₂. Redukcijom tog kompleksnog spoja u vodik u dobije se metalni osmij.

Iridij(IV)-oksid, koji je ostao neotopljen nakon ekstrakcije taline vodom, otapa se u zlatotopci



a dodatkom amonij-klorida taloži se amonij-heksakloroiridat(IV), (NH₄)₂[IrCl₆]. Nečista se sol nekoliko puta rekristalizira, ili se otapa u razrijeđenoj otopini amonij-sulfida, pa se onečiš-



Sl. 1. Shema proizvodnje platinskih metala (prema postupku u rafineriji Acton u Engleskoj)

čenja talože kao sulfidi, a zatim se otopini dodaje nitratna kiselina i amonij-klorid da se istaloži čisti $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$. Spoj se zagrijava na 1000°C u atmosferi vodika dajući elementarni iridij.

SLITINE PLATINSKIH METALA

Platinske slitine. Najčešće se upotrebljavaju slitine platine s drugim platinskim metalima, sa zlatom te još s nekim metalima kao što su molibden, volfram, kobalt, nikel i bakar. Za poboljšanje mehaničkih svojstava platine obično se uzima iridij. U upotrebi su slitine sa 10–30% iridija, iako se one sa > 20% iridija teško obrađuju. Te se slitine ne upotrebljavaju na temperaturama višim od 800°C jer se na površini stvara tamni oksidni film. Rutenij još izrazitije djeluje na tvrdoću i električnu otpornost platine. Dodatak rodija manje utječe na mehanička svojstva platine, ali su slitine stabilnije na visokim temperaturama. Upotrebljavaju se slitine sa 5–40% rodija, ali veliki udjel rodija otežava obradu slitina. Platina čini zlato mnogo tvrdim, a platinski lončići s nekoliko postotaka zlata mnogo su tvrdi i finije strukture nego lončići od čiste platine.

Slitine platine s kobaltom pokazuju jaki feromagnetizam. Magnetska svojstva te slitine mogu se veoma mijenjati manjim promjenama sastava i termičkom obradom.

Paladijeve slitine. Najviše su u upotrebi slitine paladija sa zlatom, srebrom i bakrom. Paladijeva slitina sa 40% bakra vrlo je tvrda (tvrdoća prema Vickersu 145), ali se relativno lako obrađuje. Za električne kontakte služi slitina sa 40% srebra koja na zraku ne tamni. Slitine paladija sa zlatom otpornije su prema koroziji od čistog paladija. Na tvrdoću paladija najviše utječe rutenij, koji se zajedno s rodijem često primjenjuje za povećanje tvrdoće i čvrstoće paladija.

Rodijeve slitine. Najvažnija je slitina rodija s platinom. Ta dva metala međusobno stvaraju čvrste otopine u svim omjerima i sve su dobro obradive. Njihova je odlika što zadržavaju dobra mehanička svojstva i na visokim temperaturama.

Rodij se dodaje paladiju radi povećanja otpornosti prema koroziji. Slitine rodija i iridija stvaraju čvrste otopine u svim omjerima i mogu se upotrijebiti i na izuzetno visokim temperaturama. Dodatkom cirkonija ili titana može se mnogo povećati rodijeva čvrstoća na vlak.

Iridijeve slitine. Najpoznatija je prirodna slitina iridija s osmijem, koja sadrži 30–65% osmija i male količine drugih platinskih metala, a odlikuje se izvanrednom čvrstoćom. Iridij se upotrebljava za povećanje tvrdoće platine i paladija te za povećanje njihove otpornosti prema koroziji. Slitine platine i iridija tvore kontinuirane serije čvrstih otopina samo na visokim temperaturama. Iridij tvori kontinuirane serije čvrstih otopina i s rodijem. Dodatak od nekoliko postotaka rutenija povisuje talište iridija za nekoliko stotina stupnjeva. Slitina iridija sa 5% volframa bitno povisuje čvrstoću iridija, posebno na visokim temperaturama.

Slitine rutenija i slitine osmija s drugim platinskim metalima odlikuju se izvanrednom tvrdoćom i otpornošću prema koroziji.

UPOTREBA PLATINSKIH METALA I NJIHOVIH SLITINA

Platinski metali i njihove slitine nalaze široku primjenu zbog svoje izrazite katalitičke aktivnosti, dobrih mehaničkih svojstava i kemijske otpornosti. Tri su osnovna područja u kojima se platinski metali i slitine primjenjuju: upotrebljavaju se kao svestrani katalizatori, nanose se na površinu drugih metala za postizavanje boljih mehaničkih, kemijskih ili optičkih svojstava, a od njihovih se slitina izrađuju mnogi metalni proizvodi.

Iako se svi platinski metali odlikuju katalitičkim djelovanjem, najvažniji su u tom pogledu platina i paladij, slijedi rodij, a zatim ostali metali te grupe. 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 (v. *Kataliza*, TE 6, str. 708). 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.

Platinski se metali mogu na površinu drugih metala nanositi na više načina. Najčešće je to elektropliranje iz otopina njihovih spojeva (v. *Galvanotehnika*, TE 6, str. 6). Pri tom rodij ima prednost pred platinom, paladijem i rutenijem kao metal koji tvori posebno tvrde, mehanički i kemijski otporne prevlake. Metalne prevlake još bolje kvalitete, koje vrlo čvrsto prijanjaju uz površinu, postižu se elektrolitskim nanošenjem iz talina cijanidnih kompleksnih spojeva platine.

Od slitina, koje se uglavnom sastoje samo od različitih platinskih metala, izrađuju se mnogi poluproizvodi i konačni proizvodi, ili one služe za izradbu dijelova i pribora koji se ugrađuju u različite aparature i uređaje. Takvi se metalni proizvodi upotrebljavaju pri radu u kemijskom laboratoriju, mjernoj tehnici, elektrotehnici, elektronici, industriji stakla, izradbi nakita itd.

Platina se upotrebljava u kemijskom inženjerstvu kao vrlo važan katalizator, zatim u elektroinženjerstvu, za izradbu nakita, za zubarske, medicinske i laboratorijske potrebe, te u tehnici mjerenja temperature. Kao katalizator platina se primjenjuje u reakcijama hidrogenacije, dehidrogenacije, izomerizacije, dehidratacije, ciklizacije, dehalogenacije i oksidacije. U te se svrhe potroši najviše, gotovo četvrtina, proizvedene platine. Za katalitičku oksidaciju amonijaka u nitratnu kiselinu ili u okside dušika služi slitina platina—rodij. Platina se upotrebljava kao katalizator u nizu reakcija koje služe za povećanje oktanskog broja benzina. Ona je i katalizator u kontaktnom postupku proizvodnje sulfatne kiseline, prilikom prevođenja ugljik(II)-oksida u ugljik(IV)-oksid reakcijom s kisikom, te pri uklanjanju dušik(II)-oksida iz struje plinova. Velike posude od čiste platine upotrebljavaju se pri taljenju optičkog i specijalnog stakla. Najčišća platina služi za izradbu termoparova i termootpornika. Otporni termometar poslužio je za definiranje međunarodne temperature skale od temperature $-182,92^\circ\text{C}$ (vrelšte kisika) do $630,5^\circ\text{C}$ (talište antimona). Termopar platina : platina—rodij ima široku primjenu u industriji za mjerenje temperatura viših od 1000°C . Od platine se izrađuju i elektrode za mnogobrojne laboratorijske, a djelomično i industrijske svrhe. Platinske slitine upotrebljavaju se u industriji stakla jer su od svih tehničkih materijala najotpornije prema korozivskom i erozijskom djelovanju rastaljenog stakla. Primjenjuju se i u kemijskoj industriji za izradbu dijelova izloženih koroziji i visokim temperaturama. Za izradbu laboratorijskog posuda koje se upotrebljavaju na visokim temperaturama služi slitina platine sa 3% rodija. Od platinskih slitina izrađuju se električni kontakti za mnoge precizne aparate i uređaje. Zbog svojih izrazitih feromagnetskih svojstava slitine kobalta i platine služe za izradbu permanentnih magneta. Nakit se izrađuje od slitina koje uz platinu sadrže 5–10% iridija ili 5% rutenija.

Paladij je vrlo cijenjen katalizator i često služi kao zamjena za mnogo skuplju platinu. Karakteristično je svojstvo paladija da apsorbira velike količine vodika. Pri sobnoj temperaturi metalni paladij apsorbira šesterostruki volumen vodika. Povećanjem temperature ta sposobnost raste te na temperaturi crvenog žara doseže tisućostruki volumen vodika. Prilikom apsorpcije kida se veza H—H u molekuli vodika i atomi vodika prodiru u kristalnu rešetku paladija. Tom se disocijacijom može objasniti jako katalitičko djelovanje paladija prilikom hidrogeniranja. Najviše se čistog paladija troši za izradbu električnih kontakata, posebno u telefonskim uređajima. Od slitina paladija i srebra izrađuje se otporna žica, a slitine sa zlatom i platinom služe za izradbu termoparova. Paladijeve slitine upotrebljavaju se i u zubarskoj tehnici, a slitine paladija koje uz paladij sadrže 4% rutenija i 1% rodija mnogo se upotrebljavaju u izradbi nakita.

Ostali platinski metali. Rodij se upotrebljava u slitinama s platinom koje se, s obzirom na čistu platinu, odlikuju poboljšanim mehaničkim svojstvima i većom otpornošću na visokim temperaturama. Zbog tvrdoće i velike savitljivosti rodij služi za različite prevlake. I kontakti u radio-uređajima izrađuju

se od rodija. Od slitina rodija s iridijem proizvode se termoparovi i aparature koje se upotrebljavaju u oksidirajućoj atmosferi na temperaturama višim od tališta slitina platine i rodija.

Iridij je na običnim temperaturama od svih metala najotporniji prema koroziji. Veoma je otporan na djelovanje mnogih rastaljenih metala, rastaljenih soli i oksida. Iridijevi lončići za taljenje upotrebljavaju se prilikom dobivanja kristala soli s visokim talištem kao što je barij-titanat i kalcij-volframat. Slitina iridija sa 5% volframa vrlo je čvrsta i na visokim temperaturama, te se primjenjuje u izradbi opruga izloženih takvim radnim uvjetima.

Rutenij se uglavnom upotrebljava za povećanje tvrdoće platinskih i paladijevih slitina te kao dodatak osmijevim slitinama. Za električne kontakte upotrebljavaju se platinske slitine koje sadrže do 14% rutenija, dok se za postizanje izuzetno velike otpornosti prema koroziji upotrebljavaju slitine platinskih metala sa 30...70% rutenija. Rutenij služi i kao katalizator u nekim specifičkim reakcijama.

Osmij. Slitina osmija i iridija (osmiridij) i slitine koje sadrže oko 60% osmija te rutenij i ostale platinske metale upotrebljavaju se za izradbu dijelova od kojih se traži izvanredno velika tvrdoća, npr. za dijelove nekih instrumenata i kao materijal za izradbu vršaka naliv-pera.

SPOJEVI PLATINSKIH METALA

Platinski metali stvaraju vrlo mnogo spojeva, a posebno je mnogo njihovih kompleksa. Ti su spojevi bitni prilikom odjeljivanja i proizvodnje platinskih metala, ali su kao konačni proizvodni skupi i nisu mnogo tehnički važni.

Platina(II)-klorid, $PtCl_2$, čvrsta je tvar zelenkastosmeđe boje, netopljiva u vodi. Može se dobiti zagrijavanjem platine u struji klora na 500 °C, ili zagrijavanjem platina(IV)-klorida na 360 °C. Otapanjem platina(II)-klorida u kloridnoj kiselini nastaju tetrakloroplatinat(II)-ioni, $[PtCl_4]^{2-}$.

Kalij-tetracijanoplatinat(II)-trihidrat, $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$, dobije se kristalizacijom iz otopine koja nastane dodatkom kalij-tetrakloroplatinata(II) zasićenoj otopini kalij-cijanida. Upotrebljava se za pripremu taline koja služi kao elektrolit pri elektroplatanju platinom.

Natrij-tetranitroplatinat(II), $Na_2[Pt(NO_2)_4]$, bezbojan je i topljiv u vodi. Upotrebljava se kao elektrolit za pripremu kupki pri elektroplatanju platinom.

Platina(IV)-klorid, $PtCl_4$, kristalna higroskopska tvar smeđe boje, lako se otapa u vodi, nastaje zagrijavanjem heksakloroplatinatne(IV) kiseline u struji klora na 300 °C. Na višim temperaturama raspada se do metalne platine.

Heksakloroplatinatna(IV) kiselina, $H_2[PtCl_6]$, jedan je od najvažnijih spojeva platine, jer služi kao početni materijal za dobivanje ostalih platinskih spojeva. Dobije se otapanjem spužvaste platine u kloridnoj kiselini (zasićenoj klorom) ili u zlatotopci, a upotrebljava se za pripremu platinskih katalizatora na nosačima.

Platina(IV)-oksid, PtO_2 , čvrsta je, crna i netopljiva tvar. Nastaje zagrijavanjem otopine heksakloroplatinatne(IV) kiseline i natrij-nitrata te opreznim sušenjem nastalog produkta. Monohidrat, $PtO_2 \cdot H_2O$, tehnički je važan kao katalizator reakcija hidrogeniranja.

Tetrakloropaladatna(II) kiselina, $H_2[PdCl_4]$, stabilna samo u otopini, dobiva se otapanjem paladija u kloridnoj kiselini (zasićenoj klorom) ili u zlatotopci. To je tehnički najvažniji spoj paladija, polazni je spoj za sintezu skoro svih ostalih paladijevih spojeva, a služi i u pripravi paladijevih katalizatora.

Paladij(II)-klorid, $PdCl_2$, tvori smeđe kristale, dobiva se uparivanjem tetrakloropaladatne(II) kiseline i služi za pripremu mnoštva drugih paladijevih spojeva.

Paladij(II)-oksid, PdO , crni prah, netopljiv u vodi i kiselinama, nastaje zagrijavanjem metala u struji kisika. Lako se reducira dajući metalni paladij velike katalitičke aktivnosti.

Rodij(III)-klorid, $RhCl_3$, crveni je spoj netopljiv u vodi i kiselinama. Nastaje izravnim djelovanjem klora na rodij na temperaturi 700 °C. Tek jakim zagrijavanjem s lužinama prelazi u

netopljiv rodij(III)-hidroksid, $Rh(OH)_3$. Otapanjem rodij(III)-hidroksida u kloridnoj kiselini nastaje hidratizirani rodij(III)-klorid, lako topljiv u vodi. Njegova je približna formula $RhCl_3 \cdot 2,5H_2O$. To je u tehničkom smislu najvažniji rodijev spoj, jer je to sirovina za sintezu ostalih rodijevih spojeva, a upotrebljava se i u pripravi katalizatora. Reakcijom topljivog rodij(III)-klorida s trifenilfosfinom nastaje kompleks sastava $RhCl[P(C_6H_5)_3]_3$. Kompleksni spojevi tog tipa važni su katalizatori za homogene katalitičke reakcije.

Rodij(III)-sulfat, $Rh_2(SO_4)_3$, dobije se djelovanjem sulfatne kiseline na rodij, a služi za pripremu kupki pri elektroplatanju rodijem.

Heksakloroiridatna(IV) kiselina, $H_2[IrCl_6]$, najvažniji je iridijev spoj. Može se dobiti termičkim raspadom svoje amonijske soli, koja je ujedno važna u procesima odvajanja platinskih metala i proizvodnji čistog iridija.

Rutenij(VIII)-oksid, RuO_4 , može se dobiti oksidacijom rutenija jakim oksidansima. Tali se na 27 °C, lako je hlapljiv i vrlo otrovan. Otapanjem tog oksida u kloridnoj kiselini dobije se hidratizirani rutenij(III)-klorid, $RuCl_3 \cdot 3H_2O$, koji služi kao standard za određivanje stupnja oksidacije rutenija u njegovim spojevima.

Osmij(VIII)-oksid, OsO_4 , najvažniji je spoj osmija. Nastaje oksidacijom osmija već i na običnoj temperaturi, lako je hlapljiv i otrovan. Reakcijom osmij(VIII)-oksida s kloridnom kiselinom u alkoholu dobiva se heksakloroosmatna(IV) kiselina, $H_2[OsCl_6]$. Zagrijavanjem njene amonijske soli nastaje vrlo čisti elementarni osmij.

PROIZVODNJA I POTROŠNJA PLATINSKIH METALA

Ukupne zalihe platinskih metala u nalazištima koja su dostupna suvremenim sredstvima iskorištavanja procjenjuju se na približno 13 tisuća tona. Do danas je u svijetu proizvedeno oko 2 tisuće tona platinskih metala. Od toga su SSSR i Južnoafrička Republika proizvele 30...40%, Kanada 15%, Kolumbija 5%, a preostale zemlje manje od 1%. Platine je od toga oko 70%, paladija više od 25%, a manje od 5% čine ostali platinski metali.

Svjetska godišnja proizvodnja platinskih metala iznosi oko 200 tona. Gotovo 50% proizvede Južnoafrička Republika, SSSR proizvede više od 40%, oko 6% Kanada, a sve ostale zemlje ukupno proizvedu oko 1%.

Najveći potrošači platinskih metala trenutno su Japan, i SSSR, zatim SAD i zapadnoevropske zemlje. Najviše se platinskih metala utroši za katalizatore u kemijskoj, farmaceutskoj i automobilskoj industriji, zatim u elektroindustriji te za proizvodnju nakita. Slijede naftna industrija i industrija stakla. Predviđa se da će se potrebe za platinskim metalima do 2000. godine povećati više od 100%.

LIT.: F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*. Interscience Publishers, New York 1972. — J. C. Bailar, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3. Pergamon Press, New York 1973. — J. H. Jolly, *Platinum-Group Metals*. U.S. Dep. of the Interior, Bureau of Mines, Washington 1978. — I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*. Školska knjiga, Zagreb 1978.

N. Kujundžić

PLAZMA, mnogočestični sistem u kojemu postoje slobodne naelektrisane čestice i dominira kolektivna interakcija pomoću elektromagnetnog polja koje te čestice generiraju. Tom su definicijom obuhvaćene ne samo *gasne plazme* (plazme potpuno ili delimično jonizovanog gasa) već i *plazme čvrstog tela* (elektronske plazme u metalima, elektronske, šupljinske i elektronsko-šupljinske plazme u poluprovodnicima), a istovremeno je objašnjeno zašto se, npr., vazduh (u kojemu ima uvek nešto jona) ne smatra plazmom. Plazma ne mora biti globalno elektroneutralna, a može se javljati izdvojena (potpuno jonizovani gas) ili prožeta drugom supstancom (neutralnim gasom ili kristalnom rešetkom).