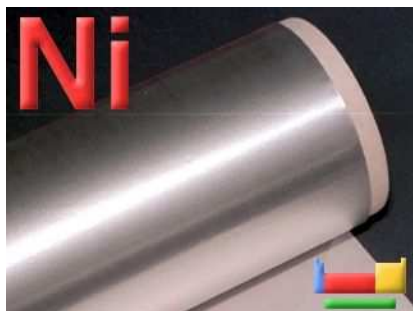


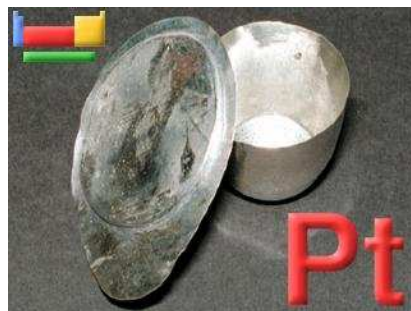
Elementos del grupo 10



Paladio



Platino



Pt

Descubrimiento:

1751 A.F. Cronstedt
1804 J.B. Richter

1803 W.H.Wollaston

1736 A.De Ulloa

Abundancia:

99 ppm
7° Metal 22° Elemento

0.015 ppm

0.01 ppm

Materias Primas

Lateritas

$(\text{Ni}, \text{Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
(Cuba)

$(\text{Fe}, \text{Ni})\text{O}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Sulfuros $(\text{NiFe})_9\text{S}_8$

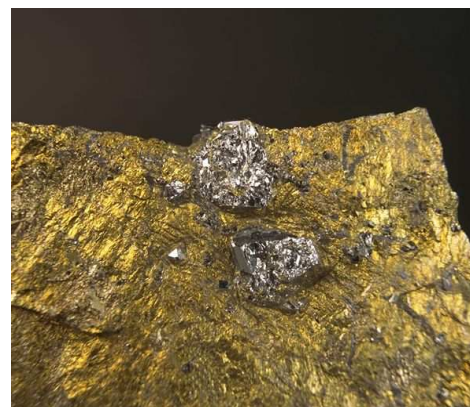
(Canadá, Rusia, Africa del Sur)

Cráter meteorito 27,2KmX 59.2Km

Cu, Ni, Co, Fe, Au, Ag, Ru, Os, Rh, Ir,
Pd, Pt



Nativos o sulfuros



Utilización

Aleaciones (Alnico)

Metal Monel 68% Ni 32% Cu

Plata alemana 10-30% Ni 55-60% Cu

Catalizadores

Joyería

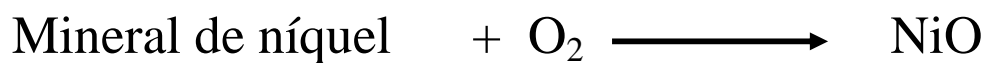
Producción

700.000 Tm

90 Tm

70 Tm

Obtención

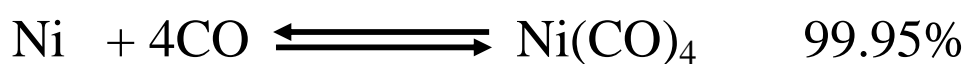


Purificación

1. Por electrolisis

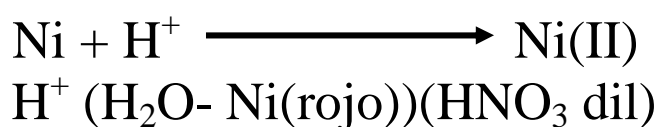
- ❖ Ánodo de níquel impuro
- ❖ Electrolito NiSO_4 y NiCl_2
- ❖ Cátodo de níquel puro (99.9 pureza)

2. Método de Mond (1899)




Características generales

- Los tres son estables a la corrosión atmosférica
 - Níquel y paladio se oxidan superficialmente al aire
 - Níquel finamente dividido arde al aire
- Níquel reacciona en caliente con B, Si, P, S, también con los halógenos (pero lentamente con F₂)



Se pasiva con facilidad y reacciona lentamente con HNO₃ y no reacciona con HX (anhídros)

- Paladio se oxida con O₂, F₂ y Cl₂(al rojo) y se disuelve en ácidos oxidantes.
- Platino es mas noble y solo se oxida por el agua regia.

 Los tres metales absorben hidrógeno molecular (H₂) en cantidades apreciables que dependen del estado físico.

Estabilidad de los distintos estados de oxidación

Altos
Estados de
Oxidación

- El mas alto que se puede alcanzar es +6 y solo se obtiene con Pt
Ni y Pd solo pueden llegar al +4

Intermedios
Estados de
Oxidación

- +2 es el estado de oxidación mas estable para los tres Ni, Pd y Pt

Bajos
Estados de
Oxidación

- Por debajo de 0 solo se estabilizan compuestos de Ni

Combinaciones de Ni, Pd y Pt

✚ Comportamiento con H₂ molecular
El sistema Pd/H₂

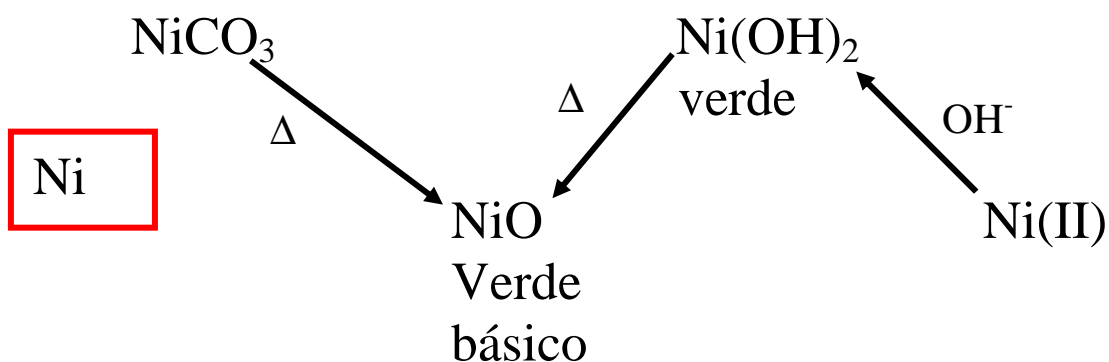
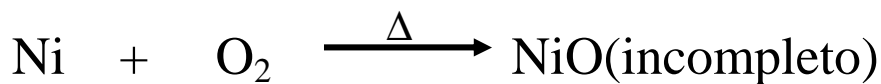
- Paladio cuando es calentado en presencia de hidrógeno al enfriarlo puede “ocluid” hasta 935 veces su propio volumen de H₂
- Cuando se absorbe paulatinamente va perdiendo conductividad hasta convertirse en semiconductor
- La red metálica apenas se distorsiona
- Se utiliza para separar hidrógeno de otros gases (225 Millones de litros al dia)

Óxidos y calcogenuros

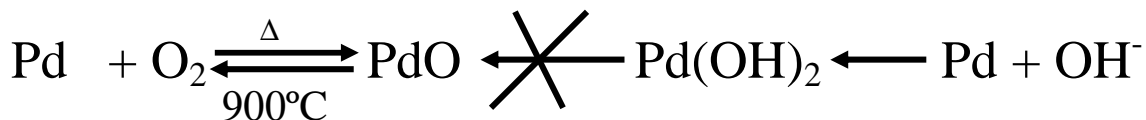
NiO

PdO

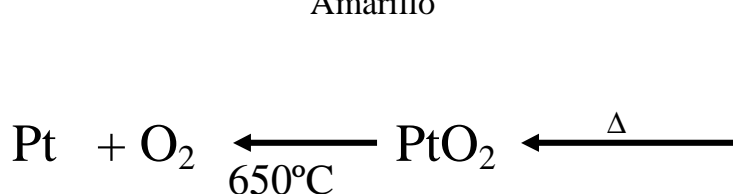
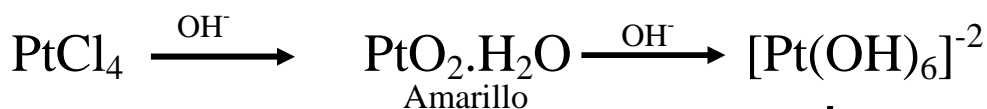
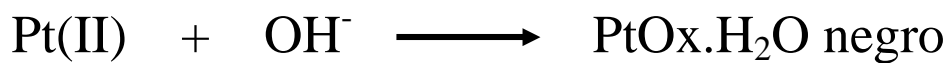
PtO₂



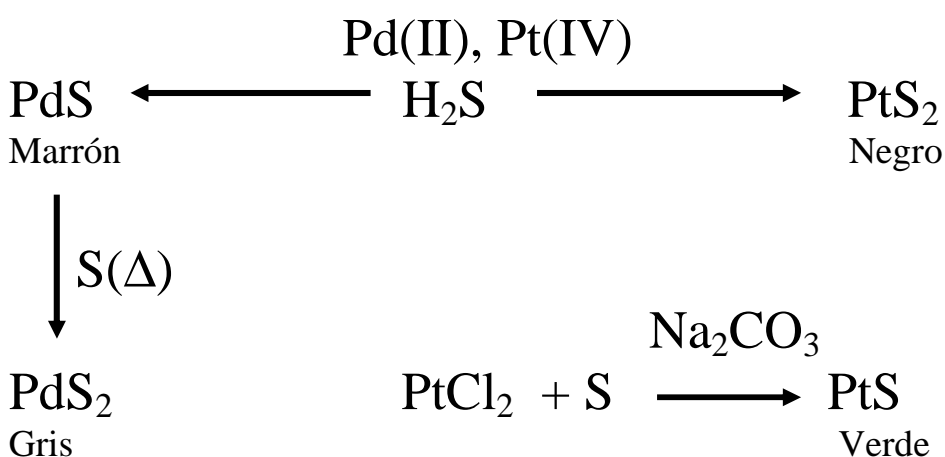
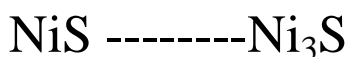
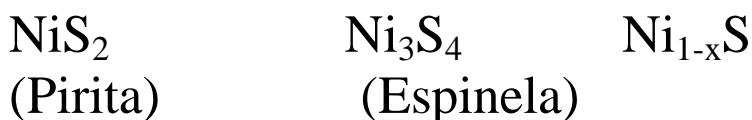
Pd



Pt



Calcogenuros: Sulfuros

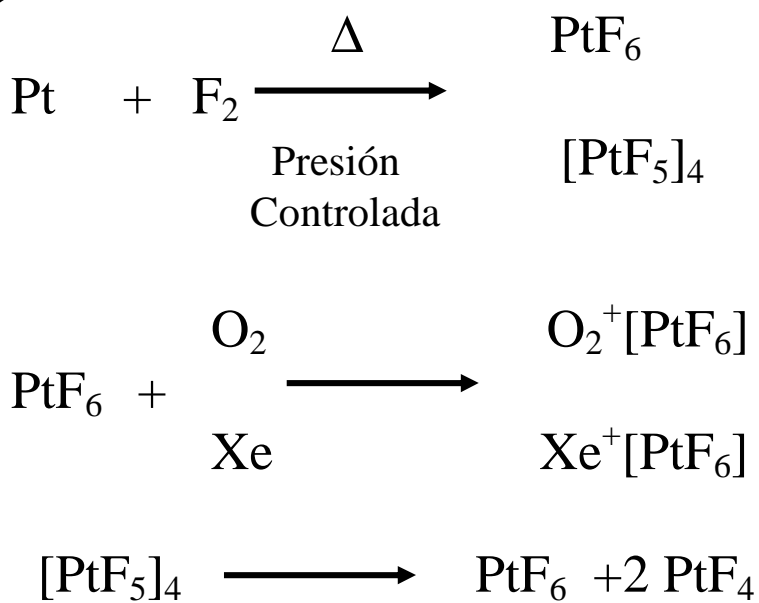


- Con Se y Te Ni, Pd y Pt
 Forman compuestos que tienen importantes propiedades eléctricas y magnéticas.

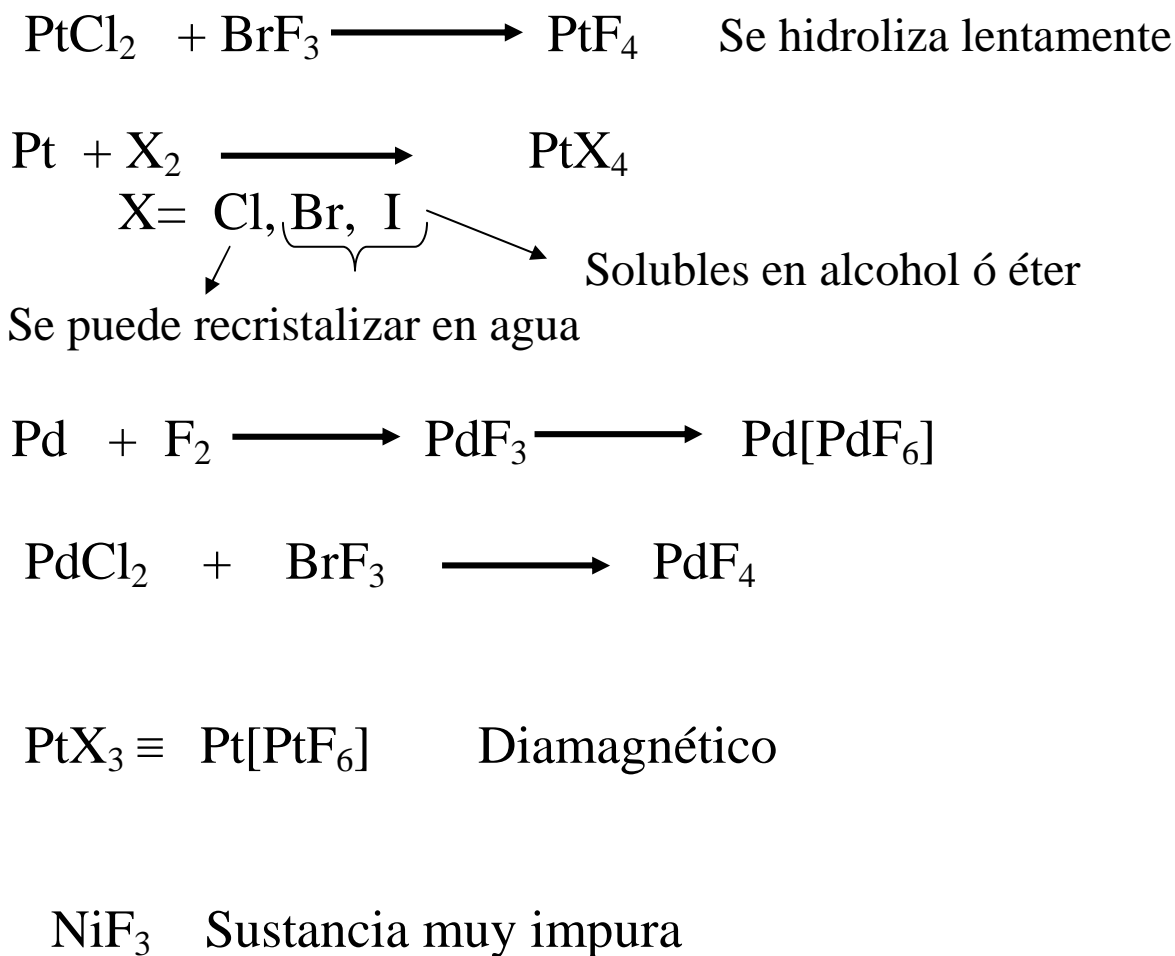
Haluros

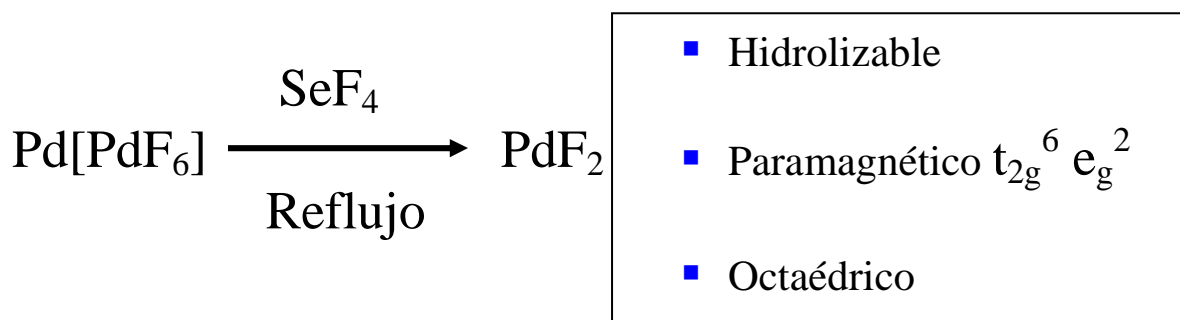
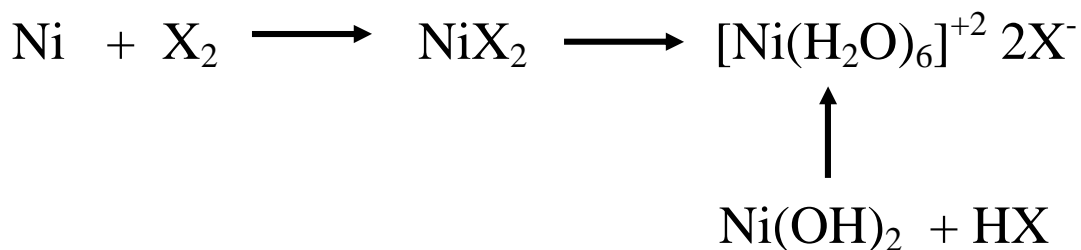
E.O	Fluoruros	Cloruros	Bromuros	Ioduros
+6	PtF_6			
+5	$[\text{PtF}_5]_4$			
+4	PtF_4 PdF_4	PtCl_4	PtBr_4	PtI_4
+3		PtCl_3	PtBr_3	PtI_3
+2	NiF_2	NiCl_2	NiBr_2	NiI_2
	PdF_2	PdCl_2	PdBr_2	PdI_2
		PtCl_2	PtBr_2	PtI_2

E.O.
+6,+5



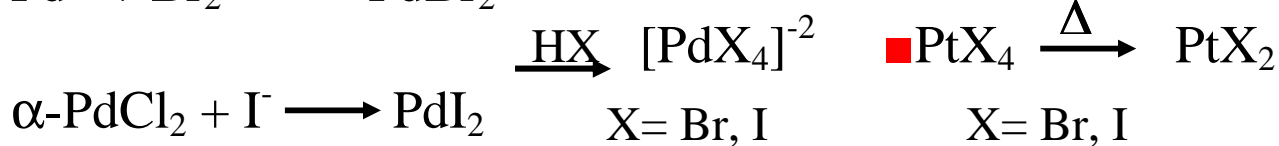
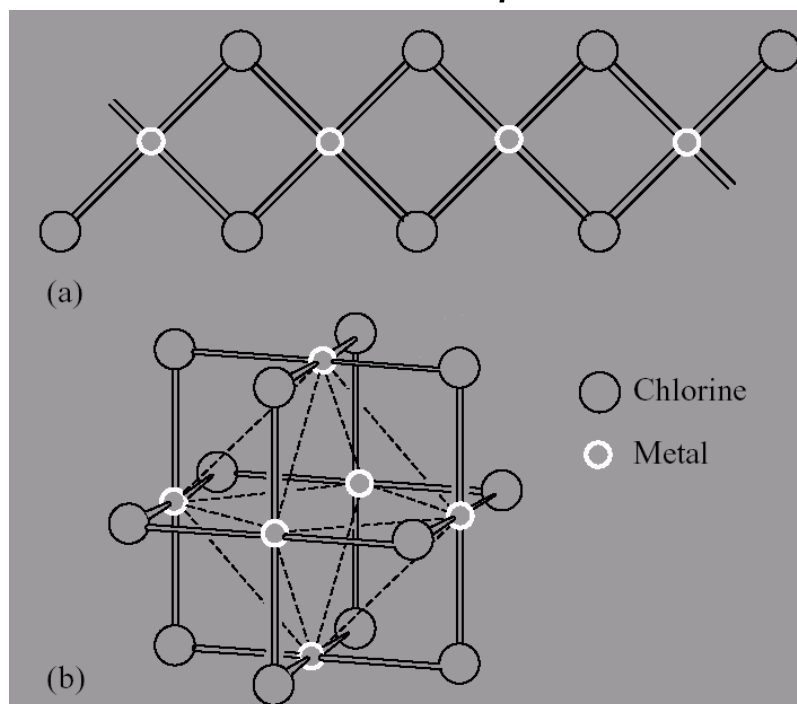
E.O.
+4, +3





α Mas soluble en agua

β Insoluble en agua.
Con HCl $\rightarrow [\text{MX}_4]^{-2}$



Insolubles en agua

Compuestos de coordinación

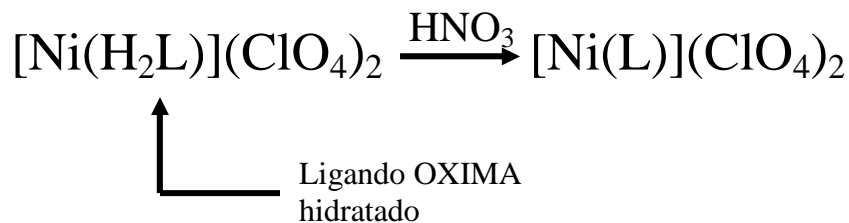
En E.O V y VI no hay nada digno de resaltar que no se haya dicho antes

Estado de oxidación (IV) d^6

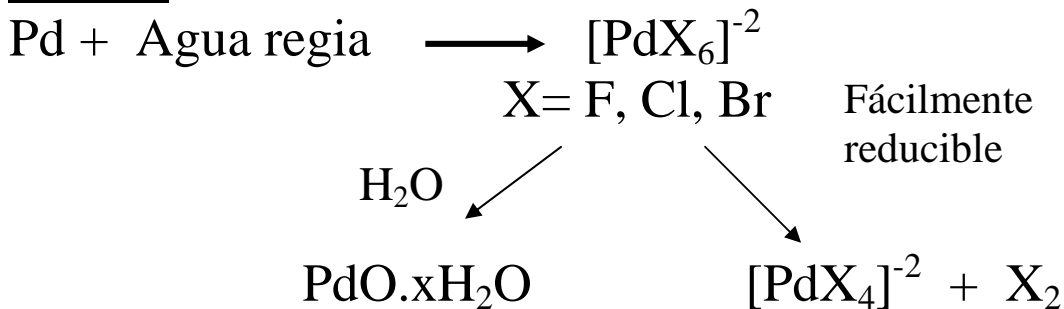
Todos los complejos son :

- ❖ Octaédricos
- ❖ De bajo spin
- ❖ t_{2g}^6

Níquel



Paladio

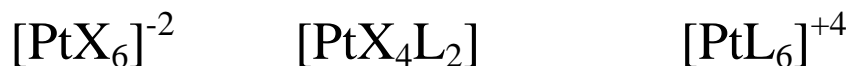


Platino

Pt(IV)

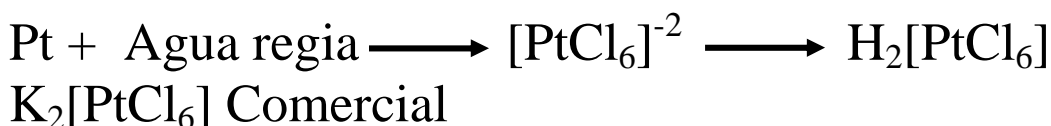
Pt(II)

- ❖ Presentan estabilidad cinética y termodinámica análoga
- ❖ Hay un número de complejos parecido



X= F, Cl, Br, I, CN, SCN, SeCN

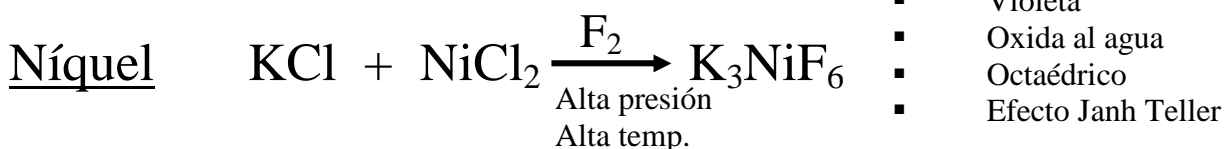
L= NH₃, NR₃



Son estables los complejos con ligandos duros

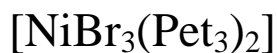
■ O- N- S- Se- P- As-
OH, acac NH₃, NR₃ Tienden a reducirse a Pt(II)

Estado de oxidación (III) d⁷

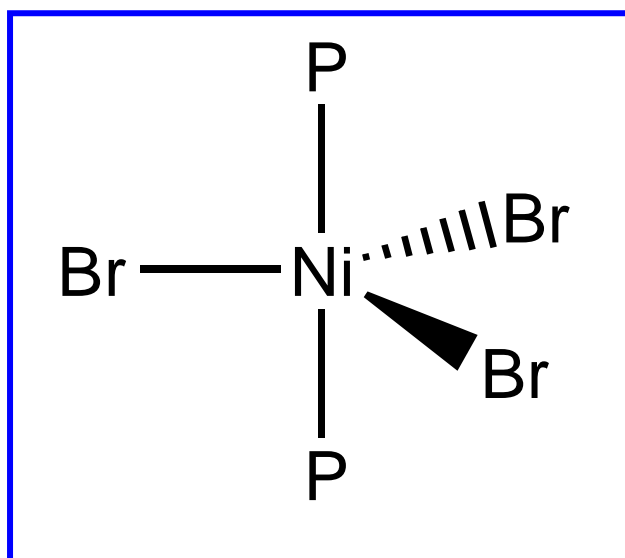


▪ t_{2g}⁶ e_g¹ Efecto Janh Teller

▪ 2.5 M.B --> t_{2g}⁵ e_g²



Negro

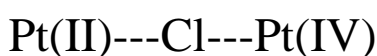
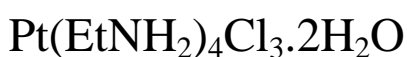


Paladio

Platino

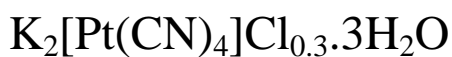
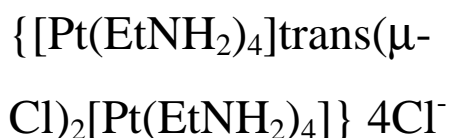
Muchos de sus compuestos M(III) se reconocen ahora como mezclas de M(II) y M(IV)

Sal de Wolfram(rojo)



SP

Oh



Pt(+2.3)

Pt-Pt 2.80-3.00 Å

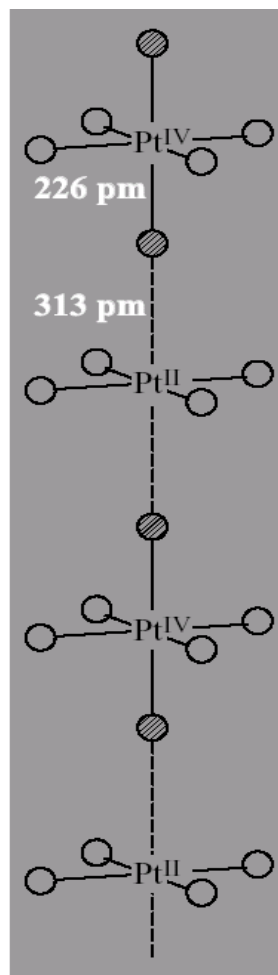


Pt(+2)

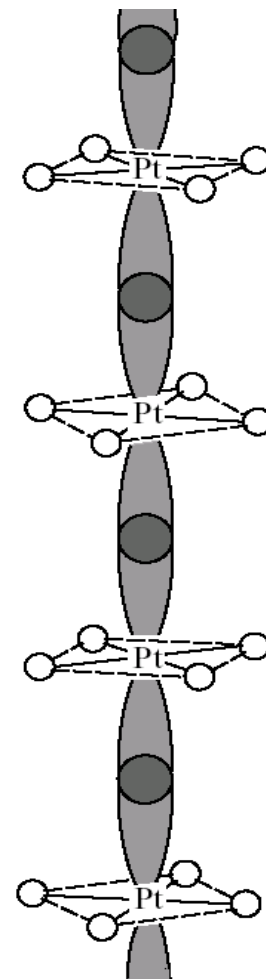
Pt-Pt 3.48 Å

Conductor unidimensional

Pt(0) Pt-Pt(Metal) 2.78 Å



○ N of EtNH₂
● Chlorine



○ C of CN



- Preparado en 1888
- también es conductor

Estado de oxidación II d^8

Níquel: es virtualmente inmune a cualquier cambio en el estado de oxidación II y forma sales simples y complejos con casi todos los aniones

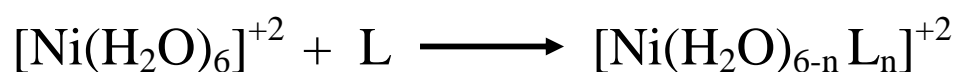
La química del níquel se basa en $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ Verde

Las geometrías son principalmente Octaédricos

También Plano cuadrados

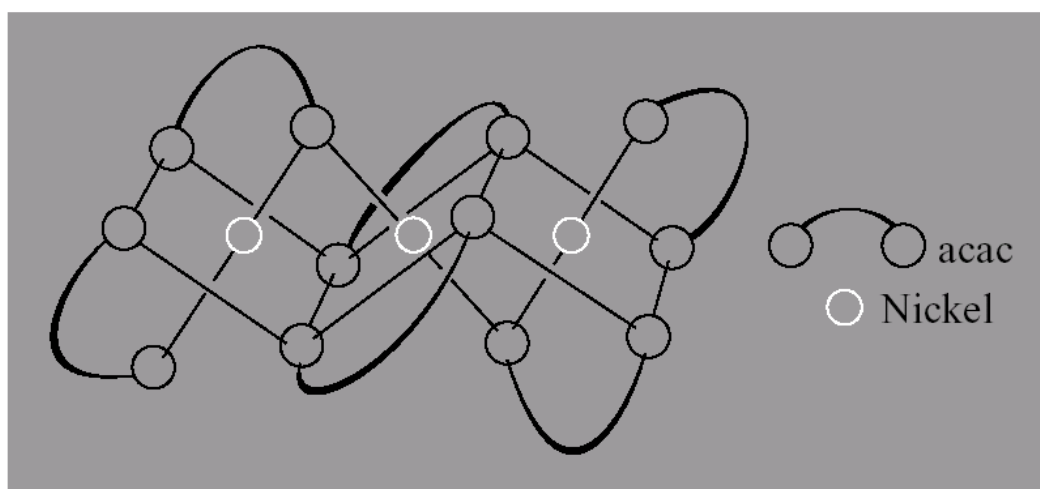
Pocos ejemplos de pirámide cuadrada, bpt y t_d

Complejos Octaédricos:



L= NH_3 , Bipy, phen, NCS, NO^{2-} , DMSO

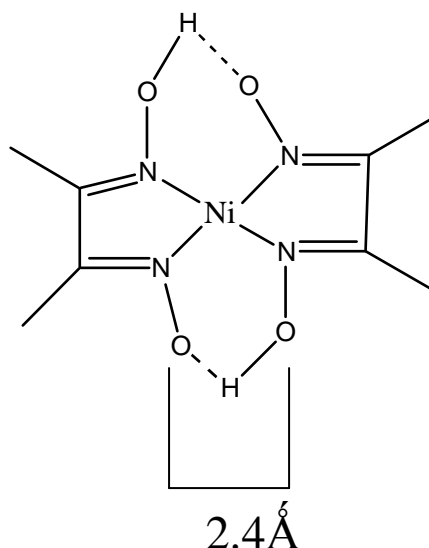
Un caso interesante es el de $[\text{Ni}(\text{acac})_2]_3$ que presenta acoplamiento ferromagnético a baja temperatura



- Con Bu^t forma monómeros rojos

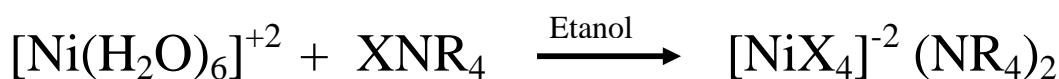
Complejos tetracoordinados

Los más numerosos son los plano cuadrado que tienen colores que oscilan de rojo a amarillo y además son diamagnéticos:



Tetraédrico:

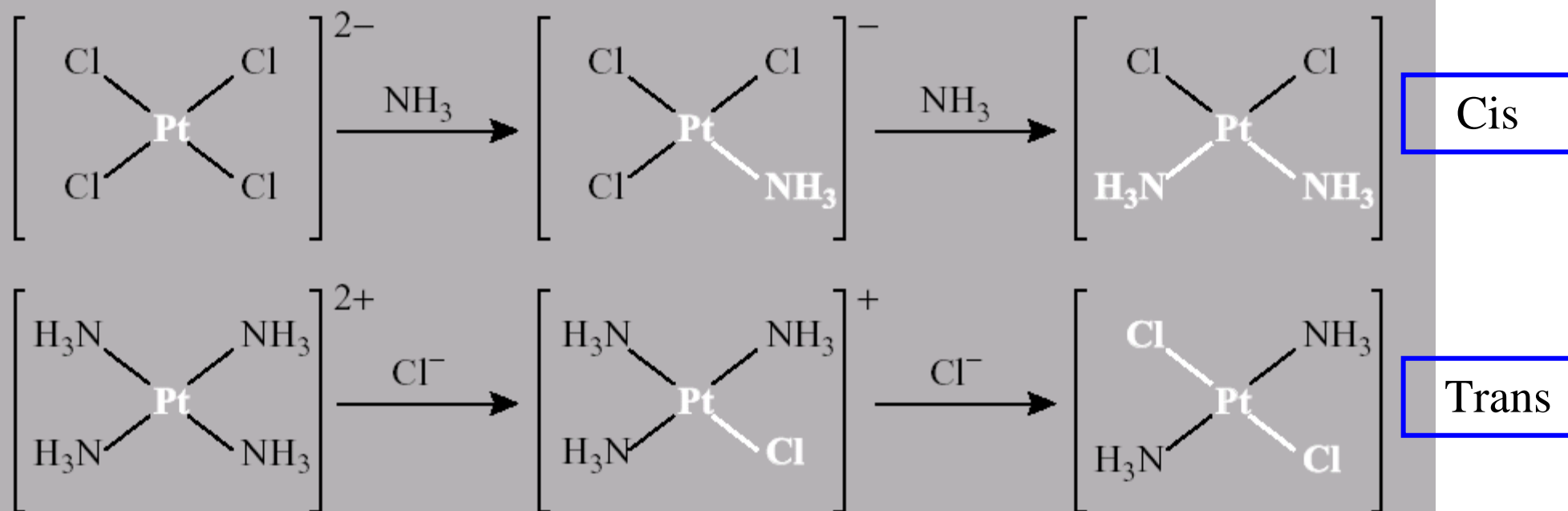
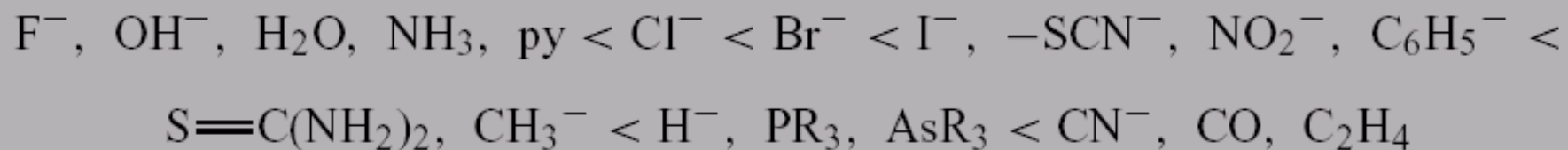
$[\text{NiX}_4]^{-2}$ azules o verdes, paramagnéticos
 $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

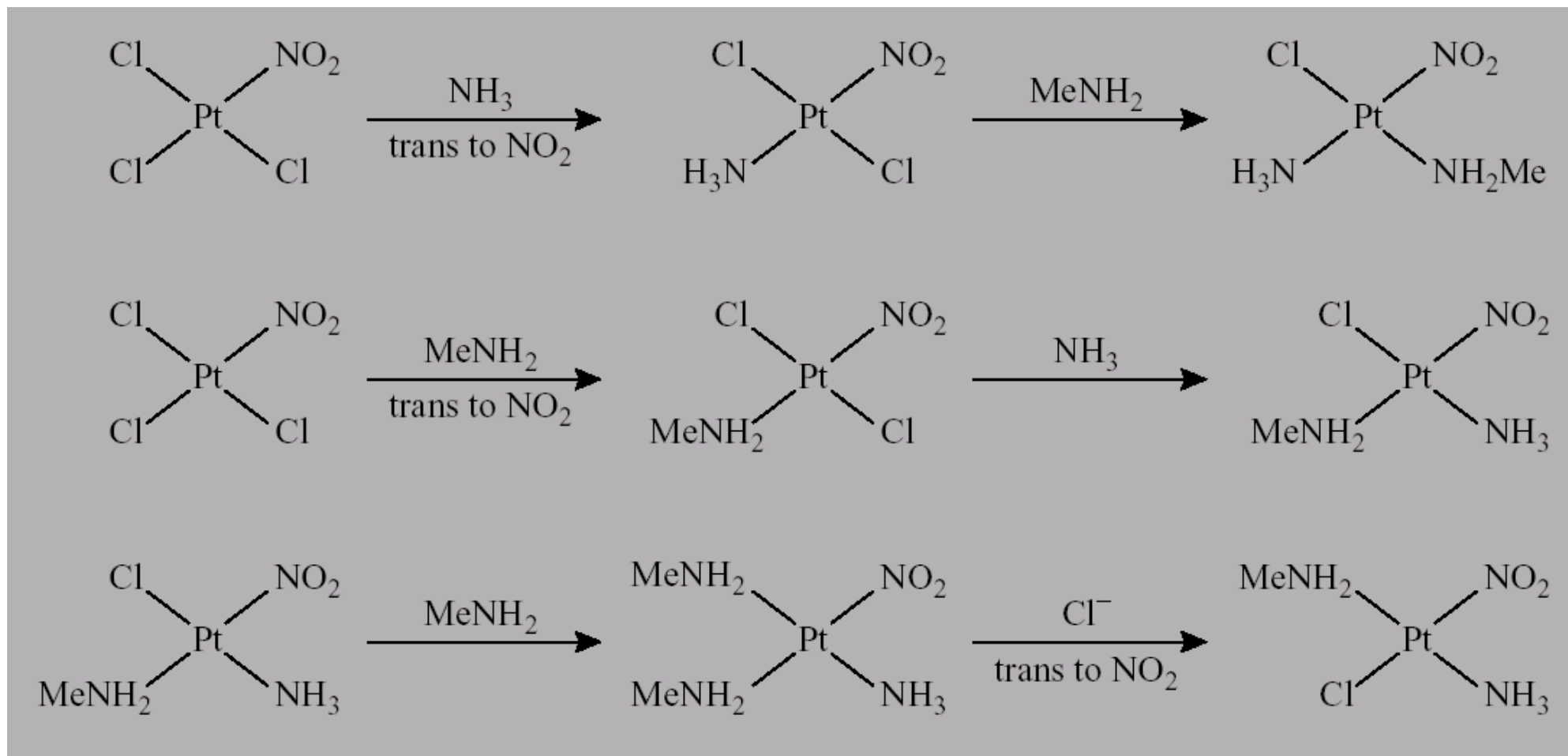


Paramagnéticos como los octaédricos $[\text{NiL}_2\text{X}_2]$ $\text{L}=\text{PR}_3, \text{AsR}_3, \text{OPR}_3, \text{OAsR}_3$
 $\text{X}=\text{I}$ $\text{L}=\text{PR}_3$ $\text{R}=\text{Alquilo}$

El color no es criterio de diferencia pues $[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]^{-4}$ es rojo y paramagnético.

Secuencia de efecto trans para algunos ligandos muy usuales

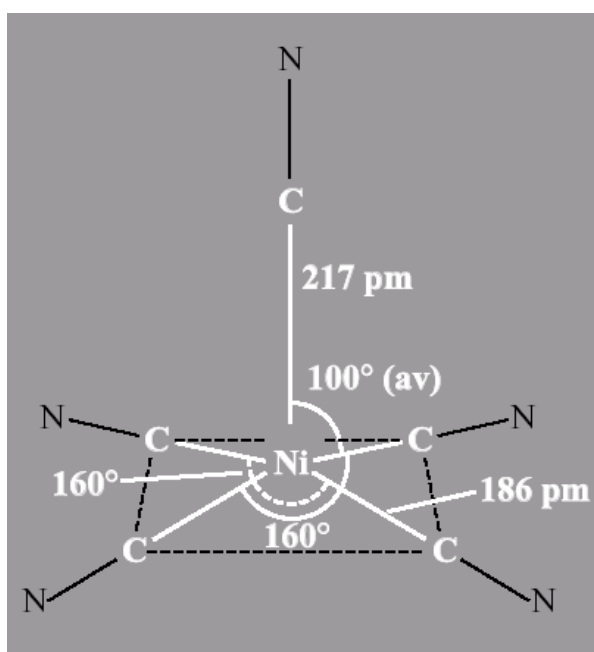




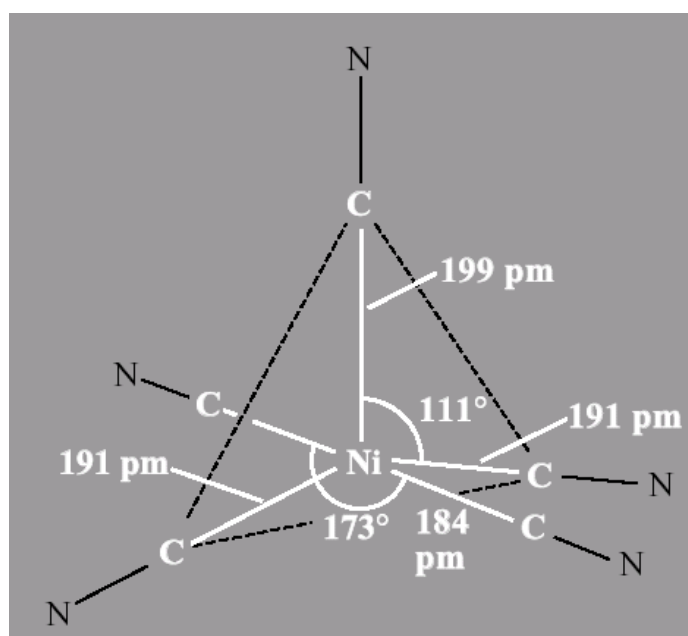
Utilización del efecto **trans** en la síntesis de compuestos planos cuadrados

Coordinación cinco:

Pirámide de base cuadrada----bipirámide trigonal son energéticamente equivalentes.



C_{4v}



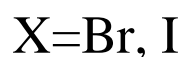
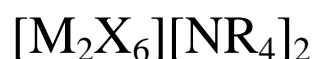
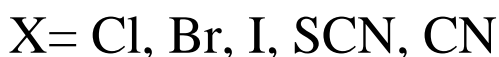
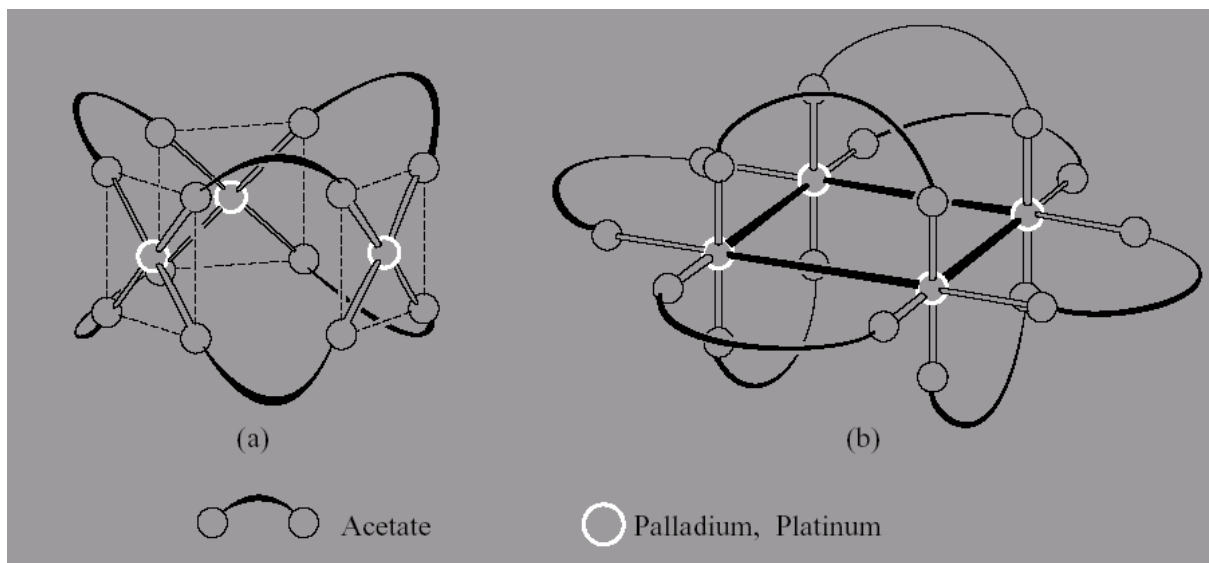
D_{3h}

Complejos de Pd(II) y Pt(II)

- La mayoría son plano cuadrados.
- Diamagnéticos con gran desdoblamiento
- No prefieren O- F- (aunque se conocen



- Prefieren X^- , CN^- , N- , P-



Amarillo/marrones

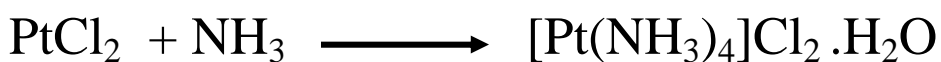


Son excelentes productos de partida para dar por sustitución de Cl una amplia familia de complejos.

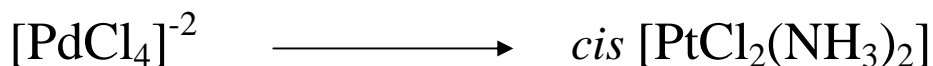
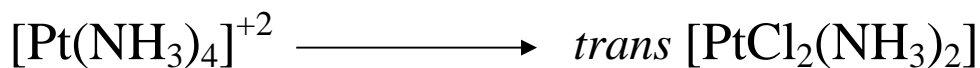
$[\text{M}(\text{SCN})_4]^{-2}$ enlazado por S; con otros ligandos....

$[\text{M}(\text{PR}_3)(\text{SCN})_2]$ se enlaza por N

Los amino complejos son los más antiguos:

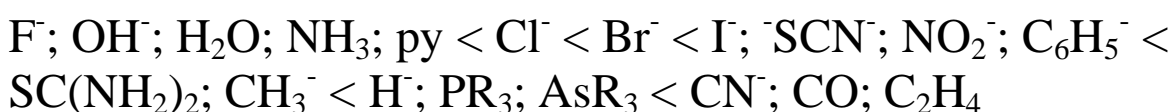


$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ Sal de Magnus verde(1828)



A partir de estos detalles Werner dedujo que se trataba de compuestos plano cuadrados.

- Son importantes para el estudio del efecto *trans*.

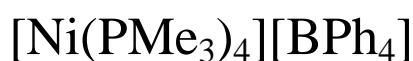


- Recientemente se ha renovado el interés en su estudio por el descubrimiento de la actividad antitumoral de $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ “cis-platino” que junto con $[\text{PtCl}_2(\text{en})]$ resulta ser uno de los mejores tratamientos para algunos tipos de cáncer.
 - “El modo de acción no está perfectamente establecido”

Estado de oxidación I d⁹

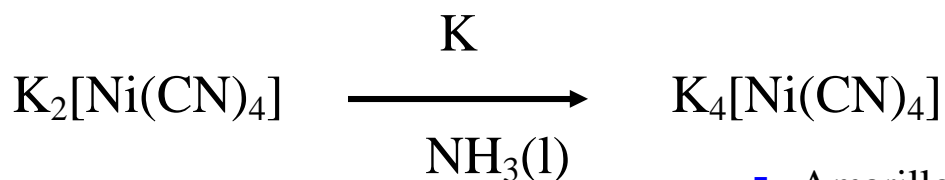
Solo para níquel forman complejos tetraédricos

amarillos/naranjas $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3\text{X}$ X= Cl, Br, I

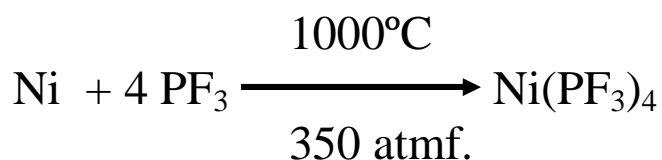


Estado de oxidación 0 d^{10}

Níquel $\text{Ni}(\text{CO})_4$



- Amarillo
- fácilmente oxidable
- tetraédrico



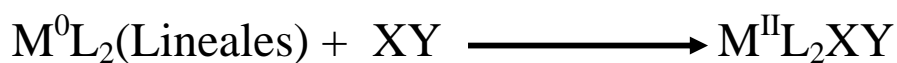
Paladio y Platino

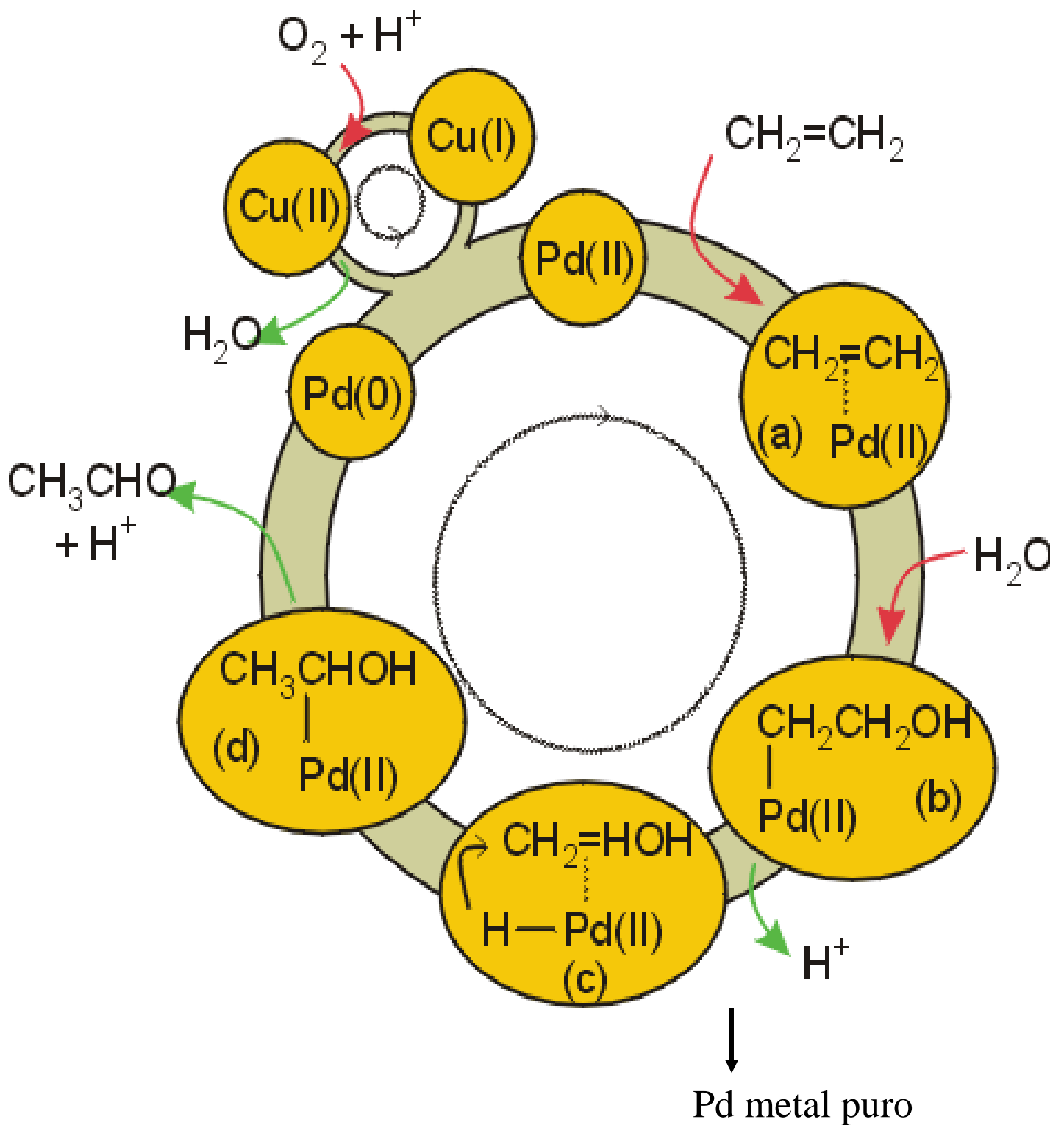


Disocian fosfinas fácilmente evolucionando de :

Tetraédricos \rightarrow Triangulares \rightarrow Lineales

- Los complejos lineales dan fácilmente adiciones oxidativas:





COMPLEJOS DE PALADIO COMO CATALIZADORES