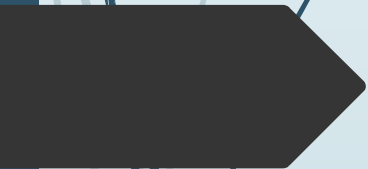


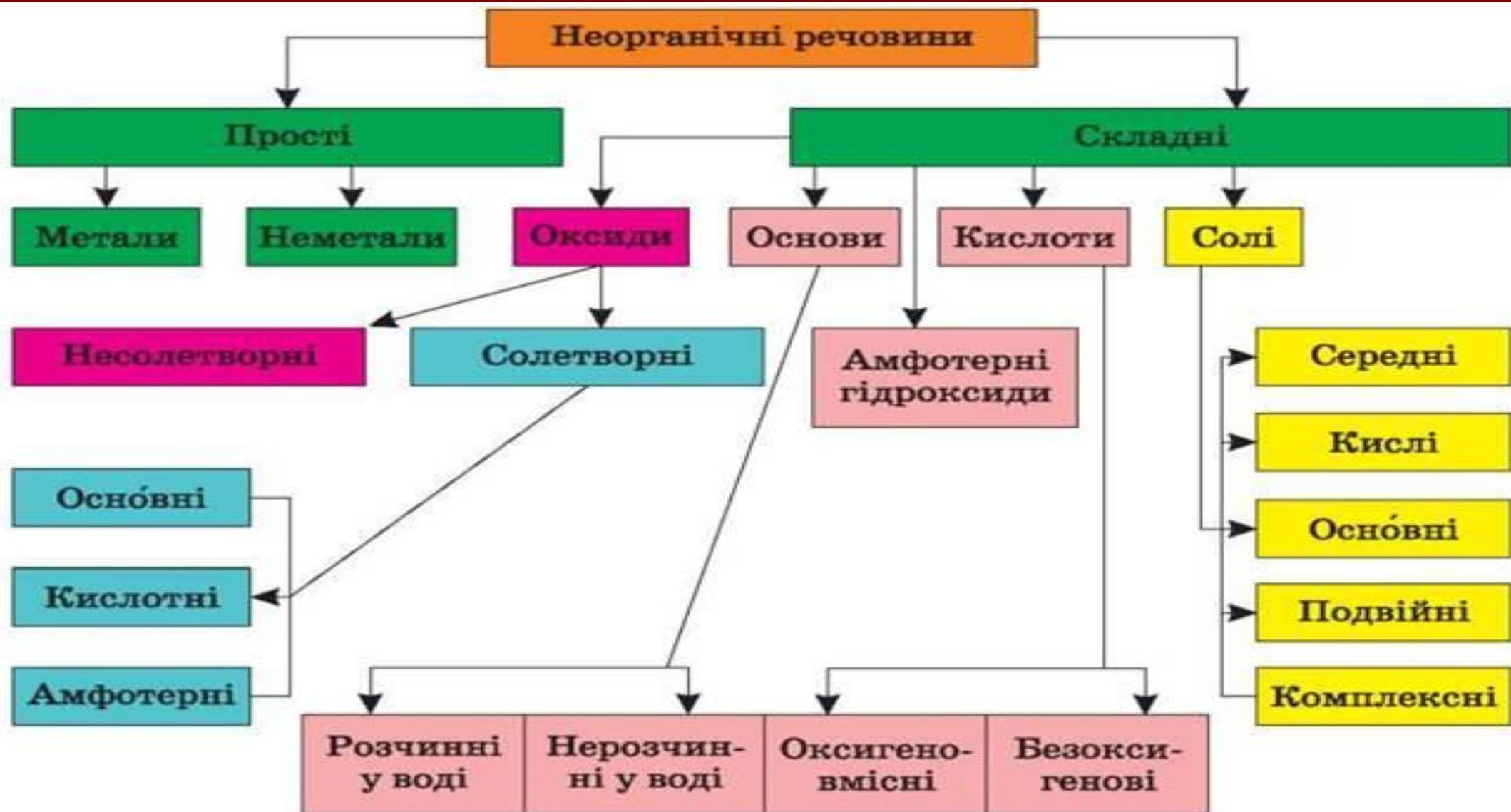
Одеський національний університет імені І.І.Мечникова

Факультет хімії и фармацевції

Методи отримання основних класів
неорганічних сполук



Класифікація неорганічних сполук



1. Методи отримання оксидів металів

1.1. Реакції окиснення

1.2. Гідроліз

1.3. Термічне розкладання

1.4. Реакції відновлення

2. Методи отримання оксидів неметалів

2.1. Реакції окиснення

2.2. Гідроліз

2.3. Дегідратація

2.4. Термічне розкладання

2.5. Протоліз

2.6. Окисно-відновні реакції

3. Отримання гідроксидів і кислот

4. Методи отримання солей

4.1. Отримання солей оксигеновмісних кислот

4.2. Синтез галогенідів

4.3. Подвійні солі і їх синтез

1. Методи отримання оксидів металів

Отримання оксидів металів може бути здійснене шляхом синтезу з простих речовин, а також термічного розкладання солей, гідроксидів, кислот.

Оксиди металів нижчих і проміжних ступенів окиснення отримують такими шляхами

окисненням простої речовини або оксиду з більш низьким ступенем окиснення при високих температурах

гідролізом солей деяких слабких основ

відновленням оксиду, у якому елемент перебуває в більш високому ступеню окиснення, ніж той, який необхідно отримати

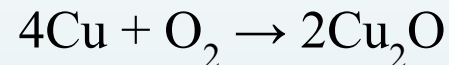
термічним розкладанням відповідних металів

відновленням оксиду металу металом, що входить до складу цього оксиду

Реакції окиснення

Отримання оксидів металів за допомогою реакцій окиснення можна підрозділити на 3 групи реакцій:

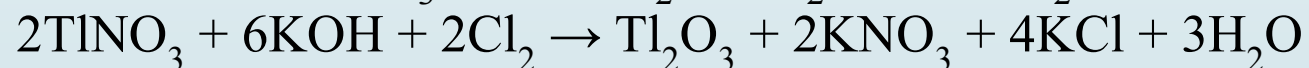
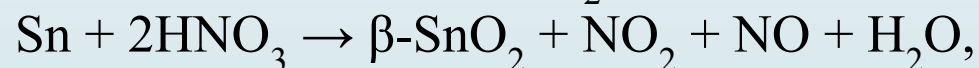
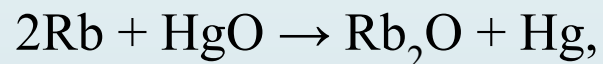
1. Окиснення металів киснем:



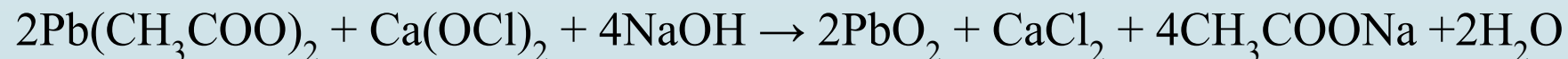
2. Окиснення сполук металів киснем:



3. Окиснення металів або їх сполук оксидами, оксигеновмісними кислотами або їх солями:



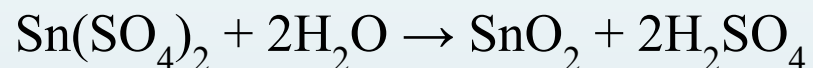
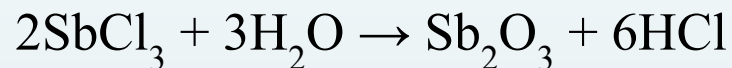
Цим способом у лабораторії отримують діоксид плумбуму за реакцією:



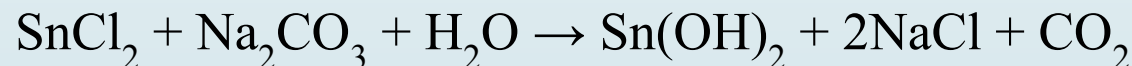
Реакції гідролізу

Оксиди деяких металів у ступенях окиснення, у яких вони утворюють слабкі основи, що легко розкладаються, можна отримати за допомогою реакцій гідролізу.

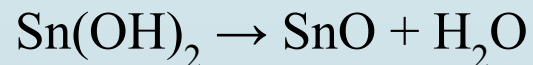
Приклад гідролізу:



Прикладом такого синтезу може бути метод отримання станум(II) оксиду. $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ розбавляють у невеликій кількості гарячої концентрованої HCl і доливають розчин Na_2CO_3 , поки розчин не придбає лужну реакцію (проба по фенолфталеїну).



$\text{Sn}(\text{OH})_2$, що виділився, нагрівають у матковому розчині протягом 2-3 год, при цьому утворюється SnO :



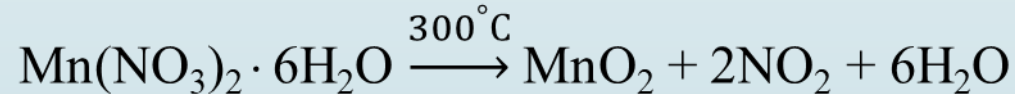
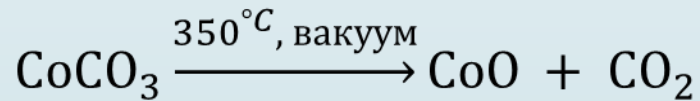
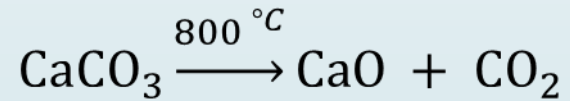
Продукт промивають водою і висушують при 110°C .

Термічне розкладання

Метод термічного розкладання дуже простий і знаходить широке застосування. Як вихідні речовини для отримання оксидів як правило застосовують **різні солі**. Найбільш придатні для цієї мети **нітрати** і **карбонати**.

Нітратами користуються для приготування оксидів важких і лужноземельних металів; нітрати лужних металів у результаті прожарювання переходять у нітрити і оксидів не дають.

Прожарюванням карбонатів можна отримати оксиди кобальту, нікелю, п्लумбуму, магнію, цинку, кадмію, купрум, кальцію та ін.



Для добування деяких оксидів (але тільки нижчих) як вихідні речовини застосовуються оксалати, тому що у разі їх розкладання виділяються оксид і діоксид карбону, в атмосфері яких оксиди металів можуть існувати не окиснюючись.



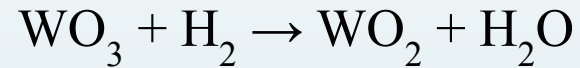
Реагенти для отримання і властивості деяких оксидів металів

Оксид металу	Вихідна речовина (А)	Розчинник (В)	А/В, χ моль/моль	Колір і форма частинок оксиду металу
CeO ₂	Ce(SO ₄) ₂	NaCl	0,1	Білі блискучі нитки і голки
CoO	CoSO ₄	Na ₂ SO ₄	0,03	Сіро-чорні листочки
		KF	0,1	Добре сформовані темно-зелені кристалики
Cr ₂ O ₃	Cr ₂ (SO ₄) ₃	NaCl	0,1	Зелений кристалічний порошок
CuO	CuSO ₄	KF	0,1	Чорні голки
Fe ₂ O ₃	FeSO ₄	Na ₂ SO ₄	0,03	Темно-червоні листочки
	Fe ₂ (SO ₄) ₃			
	FeSO ₄	NaCl	0,1	Великі темно-червоні кристали у формі листочків
	FeSO ₄	LiCl	0,1	Темно-зелені листочки
	Fe ₂ (SO ₄) ₃		0,1	Чорні листочки
	FeSO ₄		KF	0,1
La ₂ O ₃	La ₂ (SO ₄) ₃	NaCl	0,1	Білі голки і листочки
Mn ₂ O ₃	MnSO ₄	Na ₂ SO ₄	0,03	Темно-червоний кристалічний порошок
		NaCl	0,1	Темно-червоні голчасті кристалики, деякі з яких добре сформовані
		LiCl	0,1	
NiO	NiSO ₄	Na ₂ SO ₄	0,03	Зелені голки і листочки
		KF	0,1	Довгі зелені голки
		LiCl	0,1	Голки від темно-зеленого до чорного кольору
		Li ₂ SO ₄	0,2	
TiO ₂	TiOSO ₄	Na ₂ SO ₄	0,03	Жовтуватий кристалічний порошок

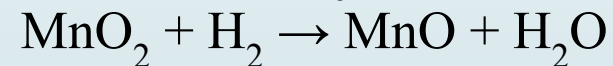
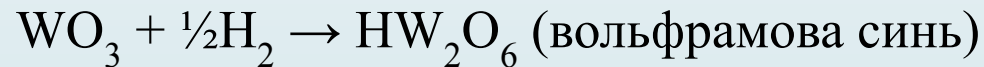
Реакції відновлення

Якщо метал може мати кілька ступенів окиснення, його нижчі оксиди можна отримати з вищих за допомогою реакцій відновлення.

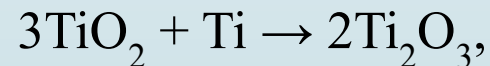
У разі відновлення воднем можна, регулюючи температуру, отримувати оксид певного ступеню окиснення. При 800-900 °С, наприклад, перебігає наступна реакція:



Аналогічно отримують MoO_2 при 500 °С, Fe_3O_4 з Fe_2O_3 при 400 °С. Водень у момент виділення під час взаємодії Zn з HCl відновлює WO_3 і MnO_2 за наступними реакціями:



Подібним чином отримують молібденову синь. Часто нижчий оксид металу отримують прожарюванням його вищого оксиду з порошком цього ж металу:



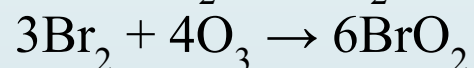
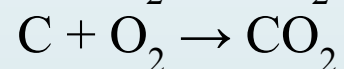
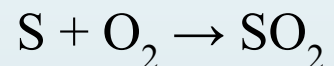
Методи отримання оксидів неметалів

Більшість методів отримання оксидів неметалів ґрунтується на тих же принципах, що й для металів.

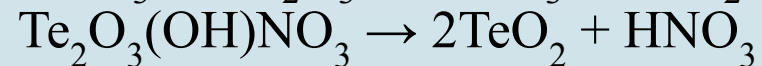
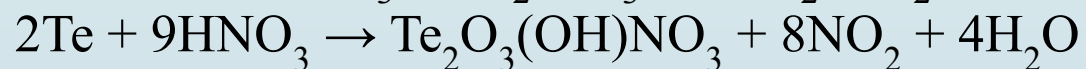
Реакції окиснення

Основним методом отримання оксидів неметалів є окиснення відповідних їм простих речовин киснем або озоном.

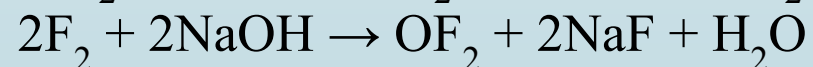
Загальна схема такої реакції: елемент + O₂/O₃ → оксид. Таким чином отримують CO₂, H₂O, NO, O₂F₂, P₄O₁₀, SO₂, SeO₂, а також деякі оксиди галогенів:



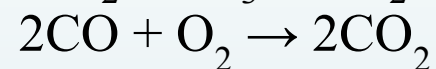
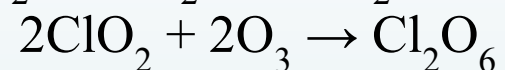
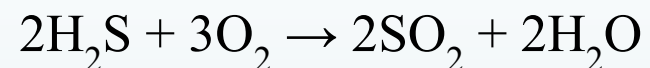
Можливо також застосування інших окисників, наприклад, кисневмісних кислот-окисників:



або інших оксидів і гідроксидів:

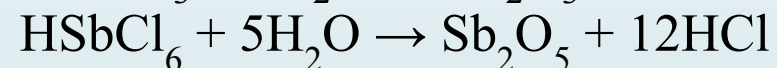
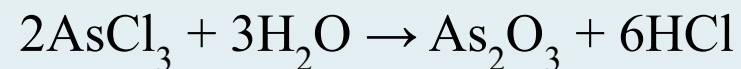


Також можливе отримання оксидів неметалів шляхом окиснення їх сполук, у які вони входять у більш низьких ступенях окиснення:

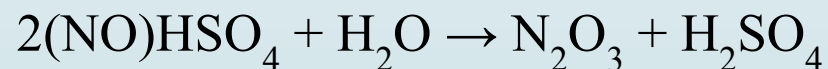


Гідроліз

Деякі оксиди можуть бути отримані шляхом гідролізу певних сполук, найчастіше солей відповідних їм гідроксидів. Таким чином, наприклад, отримують оксиди арсену(III) і стибію (V):



Цікавим синтезом такого роду є метод отримання N_2O_3 за допомогою гідролізу нітрозилсульфатної кислоти:

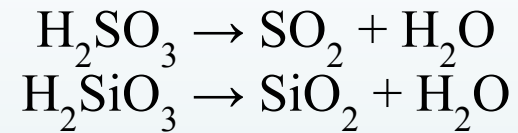


Дегідратація

Оксиди неметалів можна також отримувати в реакціях дегідратації кислот, використовуючи для цього сильні водовід'ємні засоби:



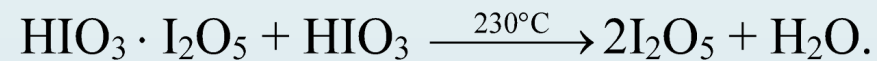
або спонтанне розкладання при нагріванні або вже при кімнатній температурі деяких кислот на відповідний оксид і воду:



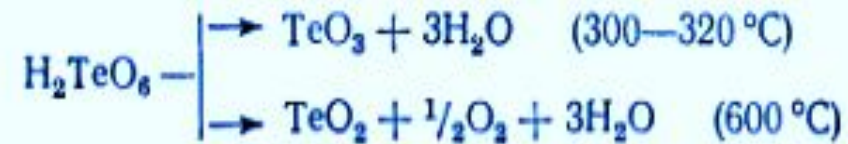
Йодатна кислота при нагріванні розкладається ступінчасто, при плавленні відбувається часткова дегідратація:



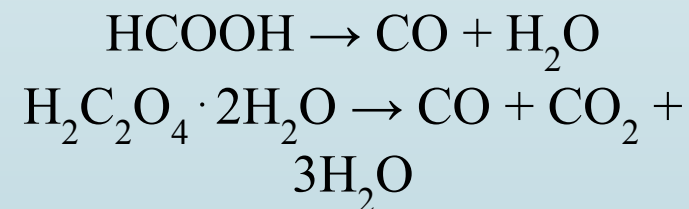
При 230 °С утворюється порошок йодноватого ангідриду:



З телурової кислоти, змінюючи температуру, можна отримати різні оксиди:

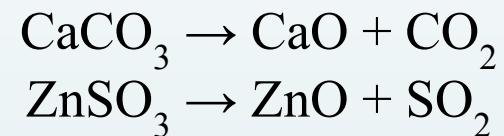


За допомогою дегідратації мурашиної (метанової) або щавлевої (оксалатної) кислот у лабораторії отримують карбон монооксид.

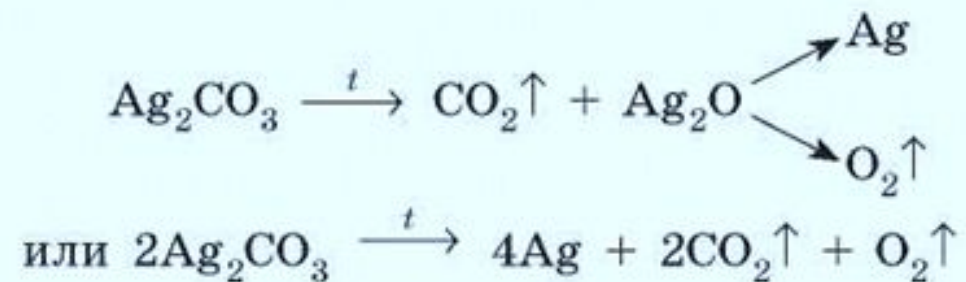


Термічне розкладання

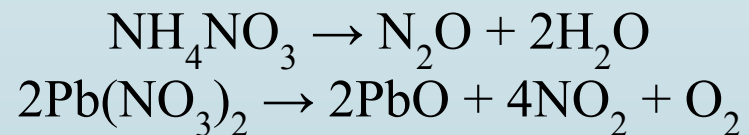
Оксиди також утворюються у результаті прожарювання деяких солей оксигеновмісних кислот. Такі реакції можливі за умови, що один з продуктів реакції є летким:



Якщо оксид, що утворюється шляхом розкладання, сам нестійкий при нагріванні, то утворюються продукти його розпаду:

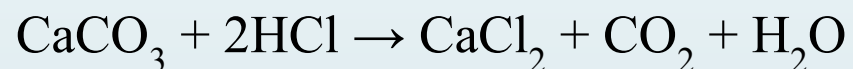


Розкладання нітратів можна використовувати для отримання оксидів нітрогену:

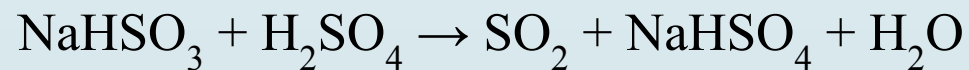


Протоліз

Метод протолізу полягає в отриманні ангідридів нестійких кислот шляхом витіснення цих кислот з їх солей. Цей метод застосовують в основному для отримання CO_2 і SO_2 . Діоксид карбону отримують шляхом взаємодії шматочків мармуру із хлоридною кислотою в апараті Кіппа:



Діоксид сульфуру отримують додаванням по краплях конц. H_2SO_4 до 40%-ного розчину NaHSO_3 :



Газ очищають, пропускаючи послідовно через дві промивні склянки з концентрованою H_2SO_4 .



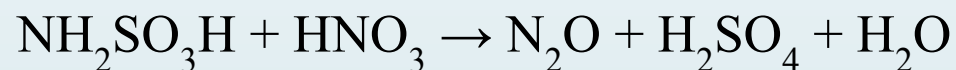
Фото апарата Кіппа

Окисно-відновні реакції

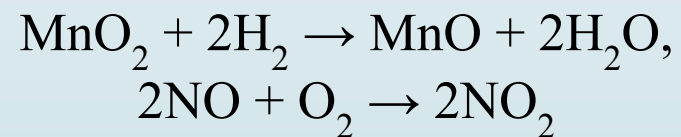
Оксиди утворюються також як продукт деяких окисно-відновних реакцій, чим іноді користуються для їх синтезу. Одним з найпростіших прикладів є розчинення купруму в концентрованій сульфатній кислоті:



Іншим прикладом синтезу оксидів за допомогою ОВР є метод отримання N_2O за реакцією:



Окремим випадком використання ОВР для отримання оксидів є реакції окиснення або відновлення оксидів того ж елемента в іншому ступеню окиснення:

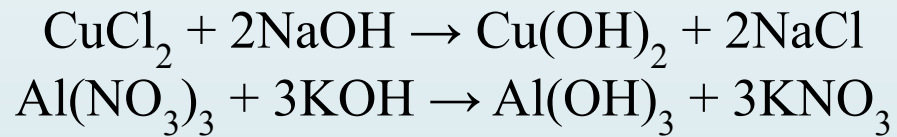


Отримання гідроксидів і кислот

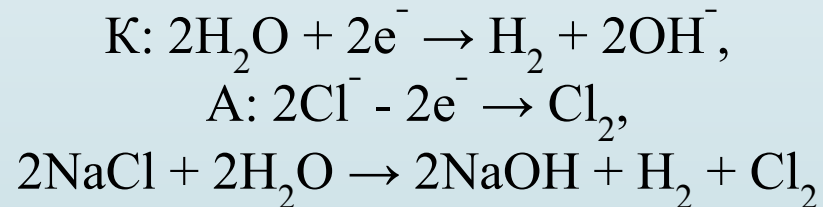
Найпоширенішим методом отримання слабких основ є осадження їх з розчинів солей відповідних металів за допомогою лугів.

Цим методом можна отримувати:

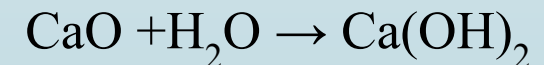
- гідроксиди купруму, цинку;
- лужноземельних металів;
- металів третьої групи;
- більшість гідроксидів важких металів.



- ✓ Сильні основи в лабораторії отримують електролізом концентрованих розчинів солей лужних металів:

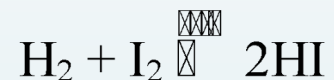


- ✓ Також сильні основи можна добувати взаємодією оксидів відповідних металів з водою. Цей метод в основному застосовується для отримання кальцій гідроксиду:



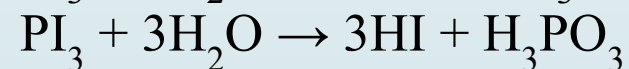
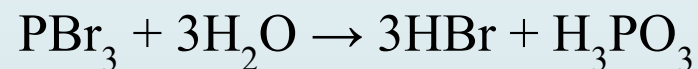
- ✓ Безокисгенні кислоти отримують, розчиняючи у воді відповідні сполуки неметалів з воднем.

Безпосередньою взаємодією з воднем отримують тільки водень бромід і водень йодид:

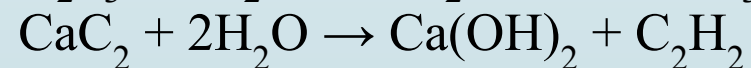
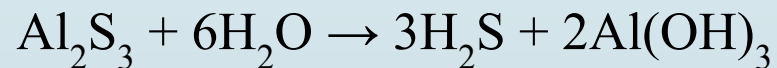


Cl і F реагують із воднем швидко і з вибухом, а інші неметали реагують з воднем у незначній мірі, або взагалі не реагують

Більшість галогенідів неметалів легко зазнають гідролізу з виділенням відповідних водневих галогенідів:

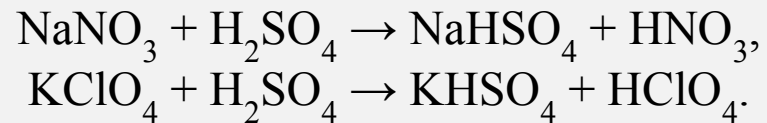


Гідролізу зазнають також багато карбідів, нітриди, сульфідів і подібні ним сполуки.



Способи отримання оксигеновмісних кислот

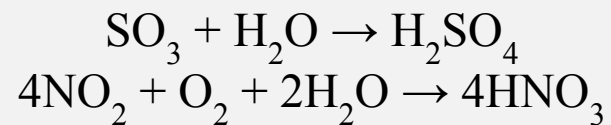
Витіснення легких кислот менш легкими:



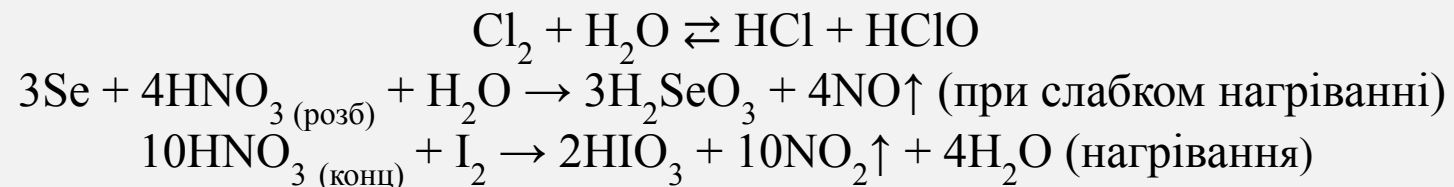
Витіснення слабких кислот сильними:

Отримують молибденову, вольфрамову і борну кислоти, деякі гідратовані форми вищих оксидів силіцію, стануму, титану, ванадію, стибію, бісмуту, ніобію і танталу, які можна вважати кислотами.

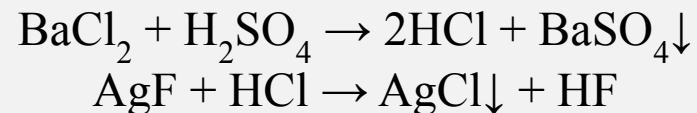
Розчинення попередньо синтезованих кислотних оксидів у воді:



Окиснення неметалів:



Витіснення кислот з їх солей кислотами, що утворюють із катіоном нерозчинні солі:

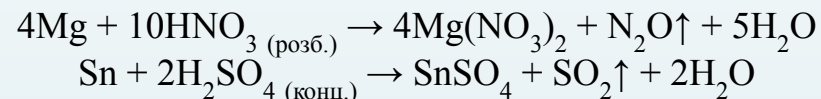


4. Методи отримання солей

Отримання солей оксигеновмісних кислот

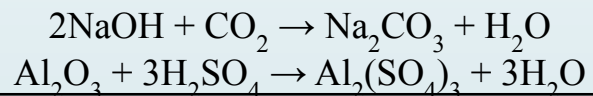
1) дією кислот на метали

- дією кислот на метали отримують плюмбум(II) нітрат, нітрати і сульфати феруму, Co, Ni, Mn, Al, Mg, Zn, Cd, Hg, Ag та інших металів, сульфати хрому і стануму;



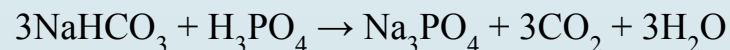
2) дією кислот на оксиди або гідроксиди металів

- використовують в отриманні нітратів, сульфатів, карбонатів, ацетатів, фосфатів, хлоратів, перхлоратів і солей деяких інших кислот;



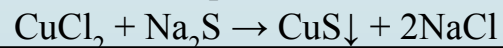
3) взаємодією кислот із солями

- як вихідні речовини найчастіше застосовують карбонати, які в багатьох випадках існують в чистому стані;



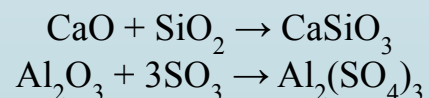
4) реакції обміну між солями в розчинах

- використовується для отримання солей найрізноманітніших кислот. Ці реакції можливі тільки якщо один з продуктів виходить зі сфери реакції;



5) взаємодія оксидів у твердій фазі

- цей метод має особливо велике значення для отримання солей слабких кислот і слабких основ, які в розчині зазнають гідролізу;



Методи отримання галогенідів

1. Взаємодія простої речовини з галогеном у вільному стані

Флуорування	$3\text{Ca} + 2\text{P} \rightarrow \text{Ca}_3\text{P}_2$ $\text{S} + 3\text{F}_2 \rightarrow \text{SF}_6$ <ol style="list-style-type: none"> 1. З галогенів найбільш активним, як відомо, є фтор; 2. Флуор дуже отруйна речовина; 3. У разі флуорування користуються платиновими приладами; 4. Найбільш стійким металом стосовно флуору є родій.
Хлорування	$\text{Cu} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CuCl}_2$ $\text{C} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CCl}_4$ <p>Реакції хлорування в порівнянні з реакціями флуорування здійснюються більш просто і широко застосовуються для отримання безводних хлоридів, за винятком хлоридів найбільш активних і благородних металів.</p>
Бромування	$2\text{Fe} + 3\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{FeBr}_3$ <ol style="list-style-type: none"> 1. Відбуваються з виділенням меншої кількості тепла в порівнянні із хлоруванням і більш спокійно; 2. Необхідно забезпечити подачу в реактор парів бром.
Йодування	$\text{Hg} + \text{I}_2 \rightarrow \text{HgI}_2$ $\text{KI} + \text{I}_2 \rightarrow \text{KI}_3$ <p>Необхідно забезпечити подачу в реактор парів йоду.</p>

2. Взаємодія оксидів елементів з галогенами

1. Реакції галогенування оксидів при високих температурах є оборотними.
2. Для ряду галогенів активність їх взаємодії з оксидами падає від флуору до йоду.
3. У разі дії флуору на оксиди флуориди утворюються майже завжди, йодиди же в такий спосіб вдається отримати лише для деяких металів.

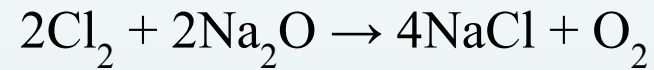
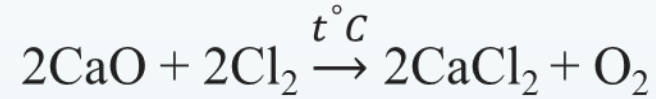
*Тепловий ефект реакції переходу оксиду елемента в хлорид (при 25 °С)**

Схема перетворення	ΔH кал/е-екв	Схема перетворення	ΔH кал/е-екв
$Cs_2O \rightarrow CsCl$	65 270	$Bi_2O_3 \rightarrow BiCl_3$	7 230
$K_2O \rightarrow KCl$	61 070	$Cr_2O_3 \rightarrow CrCl_3$	6 050
$Na_2O \rightarrow NaCl$	48 600	$MgO \rightarrow MgCl_2$	3 600
$BaO \rightarrow BaCl_2$	36 140	$ZrO_2 \rightarrow ZrCl_4$	2 700
$Li_2O \rightarrow LiCl$	26 500	$Fe_2O_3 \rightarrow FeCl_3$	-1 344
$CaO \rightarrow CaCl_2$	19 400	$SnO_2 \rightarrow SnCl_4$	-2 930
$PbO \rightarrow PbCl_2$	16 800	$Al_2O_3 \rightarrow AlCl_3$	-9 950
$CdO \rightarrow CdCl_2$	15 370	$TiO_2 \rightarrow TiCl_4$	-9 150
$CoO \rightarrow CoCl_2$	9 700	$BeO \rightarrow BeCl_2$	-12 700
$MnO \rightarrow MnCl_2$	9 250	$SiO_2 \rightarrow SiCl_4$	-14 530
$ZnO \rightarrow ZnCl_2$	7 960	$P_2O_5 \rightarrow PCl_5$	-15 430
$CuO \rightarrow CuCl_2$	7 950	$B_2O_3 \rightarrow BCl_3$	-28 740

* Розраховано за даними Е.В.Брицке і А.Ф.Капустинського³²

З наведених даних видно, що галогеніди багатьох елементів при 25 °С більш стійкі, ніж оксиди.

Оксиди лужних і лужноземельних металів дуже легко переходять у хлориди під дією хлору, у той час як зворотний перехід практично нездійснений.



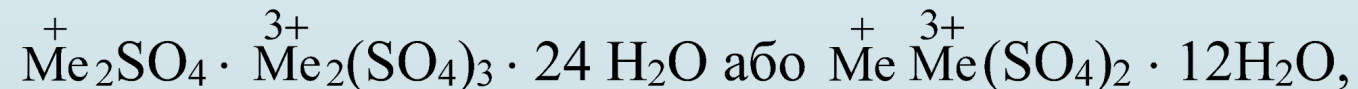
Оксиди ж бромю, силіцію, берилію, алюмінію, титану і деяких інших елементів хлоруються надзвичайно важко.

Подвійні солі і їх синтез

Подвійними солями називаються солі, що містять у своєму складі різні катіони або аніони. Вони існують тільки у твердому стані, оскільки у ході розчинення вони дисоціюють на складові іони.

Подвійні солі оксигеновмісних кислот отримують спільною кристалізацією простих солей.

Типовим прикладом подвійних солей є галун (квасці):



де $\overset{+}{\text{Me}}$ – одновалентний метал

$\overset{3+}{\text{Me}}$ – трьохвалентний метал

Однозарядним катіоном можуть виступати калій, рубідій, цезій, амоній, тривалентним – алюміній, ферум, хром, родій, скандій та деякі інші. Необхідно відзначити, що галун утворюється тільки тоді, коли іон одновалентного металу має радіус, що перевищує певну величину.

Іони натрію і літію внаслідок їх малого розміру галуна не утворюють!



Хромкалієвий галун



Алюмоамонійний галун



Алюмокалієвий галун