

# *Методи отримання простих речовин*



# Класифікація способів отримання простих речовин

	Спосіб	Хім. природа субстрату	Елемент, що виділяється <sup>a</sup>
1.	Виділення з суміші речовин	Прості речовини	Інертні гази, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , (сульфур, аурум, група платини)
2.1.	Відновлення карбоном	Оксиди	Fe <sup>b</sup> , Pb, Sn <sup>c</sup> , Cu, As, P, (Zn, Ni, Co), Cr <sup>b</sup> , Mn <sup>b</sup> , Si <sup>b</sup>
2.2.	Відновлення водних розчинів	Водні розчини солей <sup>b</sup>	H, Zn, Cd, Ga, In, Tl, Sb, Bi, Co, Ni [усі електролізом]; Se, Te <sup>r</sup> , [SO <sub>2</sub> ]; Ni <sup>d</sup> , [H <sub>2</sub> ]; Ag, Au <sup>e</sup> , [Zn]
2.3.	Відновлення воднем	Оксиди	Ga, In, Si, Ge, Mo, W
2.4.	Відновлення металами	Оксиди	Cr, [Al]
		Галогеніди	Si, [Zn]; Nb, Ta, [Na]; U, [Ca]; Be, Ti, Zr, Hf, [Mg]
2.5.	Електроліз розплаву солей	Галогеніди	Елементи підгрупи IA <sup>ж</sup> , підгрупи ІІА, АІ, підгрупи ІІІА
3	Реакція окиснення	Водні розчини солей	Елементи підгрупи VIІБ [Cl <sub>2</sub> ; F – електролізом]
		Сульфіди	Cu <sub>2</sub> S, HgS <sup>3</sup>
4	Піроліз (термічне розкладання)	Вуглеводні	H <sub>2</sub> , C (Si, [піролізом SiI <sub>4</sub> ])

<sup>a</sup> В круглих дужках приводяться елементи, які можуть бути отримані також іншими способами. У квадратних дужках вказуються інші учасники хімічної реакції (відновники тощо).

<sup>b</sup> У разі відновлення карбоном змішаних оксидів можливо також утворення сплавів (феросплави: Fe-Mn, Fe-Sr, Fe-Cr тощо).

<sup>c</sup> Як правило, у водних розчинах існують у вигляді аквакомплексів типу [M(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>]<sup>n+</sup>,

<sup>r</sup> Існують у розчині у вигляді іонів оксигеновмісних кислот SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, TeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> тощо

<sup>d</sup> Існує у вигляді іона [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>6-x</sub>]<sup>2+</sup>.

<sup>e</sup> У розчині утворюють комплексні іони [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (метод ціанування).

<sup>ж</sup> Застосовують також відповідні гідроксиди.

<sup>3</sup> Cu<sub>2</sub>S + O<sub>2</sub> → 2Cu + SO<sub>2</sub>; HgS + O<sub>2</sub> → Hg + SO<sub>2</sub>.

# Відновлення воднем

Про здатність оксидів відновлюватися воднем можна судити в першому наближенні виходячі з термодинамічних даних оксидів (298К).

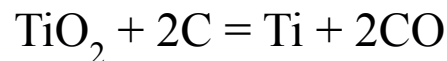
Оксид	$\Delta H^{\circ}_{\text{утв.}}$ кДж/моль	$\Delta G^{\circ}_{\text{утв.}}$ кДж/моль	$S^{\circ}$ , Дж/(моль×К)
CuO	-162	-129,4	42,63
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-577,8	-497,3	
CrO <sub>3</sub>	-585,76	-506,26	71,96
PbO	-219,3	-189,1	66,2
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-723,4	-606,2	211,3
PbO <sub>2</sub>	-276,6	-218,3	74,89
CoO	-239,3	-213,4	43,9
NiO	-239,7	-251,6	37,99
MnO <sub>2</sub>	-521,5	-466,7	53,1
GeO <sub>2</sub>	-554,7	-500,8	55,27
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-822,2	-740,3	87,4
SnO <sub>2</sub>	-580,8	-519,9	52,3

Оксид	$\Delta H^{\circ}_{\text{утв.}}$ кДж/моль	$\Delta G^{\circ}_{\text{утв.}}$ кДж/моль	$S^{\circ}$ , Дж/(моль×К)
SnO	-286	-256,9	56,5
ZnO	-350,6	-320,7	43,64
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1140,6	-1056	81,2
TiO <sub>2</sub>	-943,9	-888,6	50,33
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1254	-1193,7	80,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1676	-1582	50,92
MoO <sub>3</sub>	-745,2	-668,1	77,74
WO <sub>3</sub>	-842,7	-763,9	75,94
Li <sub>2</sub> O	-595,8	-562,1	37,89
Na <sub>2</sub> O	-416,0	-377,1	75,27
K <sub>2</sub> O	-363,2	-322,1	94,1

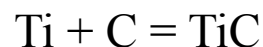
# *Відновлення карбоном і ціанідами*

## Використання карбону для відновлення оксидів

При температурі вище 1700 °С карбон здатний відновлювати діоксид титану



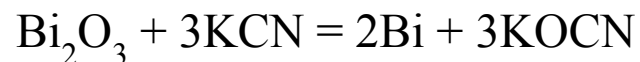
однак при цьому також утворюється дуже стійкий карбід титану



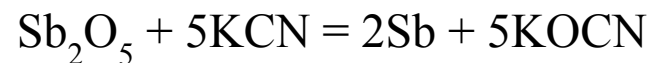
На практиці відновлення карбоном застосовують для отримання чавуну, купрум, плумбуму, стибію, стануму, бісмуту, ванадію, кобальту і нікелю. Іноді доцільно використовувати для відновлення оксидів металів ціаніди лужних металів.

## Використання ціанідів для відновлення оксидів

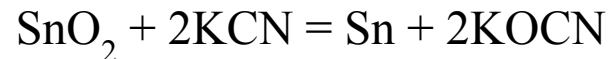
Оксид бісмуту(III) нагрівають із ціанідом калію в порцеляновому тиглі



Оксид стибію(V) нагрівають із рівною кількістю калій ціаніду до температури плавлення стибію



Рівні кількості тонкоподрібненого олов'яного каменю та калій ціаніду сплавають півгодини в порцеляновому тиглі, який ставлять перед повітродувкою



# Відновлення металами

Елементи	Рівняння реакцій	Умови отримання
<i>Реакції у водному середовищі</i>		
Ag	$2\text{Ag}^+ + \text{Zn} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Zn}^{2+}$	Обробка відходів срібла
Pt	$(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6] + 2\text{Zn} \rightarrow \text{Pt} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{ZnCl}_2$	Обробка відходів платини
H <sub>2</sub>	$2\text{HCl} + \text{Zn} \rightarrow \text{H}_2 + \text{ZnCl}_2$	В апараті Кіппа
<i>Реакції взаємодії твердих, рідких і газоподібних речовин</i>		
Лужні метали (Li, Na, K, Rb, Cs)	$2\text{Me}_2\text{CrO}_4 + \text{Zr} \rightarrow 4\text{Me} + \text{Zr}(\text{CrO}_4)_2$ (отримання чистих лужних металів)	Відновлення хроматів (дихроматів, молібдатів і вольфраматів) лужних металів порошкоподібним Zr у глибокому вакуумі у кварцовій трубці при 700-1000 °C
B	$\text{B}_2\text{O}_3 + 6\text{Na} \rightarrow 2\text{B} + 3\text{Na}_2\text{O}$ (отримання аморфного бору)	Прожарювання в нікелевому тиглі з додаванням NaCl і KCl
	$\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg} \rightarrow 2\text{B} + 3\text{MgO}$ (отримання аморфного продукту, що містить 86 % B)	Термічний метод із застосуванням магнію як відновника
B (AlB <sub>12</sub> )	$\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{B} + \text{Al}_2\text{O}_3$ (отримання кристалічного AlB <sub>12</sub> )	Термічний метод (алюмінотермія)

# Відновлення металами

Елементи	Рівняння реакцій	Умови отримання
Cr	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$	Термічний метод
Лужноземельні метали (Be, Mg, Ca, Sr, Ba)	$3\text{MeO} + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{Me} + \text{Al}_2\text{O}_3$	Алюмінотермія в глибокому вакуумі при 1000-1050 °С (установку слід відкривати в атмосфері $\text{CO}_2$ або аргону)
$\text{H}_2$	$4\text{H}_2\text{O} + 3\text{Fe} \rightarrow 4\text{H}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$	Пропущення водяної пари над розпеченим до червоного кольору залізом
$\text{D}_2$	$2\text{D}_2\text{O} + 2\text{Na} \rightarrow \text{D}_2 + 2\text{NaOD}$	Глибокий вакуум, охолодження рідким повітрям
Hg	$\text{HgS} + \text{Fe} \rightarrow \text{Hg} + \text{FeS}$	Відновлення залізними стружками при нагріванні
Mn	$3\text{Mn}_3\text{O}_4 + 8\text{Al} \rightarrow 9\text{Mn} + 4\text{Al}_2\text{O}_3$	Термічний метод
Mo	$3\text{MoO}_2 + 4\text{Al} \rightarrow 3\text{Mo} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$	Термічний метод (алюмінотермія)
Nb	$\text{K}_2\text{NbF}_7 + 5\text{Na} \rightarrow \text{Nb} + 2\text{KF} + \text{NaF}$	Відновлення натрієм або кальцієм у товстостінній сталевій посудині з кришкою, що пригвинчується, при температурі розжарювання до червоного кольору
Ta	$\text{K}_2\text{TaF}_7 + 5\text{Na} \rightarrow \text{Ta} + 2\text{KF} + \text{NaF}$	

# Термічні методи

**Термічні реакції** - це реакції взаємодії твердих речовин, що супроводжуються значним виділенням тепла.

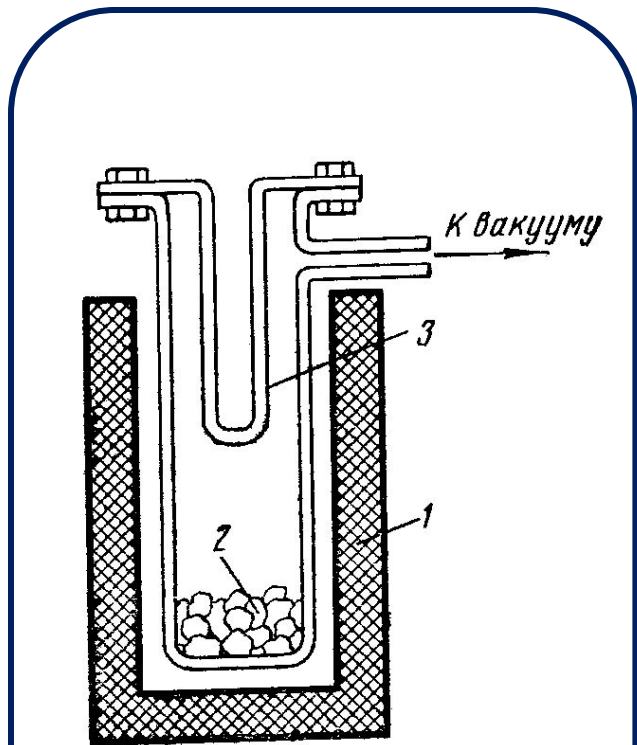
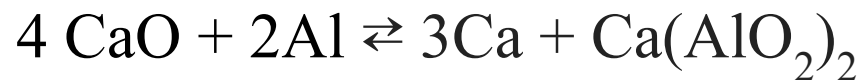


Рис. 46. Получение лития и щелочноземельных металлов металлотермическим способом:  
1 — электропечь; 2 — шахта; 3 — охлаждаемый конденсатор для конденсации паров металла.

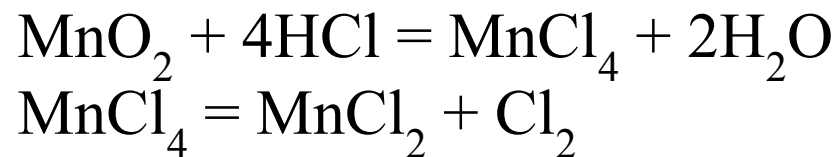
Алюмотермію можна використовувати для отримання літію і лужноземельних металів. Для цього оксид відповідного металу, наприклад кальцію, поміщають у сталевий реактор і нагрівають в електропечі 1 до 1100-1200 °С



У реакторі створюють вакуум, що призводить до випару металу та зсуву рівноваги убік його утворення. Метал конденсується на охолодженому конденсаторі 3

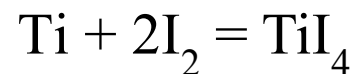
# Синтези, засновані на реакціях розкладання

Для проведення синтезу на основі реакцій розкладання речовину переводять у нестабільну в умовах синтезу сполуку



## Йодидний метод очищення металів

При 200°C перебігає реакція



При стиканні із дротом, нагрітим до температури 1100-1400 °C йодид титану розкладається:

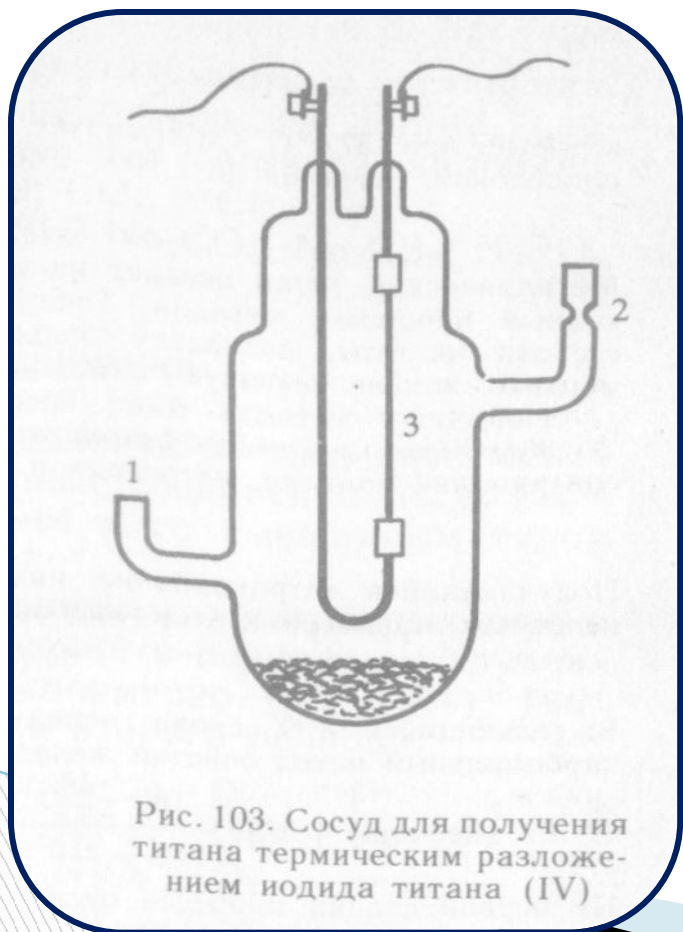
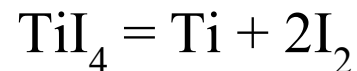


Рис. 103. Сосуд для получения титана термическим разложением иодида титана (IV)



## Елементи, отримуванні розкладанням їх сполук

Елементи	Рівняння реакцій	Примітки
Лужні метали і N <sub>2</sub>	$\text{MeN}_3 \rightarrow \text{Me} + \frac{3}{2}\text{N}_2$ (Me = Na, K, Rb, Cs)	Розкладання азидів у вакуумі для отримання металів найвищого ступеню чистоти або чистого азоту (небезпека вибуху!)
Лужн.зем. метали і N <sub>2</sub>	$\text{Me}(\text{N}_3)_2 \rightarrow \text{Me} + 3\text{N}_2$ (Me = Ca, Sr, Ba)	
N <sub>2</sub>	$2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Каталітичне розкладання при 1000 °С і атмосферному тиску
Ni	$\text{Ni}(\text{CO})_4 \rightarrow \text{Ni} + 4\text{CO}$	Отримання нікелю високої чистоти
	$\text{NiC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Ni} + 2\text{CO}_2$ ( $\text{NiC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NiO} + \text{CO} + \text{CO}_2$ $\text{NiO} + \text{CO} \rightarrow \text{Ni} + \text{CO}_2$ )	Реакція перебігає у дві стадії
O <sub>2</sub>	$10\text{KMnO}_4 \rightarrow 6\text{O}_2 + 3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{K}_2\text{O} + 7\text{MnO}_2$	Термічне розкладання при 200-240 °С
	$2\text{KClO}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{KClO}_4 + \text{KCl}$	Термічне розкладання при 400 °С (у присутності або без каталізатора)
	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2$	Каталітичне розкладання 30%-ного H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (у присутності платини або MnO <sub>2</sub> )

## Елементи, отримуванні розкладанням їх сполук

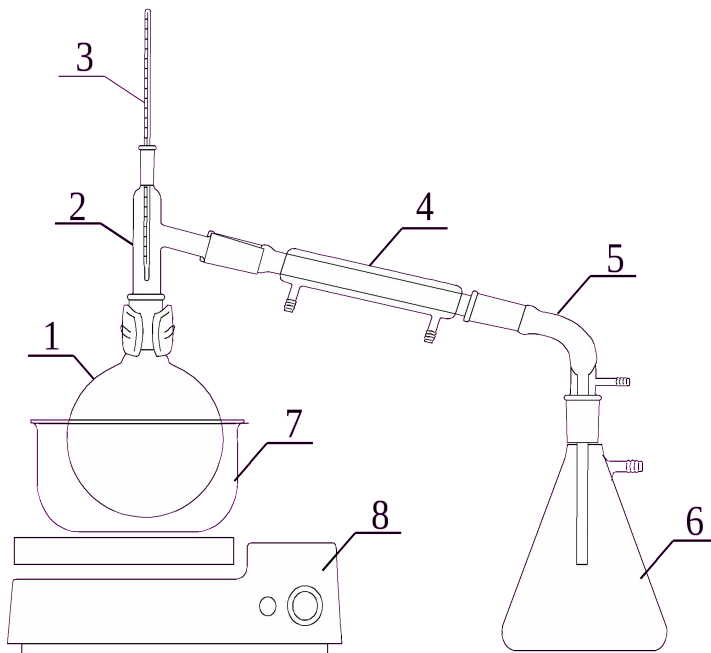
Елементи	Рівняння реакцій	Примітки
Pt (і платинові метали)	$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 \rightarrow \text{Pt} + 2\text{NH}_3 + 2\text{HCl} + 2\text{Cl}_2$ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \rightarrow \text{Pt} + 2\text{HCl} + 2\text{Cl}_2$	Отримання платинованого азбесту
Ti, Zr, Hf, Th, V, Nb, Ta	$\text{MeI}_x = \text{Me} + x\text{I}_2$	Метод нарощування для отримання металів високої чистоти
	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5\text{Ca} \rightarrow 2\text{Nb} + 5\text{CaO}$ $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 5\text{Ca} \rightarrow 2\text{Ta} + 5\text{CaO}$	Відновлення 30%-ним надлишком кальцію з додаванням $\text{CaCl}_2$ як флюсу в атмосфері аргону у звареній залізній трубці при 1000-1100 °С
P (ясно-червоний)	$2\text{PBr}_3 + 3\text{Hg} \rightarrow 2\text{P} + 3\text{HgBr}_2$	Нагрівання при струшуванні до 100-170 °С у трубці для проведення реакцій з наступною екстракцією
Рідкісноземельні метали	$2\text{CeCl}_3 + 3\text{Ca} \rightarrow 2\text{Ce} + 3\text{CaCl}_2$	Нагрівання суміші в трубчастій печі при 650-750 °С; для кращого відділення королька металу від шлаків додають речовину, що реагує з кальцієм з високим тепловим ефектом (йод)
	$\text{LaCl}_3 + 3\text{K} \rightarrow \text{La} + 3\text{KCl}$	Ступінчасте відновлення в глибокому вакуумі при багаторазовому додаванні калію в установці зі скла "супремакс"

## Елементи, отримуванні розкладанням їх сполук

Елементи	Рівняння реакцій	Примітки
Si	$\text{SiCl}_4 + 2\text{Zn} \rightarrow \text{Si} + 2\text{ZnCl}_2$	Відновлення газоподібного $\text{SiCl}_4$ парами цинку у кварцовій трубці електричної трубчастой печі
	$\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} \rightarrow \text{Si} + 2\text{MgO}$ (отримання Si з виходом 95-98 %)	Відновлення в тиглі; запалювання суміші під час нагрівання полум'ям складувного пальника або за допомогою запальних таблеток
	$3\text{SiO}_2 + 4\text{Al} \rightarrow 3\text{Si} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$	Підпалювання суміші ретельно висушеного і тонко подрібненого піску, порошкоподібного алюмінію та сірки
Ti, Zr, Hf (Th)	$\text{MeO}_2 + 2\text{Ca} \rightarrow \text{Me} + 2\text{CaO}$ (аналогічно для торію)	Реакція у звареному залізному балоні при 1000°С
	$\text{Na}_2\text{MeF}_6 + 4\text{Na} \rightarrow \text{Me} + 6\text{NaF}$	Реакція у звареному балоні при 1200°С
	$\text{MeCl}_4 + 4\text{Na} \rightarrow \text{Me} + 4\text{NaCl}$ (аналогічно для торію)	Реакція в міцно закритому сталевому балоні при температурі червоного розжарювання
	$\text{MeCl}_4 + 2\text{Mg} \rightarrow \text{Me} + 2\text{MgCl}_2$	Реакція в атмосфері аргону
V	$\text{V}_2\text{O}_5 + 5\text{Ca} \rightarrow 2\text{V} + 5\text{CaO}$	Нагрівання суміші $\text{V}_2\text{O}_5$ і кальцію з додаванням безводного $\text{CaCl}_2$ у закритому залізному балоні при 900°С
W	$\text{WO}_3 + 3\text{Zn} \rightarrow \text{W} + 3\text{ZnO}$	Нагрівання суміші $\text{WO}_3$ із трикратною кількістю цинку (див. рівняння реакції) у порцеляновому тиглі при 500°С

# Синтез з використанням окисників

Для отримання простих речовин найбільш електронегативних елементів, наприклад, галогенів, часто застосовують реакції окиснення галогенводнів або галогенідів сильними окисниками:



*Схема лабораторної установки фракційної перегонки:*

- 1 – круглодонная колба;
- 2 – насадка для перегонки;
- 3 – термометр;
- 4 – прямой холодильник;
- 5 – алонж;
- 6 – колба-приймач;
- 7 – піщана баня;
- 8 – електроплитка

Для отримання галогенів у лабораторії застосовується реакція з  $\text{MnO}_2$  найбільш часто цей метод використовується для отримання хлору

