

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ НЕОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ

Методи неорганічного синтезу

**по класах
синтезованих
сполук**

(синтез оксидів,
гідроксидів,
гідридів і т.д.)

**по типах хімічних
реакцій**

(хлорування, гідроліз,
термоліз и др.)

**по кількості
використовуваних
реагентів**

(макро-, напівмікро-,
мікросинтез).

**по агрегатному
стану реагентів**

(синтез у газовій,
твердій і рідкій фазі)

**по характеру
використовуваної
апаратури**

(синтез у вакуумі,
низькотемпературний
синтез і т.д.),

Реакції у водному розчині

```
graph TD; A[Реакції у водному розчині] --- B(обміну); A --- C(окисно-відновні, у тому числі, що перебігають при електролізі); A --- D(з'єднання (комплексотворення))
```

обміну

**окисно-відновні, у тому
числі, що перебігають при
електролізі**

**з'єднання
(комплексотвор
ення)**

**Перебіг у водному розчині
реакцій, що
використовуються для
синтезу певних речовин,
може ускладнювати:**

**утворення
аквакомплексів**

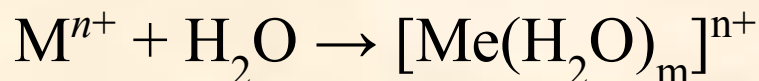
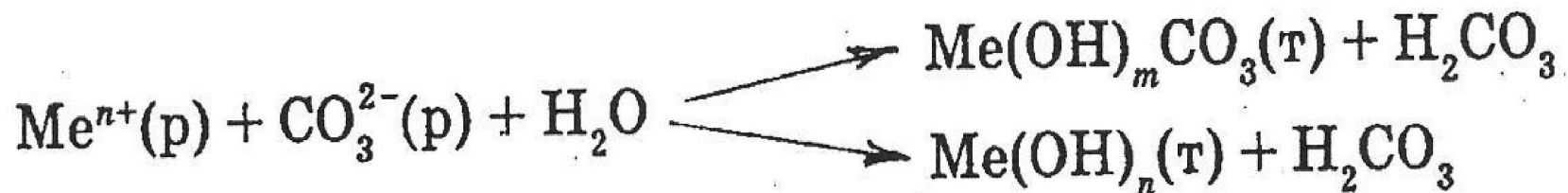
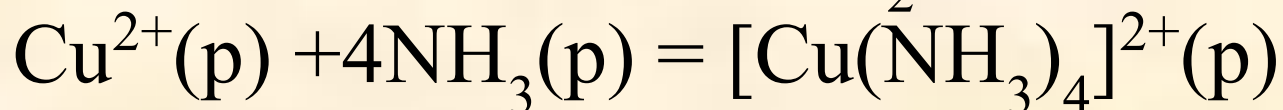
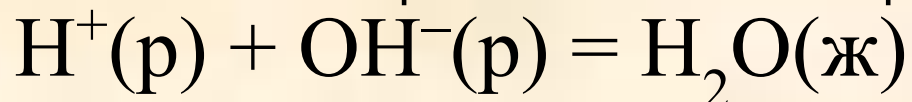
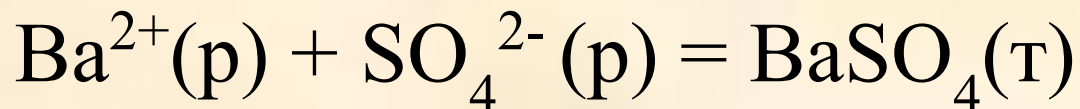
**окиснення та
відновлення
водою**

**колоїдоутворе
ння**

гідроліз

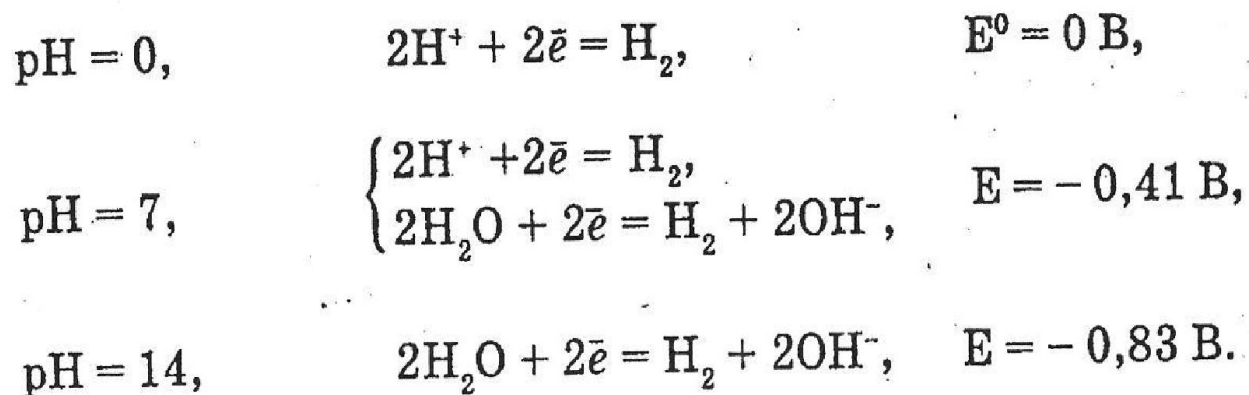
РЕАКЦІЇ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ

Загальні особливості реакцій у водному розчині та фактори, що їх ускладнюють

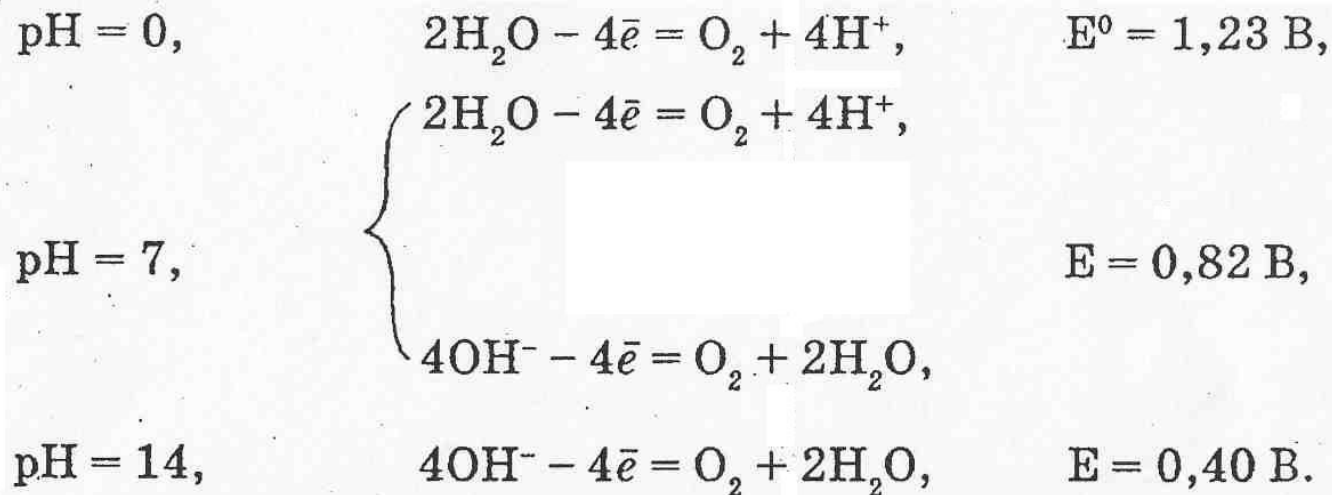


у водному розчині неможливий синтез великої кількості безводних солей, таких, як NiCl_2 , FeCl_3 , FeSO_4 та ін.

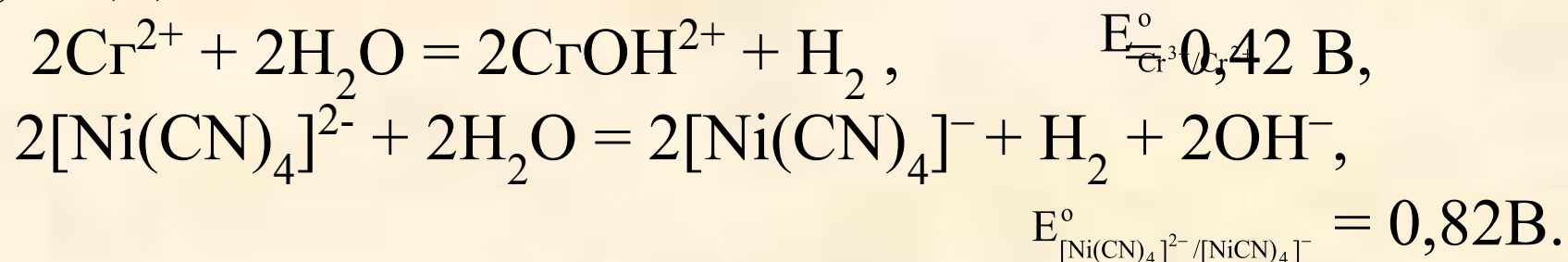
Напівреакція відновлення водню:



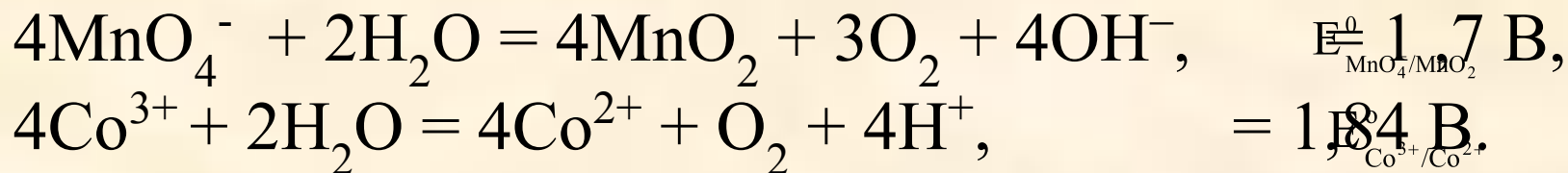
Напівреакція окиснення кисню:



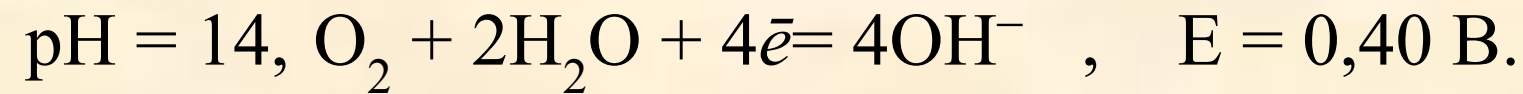
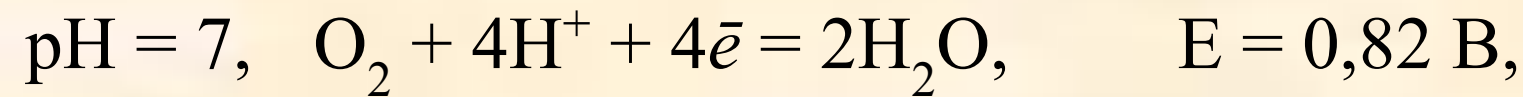
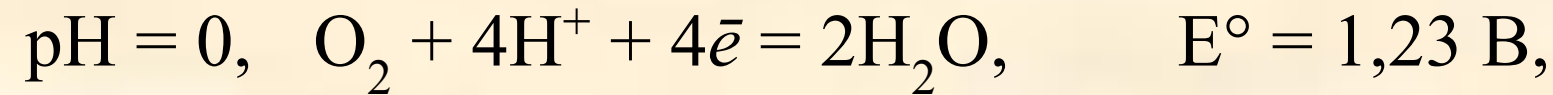
Ці процеси обмежують термодинамічну стійкість речовин у водному розчині. У нейтральному розчині (pH = 7) вода здатна окиснити розчинені в ній речовини з $E_{\text{Ox/Red}} < -0,41 \text{ В}$ і сама окиснитися розчиненими в ній речовинами з $E_{\text{Ox/Red}} > 0,82 \text{ В}$. Так, вода може окиснити найбільш активні метали, сполуки Cr(II), Ni(II), V(II) та ін.:



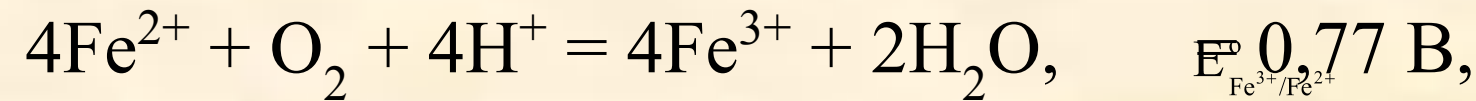
І навпаки, вода окисниться під дією сильних окисників, таких, як KMnO_4 і $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$:



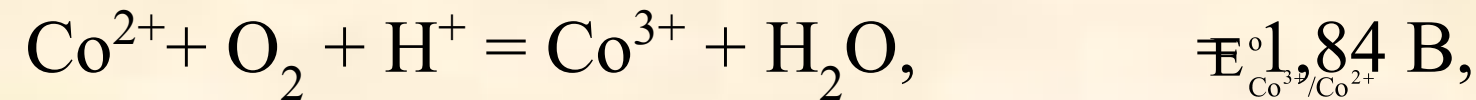
Кисень має досить сильну окисну здатність:



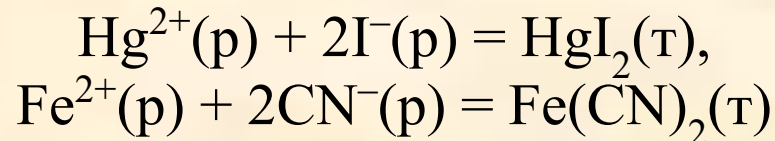
Він окиснює розчинені у воді сполуки Fe(II), Cr(II), V(II, III), Mn(II).



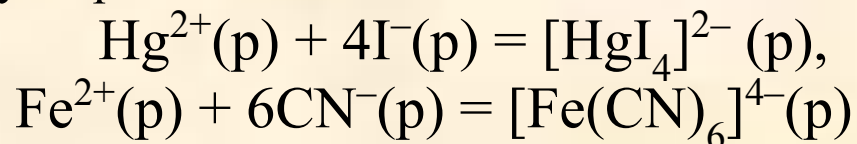
У лужному розчині в ряді випадків можуть окиснюватися й ті речовини, які в кислому розчині стійкі до дії кисню:



Перебіг реакцій у розчині може ускладнюватися також процесом комплексоутворення, наприклад, кількісний перебіг реакцій



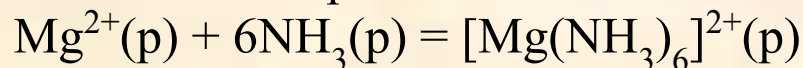
можливий лише в результаті строгого дотримання стехіометричного співвідношення кількості реагентів. Наявність надлишку іонів I^{-} та CN^{-} у розчині веде до реакції комплексоутворення:



$K_{\text{нест}}$ іона $[\text{HgI}_4]^{2-}$ дорівнює $1,5 \cdot 10^{-30}$

$K_{\text{нест}}$ іона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ дорівнює $1 \cdot 10^{-24}$

реакція



не йде ($K_{\text{нест}}$ іона $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ дорівнює $2 \cdot 10^3$).

Реакції утворення важкорозчинних речовин з розчинних

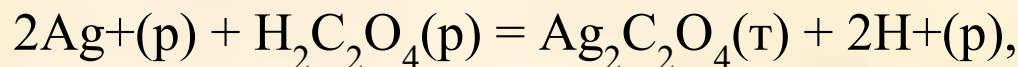
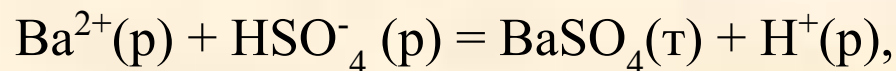
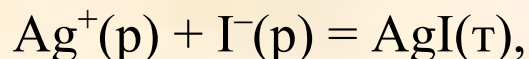
```
graph TD; A[Реакції утворення важкорозчинних речовин з розчинних] --> B[Реакції утворення важкорозчинних речовин, не ускладнені гідролізом.]; A --> C[Реакції утворення важкорозчинних речовин, ускладнені гідролізом];
```

*Реакції утворення
важкорозчинних речовин, не
ускладнені гідролізом.*

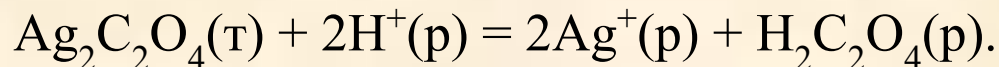
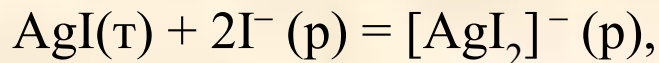
*Реакції утворення
важкорозчинних
речовин, ускладнені
гідролізом*

Реакції утворення важкорозчинних речовин, не ускладнені гідролізом

Наприклад, осади, отримані за обмінними реакціями

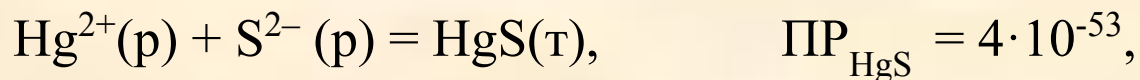


можуть взаємодіяти з надлишком осаджувача з утворенням розчинних речовин:

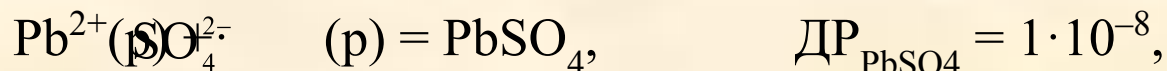


Реакції утворення важкорозчинних речовин, ускладнені гідролізом

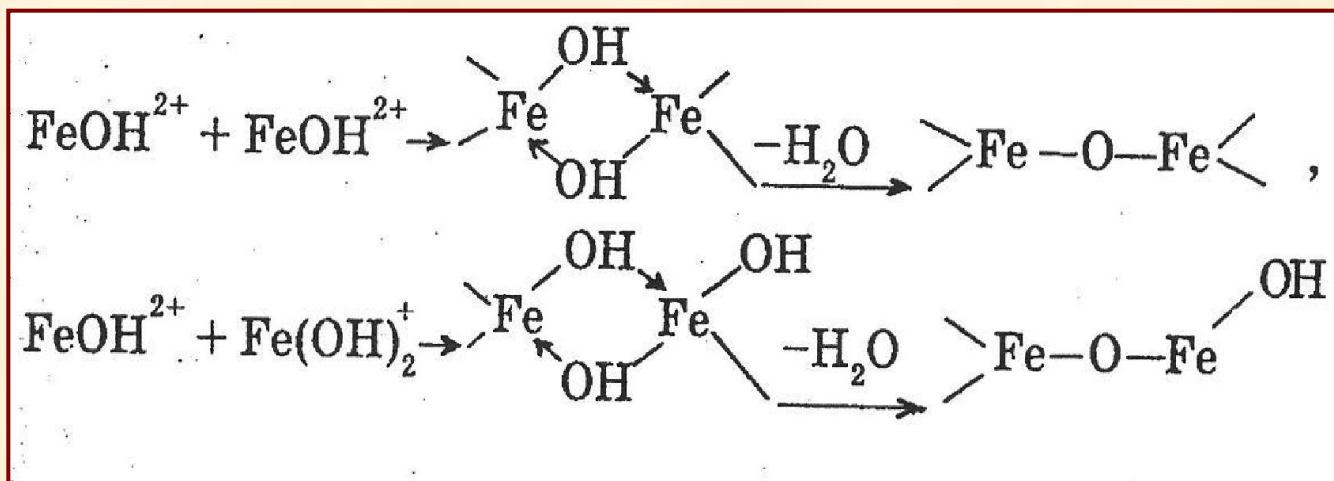
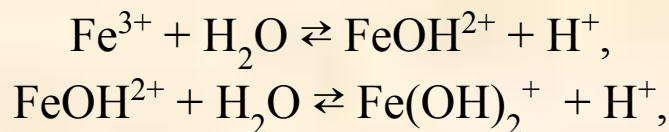
Якщо розчинність дуже мала, гідроліз практично не йде, як, наприклад, при отриманні HgS:



хоча вихідні розчинні солі Hg(II) і сульфіді лужних металів гідролізу піддаються. У той же час гідроліз може сильно ускладнити синтез PbSO_4 внаслідок обмінної реакції

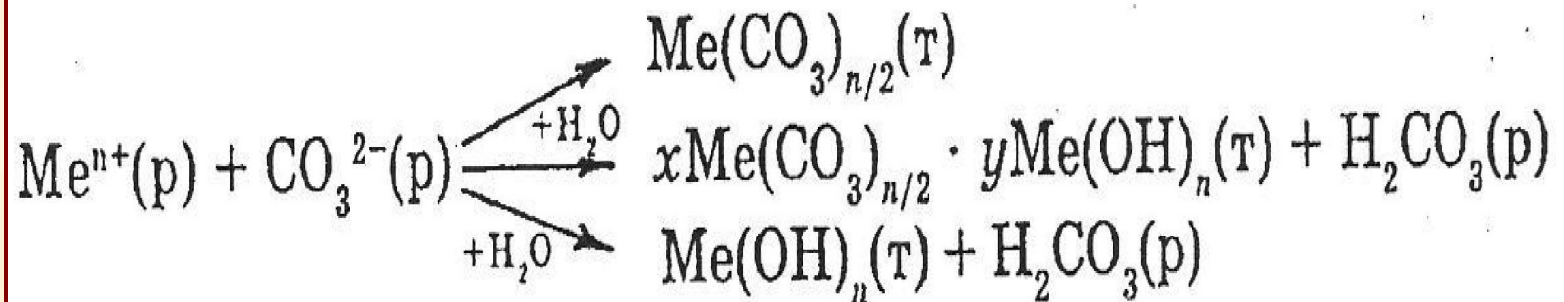
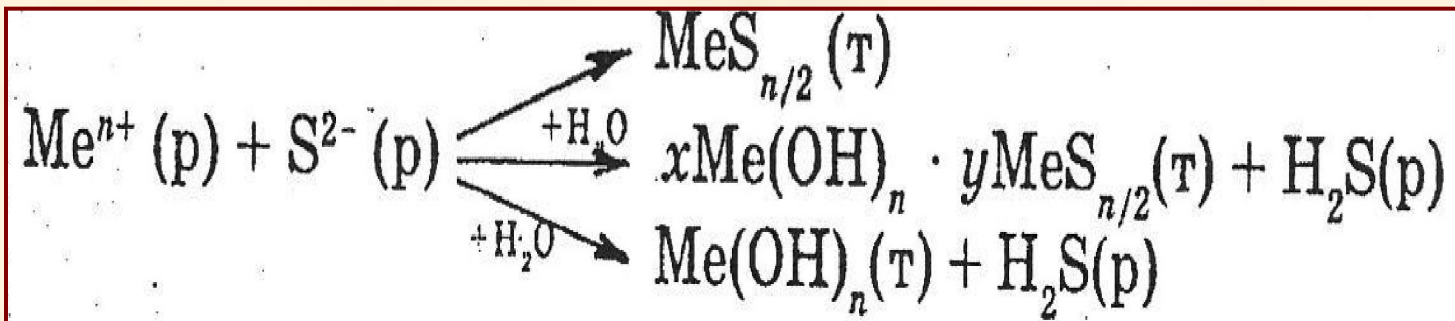


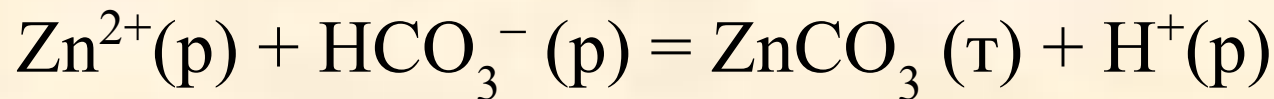
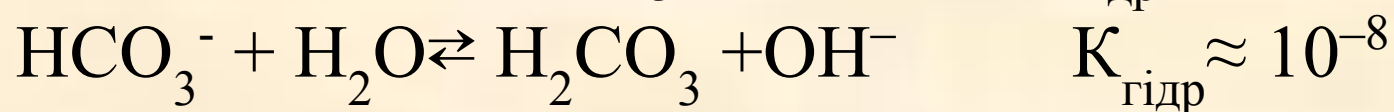
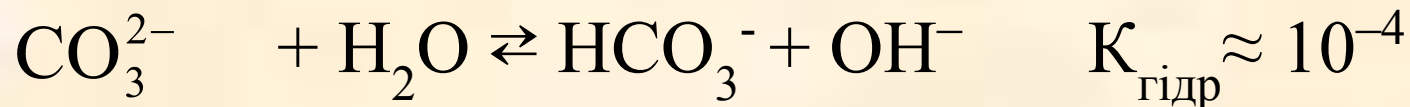
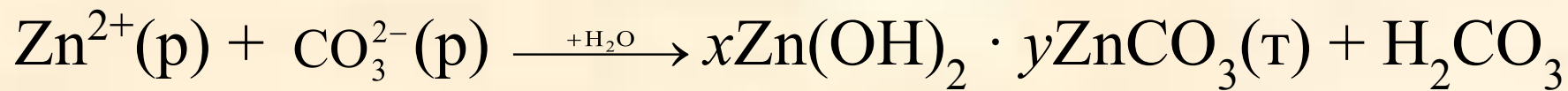
гідроліз солей з багатозарядними катіонами (гідроліз по катіону)



Спільний гідроліз у цьому випадку може привести до утворення важкорозчинних основних солей і навіть гідроксидів металів.

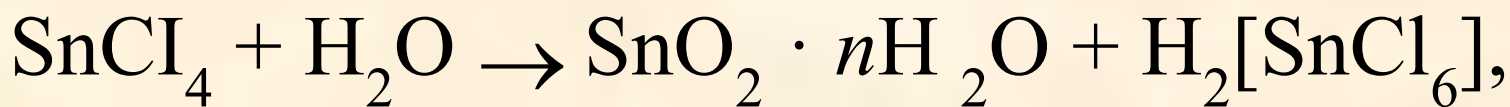
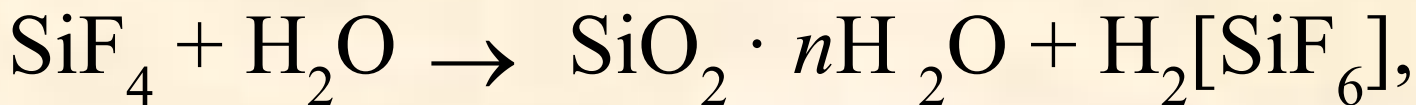
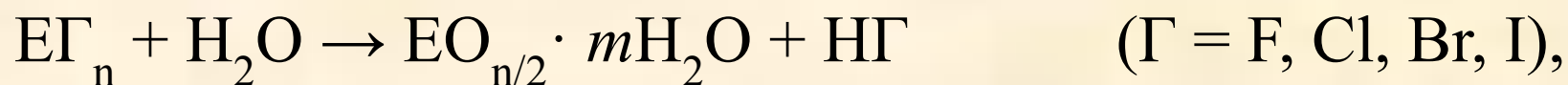
Наприклад, внаслідок спроби здійснити осадження сульфідів і карбонатів можуть перебігати процеси за схемами





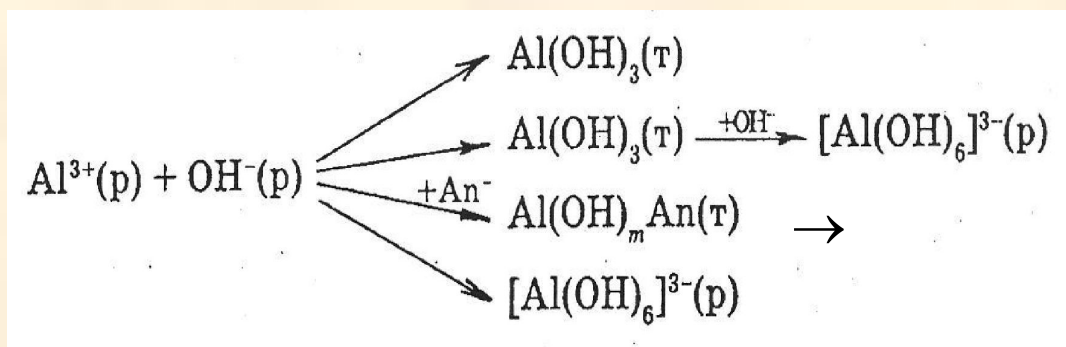
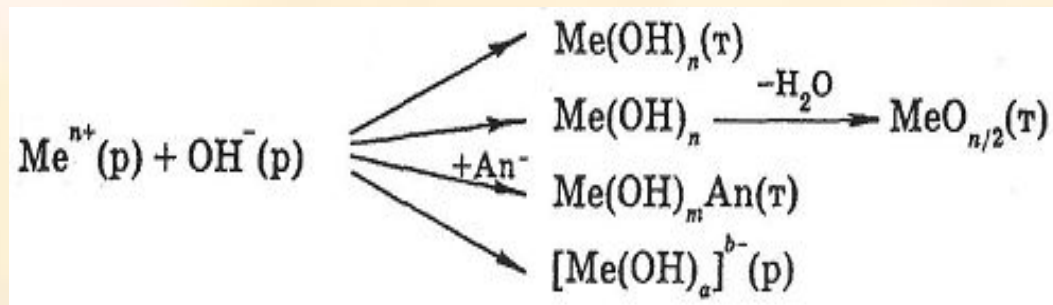
Реакції утворення важкорозчинних речовин у результаті гідролізу

Найчастіше цим шляхом одержують гідроксиди кремнію і металів, таких, як Al, Cr, Fe, Si, Ti та ін. (E), піддаючи гідролізу галогеніди, сульфіді і органічні сполуки цих елементів. Загальні схеми рівнянь реакцій, що перебігають:

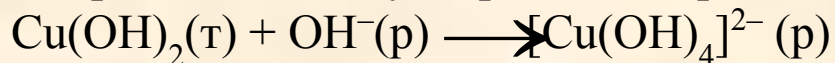


Реакції утворення важкорозчинних гідроксидів

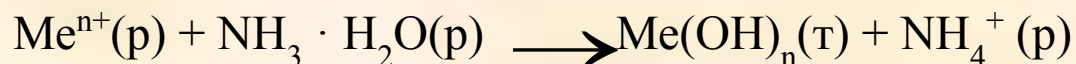
Для осадження важкорозчинних гідроксидів металів використовується реакція лужного осадження: $\text{Me}^{n+}(\text{p}) + \text{OH}^{-}(\text{p}) \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_n(\text{т})$.



У той же час $\text{Cu}(\text{OH})_2$ може розчинятися з утворенням гідроксокомплексу:



Використання водного розчину аміаку як осаджувача при отриманні важкорозчинних гідроксидів має свої обмеження. Він не забезпечує повноту осадження гідроксидів з не дуже низькими ДР, тому що в міру утворення осаду гідроксиду

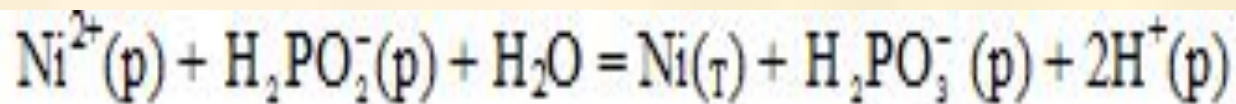


Реакції утворення металів

Можливість перебігу реакції утворення металів теоретично оцінюється з урахуванням потенціалів систем Me^{n+}/Me , $2\text{H}^+/\text{H}_2$ і системи, що містить відновник. Типовий відновник повинен входити в систему з редокс-потенціалом, більш негативним, ніж потенціал системи $2\text{H}^+/\text{H}_2$, але в той же час не окиснюватися іонами водню. Найчастіше використовувані для хімічного відновлення іонів металу у водному розчині речовини (гіпофосфіт, гідразин, гідроксиламін та ін.) мають редокс-потенціали в інтервалі від -0,5 до -1,3 В. З тою же метою використовують і метали (*цинк, магній*) більш активні, ніж отримані.

Реакції утворення металів

Добре відомим прикладом реакцій розглянутого типу є реакція "срібного дзеркала". Іони срібла можуть відновлюватися багатьма відновниками без особливих ускладнень. Але вже менша кількість відновників здатна відновлювати в розчині іони купруму, а підбір відновників іонів більш активних металів (*нікелю, кобальту, феруму* та ін.) взагалі утруднений і звичайно використовуються лише досить сильні з них у спеціально підібраних умовах. Наприклад, реакція



з високою швидкістю перебігає при кімнатній температурі або невеликому підігріві в присутності каталізатора (частинки паладію) і в лужному середовищі (малі частинки нікелю що утворюються інакше, окиснюються іонами водню).

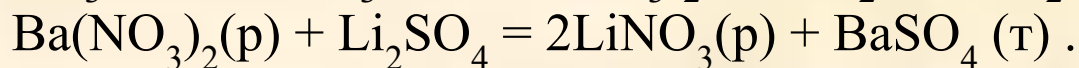
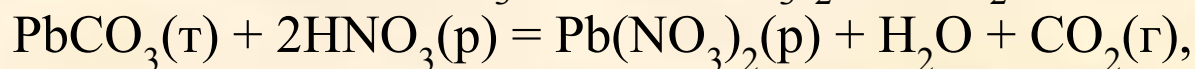
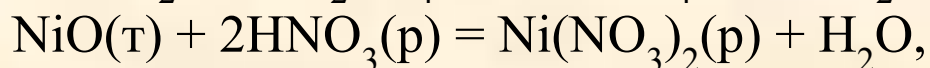
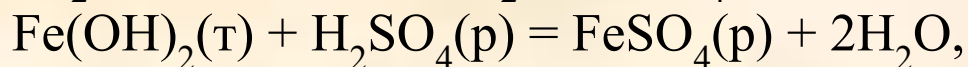
Реакції утворення важкорозчинних сполук у ході взаємодії газів з розчинами

Використання реакцій такого типу неможливо для отримання речовини, розчинної в кислотах, якщо в ході реакції розчин сильно підкисляється, як у випадку:

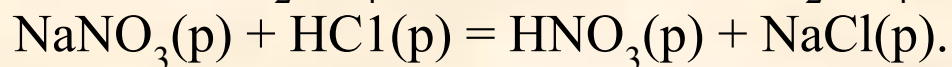
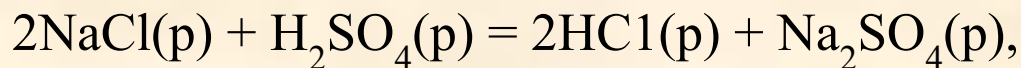


Реакції утворення легкокорозчинних речовин

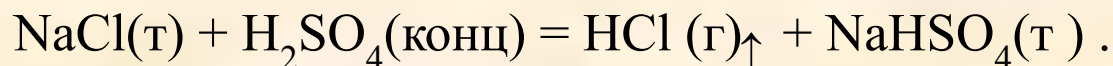
Умова необоротного перебігу таких реакцій – це утворення малодисоційованого основного продукту або малодисоційованого, газоподібного або важко розчинного у воді побічного продукту реакції, наприклад:



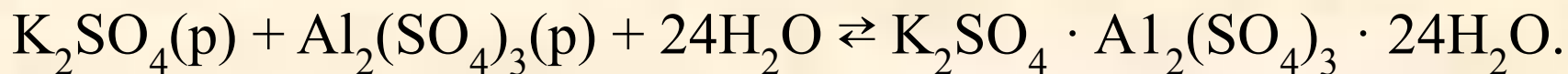
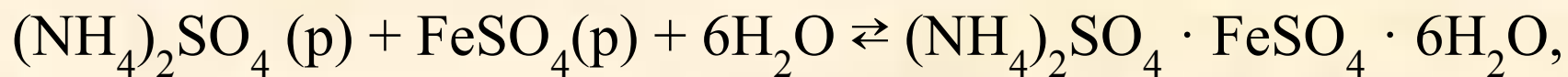
Якщо ж усі реагенти в реакційній суміші легкокорозчинні, добре дисоціюють і рівновагу не можна зсунути в бажаному напрямку, реакція непридатна для синтезу:



при використанні NaCl і концентрованої H₂SO₄ при підвищеній температурі йде реакція



Реакції утворення комплексних сполук



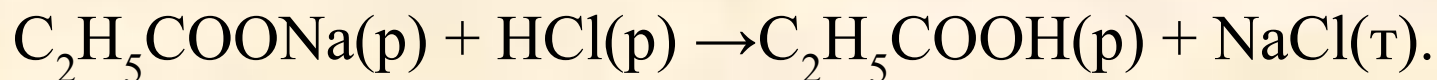
Потрібно, щоб співвідношення кількостей реагентів було строго стехіометричним і використовувалися розчини певної концентрації.

РЕАКЦІЇ В НЕВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Діапазон температур рідкого стану ряду неорганічних розчинників становить:

NH_3	HF	SO_2	HCN	H_2SO_4
- 78 ÷ 33 °C	-83 ÷ -20°C	-72 ÷ -10 °C	-14 ÷ 26 °C	10 ÷ 300 °C

У спиртовому розчині за рахунок низької розчинності NaCl може бути кількісно проведена реакція



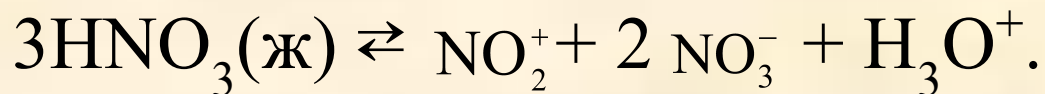
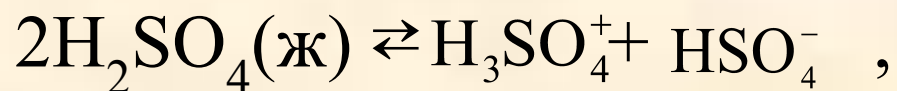
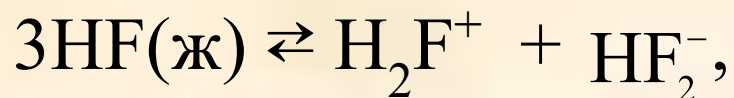
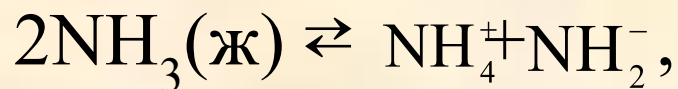
Неводні розчинники можна розділити на кілька груп:

До *першої* з них можна віднести неполярні та слабкополярні рідини, здатні лише до слабкої сольватації розчинених речовин, наприклад, рідкі вуглеводні, тетрахлорид вуглецю. У них добре розчиняються неполярні речовини.

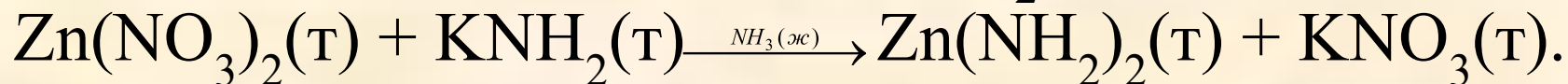
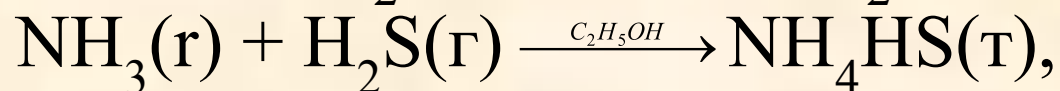
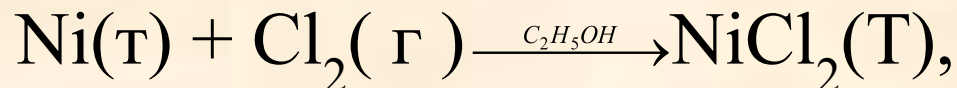
Другу групу становлять розчинники, здатні сильно сольватувати розчинені в них речовини й навіть утворювати з ними комплексні сполуки. Прикладами таких розчинників можуть служити SO_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ (диметилформахід, скорочено ДМФА).

До *третьої* групи відносять розчинники з явно вираженою іонізуючою здатністю: NH_3 , HF , HCN та ін. Такий розділ, звичайно, умовний. Здатність до іонізації та сольватації розчиненої речовини – взаємозалежні властивості. Чим вище полярність молекул розчинника, тим імовірніше здатність його до іонізації й тем ефективніше використовуються його молекули в процесі сольволізу.

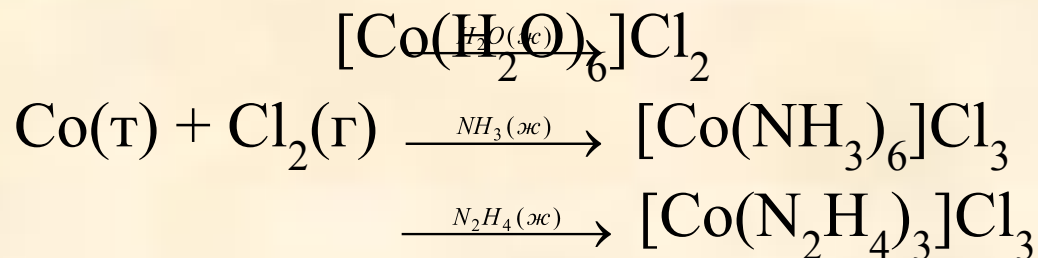
Розчинники із сильно вираженою іонізуючою здатністю одночасно схильні до самоіонізації. Це характерно для багатьох неорганічних сполук:



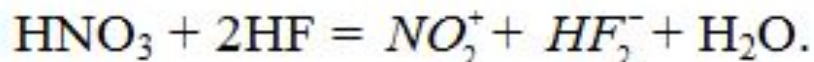
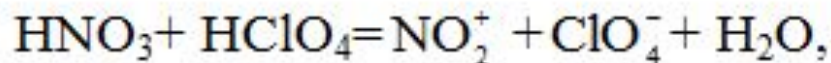
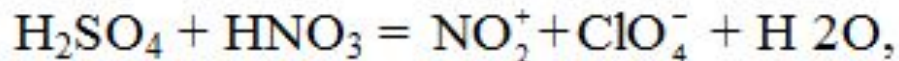
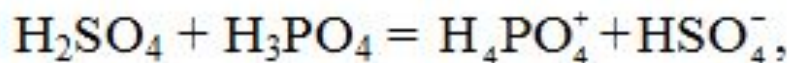
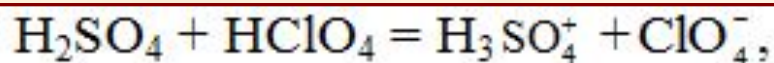
Одержують велику кількість самих різних сполук:



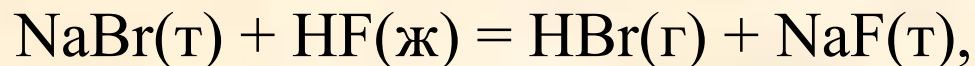
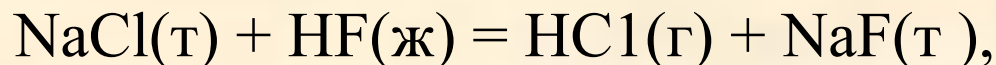
Для синтезу деяких координаційних сполук використовуються розчинники, молекули яких здатні виступати в ролі лігандів. У цьому випадку в розчині йде процес комплексоутворення за участю в ньому розчинника:



Типові у водному розчині кислоти H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 у неводному здатні виявляти також кислотні та основні властивості:

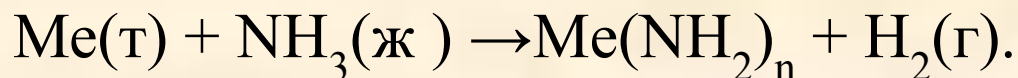


У рідкому HF і за його участю перебігають реакції обміну:

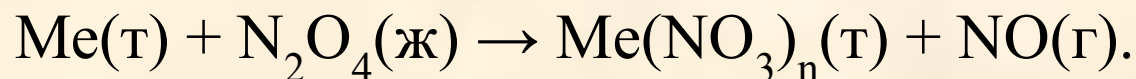


які у водному розчині неможливі (витиснення більш сильної кислоти).

Рідкий NH_3 розчиняє лужні та лужноземельні метали без їх одночасного окиснення. І тільки поступово в таких розчинах перебігає реакція утворення амідів металів:



У рідкому N_2O_4 проводять синтез безводних нітратів цинку, купрум, берилію та інших металів:



РЕАКЦІЇ У ТВЕРДІЙ ФАЗІ

Реакції за участю твердих речовин досить різноманітні за типами і умовами їх проведення:

Реакції утворення твердої речовини в розчині;

Реакції взаємодії твердої і розчиненої речовин;

Реакції взаємодії твердої і газоподібної, двох або декількох твердих речовин;

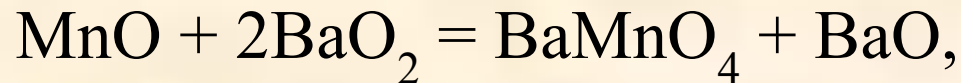
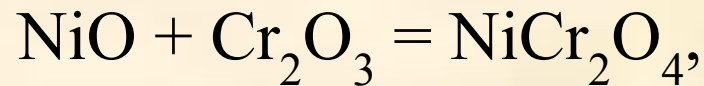
Реакції розкладання (термолізу) твердих речовин.

РЕАКЦІЇ У ТВЕРДІЙ ФАЗІ

В твердій фазі перебігають наступні реакції:

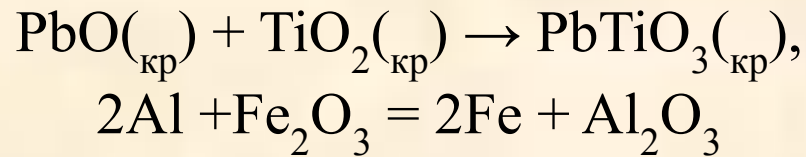
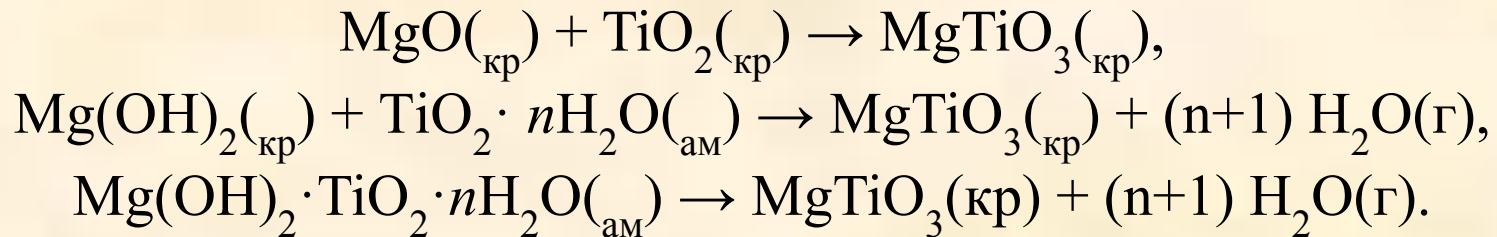
Реакції взаємодії твердої і газоподібної, двох або декількох твердих речовин;

Реакції розкладання (термолізу) твердих речовин

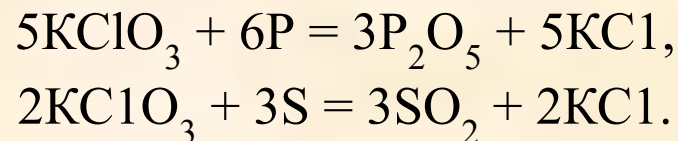


РЕАКЦІЇ У ТВЕРДІЙ ФАЗІ

Вплив ступеню гомогенності реакційної суміші, дисперсності реагентів і впорядкованості їх структури на швидкість реакції можна проілюструвати на прикладі :

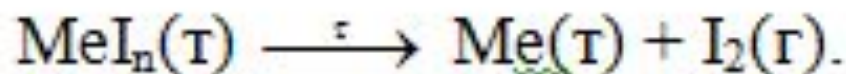
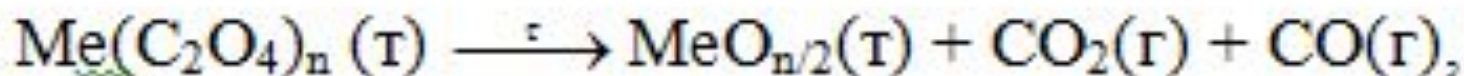
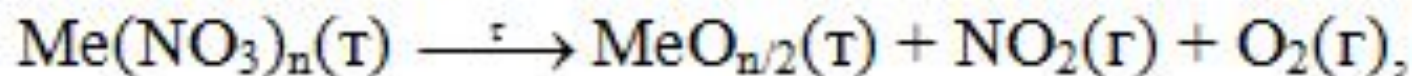
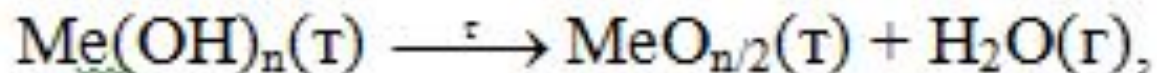


Деякі сильно екзотермічні реакції у твердій фазі можуть перебігати навіть без підігріву (під час розтирання суміші, при ударі), наприклад, реакції:



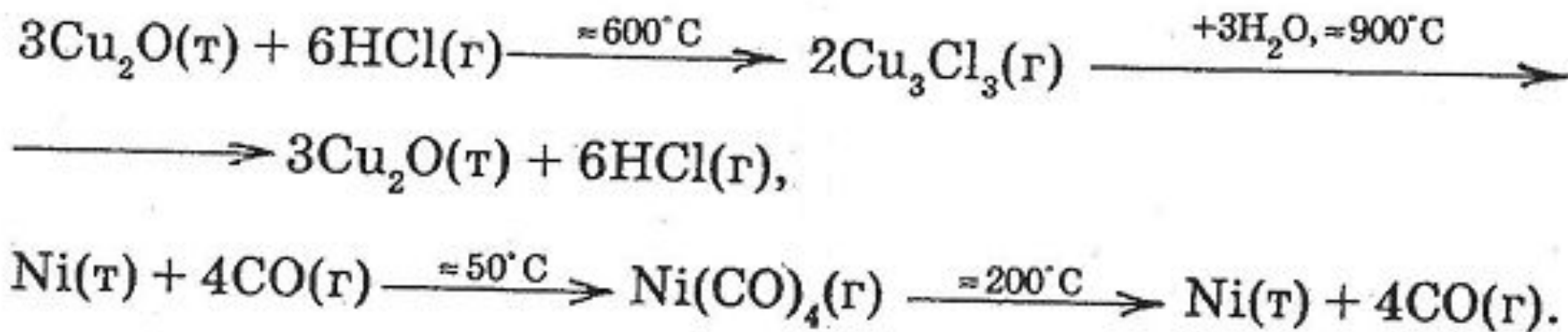
РЕАКЦІЇ У ТВЕРДІЙ ФАЗІ

У неорганічному синтезі для отримання багатьох твердих речовин, зокрема оксидів і особливо чистих металів, широко використовуються реакції термолізу (термічного розкладання):



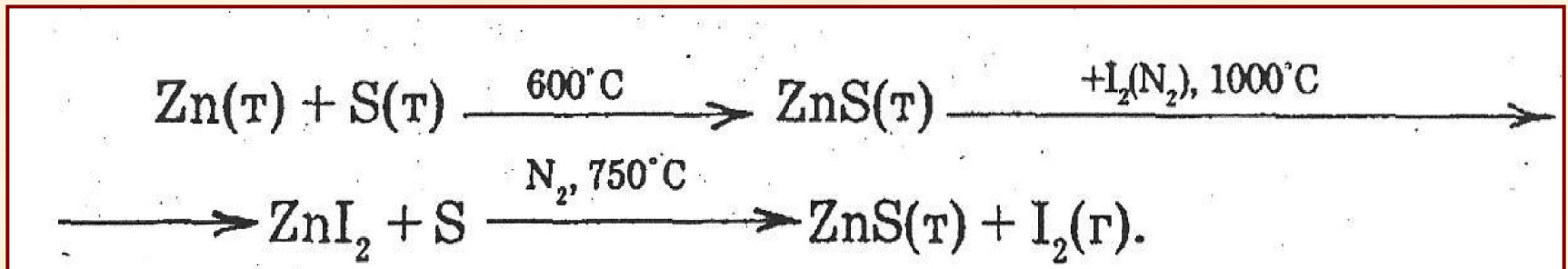
РЕАКЦІЇ ЗА УЧАСТЮ ГАЗІВ

Практичне застосування у отриманні та синтезі знаходять хімічні транспортні реакції, що перебігають за участю газоподібних речовин. У ході цих реакцій утворюються проміжні летучі продукти, які в струмі вихідного газу або газу-носія, що спеціально вводиться в систему, можна транспортувати в реакційну зону з іншими температурою і тиском. Типовим прикладом можуть служити реакції



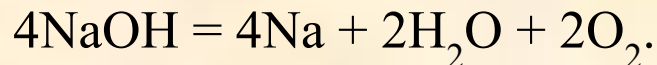
РЕАКЦІЇ ЗА УЧАСТЮ ГАЗІВ

Прикладом транспортної реакції, використовуваної в неорганічному синтезі, може служити реакція отримання крупнокристалічного сульфіду цинку, що перебігає через наступні стадії

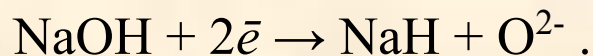


РЕАКЦІЇ В РОЗПЛАВІ

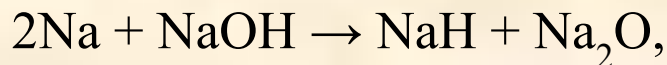
Електроліз розплавів солей – це основний метод отримання активних металів. Наприклад, при отриманні натрію з розплав його гідроксиду сумарною корисною реакцією є реакція



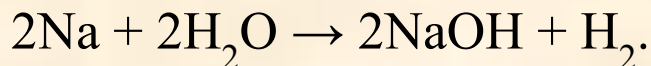
Поряд із цим можуть перебігати також побічні процеси, що призводять до зниження виходу струму натрію. На катоді можливе утворення гідриду натрію:



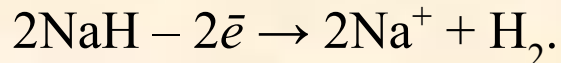
Крім того, натрій, що виділяється на катоді, здатний розчинятися в електроліті та реагувати з ним:



а також взаємодіяти з водою, що утворюється у результаті розряду OH^- -іонів на аноді



Гідрид натрію, у свою чергу, здатний розряджатися на аноді з виділенням водню:



У результаті можливе утворення в електролізері "гримучої" суміші.