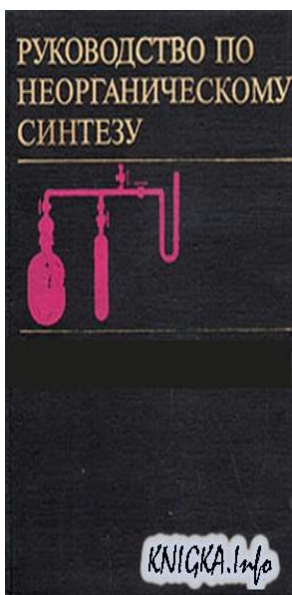


# ВВЕДЕНИЕ

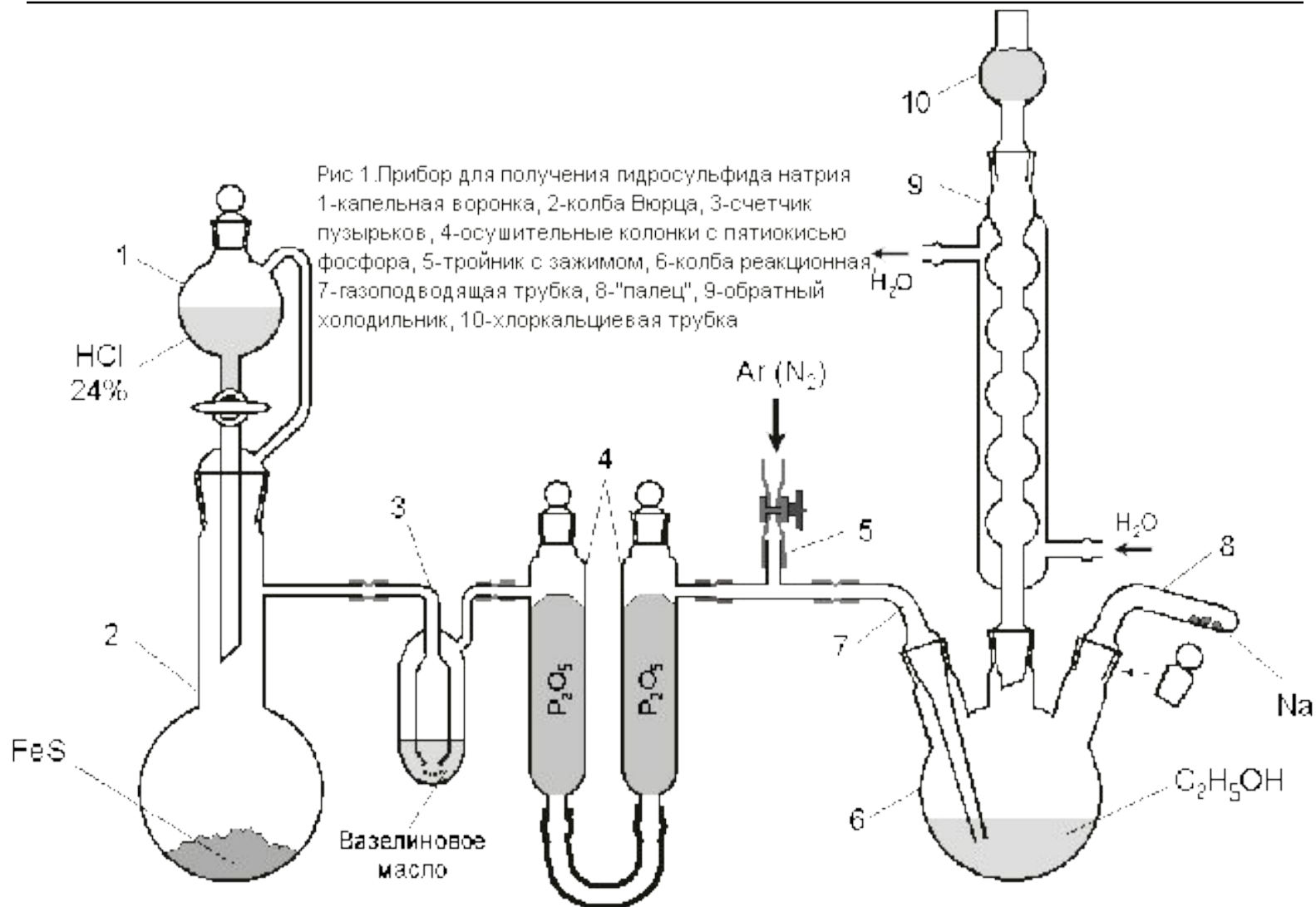
Роль теоретических представлений в планировании синтезов очень велика. Любой неорганический синтез (НС) является исследовательской работой и требует теоретического осмысления различных подходов для его выполнения.



- Процессы неорганической химии отличаются большим разнообразием, поэтому освоение теоретических основ неорганического синтеза поможет студентам преодолеть препаративные трудности, возникающие при выполнении эксперимента. Современный синтез основан на закономерностях и правилах науки, на научных обобщениях опыта. Вместе с тем, синтез помогает вырабатывать и систематизировать знания.



# Получение гидросульфида натрия



## Существуют три направления неорганического синтеза:

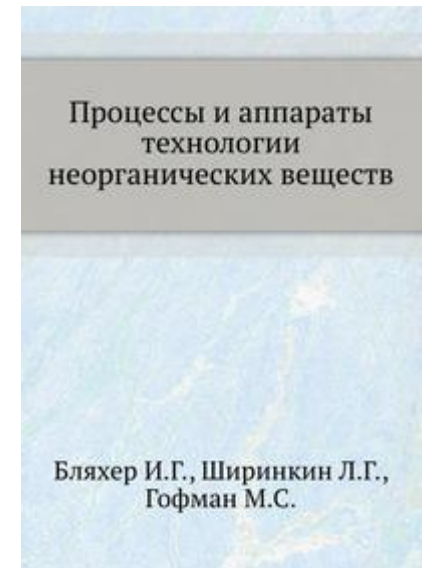
- получение известных веществ по известным методикам,
- получение известных веществ с определенной заданной морфологией (высокодисперсных порошков, монокристаллов, тонких пленок и др.)
- и получение новых, ранее неизвестных веществ.



# Классификация методов НС

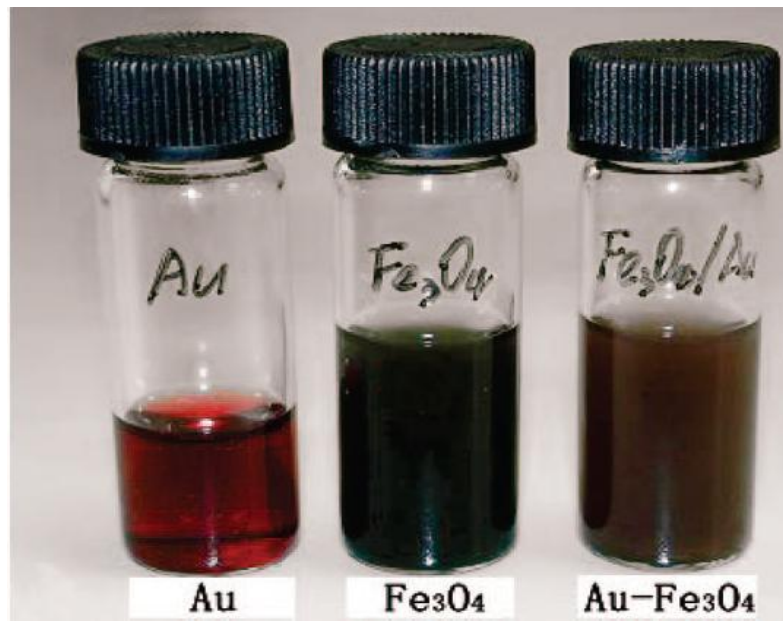
- Методы неорганического синтеза можно систематизировать, используя разные подходы:
- по классам синтезируемых соединений (синтез оксидов, гидроксидов, гидридов и т. д.),
- по типам химических реакций, используемых в синтезе (хлорирование, гидролиз, термолиз и др.),
- по агрегатному состоянию реагентов (синтез в газовой, твердой, жидкой фазе),
- по характеру используемой аппаратуры (синтез в вакууме, низкотемпературный синтез и т.д.),
- по количеству используемых реагентов (макро-, полумикро-, микросинтез).

Однако ни одна из этих классификаций не охватывает все разнообразие методов. Например, оксиды металлов чаще всего получают при высокой температуре, а комплексные соединения - в водном растворе.





- Но эти соединения можно получить и при других условиях, используя самые разные реакции. Так, для получения оксидов металлов можно использовать реакции химического или электрохимического окисления металлов в водном или неводном растворе, окисления их низших оксидов при комнатной температуре и др.
- При этом синтез можно вести на воздухе и в вакууме, получать вещество в микро-или макроколичестве.





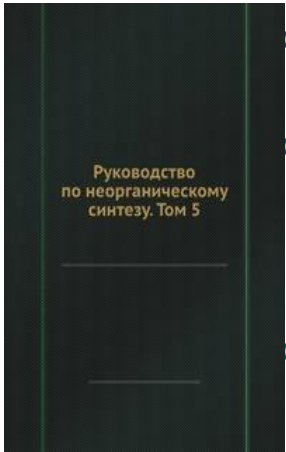
## Цель курса ОСНВ и ПС

Теоретические обобщение неорганической химии — позволяют прогнозировать пути синтеза заданных соединений и сознательно выбирать условия проведения реакций.

Цель курса – **освоение студентами теоретических представлений различных методов синтеза неорганических соединений, их разделения и очистки, освоение методологии осуществления целенаправленного синтеза.**

# Основная литература

- 1. Черкасова, О. А. Основы неорганического синтеза: учеб. пособие [Электронный ресурс]/ Т. Г. Черкасова, О. А. Кузнецова, Н. Н. Чурилова, Т. М. Шевченко, Г. В. Кохно, Э. С. Татарина. – Электрон. издан. – Кемерово : КузГТУ, 2012.
- 2. Свиридов, В. В. Неорганический синтез / В. В. Свиридов, Г. А. Панкович, Е. И. Василевская. – Минск. : Изд-во БГУ, 2009. – 221 с.
- 3 Экспериментальные методы химии высоких энергий / под ред. М. Я. Мельникова. – М. : МГУ, 2009. – 824 с.
- 4. Сергеев, Г. Б. Нанохимия / Г. Б. Сергеев. – М. : МГУ, 2007. – 335 с.
- 5. Лисневская, И. В. Лабораторный практикум по неорганическому синтезу: учеб. пособие / И. В. Лисневская, И. В. Рыбальченко. – Ростов-на Дону, 2010. – 173 с.
- 6. Лидин, Р. А. Химические свойства неорганических веществ: учеб. пособие для вузов / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева. – М. : Колос, 2008. – 480 с.



Руководство  
по неорганическому  
синтезу. Том 5

# Дополнительная литература

---

- 6. Руководство по неорганическому синтезу / под ред. Г. Брауэра, Т. 1-6. – М. : Мир, 1985. – 658 с.
- 7. Синтез неорганических соединений / под ред. У. Джолли. Т. 1-2. – М. : Мир, 1966. – 425 с.
- 8. **Ключников, Н.Г.** Руководство по неорганическому синтезу / Н.Г. Ключников. – М.: Химия, 1983. – 391 с.
- 9. Якименко, Л. М. Электрохимический синтез неорганических соединений / Л. М. Якименко, Г. А. Серышев. – М. : 1984. – 188 с.
- 10. Горичев, И. Г. Руководство по неорганическому синтезу / И. Г. Горичев, Б. Е. Зайцев, Н. А. Киприянов. – М. : Химия, 1997. – 320 с.
- 11. Физико-химические методы исследования неорганических веществ: учеб. пособие / под ред. А. Б. Никольского. – М. : Академия, 2006. – 448 с.

РУКОВОДСТВО ПО  
НЕОРГАНИЧЕСКОМУ  
СИНТЕЗУ

Редактор Г.Брауэр  
Том 6

Перевод с английского  
канд. хим. наук Н. А. Добряиной,  
канд. хим. наук В. И. Петрова  
и канд. хим. наук С. И. Троицкой

# 1. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ НЕОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

---

- При изучении химической реакции с целью применения ее для получения какого-либо вещества можно наметить следующие этапы:
  - 1 - установление самого факта образования соединения или протекания той или другой реакции;
  - 2 - выяснение возможности и условий получения данной реакцией вещества в индивидуальном состоянии непосредственно или с применением существующих средств разделения и рафинирования;
  - 3- обоснование количественной стороны протекания реакции.

# 1.1. Равновесные и генеалогические синтезы

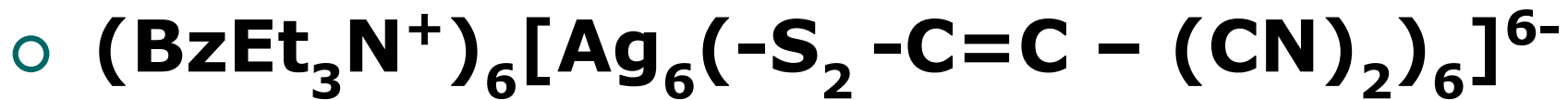
Неорганические синтезы условно можно разделить на две группы: **"равновесные"** и **"генеалогические"**.

- В **"равновесным"** синтезам относятся реакции решающим моментом которых является:
  - - **Энергетическая ценность** продуктов реакции по отношению, как к исходным веществам, так и к возможным альтернативным наборам продуктов.
  - - **Механизмы реакций** играют второстепенную, зачастую незначительную роль.
  - - **Структура продуктов** даже отдаленно не напоминает структуру исходных веществ .

# Пример равновесного синтеза

Особенно эффектны такие реакции при получении комплексных соединений, т.е. в **Химии кластеров**.

Так при восстановлении  $\text{AgNO}_3$  в ацетонитриле бензилтриэтиламмониевой солью аниона  $\text{L}^{2-}$  ( $-\text{S}_2-\text{C}=\text{C}-(\text{CN})_2$ ) происходит «самосборка» соединения:



В анионе образуется центральный искаженный **октаэдрический кластер**



# Основные задачи *равновесных* синтезов

---

- При планировании "*равновесных*" синтезов необходимыми являются следующие основные задачи:
- 1- выбор температуры и других условий, обеспечивающих равновесное протекание процесса;  $\Delta G = - R \cdot T \cdot \ln K = - 2,3R \cdot T \cdot \lg K$
  - 2- сдвиг равновесий в сторону необходимого продукта реакции;
  - 3- при необходимости обеспечение достаточного запаса энергии у исходных веществ;
  - 4- если синтез выполнен в условиях, отличающихся от условий хранения продукта, то нужно выбрать методику "замораживания" равновесия.

# Метод замораживания равновесий

---

- Если образовавшиеся при высокой температуре **быстро охладить**, то равновесие не успевает сразу сместиться, а затем **уже не смещается** из-за малой скорости реакции при низкой T-ре. Таким образом **сохраняется соотношение между веществами, существовавшее** при высокой температуре. Это соотношение может быть определено путем анализа.

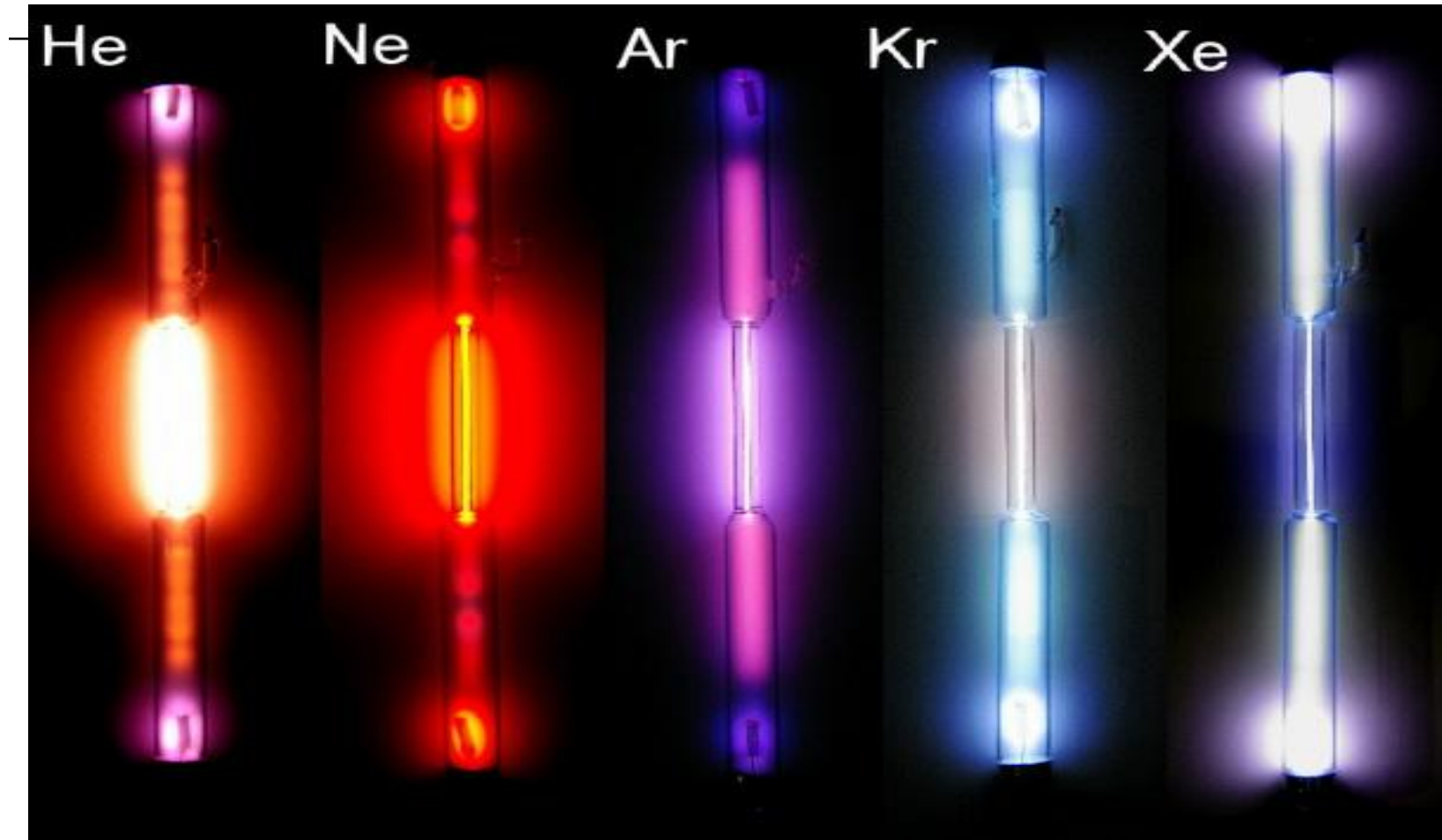


## Пример замораживания

---

Если в тугоплавкой металлической трубке поместить смесь  $\text{H}_2$  с  $\text{O}_2$  и выдержать ее некоторое время при  $2500\text{ }^\circ\text{C}$ , то установится соответствующее **этой T-ре равновесие** между исходными газами и водяным паром. При очень быстром охлаждении трубки равновесие не успевает сместиться

В дальнейшем оно не смещается из-за малой скорости реакции при низких  $T$ . Благодаря этому анализ содержимого трубки даст результаты, соответствующие положению равновесия при  $2500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Для контроля опыт повторяют, достигая равновесия с другой стороны, вводя первоначально в трубку не смесь  $\text{H}_2$  с  $\text{O}_2$ , а воду. Результаты обоих опытов должны совпасть, так как одно и то же положение равновесия одинаково достижимо с обеих сторон.



# Поясните...

**16** НЕМЕТАЛЛЫ  
**ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ**

Свечение в разряде	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$		$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	Содержание в $1\text{ м}^3$ воздуха
<b>ГЕЛИЙ</b>	-272	<b>He</b>	-269	<b>Ar</b> – 9,3 л
<b>КРИПТОН</b>	-249	<b>Ne</b>	-246	<b>Ne</b> – 18 мл
<b>АРГОН</b>	-189	<b>Ar</b>	-186	<b>He</b> – 4,6 мл
<b>НЕОН</b>	-157	<b>Kr</b>	-153	<b>Kr</b> – 1,1 мл
<b>КСЕНОН</b>	-112	<b>Xe</b>	-108	<b>Xe</b> – 0,086 мл
	-72	<b>Rn</b>	-62	<b>Rn</b> – $6 \cdot 10^{-16}$ мл



**He**

**Ne**

1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 1s<sup>2</sup>

**СИНТЕЗИРОВАННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

**KrF<sub>2</sub>**    **XeF<sub>4</sub>**    **XeF<sub>6</sub>**    **XeO<sub>3</sub>**

СИЛЬНЫЙ ОКИСЛИТЕЛЬ    ВЗРЫВАТОЕ ВЕЩЕСТВО

**ОЧИСТКА ЯДЕРНЫХ ОТХОДОВ** 

**АЭРОСТАТ**

**He**

**СВАРКА**

**Ar, He**

**РЕНТГЕНОГРАММА**

**Xe**

**ХИМИЯ**  EDUSTRONG™  
www.edustrong.ru

**ВАКЦИНА**  ВАКЦИНА

Министерство образования и науки Российской Федерации  
 Федеральное государственное учреждение науки "Институт химической физики  
 Российской академии наук"

 ICP

- 
- Инертные газы имеют очень низкие точки кипения и плавления, что позволяет их использовать в качестве холодильного агента в криогенной технике. Так, жидкий гелий. Так, жидкий гелий, который кипит при 4,2 К ( $-268,95\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), используется для получения сверхпроводимости — в частности, для охлаждения сверхпроводящих. Так, жидкий гелий, который кипит при 4,2 К ( $-268,95\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), используется для получения сверхпроводимости — в частности, для охлаждения сверхпроводящих обмоток электромагнитов, применяемых, например, для магнитно-резонансной томографии. Так, жидкий гелий, который кипит при 4,2 К ( $-268,95\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), используется для получения сверхпроводимости — в частности, для охлаждения сверхпроводящих обмоток электромагнитов, применяемых, например, для магнитно-резонансной томографии и других приложений ядерного магнитного резонанса. Жидкий неон, хотя и не достигает таких низких температур как жидкий гелий, также находит применение в криогенике, потому что его охлаждающие свойства (удельная теплота

# "Генеалогические" синтезы

---

"Генеалогические" синтезы приводят к получению продуктов, **строение которых тесно связано со строением исходных веществ** и однозначно определяется механизмами возможных реакций.

- По отношению к исходным веществам продукты должны быть энергетически выгодными, но они могут быть невыгодны по отношению к альтернативным продуктам и проявлять, поэтому, свойства метастабильных веществ.

## Пример «ГС»

---

- Так при синтезе бис (трифенилсилил)ртуть разлагается при освещении или нагреве на ртуть и гексафенилдисилан:
- $\text{Hg}(\text{SiPh}_3)_2 = \text{Hg} + \text{SiPh}_3 - \text{SiPh}_3$

# Основные задачи "генеалогических" синтезов

---

При планировании "генеалогических" синтезов основными задачами также являются:

- 1- выбор температуры,
- 2- обеспечение достаточного запаса энергии у исходных веществ и других условий для протекания заданного режима синтеза.

Однако в этом случае речь идет о конкретном, часто довольно узком интервале условий, способствующих протеканию реакций по заданному механизму.

**Остальные задачи** – это выбор фотохимических способов воздействия на систему, катализаторов, методики хранения продуктов и другие моменты.



## *Псевдоравновесные синтезы*

---

Промежуточную группу образуют "псевдоравновесные" синтезы, протекающие в условиях, когда ряд химических превращений невозможен по причине их кинетической заторможенности, а ход остальных полностью определяется термодинамическими соображениями.

## Пример «ПС»

---

- Изучая системы с оксалатными комплексами, следует помнить, что щавелевая кислота уже при 25 0С нестабильна, т.е. распадается на CO, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Но если температура недостаточно велика, чтобы процесс разрушения кислоты шел с заметной скоростью, при выполнении этого анализа нужно игнорировать продукты, содержащие один атом углерода.

# Классификация равновесных синтезов

---

Среди многообразия химических реакций в равновесных системах можно выделить отдельные группы, взяв за основу различные признаки.

- За основу можно взять компонентность системы:
- **двойные системы**, химическим содержанием которых являются реакции соединения – разложения и диспропорционирования;
- **тройные системы**, где, кроме того, возможны реакции вытеснения и замещения;
- **четверные системы**, для которых возможны реакции двойного обмена, а также более сложные системы.

# Классификация равновесных синтезов

---

- С другой стороны, химические реакции могут протекать в **ГОМОГЕННЫХ УСЛОВИЯХ** – в газовой, жидкой или твердой фазе, в расплаве или твердом растворе;
- или же в **гетерогенной системе** с участием двух твердых фаз, твердой и жидкой, твердой и газообразной, жидкой и газообразной и даже одновременно с участием твердой, жидкой и газообразной фаз.

# Стадии проведения синтеза

---

Условия синтеза редко позволяют получить соединение в чистом виде.

○ Для этого обычно необходимы три стадии:

- 1- **проведение самой реакции** в гомогенных или гетерогенных условиях,
- 2- **отделение синтезированного соединения** от других продуктов реакции и маточника,
- 3- **специальная операция очистки или рафинирования** для освобождения от небольшого количества примесей продуктов побочных реакций.

# Трудности синтеза

Получению вещества в чистом виде мешает:

**образование твердых растворов** на основе целевого и побочного продуктов реакции

**появление азеотропов.** АЗЕОТРОПНЫЕ СМЕСИ - это жидкие смеси, характеризующиеся равенством составов равновесных жидкой и паровой фаз. При их перегонке образуется конденсат того же состава, что и исходный р-р; поэтому азеотропные смеси наз. также нераздельнокипящими. Наличие азеотропных смесей существенно затрудняет разделение жидких смесей и требует применения специальных методов ректификации

- 
- Вместе с тем, в некоторых условиях для гетерогенных реакций, например химических транспортных реакций, синтез как бы совмещается с процессом отделения продуктов реакции от исходных веществ и рафинированием конечного продукта методом перегонки.

# Родий

---





# Палладий

---



# Осмий



# Иридий

---

