

Пояснительная записка

Программа спецкурса "Основы неорганического синтеза" предназначена для студентов старших курсов химического факультета университета, специализирующихся на кафедре неорганической химии. Спецкурс состоит из нескольких разделов, которые знакомят студентов с современными методами синтеза неорганических соединений (в растворе, с участием газов, в твердой фазе, в расплаве и др.), а также с основными методами разделения и очистки в неорганическом синтезе. Программа составлена таким образом, чтобы студенты усвоили принципы классификации методов синтеза, уяснили общие особенности протекания химических реакций в различных фазах и характер влияния различных факторов (температуры, давления и др.) на химический процесс и на свойства его продуктов (состав, чистоту, структуру, дисперсность, форму), научились проводить анализ и обоснование возможности и рациональности метода и условий синтеза различных классов неорганических соединений, причем при необходимости – на основании общей характеристики термодинамических и кинетических факторов. Следует отметить, что в спецкурсе обсуждаются проблемы лабораторных синтезов, которые при промышленной реализации могут получить иную интерпретацию.

Объем материала, включенного в программу, не позволяет обстоятельно рассмотреть его в пределах ограниченного числа учебных часов спецкурса. Особое внимание уделяется наиболее широко используемому синтезу неорганических веществ в растворе. Однако ориентируясь на программу, наиболее активные студенты могут освоить и те разделы курса, которые были опущены или сокращены в лекциях.

В качестве учебной литературы рекомендованы: основные научные работы обзорного характера по различным разделам неорганического синтеза, в том числе и зарубежных авторов; учебные пособия, содержащие материал курсов неорганической, коллоидной, аналитической химии, химической термодинамики, химической кинетики, который используется для теоретического обоснования методик синтеза неорганических соединений, в частности, для изучения проблемы синтеза неорганических веществ с заданными свойствами (дисперсностью, степенью однородности, структурой, чистотой, формой и др.). В качестве справочной литературы рекомендованы наиболее фундаментальные руководства по препаративной неорганической химии. Они содержат обширную информацию о методиках синтеза конкретных неорганических веществ самых различных классов, об экспериментальных методах в неорганическом синтезе, о методах очистки веществ и др. Однако в них отсутствует обоснование предлагаемых методов и методик синтеза, что ограничивает возможности использования этих руководств в качестве учебников.

I. Введение [1, 30]

Основные направления исследований в современном неорганическом синтезе: управление химическим процессом, поиск путей получения и идентификации новых неорганических соединений; создание новых методов получения известных соединений. Проблема существования соединений и проблема методов синтеза новых неорганических соединений. Роль предшественников (прекурсоров) в неорганическом синтезе: в растворе (при гидролизе органических соединений металлов типа алкоксидов), в твердой фазе (при термическом разложении соединений), в газовой фазе (при химической эпитаксии).

Принципы классификации методов неорганического синтеза. Анализ и обоснование возможности и рациональности метода и выбор условий синтеза на основании общей характеристики термодинамических и кинетических факторов, определяющих возможность протекания и скорость реакции. Охрана труда в неорганическом синтезе.

2. Синтез неорганических соединений в растворе [1-23,25,26]

2.1. Общая характеристика процессов, используемых при синтезе в растворе.

2.1.1. Растворение твердых веществ. Зависимость растворимости от природы растворяемого вещества и растворителя. Процессы, осложняющие растворение. Изотермы растворимости, их использование для оценки возможности синтеза вещества в определенном растворителе.

Особенности использования различных растворителей в синтезе. Оценка свойств веществ как растворителей и сред для проведения синтеза. Классификация растворителей. Донорные и акцепторные числа растворителей. Принципы подбора растворителей для синтеза. Растворитель как средство управления химическим процессом: регулирование гомо- и гетеромолекулярной ассоциации веществ, ионизации, электролитической диссоциации, кислотно-основных свойств. Нивелирующие и дифференцирующие растворители. Комплексообразование как метод увеличения растворимости веществ в водных и неводных растворах. Общая характеристика факторов, обуславливающих зависимость скорости реакции в растворе от среды: природа растворителя, вязкость, сольватация, ионизация растворителем, солевой эффект. Роль неводных растворителей в современном неорганическом синтезе. Смешанные растворители.

2.1.2. Общая характеристика осаждения твердой фазы из раствора. Современные представления о закономерностях образования твердой фазы в растворах. Особенности зародышеобразования в гомогенных и гетерогенных системах. Влияние условий осаждения (степени пересыщения, вязкости среды, интенсивности перемешивания, температуры, адсорбции ионов на поверхности и др.) на образование и рост частиц твердой фазы. Кинетика образования и роста частиц твердой фазы в растворе. Принципы подбора

условий осаждения для получения продукта определенной дисперсности (от грубо- до ультрадисперсной), структуры (аморфной, кристаллической, сверхструктуры), формы (порошки, моно- и поликристаллические пленки, монокристаллы). Условия формирования поли- и монодисперсных осадков. Вторичные процессы, приводящие к укрупнению частиц твердой фазы (агрегация, флокуляция, созревание, коалесценция, перекристаллизация). Особенности образования и превращения метастабильных фаз, различных структурных модификаций в зависимости от химической природы реагентов, поомегкуточных продуктов. Топохимические превращения в растворах. Псевдоморфозы.

2.1.3. Коллоидно-химические процессы при растворении твердых веществ и образовании осадков в растворах. Факторы, определяющие возможность получения коллоидов в жидкой фазе. Способы их получения и выделения твердой фазы. Кинетическая и агрегативная устойчивость коллоидов. Факторы агрегативной устойчивости. Особенности химической природы стабилизаторов, их классификация, характеристика поверхностной активности и защитного действия в зависимости от природы твердой фазы и дисперсионной среды (растворителя).

Коагуляция и пептизация в неорганическом синтезе. Золь-гель процесс, его основные стадии: формирование химического состава продукта в виде золя; образование геля при концентрировании золя (диализом, электродиализом, ультрафильтрацией, экстракцией растворителем и др.); удаление дисперсионной среды; образование твердого тонкопористого ксерогеля при высушивании; получение изделий из тугоплавких материалов (оксидов, карбидов, нитридов) при формировании и спекании ксерогелей. Особенности внешнего и внутреннего гелеобразования. Особенности синтеза коллоидных систем гидратированных оксидов и гидроксидов (индивидуальных и соосажденных) поливалентных металлов. Использование золь-гель процесса для получения неорганических сорбентов, катализаторов, синтетических цеолитов, пористой керамики, пленок, вяжущих, волокон и др.; его преимущества по сравнению с порошковым методом синтеза.

Диспергирование как метод получения коллоидов. Влияние различных факторов (температуры, среды, ПАВ) на диспергирование. Способы диспергирования. Самопроизвольное диспергирование. Флокуляция в коллоидных системах при диспергировании.

2.1.4. Общие принципы и химические методы получения квантоворазмерных неорганических полупроводников в различных средах: водных и неводных растворах, стеклах, полимерах, микроэмульсиях, пузырьках, пленках и др. Принципы химии внедрения "хозяин-гость" для синтеза атомных и молекулярных кластеров. Интеркаляционные методы.

2.1.5. Загрязнение продуктов синтеза в растворе примесями и условия, обеспечивающие их чистоту. Роль гидролиза. Явление изоморфизма и особенности его проявления при соосаждении веществ из растворов. Условия образования смешанных кристаллов, твердых растворов.

Регулирование соосаждения: состав твердых растворов, однородность отдельных кристаллов по составу; получение твердых растворов солей типа оксалатов и соосажденных гидроксидов как прекурсоров сложных оксидов. Особенности промывания и высушивания. Агрегация при проведении этих операций, способы ее предотвращения.

2.2. Особенности реакций в гомогенных и гетерогенных системах (общая характеристика реакций)

2.3. Реакции присоединения и разложения. Образование "двойных солей" и других соединений с общей кристаллической решеткой (квасцов, шенитов, шпинелей, клатратов). Образование комплексных соединений (гидратов, аква-, аммин-, гидроксо-, оксо-, пероксокомплексов, фторо- и других галогенокомплексов). Использование фазовых диаграмм для подбора условий синтеза двойных (тройных) соединений определенного состава из раствора при совместной кристаллизации солей. Разложение комплексов. Реакции термического разложения в растворе (в том числе с ПАВ). Отщепление и присоединение воды несолеобразными веществами.

2.4. Реакции обмена. Особенности реакций образования в водном растворе легкорастворимых веществ.

Получение солей, кислот, оснований в реакциях нейтрализации или вытеснения. Сольволиз. Получение гидроксо- и оксо солей, гидроксидов, полигидратов оксидов, кислых солей, изополикислот при гидролизе неорганических соединений, органических соединений металлов. Гидролиз в аэрозольных системах. Гидролиз неорганических соединений и органических соединений металлов в присутствии стабилизаторов. Особенности осаждения гидроксидов из гомогенных растворов; депротонирование гидратированных катионов (при нагревании растворов солей); регулируемое выделение анионов-осадителей (при использовании в качестве реагентов мочевины, уротропина, формамида и др.); регулируемое выделение катионов (при термическом разложении комплексных соединений металлов с органическими лигандами). Влияние условий гидролиза на структуру гидроксидов и полигидратов оксидов. Фазовые превращения при старении их осадков. Условия получения порошков, пленок и эпитаксиально выращенных слоев оксидов и сложных оксидов металлов при гидролизе неорганических и органических (алкоксидов) соединений металлов. Сольволиз в неводных системах (получение оксогалогенидов, тиосолей и др.).

Получение трудно растворимых веществ (солей, гидроксида) реакциями обмена. Особенности не осложненных гидролизом реакций образования в водном растворе трудно растворимых веществ из растворимых и газообразных. Особенности осаждения сульфидов, селенидов из гомогенных растворов. Применение органических соединений металлов в этих реакциях. Условия соосаждения халькогенидов. Реакции образования трудно растворимых гидроксидов металлов, соосажденных гидроксидов. Оценка оптимальных условий осаждения амфотерных гидроксидов или

осадков, образующих с избытком осадителя устойчивые комплексные соединения. Реакции обмена в присутствии стабилизаторов (синтез галогенидов серебра, гидроксидов металлов). Особенности реакций обмена с образованием трудно растворимых соединений в неводной среде. Получение тонких слоев различных соединений методом ионного наслаивания.

Реакции обмена с участием несолеобразных веществ. Получение галогенидов, халькогенидов и др.

2.5. Реакции окисления и восстановления. Реакции прямого синтеза бинарных соединений из простых веществ. Получение интерметаллических соединений, амальгам, галогенидов, сульфидов, селенидов, фосфидов, арсенидов, соединений щелочных и щелочноземельных металлов.

Особенности реакций восстановления и окисления в водных растворах (вода как окислитель и восстановитель, влияние pH, лигандов и др.).

Реакции восстановления. Металлы в качестве восстановителей в водных и неводных растворах. Получение в водных растворах водорода, солей, оксидов, гидроксидов металлов. Амальгамы металлов в качестве восстановителей. Щелочные и щелочноземельные металлы как восстановители в жидком аммиаке. Взаимодействие металлов с органическими соединениями металлов. Реакции химического осаждения металлов и сплавов с использованием различных восстановителей в виде порошков и пленок. Получение гидридов. Гидриды в качестве восстановителей.

Реакции окисления. Примеры синтеза с использованием окислителей в водных и неводных растворах. Использование растворов пероксосоединений поливалентных металлов (циркония, тантала, ванадия и др.) для получения оксидов, сложных оксидов, гидроксидов в виде порошков и пленок.

Особенности получения соединений с малоустойчивой низкой или высокой степенью окисления элементов. Условия их стабилизации. Диспропорционирование.

Реакции окисления и восстановления в присутствии стабилизаторов (получение веществ в ультрадисперсном состоянии).

Особенности получения интеркаляционных соединений в окисляющих неорганических решетках-хозяевах (например, оксида ванадия (V) и др.).

3. Синтез неорганических соединений с участием газов [1, 29, 34]

3.1. Реакции газ–твердое вещество. Общая характеристика реакций. Транспортные реакции. Реакции с водородом. Получение металлов, неметаллов, низших оксидов и галогенидов, солеобразных гидридов. Реакции с газами, содержащими кислород и применяющимися как окислители. Реакции с галогенами и их газообразными соединениями. Получение безводных галогенидов из оксидов, сульфидов, других галогенидов; сульфидов, нитридов, карбидов, карбониллов.

3.2. Реакции газ–жидкость Общая характеристика реакций.

3.3. Реакции газ–газ (в потоке). Общая характеристика реакций.

3.4. Реакции термического осаждения в газовой фазе. Общая характеристика реакций. Разложение легколетучих карбониллов, органических соединений металлов, галогенидов металлов. Каталитическое разложение. Использование термического разложения легколетучих органических соединений металлов для получения пленок и порошков металлов, карбидов и оксидов металлов.

3.5. Реакции в условиях получения плазмы в газовой фазе. Общая характеристика реакций. Получение оксидов, нитридов, карбидов, металлов, интерметаллидов и др. в виде порошков и пленок. Получение фуллеренов, тубуленов и др. соединений углерода, подобных фуллеренам,

4. Синтез неорганических соединений в твердой фазе [1, 2, 24]

4.1. Реакции термического разложения твердых веществ. Общая характеристика реакций. Термическое разложение солей органических кислот и систем, содержащих органическую составляющую. Получение сложных оксидов из прекурсоров: соосажденных гидроксидов, океалатов и других солей. Получение адсорбентов с высокой удельной поверхностью. Получение пирофорных металлов и других пирофорных веществ.

4.2. Реакции твердое–твердое вещество. Общая характеристика реакций. Роль диффузии в топохимических реакциях. Основные факторы, влияющие на скорость топохимических реакций: температура, структура и дефектность кристаллов, гомогенность реакционной смеси, степень дисперсности реагентов, скорость подвода реагентов к зоне реакции и отвода продуктов. Проблема разделения продуктов в твердой смеси (смесь нескольких фаз, образование твердых растворов, стекол и др.). Получение шпинелей из оксидов. Получение металлов при восстановлении оксидов. Синтез при повышенном давлении кислорода.

5. Синтез неорганических соединений в расплаве [1, 2, 34]

Расплав в качестве растворителя. Особенности кристаллизации из расплава. Получение монокристаллов методами Бриджмена, Чохральского. Использование фазовых диаграмм для определения условий синтеза немалекулярных кристаллических соединений – бинарных (оксидов, халькогенидов и др.) и тройных (оксидных бронз и др.) – с определенной величиной отклонения от стехиометрии. Особенности синтеза безводных фосфатов различного состава и строения аниона в растворах-расплавах фосфорных кислот. Термитные реакции.

6. Синтез неорганических соединений при высоком давлении и в вакууме [4, 34]

6.1. Реакции при высоком давлении. Гидротермальные реакции. Их использование для выращивания монокристаллов, перекристаллизации,

изменения модификации, удельной поверхности, дефектности. Получение карбониллов металлов, гидридов. Получение аэрогелей.

6.2. Реакции в вакууме. Получение щелочных, щелочноземельных, редкоземельных металлов. Получение легкоразлагающихся соединений элементов в необычной степени окисления.

7. Синтез неорганических соединений с использованием электрохимических реакций [27]

7.1. Электросинтез в водном и неводном растворе. Получение газов (водорода, кислорода, хлора). Общая характеристика осаждения металлов в виде слоев, порошков, монокристаллов. Катодное восстановление без выделения металла: получение пероксида водорода, сульфатов редкоземельных элементов и др. Анодное окисление. Получение пероксодисульфатов, хлоратов, перхлоратов, ферратов, сульфата кобальта (Ш) и др. Процессы гидролиза вблизи электродов, приводящие к образованию высокодисперсных осадков (оксидов, халькогенидов). Получение анодных пленок. Анодно-плазменный синтез.

7.2. Электросинтез в расплаве. Получение металлов. Получение фтора.

7.3. Реакции, протекающие при электрическом разряде в газах. Получение озона, атомарного водорода, кислорода, азота, хлора, других радикалов. Реакции с водородом, кислородом в тлеющем разряде.

8. Синтез неорганических соединений с использованием реакций ионного обмена [2, 12]

8.1. Общая характеристика метода (ионообменное равновесие, основные типы ионообменных систем и реакций в них).

8.2. Типовые методы ионообменного получения электролитов различных классов и свойств (кислот, оснований, солей, комплексных соединений; слаборастворимых соединений, летучих и газообразных соединений).

9. Синтез неорганических соединений при низких температурах [28]

Общая характеристика метода. Примеры синтеза отдельных соединений. Возможности криохимии для получения, стабилизации химически неустойчивых частиц и соединений (метод матричной изоляции, низкотемпературная соконденсация реагентов). Использование криохимических процессов в синтезе ферритов, адсорбентов, катализаторов.

10. Синтез неорганических соединений с использованием активирующего воздействия различных видов энергии [13]

Принципиальные возможности фото- и радиационно-химического синтеза, синтезов с использованием лазерного излучения.

11. Основные методы разделения и очистки в неорганическом синтезе [6, 7, 12, 13, 34]

11.1. Классификация веществ по степени чистоты.

11.2. Концентрирование, очистка, разделение неорганических соединений различными методами.

Химические методы (избирательное осаждение, окисление или восстановление примесей; осаждение или окисление основного компонента; образование летучих соединений – галогенидов, гидридов, органических соединений металлов, карбонидов металлов, ацетилацетонатов и др.; транспортные химические реакции).

Методы дистилляции (простая перегонка, ректификация, молекулярная дистилляция), сублимация.

Методы кристаллизации: кристаллизация из растворов (дробная кристаллизация, колоночный метод противоточной кристаллизации); кристаллизация из расплавов (направленная кристаллизация, зонная плавка, противоточная кристаллизация).

Термодиффузия.

Электрохимические методы очистки (электродиализ, метод ионных подвижностей, амальгамная электрохимическая очистка, электролиз с применением твердых анодов и катодов).

Метод экстракции.

Метод адсорбции. Типы адсорбентов. Перколяционная очистка. Газоадсорбционная и газожидкостная хроматография.

Метод ионного обмена. Использование его в статических и динамических условиях (ионная хроматография).

Методы очистки и разделения, основанные на использовании неустойчивых степеней окисления элементов в соединениях.

Приложение. Для обоснования методики синтеза следует провести:

- ознакомление с литературой о свойствах исходных веществ и продуктов реакции, их устойчивостью к действию атмосферных кислорода и влаги, устойчивостью при повышенной температуре, гидролизуемостью в водном растворе и др.;
- оценку термодинамической возможности реакции при стандартных условиях и при повышенной температуре, ее необратимого или обратимого характера и возможности смещения равновесия в случае обратимой реакции;
- оценку возможности получения индивидуального вещества или возможности его выделения из смеси;
- определение условий протекания реакции с необходимой скоростью;
- выяснение безопасных условий при работе с данными веществами и возможных осложнений при их нарушении.

Эти факторы принимаются во внимание при обосновании: природы реагентов; природы растворителя; температуры; атмосферы синтеза; длительности процесса; условий выделения основного продукта; его промывки (в случае необходимости); условий сушки и хранения. Обосновывая условия синтеза, необходимо проанализировать, какие из заданных параметров требуется соблюдать строго, а в каких случаях возможны отклонения (например, температурный режим, природа аниона или катиона реагента, промывка на фильтре или без него и т.д.).

Основная рекомендуемая литература

1. М.А. Якимов. Основы неорганического синтеза. М.: Химия, 1978.
2. М.Е. Позин и др. Физико-химические основы неорганической технологии. Л.: Химия, 1985.
3. В.В. Свиридов и др. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Мн.: БГУ, 1987.
4. В.В. Пополитов и др. Выращивание монокристаллов в гидротермальных условиях. М.: Наука, 1986; S. Feng, R. Xu. *New Materials in Hydrothermal Synthesis* // *Acc. Chem. Res.* 2001. V. 34. P. 231–247.
5. И.М. Вассерман. Химическое осаждение из растворов. Л.: Химия, 1980.
6. Г.Г. Девярых и др. Введение в теорию глубокой очистки веществ. М., 1991.
7. Б.В. Степин и др. Методы получения особо чистых неорганических веществ. Л.: Химия, 1989.
8. Д.А. Фридрихсберг. Курс коллоидной химии. СПб., 2005.
9. В.М. Смирнов. Химия наноструктур. Синтез, строение, свойства. СПб, 1996.
10. Формирование и свойства высокодисперсных систем. Л.: ЛГИ, 1989.
11. Н.П. Комарь. Основы качественного химического анализа. Харьков: Изд-во ХГУ, 1955.
12. А.И. Вулих. Ионнообменный синтез. М.: Химия. 1983.
13. Л.И. Мартыненко и др. Избранные главы неорганической химии. Вып. I. М.: Изд-во МГУ, 1986.
14. Б.Д. Сумм, Н.И. Иванова. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии // *Успехи химии.* 2000. Т. 69. № 11. С. 995–1007.
15. H. Füredi-Milhofer. *Spontaneous Precipitation from Electrolytic Solutions* // *Pure and Appl. Chem.* 1981. V. 53. N 11. P. 2041–2055.
16. E. Matijevic. *Production of Monodispersed Colloidal Particles* // *Annu Rev. Mater. Sci.* 1985. V. 15. P. 483–516.
17. C.J. Brinker, G.W. Scherer. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.* N.-Y.: Academic Press, Inc., 1990
18. J. Zhang, S. Xu, E. Kumacheva. *Polymer Microgels: Reactors for Semiconductor, Metal and Magnetic Nanoparticles.* *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 7908–7914.

19. G. Ozin. *Nanochemistry: Synthesis in Diminishing Dimensions // Advanced Materials*. 1992. V.4. N 10. P. 612–649.
20. Кинетика и механизм кристаллизации / Пер с англ., под ред. Г. Петрова. М., 1981.
21. О.Г. Карпова. Рост и морфология кристаллов. М.: МГУ, 1990.
22. Неводные растворители / Под ред. Г.Ваддингтона. М., 1991.
23. В. Гутман. Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971.
24. В.В. Болдырев. Химия твердого состояния на рубеже веков. Рос. Хим. журн. Т. XLV. № 2. С. 14–22.
25. М.М. Сычев. Неорганические клеи. Л.: Химия, 1990.
26. В.А. Дзисько и др. Основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск, 1990.
27. В.Л. Кубасов и др. Электрохимическая технология неорганических веществ. М.: Химия, 1989.
28. Ю.Д. Третьяков и др. Основы криохимической технологии. М., 1987.
29. Плазмохимические реакции и процессы / Под ред. Л.С. Полака. М., 1997.
30. В.В. Свиридов и др. Неорганический синтез. Мн.: Университетское, 1996.
31. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Г.Брауэра: В 6 тт. М.: Мир, 1985–1986.
32. Синтезы неорганических соединений: В 3 т. М.: ИЛ, 1966–1970.
33. Синтезы неорганических соединений / Под ред. У. Джолли. М.: Мир, 1967.
34. Г. Лукс. Экспериментальные методы в неорганической химии. М.: Мир, 1965.
35. И. Г. Горичев и др. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Химия, 1997.