

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Институт химии

Автор – составитель:

Кожина Л.Ф.

УГЛЕРОД, КРЕМНИЙ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

Учебно-методическое пособие для студентов направления «Техносферная
безопасность» профиль «Промышленная безопасность технологических
процессов и производств»

Саратов, 2019

Автор - составитель: Кожина Л.Ф. Углерод, кремний и их соединения. Учебно-методическое пособие для студентов направления «Техносферная безопасность» профиль «Промышленная безопасность технологических процессов и производств». Электронный ресурс. Саратов- 2019. - 55с.

Пособие составлено преподавателем кафедры общей и неорганической химии, работающим со студентами различных направлений подготовки. Многие вопросы предлагаемого пособия известны обучающимся из школьного курса химии, некоторые вызывают у студентов затруднения. При рассмотрении свойств различных соединений использован подход, основанный на применении ранее освоенных знаний. Содержит дополнительный материал, знакомство с которым позволит развить эрудицию и мотивацию студента, учитывая выбранное направление обучения.

Пособие составлено в доступной форме, что окажет существенную помощь студентам при подготовке к текущим занятиям, зачету и экзамену.

Рекомендуют:

кафедра общей и неорганической химии
Института химии СГУ

НМС Института химии СГУ

Рецензент:

к.х.н. доцент кафедры общей и неорганической химии
Акмаева Т.А.

Углерод и его соединения

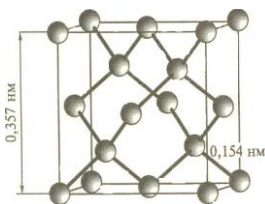
Углерод – от русского «рождающий уголь». Углерод как вещество известен с доисторических времен. Дать полную информацию об углероде и его соединениях невозможно в объеме одного небольшого пособия. Углерод является основой органических соединений, число которых насчитывается миллионами, следовательно углерод является главным элементом живой материи. Углерод распространен в самых верхних слоях земной коры и в нижних слоях атмосферы, т.е. в тех областях, в которых протекают основные биологические процессы. По содержанию в земной коре углерод занимает 17-е место; его доля в живых организмах значительно выше, чем в среднем в неживой природе. В организме человека массой 70 кг содержится 16 кг углерода (22,9 мас. %), а в древесине содержание углерода 40%.

Углерод находится в IV группе главной подгруппе периодической системы элементов. Порядковый номер элемента – 6. Строение электронной оболочки атома углерода: $1s^2 2s^2 2p^2$. Валентными являются электроны, находящиеся на внешних 2s- и 2p-орбиталях. В основном состоянии на p-подуровне 2 неспаренных электрона; в возбужденном состоянии происходит распаривание электронов на p-подуровне (энергия, необходимая для распаривания, составляет величину 401 кДж/моль) и образуется 4 неспаренных электрона. Для атома углерода возможны два валентных состояния: основное (невозбужденное) – $2s^2 2p^2$ (валентность 2) и возбужденное – $2s^1 2p^3$ (валентность 4). Для углерода характерны степени окисления -4, 0, +2, +4, наиболее устойчивая из которых +4. Электроотрицательность атома углерода 2,50.

Природный углерод состоит из двух стабильных изотопов ^{12}C (99,89%) и ^{13}C (1,11%) и радиоактивного изотопа ^{14}C , образующегося в верхних слоях атмосферы при взаимодействии атомов азота с нейтронами космического излучения: $^{14}_7\text{N} + {}^1_0\text{n} = {}^{14}_6\text{C} + {}^1_1\text{H}$. По содержанию изотопа $^{14}_6\text{C}$ (период полураспада 5715 лет) в растительных и животных остатках определяют их возраст.

Углерод образует несколько *аллотропных модификаций*, наиболее известные из них: алмаз, графит, карбин, фуллерены. Эти видоизменения углерода различаются кристаллохимическим строением и физическими характеристиками.

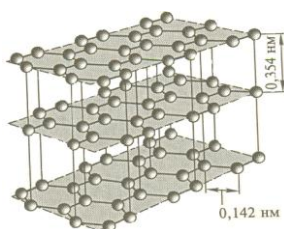
Алмаз – бесцветное кристаллическое, сильно преломляющее свет вещество, очень твердое (по твердости превосходит все известные природные вещества), хрупкое, тугоплавкое, плохо проводит тепло и



электрический ток. Алмаз образует бесконечную трехмерную структуру, в которой каждый атом углерода, находящийся в состоянии sp^3 - гибридизации, соединен равноценными ковалентными σ -связями с четырьмя соседними атомами, образующими тетраэдр.

Каркасная атомная структура алмаза отличается чрезвычайной энергетической устойчивостью.

Графит – темно-серое непрозрачное, мягкое, жирное на ощупь



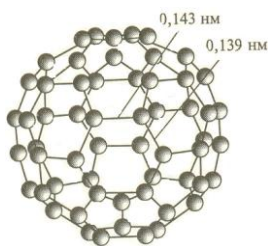
вещество, со слабым металлическим блеском. Он имеет слоистую структуру. Каждый слой построен из шестичленных колец (типа бензольных), все атомы углерода находятся в состоянии sp^2 - гибридизации, каждый из них образует три прочные ковалентные

связи с соседними атомами углерода, расположенными в том же слое. Такая система связей объясняет характерный блеск, высокую температуру плавления и высокую электропроводность графита. Четвертая делокализованная π -связь ориентирована перпендикулярно плоскости слоя и имеет большую длину. Гексагональные слои графита связаны между собой слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами, причем, прочность химических связей в слое (716 кДж/моль) гораздо выше, чем между слоями (17 кДж/моль). Поэтому, графит легко расслаивается, что позволяет использовать его как твердую смазку и материал для грифелей карандашей. Слоистое строение графита определяет анизотропию его свойств. Например, вдоль слоя электропроводность в 5000 раз больше, чем в поперечном направлении. При атмосферном давлении и любых температурах графит является более устойчивой модификацией, чем алмаз. При высоких давлениях (выше 4 ГПа) и температурах (выше 1500 °С) графит переходит в алмаз.

Разупорядоченная структура мелкокристаллического графита лежит в основе строения различных форм *аморфного углерода*, важнейшими из которых являются кокс, бурые и каменные угли, сажа, активированный уголь. В аморфных формах атомы углерода присутствуют в различных гибридных состояниях (sp , sp^2 , sp^3).

Карбин получают каталитическим окислением (дегидрополиконденсацией) ацетилена. Данная аллотропная модификация углерода кристаллизуется в двух формах: полииновой ($-C\equiv C-C\equiv C-$) и поликумуленовой ($=C=C=C=$). Карбин химически инертен и не взаимодействует с водородом. При высоких температурах и давлениях в отсутствие катализатора карбин переходит в алмаз.

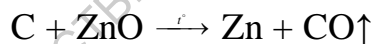
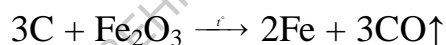
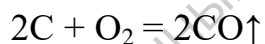
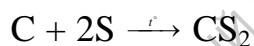
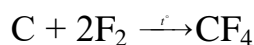
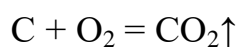
Фуллерены – новые модификации углерода. Впервые обнаружены в продуктах конденсации графита. Молекула фуллерена C_{60} имеет сферическую форму. Она построена из соединенных между собой пяти- и



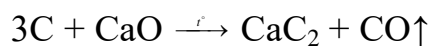
шестичленных циклов, содержащих углерод как в состоянии sp^3 - , так и в sp^2 - гибридизации. Кроме C_{60} выделены и другие фуллерены: с большим (C_{70} , C_{76}) и с меньшим (C_{36}) числом атомов углерода в молекуле.

При обычной температуре алмаз и графит химически инертны. Наиболее инертной формой углерода является алмаз, обладающий прочной кристаллической структурой. Мелкокристаллические формы графита (кокс, сажа, активированный уголь) более реакционноспособны, но, как правило, при высокой температуре.

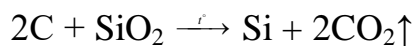
Углерод – *активный восстановитель*:



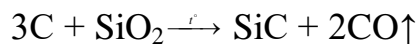
При взаимодействии углерода с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов восстановленный металл, соединяясь с углеродом, образует карбид:



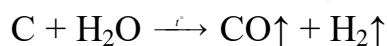
Кокс применяют также для получения кремния:



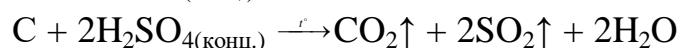
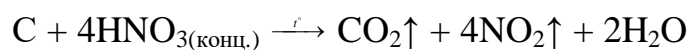
при избытке кокса образуется карборунд:



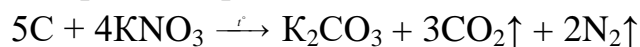
При пропускании водяного пара через раскаленный уголь получают горючую смесь CO и H_2 , называемую водяным паром:



Углерод растворяется в концентрированных растворах кислот-окислителей:



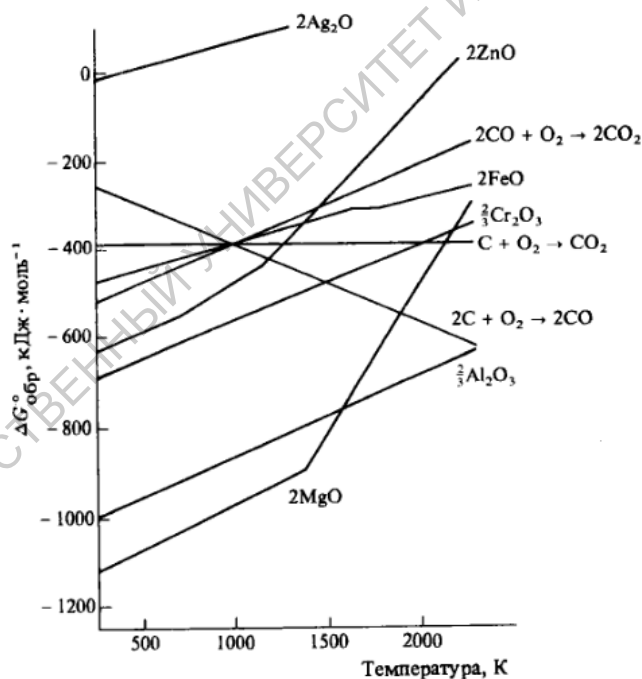
В расплавах нитратов щелочных металлов (KNO_3 , NaNO_3) измельченный углерод интенсивно сгорает с образованием ослепительного пламени:



Наибольшее применение углерод находит применение при получении металлов из оксидов - металлургия.

Нужно знать!

Изучая тему «Термодинамика химических процессов», вы познакомились с диаграммой Эллингема, которая обобщает температурные зависимости стандартных энергий Гиббса образования оксидов металлов и, может быть использована для определения температуры, при которой восстановление углеродом С или монооксидом углерода СО протекает самопроизвольно.



Изломы на кривых диаграммы Эллингема: когда наклон прямой окисления металла изменяется, это означает, что металл претерпевает фазовое превращение, в частности плавится, и происходит изменение энтропии реакции.

Пользуясь этой диаграммой, можно *сравнивать восстановительную активность простых веществ, анализировать влияние температуры на восстановительную активность простых веществ, сравнивать*

устойчивость оксидов, предсказывать направление окислительно-восстановительных реакций между простым веществом одного элемента и оксидом другого элемента.

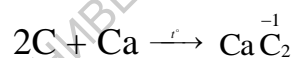
Как использовать диаграмму Эллингема?

- При температурах, для которых линия (C, CO) расположена ниже линии оксида металла, для восстановления оксида металла можно использовать углерод; причем он окисляется до монооксида CO.

- При температурах, для которых линия (C, CO₂) расположена ниже линии оксида металла, для восстановления оксида металла можно использовать углерод; причем он окисляется до CO₂.

- При температурах, для которых линия (CO, CO₂) расположена ниже линии оксида металла, для восстановления оксида металла можно использовать CO; при этом он окисляется до CO₂.

Функции углерода как окислителя проявляются в гораздо меньшей степени, чем восстановительные. Только в реакциях с активными металлами атомы углерода приобретают отрицательную степень окисления, образуя солеобразные карбиды:



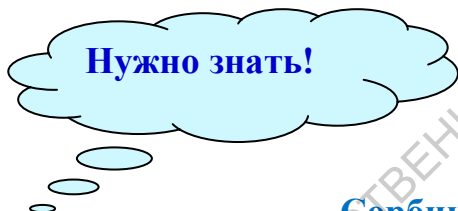
Карбиды ионного типа – очень нестойкие соединения, они легко разлагаются под действием кислот и воды:



В расплавах смесей углерода с переходными металлами образуются карбиды преимущественно с ковалентным типом связи. Молекулы их имеют переменный состав, а вещества в целом близки к сплавам. Такие карбиды отличаются высокой устойчивостью, коррозионной стойкостью, они химически инертны по отношению к воде, кислотам, щелочам и другим реагентам. Металлоподобные карбиды входят в состав чугунов и сталей, придавая им твердость, износоустойчивость и другие ценные качества.

Карбиды Э_xС_y	Однозначного определения соединений данного вида нет. <i>Бинарные соединения углерода с металлами</i>
	<i>Продукты замещения атомов водорода в углеводородах на атомы какого-либо элемента-металла</i>
Солеобразные (стехиометрического состава) Получают взаимодействием оксидов металла с углеродом при высокой температуре: CaO + 3C = CaC ₂ + CO или по реакции обмена: C ₂ H ₂ + Ag ₂ O = Ag ₂ C ₂ + H ₂ O	Метаниды (производные метана) (содержат ион C ⁴⁺) Al ₄ C ₃ + 12HOH = 4Al(OH) ₃ + 3CH ₄ ↑ Al ₄ C ₃ + 12HCl = 4AlCl ₃ + 3CH ₄ ↑ Al ₄ C ₃ + 4NaOH + 12H ₂ O = 4Na[Al(OH) ₄] + 3CH ₄ ↑ Be ₂ C + 4H ₂ O = 2Be(OH) ₂ + CH ₄ ↑ Be ₂ C + 4HCl = 2BeCl ₂ + CH ₄ ↑ Be ₂ C + 4NaOH + 4H ₂ O = 2Na ₂ [Be(OH) ₄] + CH ₄ ↑
	Этилениды (производные этилена) UC ₂ + HOH = C ₂ H ₄ + H ₂ + CH ₄ + C _x H _y (содержат ион C ₂ ⁴⁺)
	Ацетилениды (производные ацетилена) CaC ₂ + 2HOH = Ca(OH) ₂ + C ₂ H ₂ ↑ BaC ₂ + 2HOH = Ba(OH) ₂ + C ₂ H ₂ ↑ (содержат ион C ₂ ²⁻). Химически очень активны, взрывоопасны. MgC ₂ + H ₂ O = CH ₃ CCH + CH ₂ =C=CH ₂ + Mg(OH) ₂
	Ковалентные Применяют как абразивный материал, компонент огнеупоров, стержней сопротивления в электронагревательных приборах
Металлоподобные	При гидролизе таких карбидов

<p>(нестехиометрического состава) Cr_2C_2, Cr_7C_3, CrC, Fe_3C, Mn_3C, V_2C, Nb_2C и др. Получают при непосредственном взаимодействии металлов с углеродом. Очень твердые, устойчивы к окислителям, жаропрочны.</p>	<p>образуются углеводороды с относительно длинными цепями – C – C – C . Предполагают, что в таких карбидах существуют углерод-углеродные связи.</p>
<p align="center">Соединения углерода с более электроотрицательными, чем сам углерод, элементами:</p> <p>Углеводороды: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, C_nH_{2n}, $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ изучаются в органической химии. Смеси метана с воздухом взрывоопасны.</p>	
<p>Галогениды – CF_4, CCl_4, CBr_4, CI_4. Прочность связей углерода с галогенами уменьшается в этом ряду, устойчивы CF_4, CCl_4. В качестве фреона используют смешанные тетрагалогениды CF_2Cl_2, CF_3Cl и CF_4.</p>	
<p>Сульфид - CS_2 (сероуглерод)</p>	
<p>Соединения с азотом – C_2N_2 (циан, дициан) химически активен, по свойствам напоминает галогены. $\text{C}_2\text{N}_2 + 2\text{KOH} = \text{KC N} + \text{KCNO} + \text{H}_2\text{O}$</p>	



Сорбционные (поверхностные явления)

Поверхностные явления протекают в гетерогенных системах на границе раздела фаз. Протекание поверхностных процессов связано с уменьшением свободной поверхностной энергии. При достаточном сближении молекул между ними возникают силы сцепления (ван-дер-ваальсовы силы). Эти силы появляются в газообразных, жидких и твердых телах. Величина их у твердых веществ больше, чем у жидкостей, слабее всего силы сцепления в газах.

Рассмотрим причины возникновения поверхностной энергии у твердого вещества. Состояние молекул в твердом веществе неодинаково и зависит от их расположения в частице. Молекулы, расположенные внутри частицы, не имеют свободного силового поля, так как межмолекулярные силы полностью компенсированы. Молекулы, расположенные на поверхности вещества,

имеют избыточное силовое поле, так как межмолекулярные силы компенсируются частично. Поэтому, молекулы, расположенные на пиках неровной поверхности твердого вещества, обладают *избытком свободной поверхностной энергии*. Величина поверхностной энергии зависит от дисперсности частиц. Чем больше развита поверхность вещества, тем интенсивнее протекают процессы, связанные с поверхностными явлениями, и в первую очередь *адсорбция*.

Адсорбцией называется поглощение поверхностью вещества газов, паров и растворенных веществ за счет свободной поверхностной энергии.

Явление, обратное адсорбции называется *десорбция*. Адсорбционное равновесие устанавливается очень быстро, в течение нескольких секунд. Если равновесие устанавливается медленно, это означает, что процесс адсорбции связан с *хемосорбцией* или *абсорбцией*. Если поглощаемое вещество химически взаимодействует с поглотителем, то такой процесс называется *хемосорбцией*. Хемосорбция может протекать и в поверхностном слое, и в толще всего адсорбента. Например, явлением хемосорбции объясняется образование оксидной плёнки на металлах (Al, Zn, Mn).

Процесс поглощения вещества всей массой поглотителя называется абсорбцией. Примером абсорбции может служить процесс растворения любого газа в жидкости.

Все три явления – адсорбция, абсорбция и хемосорбция объединяются под общим названием – сорбция.

Адсорбционное равновесие - это динамическое равновесие. Положение адсорбционного равновесия зависит как от концентрации поглощаемого вещества, так и от температуры. Увеличение концентрации адсорбтива увеличивает адсорбцию, а увеличение температуры вызывает десорбцию, так как процесс адсорбции является *экзотермическим*.

Вещество, на поверхности которого идет адсорбция, принято называть *адсорбентом*. Вещество, которое сорбируется – *адсорбатом*. Адсорбент должен обладать свободным силовым полем, за счет которого поверхностный слой может притягивать к себе частицы из соприкасающейся с ним жидкости или газообразной фазы. Очень часто адсорбированный слой частиц является мономолекулярным, то есть имеет толщину одной молекулы. Силы взаимодействия адсорбента и адсорбата различны и обычно рассматривают два крайних случая, когда адсорбция характеризуется физическими, либо химическими взаимодействиями. *Физическая адсорбция*

протекает самопроизвольно, и этот процесс является динамическим. Скорость адсорбции с течением времени уменьшается, а скорость десорбции – увеличивается. Эти изменения происходят до тех пор, пока их скорости не становятся одинаковыми, т.е. наступает адсорбционное равновесие. Для каждой температуры существует свое состояние равновесия.

Так как *химическая* адсорбция обусловлена образованием связей, близких к химическим, десорбция протекает с большим трудом.

Адсорбция носит избирательный характер.

Адсорбция на границе твердое тело – раствор

Адсорбция из растворов сложное явление, потому что наряду с адсорбцией растворенного вещества на поверхности адсорбента может происходить адсорбция растворителя. В результате этого между адсорбентом и растворителем происходит конкуренция за «обладание» адсорбентом и чем хуже адсорбируется растворитель, тем лучше адсорбируется растворенное вещество.

Среди адсорбентов можно выделить два основных типа: **гидрофильные** - хорошо смачиваемые водой; и **гидрофобные** – смачиваются органическими жидкостями. К **гидрофильным** относятся: *силикагель, глины, пористое стекло, осадочные породы, горные породы – диатомит (кизельгур), трепел*. Эти адсорбенты целесообразно использовать для адсорбции из неводных растворов: для очистки сиропов, нефтепродуктов, при очистке жиров от свободных жирных кислот, смолистых и красящих веществ. **Гидрофобные** – *активированный уголь, графит, тальк* – хорошо адсорбируют вещества из водных растворов. Их используют в спиртовом производстве для удаления сивушных масел; в сахарной и крахмалопаточной промышленности для обесцвечивания сахарных и глюкозных сиропов. Адсорбция зависит от строения адсорбтива. Дифильные молекулы растворенного вещества на твердом адсорбенте ориентируются на его поверхности так, чтобы полярная часть молекулы была обращена к полярной фазе, а неполярная часть – к неполярной.

Адсорбция электролитов. Сильные электролиты в водных растворах практически полностью диссоциированы на ионы, и, как правило, на твердом адсорбенте из раствора адсорбируются преимущественно ионы одного вида.

Влияние природы растворителя, растворенного вещества, структуры и свойств поверхности адсорбента на величину адсорбции из растворов может быть представлено лишь качественно. Преимущественная адсорбция из растворов или катиона или аниона зависит от **природы ионов** – их *заряда,*

радиуса и степени гидратации. Чем больше заряд иона, тем лучше он адсорбируется. Из ионов с одинаковым зарядом лучше сорбируется ион, имеющий наибольший радиус, т.к. он имеет наименьшую степень гидратации. Гидратная оболочка препятствует адсорбции, поэтому чем меньше степень гидратации, тем ион лучше адсорбируется.

Правило Фаянса-Панетта: на поверхности кристаллического твердого тела из раствора адсорбируется тот из ионов, который входит в состав кристаллической решетки или может образовывать с одним из ионов решетки малорастворимое соединение.

Характерная особенность адсорбции из растворов – вытеснение в поверхностном слое молекул одного компонента другим при изменении концентрации раствора.

Воздействие растворителя на адсорбцию из растворов проявляется через его *поверхностное натяжение, смачиваемость и полярность*. Уголь плохо адсорбирует воду потому, что поверхностное натяжение на границе раздела угля с водой велико, поэтому он хорошо адсорбирует вещества из водных растворов. Силикагель же имеет малое поверхностно натяжение и легко адсорбирует воду, поэтому его не рекомендуют применять для очистки водных растворов.

Влияние полярности растворителя определяется свойствами поверхности адсорбентов. В соответствии с чисто эмпирическим правилом – «подобное растворяется в подобном», адсорбция неполярных веществ лучше проходит на неполярных адсорбентах, и наоборот. Чтобы адсорбция растворителя была минимальной, его полярность должна быть несовместимой с полярностью адсорбента и растворенного вещества. На полярной поверхности силикагеля из растворов в сильно полярных растворителях (спиртовых), адсорбция неполярных (органических) веществ, как правило, незначительна. При адсорбции этих веществ на неполярной поверхности угля адсорбция резко возрастает.

Среди различных адсорбентов, применяемых на практике, первое место принадлежит углям, которые обладают большой пористостью (развитой поверхностью). Внутренняя поверхность пор 1г активного угля достигает 200-500 м². Активные угли получают при действии неактивных газоносителей, например воды или углекислого газа при температурах 850-950°С. При этом часть угля выгорает и получается активный уголь, пронизанный тонкими порами с радиусом менее 1 нм. Активные угли хорошо адсорбируют неполярные вещества из водных растворов.

Для адсорбции газов и паров основное значение имеют микропоры, определяющие удельную поверхность угля. Поверхность углей гомеополярна, адсорбция на них определяется лишь по проявлению дисперсионных сил, действующих на весьма коротких расстояниях, (в отличие от проявления электростатических сил на гетерополярных сорбентах). Поэтому адсорбционная способность углей необычайно чувствительна к структуре микропор.

Активные угли имеют кристаллическое состояние, у них обнаружена структура графита, для которой характерна слоистая решетка из шестичленных углеродных колец. Согласно современным представлениям, активные угли - плотные кристаллические агрегаты. Характер пористости связан со структурой агрегата, адсорбционная способность - с размерами её элементов - кристаллитов. Особо активными центрами на поверхности являются ребра и углы кристаллитов. Углеводороды, присутствующие в угле, не экстрагируются растворителями и не удаляются при дегазации. В связи с чем, предполагается, что они связаны *химически* с граничными атомами углерода в кристаллитах. Адсорбционные свойства активных углей определяются химическими свойствами поверхности.

Адсорбция сильных электролитов на углях носит в основном ионообменный характер. Молекулярная адсорбция наблюдается для органических веществ.

В последнее время наблюдается повышенный интерес к *окисленным* активным углям, так как у них обнаружена высокая избирательность к отдельным катионам в водных растворах неорганических солей. Установлено, что окисленный уголь преимущественно извлекает из смеси катионы с большой величиной заряда. Высокие обменные характеристики окисленного угля позволяют извлекать с его помощью микроколичества отдельных катионов, даже при таком высоком соотношении концентраций основного компонента и микропримеси, как 10^5 - 10^9 раз.

Регенерацию осуществляют раствором HCl. Окисленные угли не производятся, но могут быть легко получены в лаборатории с применением окислителей (HNO_3, O_2). Эффективное применение активных углей в растворах электролитов обеспечивается с помощью *комплексообразователей*. Этот метод нашел в последнее время широкое применение для разделения и получения металлов. Сущность метода сводится к использованию различия в адсорбции простых и комплексных ионов на поверхности угля. С помощью комплексообразователей изменяют

природу микропримесей и переводят их в более сорбируемую форму. Наибольшей сорбируемостью обладают те компоненты, которые образуют с ионами Me высокопрочные труднорастворимые соединения. Адсорбционно-комплексобразовательный метод может быть осуществлен в разных вариантах. В одном из них реагент-комплексобразователь вводят в очищаемый раствор, который пропускают через колонку с активным углём. В другом варианте реагент наносят на активный уголь и через колонку пропускают очищенный раствор.

Применение адсорбции

Процессом сорбции относительно легко управлять, поскольку, варьируя условия эксперимента, можно осуществить количественную сорбцию - десорбцию и контролировать этот процесс. Для осуществления сорбционных методов не требуется сложного приборного оформления, поэтому методы этой группы нашли широкое практическое применение. Адсорбционные явления чрезвычайно распространены в живой и неживой природе. Толщи горных пород и почвы являются огромными колоннами с адсорбентами, по которым перемещаются водные и газовые растворы. Легочная ткань подобна адсорбенту-носителю, на котором удерживается гемоглобин крови, обеспечивающий перенос кислорода в организм. Многие функции биологических мембран живой клетки связаны со свойствами их поверхности. Даже такие чувства, как обоняние и вкус, зависят от адсорбции молекул соответствующих веществ в носовой полости и на языке. Еще в 18 веке была обнаружена способность свежеприготовленного угля очищать испорченную воду и делать ее пригодной для питья. И сейчас основным действующим началом фильтров для воды служат углеродные материалы, более современные, чем природные угли. Явление адсорбции было использовано Н.Д.Зелинским при создании противогаза во время первой мировой войны.

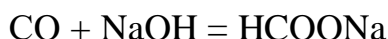
Активированный уголь широко используется при производстве сахара – 20% от производимого количества; для очистки химических веществ (15%); для очистки воды (50%).

Оксид углерода (II) – CO , угарный газ. Строение молекулы - $:C \equiv O:$. Две из трех связей образованы по обменному механизму, а одна – по донорно-акцепторному. Это самая прочная из всех двухатомных молекул, поэтому CO является химически малоактивным веществом. Связь углерод – кислород уникальна по прочности. Энергия этой связи составляет 1071

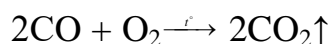
кДж/моль, что больше энергии тройной связи в молекулу азота. Молекулы азота и СО *изоэлектронны*, содержат равное число валентных электронов.

При обычной температуре СО – бесцветный газ, без запаха, очень плохо растворим в Н₂О, сильно ядовит.

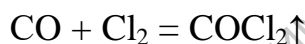
Оксид углерода (II) относится к несолеобразующим оксидам: не взаимодействует с растворами кислот и щелочей. Однако при повышенных температурах (100-130°С) и давлениях (до 5 атм.) с расплавленными щелочами СО образует соли муравьиной кислоты – формиаты:



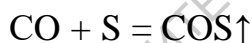
СО – сильный восстановитель. На воздухе и в кислороде оксид углерода (II) сгорает синим пламенем (в присутствии паров воды):



Катализаторы способствуют разрыву тройной связи, например, в присутствии активированного угля СО легко присоединяет хлор с образованием фосгена:

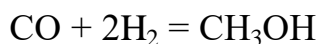
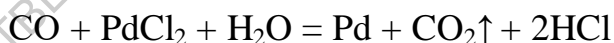
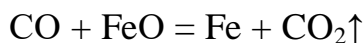


С серой при 350°С образуется карбонил сульфид:

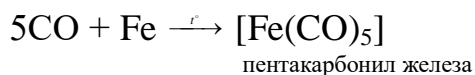
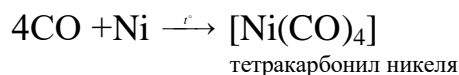


Оба вещества СОСl₂ и СОS при обычной температуре – бесцветные ядовитые газы.

В промышленности СО применяют как *восстановитель* при получении металлов, а также в органическом синтезе – при получении спиртов, углеводов, альдегидов и т.д.



Наличие неподеленных электронных пар у атомов углерода и кислорода обуславливает возможность образования прочных комплексных соединений с d-элементами - карбонилы:



Особенность – атомы металлов имеют в карбонилах степень окисления 0.

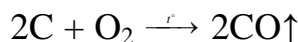
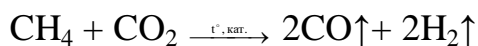
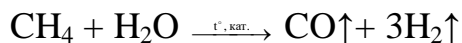
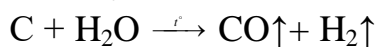
Нужно знать!

Рассмотрим в качестве примера образование карбонила марганца. Mn^0 – металл-комплексообразователь, электронная конфигурация $3d^54s^2$. В соответствии с правилом **Сиджвика** при образовании карбониллов образуется устойчивая внешняя 18-электронная оболочка из s -, p - и d -электронов комплексообразователя и неподеленных электронных пар лигандов. Электронная конфигурация атома Mn^0 $3d^54s^2$, число валентных электронов равно 7. Для образования 18-электронной конфигурации требуется $(18-7)$ 11 электронов. Необходимые для этого 10 электронов, т.е. 5 электронных пар атом марганца получает от 5 молекул лигандов CO , при этом каждая молекула является донором одной электронной пары. Промежуточным продуктом является неустойчивый комплексный радикал, содержащий 17 электронов с одним неспаренным электроном. Происходит процесс димеризации и образуется комплекс состава $[Mn_2(CO)_{10}]$. Неспаренные электроны отсутствуют. Комплекс является диамагнитным.

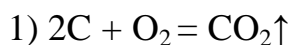
Знаете ли Вы?

Оксид CO по отношению к кислороду воздуха ведет себя так же, как водород: смеси $CO + O_2$ определенного состава взрываются.

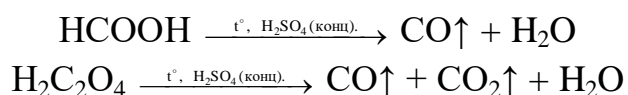
Промышленные способы получения CO :



реакция протекает в две стадии:



В лаборатории оксид углерода (II) получают из муравьиной (или щавелевой) кислоты в присутствии концентрированной H_2SO_4 , обладающей водоотнимающими свойствами:



СО используют в органическом синтезе для получения разнообразных соединений; как *восстановитель* при получении металлов из оксидов.

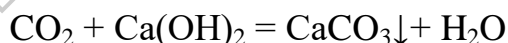
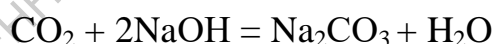
Оксид углерода (IV) – CO₂, углекислый газ, диоксид углерода. В молекуле CO₂ атом углерода связан полярными ковалентными связями с двумя атомами кислорода: O=C=O. Молекула имеет симметричное линейное строение (sp-гибридизация атомных орбиталей), неполярная.

При обычной температуре CO₂ – бесцветный газ, со слабым кислотным запахом и вкусом, не горючий. Уже при комнатной температуре под давлением сжижается, а при более низких температурах превращается в твердую снегообразную массу («сухой лед»). Наличие кратных связей является причиной высокой термической и термодинамической устойчивости углекислого газа. В химическом отношении достаточно инертное вещество: не поддерживает горение.

Химические свойства CO₂ связаны с проявлением свойств кислотного оксида: при растворении в воде небольшая часть молекул CO₂ (менее 1%) взаимодействует с молекулами H₂O, образуя очень слабую угольную кислоту:

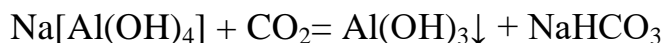
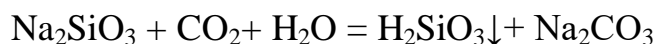


При взаимодействии со щелочами образуются соли угольной кислоты – карбонаты и гидрокарбонаты:

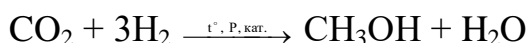
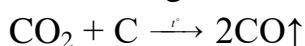
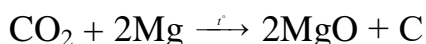


Последняя реакция используется как качественная для обнаружения CO₂.

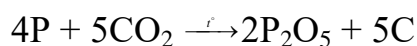
Оксид углерода (IV) взаимодействует с водными растворами солей, образованными очень слабыми кислотами (слабее угольной):



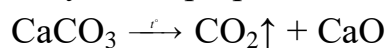
При высокой температуре CO₂ реагирует с магнием и другими сильными восстановителями, проявляя свойства *окислителя*:



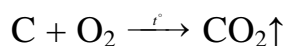
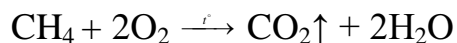
В атмосфере углекислого газа горит и зажженный на воздухе фосфор:



CO₂ можно получить при разложении карбонатов и гидрокарбонатов:



При сжигании угля и других видов топлива:



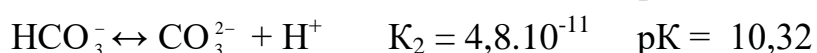
В лаборатории CO₂ получают при взаимодействии карбонатов (мрамора) с соляной кислотой 1:1):



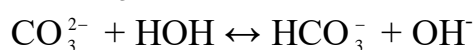
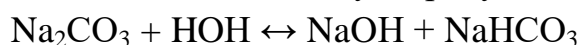
Нужно знать!

Для проведения указанной реакции не используют H₂SO₄, т.к. образуется малорастворимый сульфат кальция на поверхности карбоната кальция, что приводит к уменьшению площади соприкосновения реагирующих веществ. Не используют уксусную кислоту CH₃COOH, обладает резким запахом. Раствор азотной кислоты HNO₃ любой концентрации – окислитель; поскольку мрамор – природное соединение, может содержать в качестве примеси вещества-восстановители, что приведет к выделению смеси газов: CO₂ и оксидов азота.

Поскольку CO₂ – кислотный оксид, то он образует угольную кислоту H₂CO₃. Угольная кислота существует только в водных растворах, где количество ее молекул и анионов в сотни раз меньше, чем количество растворенных молекул CO₂. Это слабая двухосновная кислота:

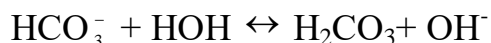
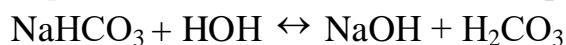


Как индивидуальное вещество H₂CO₃ не имеет практического значения, но ее соли – *карбонаты и гидрокарбонаты* – весьма распространены. Растворимыми в воде солями являются карбонаты щелочных металлов и аммония. Вследствие высокой степени гидролиза водные растворы карбонатов имеют сильнощелочную среду:



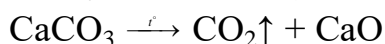
Константа гидролиза по 1-й стадии $K_r = 10^{-14} / 4,8 \cdot 10^{-11} = 0,21 \cdot 10^{-3}$; гидролиз происходит в значительной степени.

Водные растворы гидрокарбонатов имеют щелочную среду вследствие гидролиза, но рН значительно меньше, чем в растворах карбонатов:

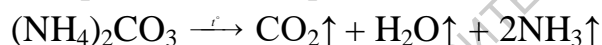


Константа гидролиза гидрокарбонатов составляет величину $10^{-14} / 4,5 \cdot 10^{-7} = 0,22 \cdot 10^{-7}$, что в значительной степени меньше константы гидролиза по 1-й стадии.

Карбонаты щелочных металлов (твердые) при нагревании до температуры плавления не разлагаются; исключение – карбонат лития (температура разложения выше 730°C). Все остальные карбонаты разлагаются, не достигнув температуры плавления, образуя углекислый газ и соответствующий оксид металла. Термическое разложение CaCO_3 широко используется для получения CaO (негашеной извести) и CO_2 :

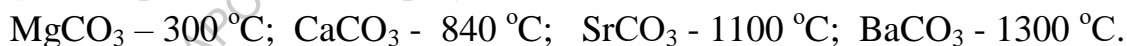


Особенно легко разлагается карбонат аммония:



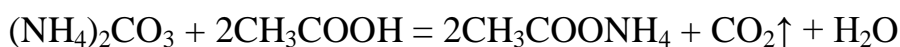
Все продукты разложения газообразные вещества; карбонат аммония используют в пищевой промышленности в качестве разрыхлителя теста.

Рассмотрим в качестве примера разложение карбонатов 2-ой группы главной подгруппы; этот процесс используют для получения соответствующих оксидов. Сравнивая температуры разложения карбонатов, следует отметить, что температура разложения карбонатов зависит от радиуса и заряда катиона, образующего химическое соединение:

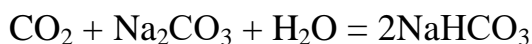


Это подтверждается тем фактом, что карбонаты щелочноземельных металлов в основном разлагаются при более низких температурах, чем карбонаты щелочных металлов. Отдельно стоит отметить температуру разложения карбоната лития (выше 730°C).

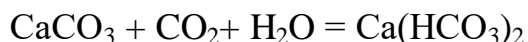
Кислоты легко разлагают карбонаты, вытесняя из них угольную кислоту в виде CO_2 и H_2O :



При пропускании CO_2 в растворы карбонатов происходит образование кислых солей – гидрокарбонатов:



В природе происходит медленное растворение известняков под действием атмосферных осадков и CO_2 :



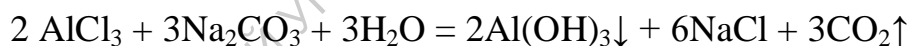
При кипячении растворов гидрокарбонатов происходит их превращение в карбонаты:



Карбонат-ион в растворе более устойчив по сравнению с угольной кислотой. Это обусловлено делокализацией π -связи. Если посмотреть в таблицу растворимости, то можно провести классификацию солей:

- растворимые в воде карбонаты – карбонаты лития, калия, натрия, аммония. Растворимость карбоната лития не велика (1,38 г / 100 г воды при 20 °С), и с этой точки зрения, карбонат лития Li_2CO_3 занимает особое положение в ряду карбонатов щелочных металлов. Карбонаты щелочных металлов подвергаются гидролизу по аниону с образованием сильно щелочной среды. Карбонат аммония подвергается гидролизу одновременно по аниону и катиону; среда раствора близка к нейтральной.

- карбонаты, которые нельзя получить из водных растворов: карбонаты алюминия, хрома (III), железа (III), ртути (II), олова (II). При попытке их получения из растворов происходит взаимное увеличение гидролиза, например:



- остальные - нерастворимые в воде карбонаты.

Для щелочных и щелочноземельных металлов следует отметить существование гидрокарбонатов, растворимых в воде.

Нужно знать!

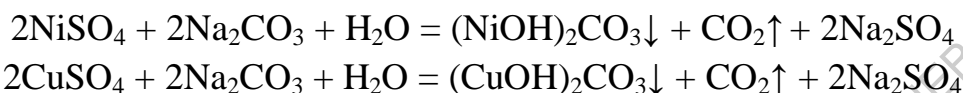
Щелочноземельные металлы не образуют основных карбонатов.

Карбонатная система, представляющая собой смесь кислой (NaHCO_3) и средней (Na_2CO_3) солей угольной кислоты ($\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$) используется как буферный раствор.

Растворы, способные сохранять постоянной концентрацию ионов H^+ при добавлении к ним небольших количеств сильной кислоты или щелочи, а также при разбавлении, называются **буферными растворами** или **буферными системами**. Свойство таких растворов сохранять неизменным

присущее им значение рН при вышеперечисленных обстоятельствах, иначе называется буферным действием

При взаимодействии растворимых солей некоторых металлов с карбонатом натрия (калия) образуются основные соли, которые обладают меньшей растворимостью, чем средние соли. Например, гидрокарбонаты никеля и меди:



Важнейшие соли угольной кислоты: карбонат калия – K_2CO_3 (техническое название *поташ*), из водных растворов выделяется в виде кристаллогидрата состава $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Поташ более гигроскопичен и лучше растворим в воде, чем карбонат натрия – Na_2CO_3 , который из водных растворов выделяется в виде кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (техническое название *кристаллическая сода*). Безводное соединение Na_2CO_3 называется *кальцинированная сода*. Карбонат кальция – CaCO_3 , широко распространен в природе в виде *известняка, мела, кальцита, мрамора*. Используется при производстве стекла. Интересную и более подробную информацию о карбонате кальция Вы можете получить из учебно-методического пособия: Кожина Л.Ф., Косырева И.В. Металлы группы ПА и их соединения (Опыт проведения занятий в группе студентов направления подготовки «Педагогическое образование» профиль «Химия»). Электронный ресурс. Саратов – 2018. - 53 с. http://elibrary.sgu.ru/uch_lit/2073.pdf.

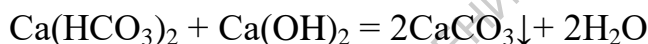
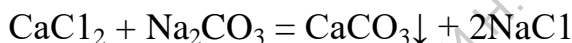
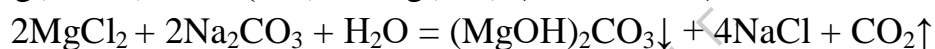
Доломит – $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, двойной карбонат магния и кальция, применяется как строительный материал. *Мергели* – известняки, содержащие различные количества глины, применяются для производства цемента. Карбонат магния – MgCO_3 - минерал *магнезит*, применяется в металлургии, для изготовления огнеупорных материалов. Карбонат бария – BaCO_3 , встречается в природе в виде минерала *витерита*. Карбонат гидросвинца – $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ - *свинцовые белила*. Карбонат дигидроксомеди (II) – $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ – *малахит*. Карбонат железа (II) – FeCO_3 – *шпатовый железняк*.

Растворимостью гидрокарбонатов в воде объясняется постоянное передвижение карбонатов в природе. Природная вода, содержащая значительные количества солей кальция и магния называется *жесткой*. Если ионы указанных элементов находятся в составе гидрокарбонатов, то жесткость воды носит название *карбонатной* или *временной*. Если же они находятся в составе сульфатов, хлоридов, нитратов, то жесткость воды

называется *некарбонатной* или *постоянной*. *Общая жесткость* обуславливается общим содержанием растворенных солей и представляет собой сумму карбонатной и некарбонатной жесткости. Карбонатную жесткость воды легко устранить простым кипячением, т.к. гидрокарбонаты кальция и магния разлагаются при нагревании:



Для устранения общей жесткости применяют химические методы, основанные на удалении из воды катионов кальция, магния переводом их в нерастворимые соединения – карбонаты, фосфаты и др. Чаще всего при этом используют соду Na_2CO_3 , гашеную известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$:

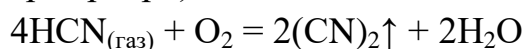


В промышленной практике широко распространены методы, основанные на ионообменной адсорбции с использованием ионообменных смол и специальных неорганических материалов - катионитов, а также электрохимический способ умягчения воды.

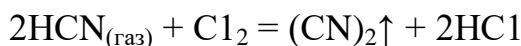
При температуре электрической дуги углерод соединяется с азотом с образованием бесцветного очень ядовитого газа $(\text{CN})_2$ C_2N_2 , называемого **дицианом**. Представляет собой легко воспламеняющийся бесцветный газ. Молекула имеет линейное строение, содержит одинарную связь С - С (sp-гибридизация) и тройную связь азот – углерод.

Дициан по свойствам похож на галогены, его называют псевдогалоген.

В промышленности дициан получают прямым газофазным окислением HCN кислородом (катализатор серебро)

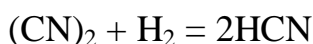


или хлором (над активированным углем)



или диоксидом азота над кальциевым стеклом.

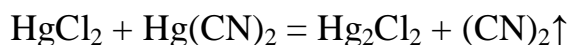
Дициан очень реакционноспособен. Он легко вступает в реакции с водородом с образованием циановодорода:



При взаимодействии с раствором щелочи образует соли, происходит реакция диспропорционирования, как у галогенов:

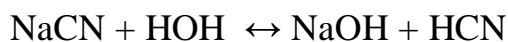


Чистый сухой дициан получают путем нагревания сулемы HgCl_2 с цианидом ртути (II):



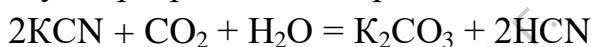
Циановодородная (синильная) кислота HCN – слабая ($K = 5,0 \cdot 10^{-10}$; $\text{p}K = 9,30$), но очень ядовитая кислота. Соли синильной кислоты (цианиды) – сильные яды.

Соли синильной кислоты, растворимые в воде, подвергаются гидролизу, с образованием щелочной среды:



$$K_r = 10^{-14} / 5,0 \cdot 10^{-10} = 0,2 \cdot 10^{-4}$$

На воздухе под действием CO_2 цианиды довольно быстро разлагаются, выделяя синильную кислоту и превращаясь в карбонат:



Цианиды находят широкое применение при золочении, серебрении, при добывании золота из россыпей.

Знаете ли Вы?

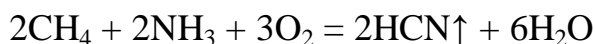
HCN чрезвычайно ядовитое вещество. В Древнем Египте жрецы и поверенные императоров умели получать ядовитую эссенцию из листьев персика. Как известно, в них содержится амигдалин, представляющий собой соединение молекулы синильной кислоты с глюкозой и бензальдегидом. Попадая в организм, амигдалин распадается на составные части, и освобожденная кислота HCN начинает свою отравляющую активность.

Цианид водорода был открыт талантливым шведским химиком Карлом Шееле.

В фашистских концлагерях травили тысячи людей и использовали для этого химический препарат Циклон-Б, основой которого является HCN .

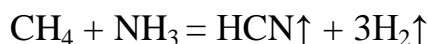
Промышленный способ получения циановодорода основан на использовании в качестве сырья метана и аммиака.

Процесс *Андрусова* основан на взаимодействии метана с аммиаком в присутствии кислорода:



Катализатором в данном процессе является Pt/Ru или Pt/Ir , необходимая температура $1000\text{-}1200\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 2\text{ атм.}$

Процесс *Дегусса* основан на взаимодействии метана с аммиаком:



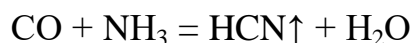
Катализатор - платина при температуре 1200-1300°C.

Оба процесса рассчитаны на осуществление в проточной системе при большой скорости потока и на быстрое «замораживание» образующихся газов; при этом можно достигнуть выхода циановодорода до 90%.

Циановодород образуется при взаимодействии азота, водорода и угля при температуре 1800 °С:

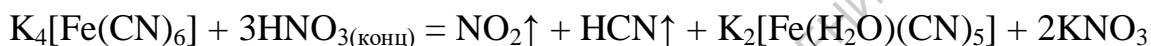


А также при взаимодействии аммиака с монооксидом углерода:



При нагревании до 500-800°C в присутствии катализатора $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ThO}_2$.

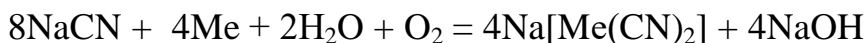
Циановодород образуется также при воздействии концентрированной азотной кислоты и гексацианоферрат (II) калия при *кипячении*:



Синильная кислота — главный из всех существующих в мире цианидов, источник всех остальных цианистых солей, галогенов и псевдогалогенов. Циановодород используют для получения нитрилов адипиновой и акриловой кислот при производстве нейлона. Цианистый водород используется для производства хлорциана, акрилонитрила, оксинитрила, аминокислот, акрилатов, необходимых для производства пластмасс, а также в качестве фумигантов для борьбы с вредителями сельского хозяйства. Применяется в синтезе нитрильного каучука, синтетического волокна, пластмасс, органического стекла, молочной кислоты, в медицине, для дезинфекции, борьбы с грызунами, окуривании плодовых деревьев.



Мировое производство HCN превышает 1 миллион тонн в год. Из этого количества 41% расходуют на производство нейлона, 28% на производство акриловых пластмасс. HCN используют для производства пестицидов (9%), производстве цианидов ЩЭ для извлечения золота (метод запатентован впервые в 1888 г. Р.Форрест, У. Форрест и Дж. МакАртур):



В ниже приведенной таблице указаны физические свойства циановодорода

$M_r(\text{HCN})$	27,03
Температура плавления, °С	-13
Температура кипения, °С	+ 25,7
Температура вспышки, °С	-18
Диэлектрическая проницаемость (ж)	107
HCN содержит тройную связь углерод-азот, длина связи, нм	0,1156
C – H, длина связи, нм	0,1005
Строение	линейное $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$
Плотность (г/л) при 22°С	0,687
Плотность паров по воздуху	0,9359
Нижний концентрационный предел воспламенения	5,4 % об.
Верхний концентрационный предел воспламенения	46 % об.
Класс опасности по ГОСТ 12.1.007	1
ПДК в воздухе рабочей зоны производственных помещений	0,3 мг/м³
Объемы производства циановодорода в цехе СК и НАК (г.Саратов, ОРГСИНТЕЗ)	22 500 т/год

Синильная кислота – прозрачная, бесцветная, легколетучая, легковоспламеняющаяся жидкость, обладающая запахом горького миндаля. Хорошо растворяется в воде и во всех органических растворителях: спиртах, эфире, бензине и жидких углеводородах. Легко впитывается различными материалами (резина, текстиль, кирпич, бетон, пищевые продукты). С воздухом образует взрывоопасные смеси, которые по силе взрыва превосходят тротил.

Знаете ли Вы?

Общий характер воздействия на организм: по своим токсическим действиям HCN является сильным отравляющим веществом общеядовитого действия. При действии синильной кислоты на организм человека нарушается клеточное дыхание, вследствие образования соединения HCN с одним из внутренних дыхательных ферментов (цитохромоксидазой) и прекращением передачи кислорода из крови к тканям, т.е. синильная кислота является веществом, вызывающим кислородное голодание тканевого типа.

Первые признаки отравления: покраснение кожных покровов, покраснение глаз, головная боль, тошнота, сердцебиение, жгуче-горький привкус во рту, ощущение теплоты в желудке. При действии более высоких концентраций наступает потеря сознания и при содержании синильной кислоты в воздухе 100 мг/м^3 наступает смерть (паралич дыхания и паралич сердца).

Предельно допустимая концентрация (ПДК) цианистого водорода в
 - воздухе рабочей зоны производственных помещений составляет $0,3 \text{ мг/м}^3$,
 - атмосферном воздухе населенных пунктов $0,01 \text{ мг/м}^3$.

Химические свойства циановодорода, синильной кислоты и ее солей

Газообразный HCN, разлагается при нагревании и на свету: образуется формиат аммония, щавелевая кислота и бурый взрывоопасный осадок неустановленного состава.	$H^{\circ}_{298}(\text{HCN}_{(\text{газ})}) = +134 \text{ кДж/моль}$ $S^{\circ}_{298} = +202 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль}$ $G^{\circ}_{298} = +124 \text{ кДж/моль}$
Отношение к воде	Циановодород неограниченно растворим в воде
Взаимодействие с сильными окислителями	$4\text{HCN} + 5\text{O}_2 = 4\text{CO}_2\uparrow + 2\text{N}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow$ (сгорание на воздухе) $4\text{HCN} + \text{O}_2 = 2\text{C}_2\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ при температуре $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ в присутствии катализатора – серебра $2\text{HCN} + 5\text{HClO} =$ $2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 5\text{HCl} + \text{N}_2$

	$2\text{HCN} + \text{NO}_2 = \text{C}_2\text{N}_2 + \text{NO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ <p>при комнатных условиях</p>
<p>Водный раствор – синильная кислота; слабые кислотные свойства; в концентрированном растворе неустойчива, разлагается с образованием формиата аммония, ингибитором являются следовые количества серной кислоты</p> <p>Раствор синильной кислоты иногда самопроизвольно взрывается и при этом образуются полимерные молекулы неизвестного состава.</p>	$\text{HCN} = \text{H}^+ + \text{CN}^-$ <p>за счет водородных связей при комнатной температуре образует димеры.</p> $\text{HCN}_{(\text{конц})} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{HCOO}^-$ $\text{HCN}_{(\text{газ})} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})} = \text{CO}\uparrow + \text{NH}_4\text{HSO}_4$ <p>(при комнатной температуре)</p> <p>поглощает CO_2 из влажного воздуха:</p> $\text{NaCN} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCN}$ (при комнатной температуре)
Общие кислотные свойства	<p>При взаимодействии со щелочами образует соли – цианиды</p> $\text{HCN} + \text{KOH} = \text{KCN} + \text{H}_2\text{O}$
Гидролиз цианидов	<p>Растворимые соли подвергаются гидролизу, создавая щелочную среду:</p> $\text{NaCN} = \text{Na}^+ + \text{CN}^-$ $\text{NaCN} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{HCN}$
Реакции обмена	$\text{NaCN} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCN} + \text{NaNO}_3$
<p>Восстановительные свойства цианидов.</p> <p>Цианид-ионы легко окисляются до $(\text{CN})_2$ или OCN^-:</p> $\frac{1}{2} (\text{CN})_2 + \text{H}^+ + e = \text{HCN}$ $E^0 = +0,37 \text{ В}$ $\text{OCN}^- + 2\text{H}^+ + 2e = \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O}$ $E^0 = -0,14 \text{ В}$	<p>Растворы цианида натрия окисляются кислородом в присутствии катализатора никеля:</p> $2\text{NaCN} + \text{O}_2 = 2\text{NaOCN}$ <p>Взаимодействует с серой:</p> $\text{NaCN} + \text{S} = \text{NaNCS}$ при кипячении. <p>Восстановительные свойства проявляются при взаимодействии с различными окислителями:</p> $\text{NaCN} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{NaOCN} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NaCN} + \text{PbO}_2 = \text{NaOCN} + \text{PbO} \text{ (250 }^\circ\text{C)}$ $2\text{NaCN} + \text{H}_2\text{O} + 5\text{NaClO} = 2\text{NaHCO}_3 + 5\text{NaCl} + \text{N}_2\uparrow$

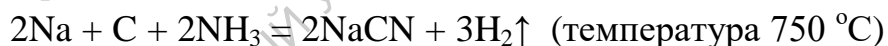
	$\text{KCN} + 2\text{KOH} + 2\text{KMnO}_4 =$ $\text{KOCN} + 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Комплексообразование	$2\text{NaCN} + \text{AgCN} = \text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ $6\text{KCN} + 2\text{FeCl}_3 =$ $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(\text{кор})} + 6\text{KCl}$ $6\text{KCN} + \text{FeCl}_3 = \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{KCl}$
Получение цианидов	$\text{CaC}_2 + \text{N}_2 = \text{Ca}(\text{CN})_2 + \text{C} \quad (1100^\circ\text{C})$ <p>(сплавление) при нагревании амида натрия с углеродом:</p> $\text{NaNH}_2 + \text{C} = \text{NaCN} + \text{H}_2\uparrow$

Цианид натрия является исходным веществом для получения цианидов других элементов-металлов, в том числе малорастворимых солей серебра (I), ртути (I), железа (II) и свинца (II). Широко известны цианидные комплексы, например железа; цианид-ион является лигандом сильного поля. Цианид калия используется для получения дициана:



Цианиды металлов, например, KCN имеют линейное строение, длина связи углерод – азот составляет 0,1158 нм.

До 1960 года цианид натрия синтезировали по методу Кастнера через амид и цианамид натрия:



Знаете ли Вы?

Цианид-ион может координироваться либо как моно-, либо как бидентатный лиганд. Из-за близкой электронной плотности атомов углерода и азота по рентгенографическим данным обычно сложно установить, какой из этих атомов служит донором в монодентатном комплексе. Однако, в тех случаях, где удалось провести нейтронографическое исследование, было установлено, что донором является атом углерода C, (как в CO). Очень часто цианид-ион координируется как мостиковый лиганд (цианид серебра и золота).

Растворимые цианиды входят в число сильнейших ядов. Механизм их действия – очень быстрое ингибирование цитохромоксидазы (фермент, переносящий электроны на молекулу O₂) и прекращение клеточного

дыхания. Цианид-ион очень активный углеродный донорный лиганд, изоэлектронный молекулам CO и N₂. Прочность цианидных комплексов велика и комплексные соединения железа как (II), так и (III), что растворы, содержащие эти вещества не ядовиты, т.к. равновесные концентрации цианид-ионов ничтожно малы.

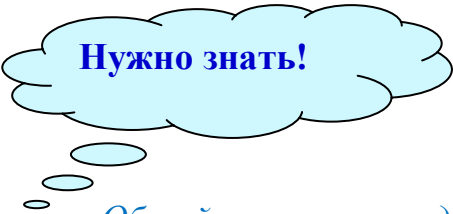
Константы устойчивости некоторых цианидных комплексных соединений приведены в таблице:

Комплексный ион	Значение константы устойчивости
[Ag(CN) ₂] ⁻	7,08·10 ¹⁹
[Au(CN) ₂] ⁻	2,00·10 ³⁸
[Au(CN) ₄] ⁻	10 ⁵⁶
[Cd(CN) ₄] ²⁻	1,29·10 ¹⁷
[Co(CN) ₆] ⁴⁻	1,23·10 ¹⁹
[Co(CN) ₆] ³⁻	1,00·10 ⁶⁴
[Cu(CN) ₂] ⁻	1,00·10 ²⁴
[Fe(CN) ₆] ³⁻	7,94·10 ⁴³
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	7,94·10 ³⁶
[Hg(CN) ₄] ²⁻	9,33·10 ³⁸
[Ni(CN) ₄] ²⁻	1,00·10 ³¹

Цианид-ионы легко вступают в реакции конкурирующего комплексообразования с катионами металлов, аналогично CO. Этим и объясняется высокая токсичность цианид-ионов. В образовании донорно-акцепторных связей принимают участие неподеленные электронные пары атомов углерода и вакантные орбитали d-металлов.

Если в системе содержится несколько лигандов, то с одним ионом металла или несколько различных по природе ионов металла с одним лигандом, способных к образованию комплексных соединений, то наблюдаются конкурирующие процессы: в первом случае лигандообменное равновесие - конкуренция между лигандами за ион металла, во втором случае металлообменное равновесие - конкуренция между ионами металла за лиганд. Преобладающим будет процесс образования наиболее прочного комплекса. Например, в растворе имеются ионы: магния, цинка, железа (III), меди, хрома (II), железа (II) и марганца (II). При введении в этот раствор небольшого количества этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) происходят конкуренция между ионами металлов и связывание в комплекс железа (III), так как он образует с ЭДТА наиболее прочный комплекс.

На территории г. Саратова циановодород, синильная кислота и ее соли являются продуктом производства предприятия «Саратоворгситез».



Нужно знать!

Общий характер воздействия циановодорода и синильной кислоты на организм человека:

HCN является сильным отравляющим веществом общедовитого действия. При действии синильной кислоты на организм человека нарушается клеточное дыхание, вследствие образования соединения HCN с одним из внутренних дыхательных ферментов (цитохромоксидазой) и прекращением передачи кислорода из крови к тканям, т.е. синильная кислота является веществом, вызывающим кислородное голодание тканевого типа.

Первые признаки отравления: покраснение кожных покровов, покраснение глаз, головная боль, тошнота, сердцебиение, жгуче-горький привкус во рту, ощущение теплоты в желудке. При действии более высоких концентраций наступает потеря сознания и при содержании синильной кислоты в воздухе 100 мг/м^3 наступает смерть (паралич дыхания и паралич сердца).

Средства защиты: фильтрующий противогаз марки «В», спецодежда, спецобувь, резиновые перчатки. Работы на особо опасных участках следует выполнять в защитных костюмах или комбинезонах, шланговых или изолирующих противогазах.

Для дегазации небольших количеств синильной кислоты используют:

- смесь 1:2 по объему растворов 20% - ного гидроксида натрия и 10% - ного железного купороса;
- смесь 10%-ного раствора железного купороса и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в соотношении 2:1;
- при попадании на кожу синильной кислоты – обработка 2% - ным раствором Na_2CO_3 или обработка водой с мылом.

Щелочные растворы цианидов дегазируют 3-х кратным избытком 10%-ного раствора перманганата калия KMnO_4 .

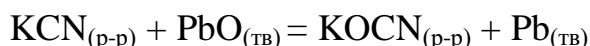
В качестве *антидота* используют:

- тиосульфат натрия, внутривенное введение по 20-50 мг 30%-ного раствора
- 1%-ный раствор метиленовой сини в 25%-ном растворе глюкозы.

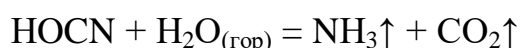
Вещества, устраняющие последствия действия ядов на биологические структуры и инактивирующие яды посредством химических реакций, называют антидотами.

С принципом действия антидотов Вы можете ознакомиться, прочитав учебно-методическое пособие: Кожина Л.Ф., Косырева И.В., Угланова В.З. «Введение в специальность» для студентов направления «Техносферная безопасность». [Электронный ресурс]. Саратов, 2018. – 76 с. . http://elibrary.sgu.ru/uch_lit/2157pdf.

При окислении цианидов образуется цианат-ион OCN^-



В кислой среде образуется **циановая** кислота HOCN ($K = 1,2 \cdot 10^{-4}$), которая быстро разрушается с образованием аммиака, углекислого газа и воды.

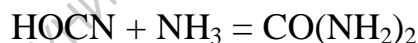


HOCN бесцветная низкокипящая жидкость, обладает таутомерией

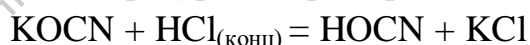
($\text{H} - \text{O} - \text{CN}$) $\text{C} - \text{N}$ связь тройная; или ($\text{H} - \text{N} = \text{C} = \text{O}$), хорошо растворяется в воде с образованием циановой кислоты. Проявляется слабые кислотные свойства; нейтрализуется растворами щелочей; разлагается сильными кислотами с образованием соли аммония и углекислого газа:



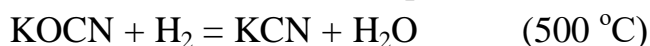
При взаимодействии с концентрированным раствором аммиака образуется карбамид (мочевина) и вода:



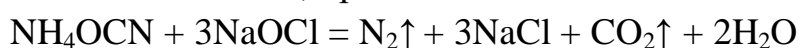
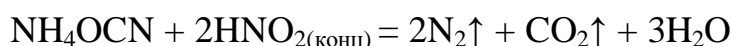
Соли циановой кислоты – **цианаты** разлагаются концентрированными кислотами при комнатной температуре, например:



При нагревании *восстанавливается* водородом:



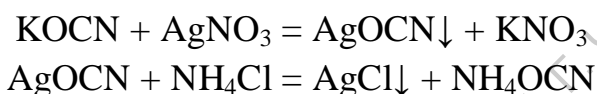
Окисляются сильными окислителями:



Нужно знать!

Степень окисления – условная величина, определяемая из предположения, что связь в молекуле чисто ионная, и каждый атом имеет целочисленный положительный или отрицательный заряд, а молекула в целом электронейтральна. Наиболее электроотрицательному атому приписывается отрицательный заряд.

Цианаты принимают участие в реакциях обмена (с образованием осадков):

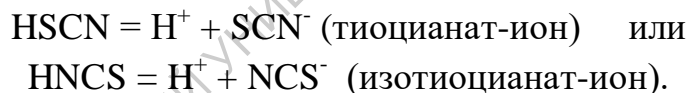


Вступают в реакции комплексообразования:

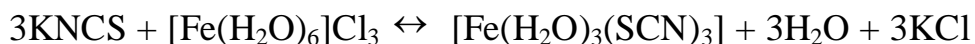


Цианат-ион при этом является лигандом (донором электронов) – образуется комплексное соединение тетрацианатоцинкат калия.

HSCN роданистоводородная кислота, таутомерное равновесие, как и для HOCN. Замена атома кислорода на атом серы увеличивает кислотные свойства. $K_{(\text{HSCN})} = 0,5$.



Указанные ионы принимают участие в образовании комплексных соединений. Образование химической связи лиганда с катионами металлов может происходить как через атом азота, так и через атом серы. Идентификация комплексных солей проводится методами ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. В настоящее время для катионов ЩЭ и катиона аммония принята запись, показывающая образование связи через атом азота KNCS и NH_4NCS ; для солей тяжелых металлов через атом серы, например, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SCN})_3]$ – образуется в ходе хорошо известной качественной реакции на катионы железа (III):



Более подробные сведения о процессах комплексообразования указанных ионов Вы получите при изучении соединений переходных металлов.

Биологическая роль

Углерод относится к макроэлементам, входит в состав белков, нуклеиновых кислот и других важнейших биологически активных соединений. Особо важную биологическую роль играют ди- и монооксид углерода. CO_2 стимулирует деятельность дыхательного центра, участвует в регуляции дыхания и кровообращения, большие дозы оказывают вредное воздействие на организм. CO – токсичен, прекращает перенос кислорода от легких к тканям, вызывает удушье, головокружение, тошноту, обморочное состояние. Ядовитое действие CO объясняется образованием комплекса с гемоглобином в 300 раз более устойчивого аналогичного комплекса с O_2 , из-за чего нарушается перенос кислорода в организме и наступает «кислородное голодание» клеток.

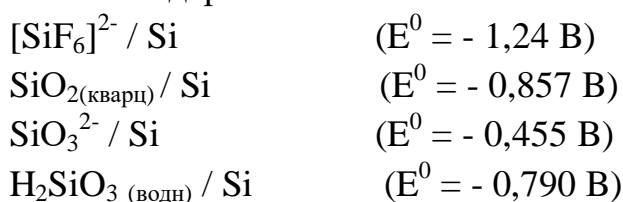
Кремний и его соединения

Кремний играет такую же важную роль в неорганическом мире, как углерод в органическом, так как большинство горных пород, образующих земную кору, состоит из силикатных материалов.

Кремний – от русск. кремень (твердый камень для высекания огня). От латинского – силицис. Кремень был основным материалом для изготовления орудий труда и высекания огня. Содержание кремния в земной коре составляет 27,72% от массы Земли, кремний второй после кислорода по распространенности химический элемент.

В периодической таблице находится в третьем периоде, в 4 группе, в главной подгруппе. Имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 3d^0$. На внешнем энергетическом уровне 4 электрона, два из которых неспаренные. В основном состоянии проявляет валентность 2; при возбуждении образуется 4 неспаренных электрона, проявляемая валентность по обменному механизму 4 (энергия, необходимая для распаривания электронов электронной пары $3s^2$ составляет 397 кДж/моль); за счет наличия вакантных $3d$ атомных орбиталей атом кремния способен выполнять функцию акцептора электронов при образовании комплексных соединений, например, $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$. Вклад $3d$ -орбиталей в образование иона $[\text{SiF}_6]^{2-}$ составляет всего лишь 2-3%. Для кремния наиболее термодинамически устойчивое состояние в соединениях со степенью окисления +4.

Электроотрицательность атома кремния равна 1,74; ковалентный радиус – 1,17 Å. Для окислительно-восстановительных процессов известны величины стандартных восстановительных потенциалов:

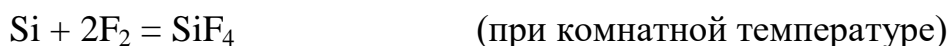


Степень окисления	Вещество	Химические свойства
-4	Ca_2Si	Восстановитель
0	Si	Окислительно-восстановительная двойственность, с преобладанием восстановительных свойств
+2	SiO	Несолеобразующий оксид, окислительно-восстановительная двойственность
+4	$\text{SiO}_2, \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Кислотный оксид, нерастворим в воде; Кремниевые кислоты – слабые кислоты, полимерное строение; термически неустойчивы
	K_2SiO_3	Растворимые соли подвергаются гидролизу по аниону.
	$\text{SiH}_4, \text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ (n = 1- 8)	Сильные восстановительные свойства, самовоспламеняются

Аллотропные модификации: *кристаллический* - вещество серебристо-серого цвета с металлическим блеском; атомная кристаллическая решетка, sp^3 – гибридизация атомных орбиталей кремния; аморфный – белый порошок (без примесей) или коричневый (с примесями). Различие во внешнем виде и химических свойствах обусловлено размером частиц, степенью развития поверхности и содержанием примесей (главным образом SiO_2). В отличие от углерода sp - и sp^2 -гибридные состояния для кремния неустойчивы. Кристаллический кремний химически инертен, при нагревании его реакционная способность резко увеличивается. В кристаллическом состоянии кремний хорошо проводит тепло. С нагреванием электропроводность его не понижается, как это происходит у металлов, а повышается. Так, при

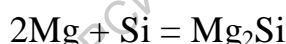
плавлении она резко возрастает ~ в 29 раз. Плавление сопровождается увеличением плотности, т.е. кремний в этом отношении подобен льду.

На скорость к реакциям химического взаимодействия резко влияет дисперсность вещества кремния. Чем *выше степень дисперсности*, тем ниже температура при которой происходит химическое взаимодействие с другими веществами:

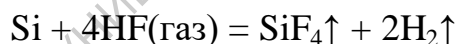


карборунд, по твердости близок к алмазу, химически инертное вещество. В указанных процессах кремний проявляет свойства *восстановителя* ($\text{Si} - 4e = \text{Si}^{+4}$), т.к. взаимодействует с веществами, образованными элементами с большей величиной электроотрицательности.

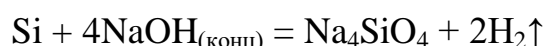
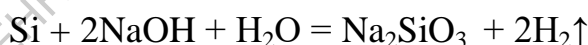
При взаимодействии при нагревании с металлами кремний образует силициды, проявляя свойства *окислителя* ($\text{Si} + 4e = \text{Si}^{-4}$):



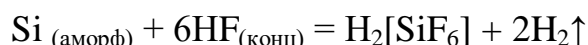
Кремний устойчив к действию минеральных кислот.



Кремний переводят в растворимые соединения при взаимодействии со щелочью:



при взаимодействии с плавиковой кислотой:



при взаимодействии со смесью плавиковой и азотной кислот:



Движущей силой этих реакций является процесс комплексообразования - образование комплексного устойчивого аниона $[\text{SiF}_6]^{2-}$

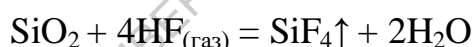
Знаете ли Вы?

Впервые в чистом виде кремний был выделен в 1811 году французскими учёными Жозефом Луи Гей-Люссаком и Луи Жаком Тенаром

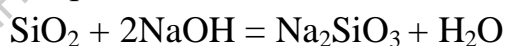
Кремний растворим во многих расплавленных металлах, причем с некоторыми из них (Zn, Al, Sn, Pb, Au, Ag) химически не взаимодействует, а с другими (Mg, Ca, Cu, Fe, Pt, Bi) образует соединения, называемые силицидами.

Оксид кремния (IV) – SiO₂ имеет несколько модификаций и в природе встречается, главным образом, в виде минерала кварца, а также кристобалита и тридимита. Некоторые разновидности кварца носят особые названия. Большие прозрачные кристаллы называют горным хрусталем. Диоксид кремния – вещество известное каждому: песок на берегу реки или в пустыне. Казалось бы, чем интересно это вещество с точки зрения химии? Данное соединение является одним из наиболее распространенным на Земле. Все, что нас окружает, все сотворенное природой и сделанное руками человека, состоит из веществ. Все химические вещества живут своей жизнью. Они могут мирно уживаться – песок, вода и воздух на берегу реки. А могут взаимодействовать друг с другом – медленно или очень бурно.

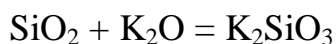
Обычные формы оксида кремния (IV) мало реакционноспособны. На них действуют лишь фтор, плавиковая кислота, газообразный фтороводород:



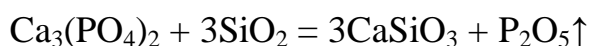
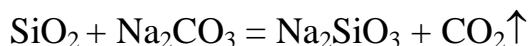
Все модификации SiO₂ в воде практически нерастворимы. SiO₂ – кислотный оксид, поэтому аморфный оксид кремния (IV) медленно растворяется в водных растворах щелочей:



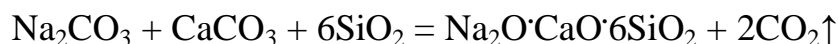
Сплавление всех форм оксида кремния (IV) с оксидами, карбонатами щелочных, щелочно-земельных и других металлов приводит к образованию соответствующих силикатов:



Будучи нелетучим оксидом, SiO₂ при сплавлении вытесняет более летучие оксиды из солей:



Способность оксида кремния к реакциям сплавления с карбонатами натрия и кальция используется для получения обычного оконного стекла:



Для получения тугоплавкого стекла карбонат натрия заменяют на карбонат калия (поташ K_2CO_3). Хрустальное стекло получают сплавлением поташа, оксида свинца (II) и кварца.

Знаете ли Вы?

Саратовский институт стекла выпускает высокопрочное листовое стекло «Стеса-Лфйт» с широким спектром применения, от остекления витрин до изготовления солнечных батарей; рефлектное солнцезащитное флоат-стекло; транспортное стекло и стеклопакеты. Институт стекла – производитель авиационного стекла с высокой прочностью и светопропускной способностью для нужд оборонного комплекса.

В твердом веществе частицы (атомы, молекулы, ионы) располагаются в пространстве не беспорядочно, а строго закономерны для каждого вещества. Чтобы уловить эту закономерность, нужно в трехмерном пространстве мысленно соединить центры молекул пересекающимися прямыми линиями. При этом получится пространственный каркас, который называют *кристаллической решеткой*. Точки, в которых линии пересекаются, называются *узлами* кристаллической решетки.

Кристаллическая решетка (структура) – геометрически правильное расположение частиц твердого вещества в пространстве. Обычно при описании кристаллической структуры форма частицы (атома, молекулы, иона) считается сферической и размер частицы отражается радиусом этой сферы.

Оксид кремния SiO_2 – кремнезем. Химические связи *ковалентные полярные*. Существует в виде различных модификаций: *кристаллической, аморфной и стеклообразной*. Кристаллическая решетка **атомная**, каждый атом кремния окружен 4 атомами кислорода, а каждый атом кислорода – 2 атомами кремния (Рис.1).

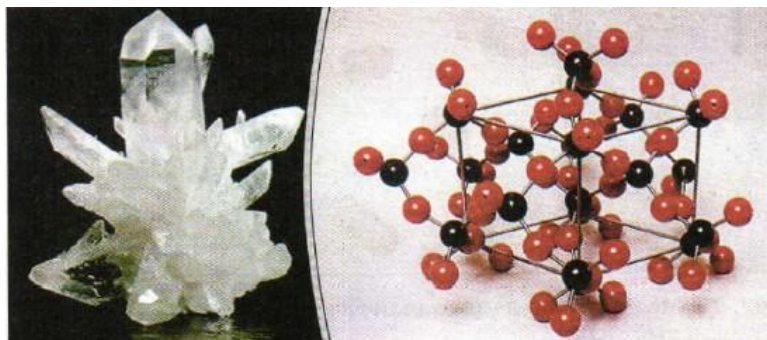


Рисунок 1 – Образец кварца и его кристаллическая решетка

Наиболее распространенной кристаллической формой является **кварц**. Монокристаллы кварца – прозрачны, бесцветны (горный хрусталь) или окрашены (аметист, агат, яшма и др.). Оксид кремния SiO_2 тугоплавкий (1713°C), при медленном охлаждении образуется *аморфная* форма – кварцевое стекло. Аморфный SiO_2 встречается в виде минерала опала, стеклообразный известен как кварцевое стекло. Химически наиболее активной формой является аморфная форма. Связи ионно-ковалентные полярные; доля ионности химической связи составляет 35%.

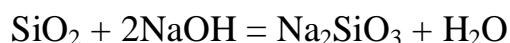
Кварц устойчив к механическим и химическим воздействиям. Самый распространенный минерал на Земле.

Знаете ли Вы?

Минерал - горный хрусталь (кварц) знали еще древние греки в 1 в. Самый крупный из найденных до сих пор кристаллов кварца весил 1,5 т.

Высокодисперсный аморфный кремнезем – белая сажа, используют в качестве наполнителя резины, адсорбента, загустителя смазочных материалов, клеев, красок.

С химической точки зрения SiO_2 – кислотный оксид, единственный из кислотных оксидов, не растворимый в воде. Как кислотный оксид он растворяется в щелочах:



Именно этим обусловлен тот факт, что концентрированные растворы щелочей не рекомендуется хранить в стеклянной посуде. Внутренняя поверхность стеклянной посуды разрушается.

Можете ли Вы представить себе, что стекло растворяется в воде? Если порошок стекла всыпать в воду, в которую предварительно налили фенолфталеин, то можно увидеть изменение окраски индикатора на малиновую. Как Вы можете это объяснить? А ответ достаточно простой: стекло содержит в своем составе силикат натрия. Растворяясь в воде, он подвергается *гидролизу* с образованием сильно щелочной среды (Рис.2):

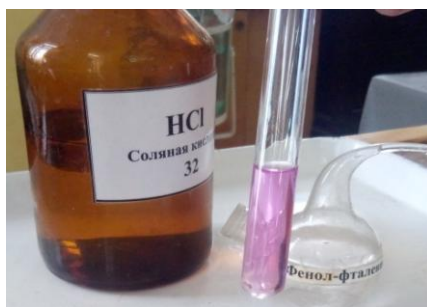
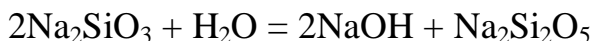


Рисунок 2 – Окраска фенолфталеина в растворе силиката натрия

Следует отметить особенность процесса гидролиза силикатов. **Кремниевая кислота** не является двухосновной кислотой (формула H_2SiO_3 не отражает строение вещества, условная формула), кислых солей не образует. Продукт гидролиза дисиликат натрия.

Растворимые силикаты находят разнообразное практическое применение. Растворимое стекло используют для укрепления грунтов при строительных работах, применяют при изготовлении замазок, склеивающихся веществ для придания дереву и тканям огнеупорных свойств. Пропитка жидким стеклом бетонных покрытий автодорог повышает их сопротивление истиранию.

Для гидролизованных силикатов характерно образование не истинных, а **КОЛЛОИДНЫХ** растворов.

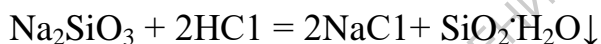
Кремниевые кислоты получают косвенным путем - при взаимодействии силикатов с кислотами или гидролизом бинарных соединений. Кремниевые кислоты с переменным содержанием SiO_2 и H_2O представляют собой неорганический полимер с цепочечным, ленточным, листовым, сетчатым и каркасным строением. Над осадком в растворе существует мономерная слабая ортокремниевая кислота H_4SiO_4 , растворимость которой составляет 0,00672 г/100 г воды при 20°C.

Кислотные свойства кремниевых кислот проявляются в меньшей степени по сравнению с угольной; это обусловлено меньшей величиной электроотрицательности кремния и большим радиусом атома кремния, что

приводит к образованию менее прочных связей *кремний – кислород*. Это увеличивает прочность связей O – H в кремниевых кислотах.

В отличие от щелочных растворов, содержащих мономерные силикат-ионы, нейтральные и кислые растворы кремниевых кислот во времени неустойчивы, часть кремниевых кислот всегда полимеризована.

Для получения гидрогеля кремниевой кислоты в пробирку налейте 2-3 мл концентрированного раствора силиката натрия и добавьте 1-2 капли раствора фенолфталеина. Наблюдения – наличие **розово-малиновой** окраски раствора. Затем по каплям при встряхивании добавьте *разбавленную* соляную кислоту до образования слегка окрашенной студенистой массы гидрогеля кремниевой кислоты. Происходит образование гидрогеля $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n < 2$) кремниевой кислоты. Основой получения кремниевой кислоты в данной реакции является способность более сильной кислоты вытеснять слабую из растворов ее солей:



Содержимое пробирки не выливается из пробирки перевернутой вверх дном (рис.3). При высушивании гидрогель переходит в силикагель $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n < 1$), который широко используется в качестве адсорбента и многим знаком при покупке оптики или кожаных изделий.



Рисунок 3 – Образец геля кремниевой кислоты и силикагеля

Знаете ли Вы?

При очистке веществ для полупроводниковой техники методом адсорбции наибольшее применение нашли **силикагели** на конечной стадии

очистки. Согласно современным представлениям, силикагель имеет глобулярную структуру, скелет состоит из сросшихся сферических частиц. Поры представляют собой пустоты и зазоры между частицами. Размеры и формы пор зависят от размеров и плотности упаковки сферических частиц, поверхность которых составляет внутреннюю поверхность пор. Наиболее важным и характерным свойством силикагелей является их резко выраженная *гидрофильность*. Поверхность силикагеля полярна, *силикагель* хорошо поглощает *полярные вещества*. Неорганические кислоты не сорбируются силикагелем. Это используется для отмывки силикагеля. Силикагель получают гидролизом растворимых силикатов при большом избытке воды. Силикагель известен, прежде всего, как эффективный осушитель, и как сорбент. Высокая адсорбционная активность, проявляемая силикагелем, по отношению к веществам различной химической природы, позволяет использовать его для одновременной очистки от ряда примесей. Силикагель – гетерополярный сорбент. Поверхность силикагелей в химическом отношении неоднородна и адсорбционные свойства в сильной степени зависят от содержания в нем влаги. Высушенный силикагель всегда содержит некоторое количество воды, при этом только часть её удерживается адсорбционными силами, остальная – прочно удерживаемая вода – связана химически и удаляется лишь путем прокаливания при высоких температурах. Она находится внутри пор в виде гидроксильных групп, выстилающих поверхность силикагелей. На каждый атом Si приходится около 1 ОН группы. Неорганические кислоты *не сорбируются* силикагелями, в том числе и из разбавленных растворов. Это используется для отмывки поверхности силикагелей. Однако получить путем отмывки особо чистые силикагели не удастся. При использовании недостаточно чистых кислот и воды может иметь место адсорбция собственных примесей кислоты.

Синтез высокочистых силикагелей имеет свою специфику. Для получения силикагеля с развитой удельной поверхностью гидролиз кремнийсодержащего сырья необходимо проводить в водной среде при большом избытке воды. Тогда получают силикагели с поверхностью $700\text{ м}^2/\text{г}$ и чистоты $10^{-4}\%$. В случае проведения гидролиза при недостатке воды получают силикагели с чистотой 10^{-6} - $10^{-7}\%$, однако, удельная поверхность 300 - $350\text{ м}^2/\text{г}$. Отмечается значительная разница в чистоте лабораторных и промышленных образцов силикагеля, полученных одним и тем же методом. Одна из причин загрязнения – проявление адсорбционных свойств силикагелей в условиях транспортировки и хранения.

полупроницаемой мембраны. Большинство силикатов не имеет постоянного состава.

Понять процесс образования силикатов помогает химический опыт «Силикатный сад». Основой этого процесса является *гетерогенная* реакция, протекающая между раствором силиката натрия и какими-либо солями других металлов – реакция обмена.

Гетерогенные реакции протекают на поверхности соприкосновения реагирующих веществ (реагирующие вещества находятся в разных фазах). Одним из основных факторов, влияющим на скорость реакции является при этом величина поверхности соприкосновения реагирующих веществ. Гетерогенные реакции протекают достаточно медленно. Процессы, происходящие в глубинах Земли, являются, в основном, гетерогенными и формирование минералов происходит в течение длительного времени.

Минералы и горные породы – неотъемлемая часть окружающей природы. Песок – продукт разрушения различных горных пород под воздействием ветра и воды; содержание кварца в песке составляет 99%, примесь состоит из иных твердых минералов. Природные соединения кремния в основном состоят из силикатов – солей кремниевых кислот.

Минералы – самоцветы на основе силикатов

Силикаты и алюмосиликаты составляют основу горных пород и твердой поверхности Земли. Нерастворимые силикаты составляют более 1/3 всех известных минералов, входящих в состав земной коры. Среди природных силикатов важнейшими являются алюмосиликаты, относящиеся к группе полевых шпатов. Наиболее распространенные минералы: а) *полевые шпаты*: *альбит* $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, *ортотлаз* $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, *анортит* $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$; б) *слюды*: *мусковит* $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH},\text{F})_2$, *биотит* $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH},\text{F})_2$, *флогопит* $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH},\text{F})_2$, *асбест* $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$, *тальк* $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_2$, *каолинит* $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$.

Под действием влаги и атмосферного углекислого газа многие минералы разрушаются, выветриваются и образуют новые минералы. В результате этих процессов на Земле образовались залежи глин, песка, солей.

Мир минералов отражает жизнь нашей Планеты в течение многих веков. Приоткроем занавес в этот необъятный и очень интересный мир.

Прозрачные и яркие камни (самоцветы) поражали воображение людей и они наделяли их магической силой. Оксид кремния SiO_2 , кварц широко известен не только как порообразующий минерал, но и как ювелирно-поделочный камень.

Аметист наиболее ценный из ювелирных камней, принадлежащих к группе кварца и известен с глубокой древности. **Фиолетовый** цвет обусловлен вхождением в структуру кварца **железа**:



Дымчатый кварц (горный хрусталь) имеет дымчато-бурый или розовато-коричневый цвет. Окраска обусловлена дефектами кристаллической структуры в результате изоморфизма – вхождения ионов **алюминия** в структуру кварца:



Розовый кварц имеет цвет, который варьирует от светло-розового до бледно-фиолетового. Окраска обусловлена наличием в качестве примеси **оксида железа**:



Наличие **хрома** придает яблочно-зеленую окраску минералу **хризокварц**:



Тигровый глаз – окраска золотисто-коричневая, на полированной поверхности имеется характерный шелковистый отлив.



Разновидностью кремнезема являются минералы подгруппы халцедона: к ним относятся **сердолик** (розовый):



кровавая яшма:



Окраска природных **агатов** чаще всего голубовато-серая, неяркая:



Моховой агат – серый полупрозрачный с включениями гидроксидов **марганца и железа**:



Хризопраз – окраска вызвана сорбцией соединений **никеля** – яблочно-зеленый цвет:



Родонит – основа **силикат марганца**. Валовая формула $\text{CaMn}_4[\text{Si}_5\text{O}_{15}]_2$

Можно рассматривать как смесь силикатов $\text{CaSiO}_3 \cdot 4\text{MnSiO}_3$ или как смешанный оксид $\text{CaO} \cdot 4\text{MnO} \cdot 5\text{SiO}_2$, чаще всего имеет цвет малиновый, цикламеново-розовый с черными разводами и пятнами диоксида марганца:



Минералы могут образовываться по-разному. Часть минералов кристаллизуется из огненножидких расплавов и газов в недрах Земли, другие из лав, излившихся при извержении вулканов на земную поверхность, некоторые возникают из водных растворов при участии организмов. Большинство минералов имеет определенный химический состав. Входящие в них примеси способны влиять на физические свойства (в частности, цвет минералов), но они не всегда указываются в химических формулах минералов. Как видно из приведенного материала, минералы на основе диоксида кремния обладают различной окраской. Это обусловлено наличием в составе минералов элементов-хромофоров, ответственных за появление окраски. К элементам хромофорам относятся атомы (группы атомов)

переходных элементов с неполностью заполненным d-подуровнем. Возможность d-d электронного перехода при поглощении квантов света объясняет возникновение окраски соединений. Более подробно теория цветности изучается при реализации дисциплин, связанных с комплексными соединениями переходных металлов.

Явление изоморфизма в природе

Изоморфизм в кристаллах является универсальным кристаллохимическим законом природы и мощным геохимическим и технологическим фактором, который определяет реальную картину минерального мира Земли и материальную культуру человечества.

Изоморфизм может рассматриваться как геохимический процесс, ответственный за сложность химического состава минералов, как процесс гомогенного вовлечения атомов примесей в кристаллическую структуру минерала-хозяина, сопутствующий или накладывающийся на любой природный процесс минералообразования. В природе практически невозможно найти чистые кристаллические минералы, все они представляют собой изоморфные смеси переменного состава.

Если бы изоморфизм был запрещен законами природы, то минеральный мир нашей планеты и вся химическая технология выглядели бы как мир химически чистых природных соединений – минералов и химически чистых самородных элементов, выделившихся из соответствующих многокомпонентных магматических расплавов и растворов. Не было бы никаких вообще минералов переменного состава. Не было бы рассеянных элементов и проблемы микропримесей. Не существовала бы технологическая проблема получения высокочистых элементов и соединений: они предоставлялись бы человеку самой природой. Но это означает, что не было бы и ряда технически важных материалов для полупроводниковой и электронной промышленности, для авиации и машиностроения – всюду, где изоморфизм обеспечивает получение твердых растворов с нужными свойствами. Явление изоморфизма проявляется в способности образовывать общие кристаллические решетки со структурой одного из компонентов. Явление изоморфизма – причина многообразия минералов.

Закономерности образования изоморфных смесей

При изучении явления изоморфизма установлены некоторые закономерности:

- изоморфные смеси образуются, если ионные радиусы взаимозамещающихся ионов различаются не более, чем на 15% от меньшего значения;

- «правило диагоналей», согласно которому объясняются близость ионных радиусов и изоморфная взаимозаменяемость катионов, расположенных в периодической системе элементов по диагонали, например, Na и Ca, Ca и Y, Sc и Zr, Ti и Nb и т. д.;

- способность к образованию изоморфных смесей уменьшается с увеличением различия в величинах электроотрицательности атомов. Различие в величинах электроотрицательности должно быть меньше 0,4.

- правило полярности (направленности) **Гольдшмидта**:

а) В случае *изовалентных* замещений ион с меньшим радиусом будет входить в общую кристаллическую структуру легче, чем ион с большим радиусом, занимающий ту же позицию. Например, Na^+ ($r = 1,02 \text{ \AA}$) должен охотнее замещать K^+ ($r = 1,38 \text{ \AA}$) в KCl, чем более крупный K^+ будет замещать Na^+ в NaCl.

б) В случае *гетеровалентных* замещений ион с бóльшим зарядом входит в кристалл легче, чем ион с меньшим зарядом, занимающий ту же кристаллографическую позицию. Например, Mg^{2+} может замещаться на Sc^{3+} , а обратное замещение маловероятно ($r_{\text{Mg}(2+)} = 0,72 \text{ \AA}$ (к.ч. = 6), $r_{\text{Sc}(3+)} = 0,75 \text{ \AA}$ (к.ч. = 6)).

Ряд одновалентных катионов

Катион	Li^+	Cu^+	Na^+	Ag^+	K^+	NH_4^+	Tl^+	Rb^+	Cs^+
r, Å	0,68	0,94	0,98	1,13	1,33	1,40	1,49	1,49	1,65

Ряд двухвалентных катионов

Катион	Be^{2+}	Mg^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Fe^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}	Cd^{2+}
r, Å	0,34	0,74	0,74	0,78	0,80	0,80	0,83	0,91	0,99

Катион	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Pb^{2+}	Ba^{2+}	Ra^{2+}
r, Å	1,04	1,26	1,26	1,38	1,44

Ряд трехвалентных катионов

Катион	Al^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}	PЗЭ^{3+} и Y^{3+}
r, Å	0,68	0,94	0,98	1,13

Аналогичные изоморфные ряды известны для анионов. Именно этим объясняется способность различных ионов замещать друг друга в узлах кристаллической решетки природных веществ.

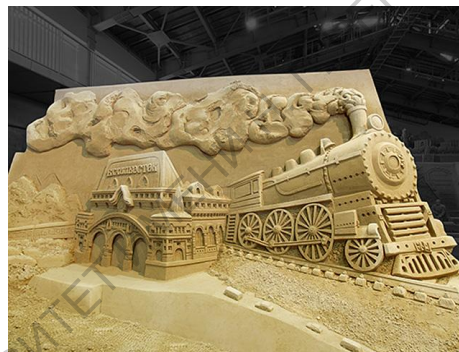
Знаете ли Вы?

Первый в мире минералогический заповедник – Ильменский заповедник на Южном Урале - был создан в 1920 году

В 1991 году в Японии (г. Нима) был создан музей песков. В этом музее находятся самые большие в мире песочные часы. В течение года песок массой 1 тонна пересыпается из верхней колбы часов в нижнюю. В последний день каждого года, ровно в полночь, местные жители переворачивают этот гигантский песочный календарь высотой 5 м и диаметром 1 м, и все начинается сначала. Песчаный «хронометр» установлен под стеклянным куполом пирамиды музея.



а)



б)

Песчаный «хронометр» (а) под стеклянным куполом музея песков; песчаная скульптура (б) - железнодорожный вокзал в г. Владивосток.



В Японии в 2006 году в г. Тоттори открыт Художественный музей песчаных скульптур. 2014 год был годом России, вся экспозиция музея была посвящена истории России.

По месту нахождения выделяют песок речной, морской, овражный, горный. По составу – кварцевый, известковый, магнитный, золотоносный.

Как много теряет человек, который не стремится больше узнать об окружающей природе.

Окраска песка может быть разнообразной, в зависимости от состава.



Белые пески – это практически чистый кварц, содержат остатки кораллов и раковин.

Черные пески встречаются в Азербайджане, содержат остатки глубинной породы черного цвета габбро. Красные пески характеризуются наличием минерала гарниерита. Розовые пески – наличием примесей полевого шпата.



На приведенном рисунке показаны образцы песка различной окраски, существующие в пустыне Сахара.

Диоксид кремния - важное сырье для стекольной и керамической промышленности.

Диоксид кремния широко используется для производства строительных материалов – цемента и бетона. Цемент – порошкообразный вяжущий материал, образующий при взаимодействии с водой пластичную массу, которая превращается со временем в твердое камневидное тело. Химический состав наиболее распространенного портланд-цемента (в % по массе): 20-23% диоксида кремния SiO_2 ; 62-76% оксида кальция CaO ; 4-7% оксида алюминия Al_2O_3 ; 2-5% оксида железа (III) Fe_2O_3 ; 1-5% оксида магния MgO .

Знаете ли Вы?

Основной продукцией Вольского цементного завода являются общестроительные портландцементы, сульфатостойкие и тампонажные цементы. Общий объем производства составляет 2.800.000 тонн в год.

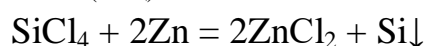
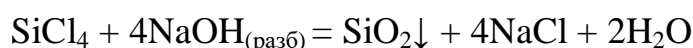
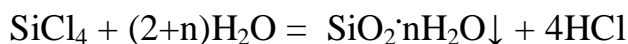
В Саратове и Саратовской области имеются предприятия, использующие соединения углерода и кремния, которые относятся к опасным промышленным объектам. С вопросами безопасности работы на этих предприятиях Вы познакомитесь при изучении дисциплины «Опасные производства Саратовской области».

Знаете ли Вы?

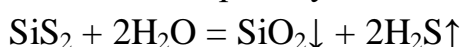
В России развитием производства стекла, фарфора и пигментов для них мы обязаны М.В. Ломоносову и Д.И. Виноградову.

Бинарные соединения кремния

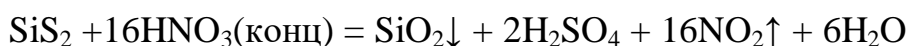
Хлорид кремния подвергается полному гидролизу в водных растворах:



Сульфид кремния полностью гидролизуется водой:



При взаимодействии с азотной кислотой наблюдается проявление восстановительных свойств за счет серы в степени окисления -2.



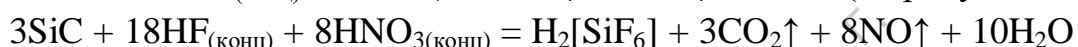
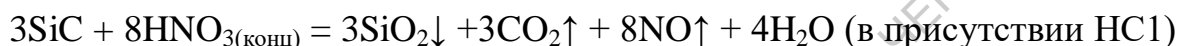
Нитрид кремния Si_3N_4 химически инертное вещество, термостойкое, по типу химической связи *ковалентное* соединение.

Фосфиды $\text{SiP}(\text{Si}_2\text{P})$ по типу химической связи – *ковалентные*; устойчивы на воздухе; разлагаются горячей водой, растворами кислот и щелочей.

Карбид кремния SiC – химически инертное вещество, разрушается при высоких температурах под воздействием воды и щелочей.

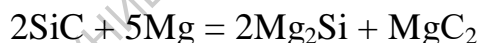


Разлагается азотной кислотой и царской водкой:



В указанных реакциях карбид кремния проявляется *восстановительные* свойства за счет наличия в составе вещества атома углерода в степени окисления -4)

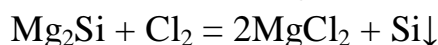
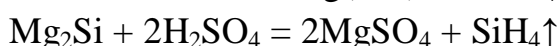
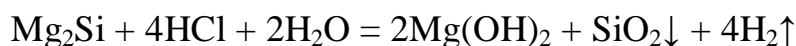
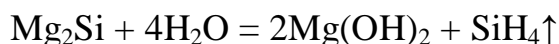
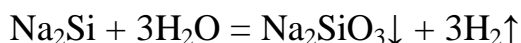
Интересна реакция сплавления ($700\text{ }^\circ\text{C}$) карбида кремния с активными металлами:



изменение степени окисления у трех атомов: $\text{Si}^{+4} + 8e = \text{Si}^{-4}$ окислитель;

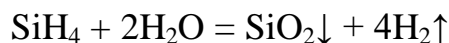
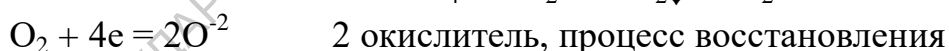
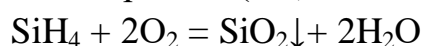
$\text{Mg} - 2e = \text{Mg}^{+2}$ восстановитель; $\text{C}^{-4} - 3e = \text{C}^{-1}$ восстановитель.

Силициды – соединения кремния с металлами, большинство из них имеют ковалентный характер. Силициды можно разделить на две группы. К первой относятся силициды щелочных и щелочноземельных металлов, которые легко разлагаются водой и разбавленными кислотами. Ко второй группе относятся металлоподобные силициды переходных металлов – твердые вещества с высокими температурами плавления. В структуре этих силицидов цепи и слои из атомов кремния размещены в кристаллической решетке металла.



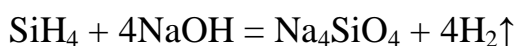
Силициды $\text{Э}_x\text{Si}_y$	Бинарные соединения кремния с другими элементами
	Продукты замещения водорода в гидридах кремния на атомы других элементов
Солеобразные Mg_2Si , Ca_2Si , CaSi , BaSi , NaSi , CsSi , CaSi_2 , BaSi_2 Существует ионно-ковалентный тип химической связи.	Полупроводники. Легко разрушаются водой и разбавленными кислотами: $\text{Mg}_2\text{Si} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MgSO}_4 + \text{SiH}_4\uparrow$ $\text{Ca}_2\text{Si} + (6 + n) \text{H}_2\text{O} = 2\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\uparrow$
Металлоподобные V_2Si , FeSi_2 , CrSi_2 , MoSi_2 , Mn_5Si_3 , Fe_5Si_3 , TiSi , ZrSi , MnSi Образуют переходные металлы, сочетание ковалентной и металлической связи.	Термостойки. Нерастворимы в кислотах и щелочах, проявляют свойства полупроводников и сверхпроводников.
Ковалентные (элементов-неметаллов)	$\text{SiC} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + \text{CH}_4\uparrow \quad (1300^\circ\text{C})$ $\text{SiC} + 4\text{NaOH} + 2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \quad (600^\circ\text{C})$
Область практического применения силицидов быстро расширяется. В основном их применяют для изготовления жаростойких и кислотоупорных сплавов, полупроводниковых и огнеупорных материалов.	

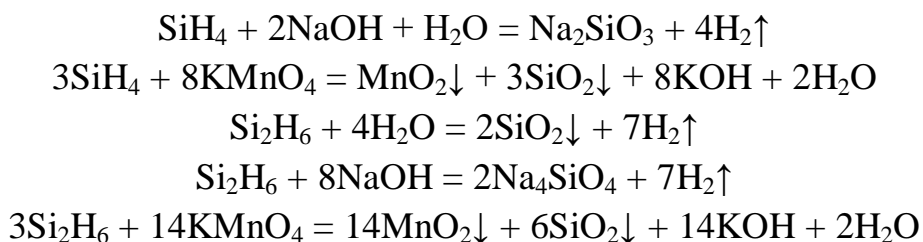
Силаны имеют общую формулу $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, **особенность:** кремний проявляет степень окисления +4; обладают свойствами сильного **восстановителя** за счет атома водорода $-1(\text{H}^{-1})$



одна из немногих реакций гидролиза, которая протекает с изменением степени окисления атомов элементов.

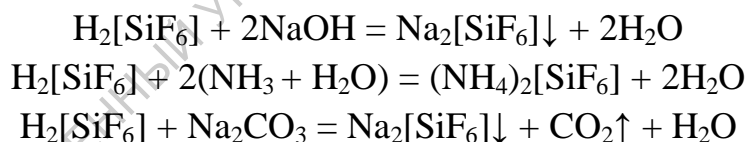
По своему составу и структуре они аналогичны углеводородам. Известны силаны состава: SiH_4 - моносилан, Si_2H_6 - дисилан, Si_3H_8 - трисилан и т.д. до $\text{Si}_{14}\text{H}_{30}$.



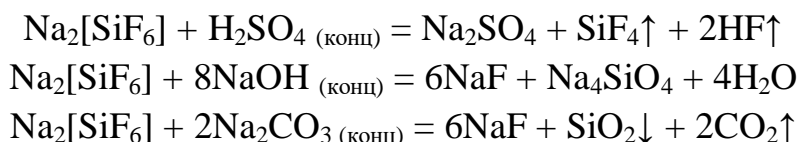


С галогенами при комнатной температуре они взаимодействуют со взрывом. Химическая активность силанов и углеводородов различна; в противоположность инертным углеводородам кремневодороды весьма реакционноспособны. Это объясняется меньшим, по сравнению с углеводородами, сродством кремния к водороду и очень большим сродством кремния к кислороду. К тому же связи Si-Si менее прочны, чем связи C-C. В отличие от связи C-H связь Si-H имеет более ионный характер. Малой прочностью связи Si-Si обусловлена ограниченность гомологического ряда кремневодородов.

Стоит отдельно рассмотреть вещество $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ – гексафторосиликат (IV) водорода – **кремнефтороводородная** кислота. Существует в водных растворах, максимальная концентрация вещества 61%; в растворе тетрафторида кремния в жидком фтороводороде. Ядовита и обладает сильными кислотными свойствами, $K_1 = 4$. Реагирует с растворами щелочей, аммиака, карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов и аммония, проявляя при этом общие *кислотные* свойства:



Известно много солей кремнефтороводородной кислоты. Наибольшее практическое значение имеют $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ и $\text{Mg}[\text{SiF}_6]$. $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ – гексафторосиликат (IV) натрия мало растворимое в воде соединение; разлагается кислотами и щелочами, растворами карбонатов щелочных металлов:



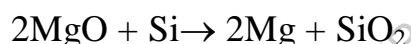
Знаете ли Вы?

$\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ – гексафторосиликат (IV) натрия выпускается Балаковским филиалом АО «Апатит». Применяется в составе флюсов для пайки и сварки металлов; как компонент раствора для травления стекла с получением непрозрачной поверхности; в строительстве для производства специальных цементов и мастик. Строительные материалы приобретают повышенную прочность и кислотоупорность. Мастики консервируют металлические и бетонные конструкции.

Получение кремния в промышленности

Зная свойства соединений кремний, можно рассмотреть способы получения кремния. Применение кремния основано на степени чистоты, используемого кремния. В электронной промышленности находит применение кремний особой чистоты.

Кремний используют для восстановления металлов из их оксидов:

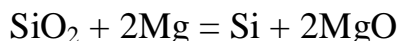


Кремний – полупроводник. Развитие производства полупроводниковых приборов и электроники создало для кремния важную сферу применения. Кремний используется в радиоэлектронике, телемеханике, телеуправлении, в электронной счетно-решающей технике, в устройствах, служащих для преобразования световой энергии в электрическую, в выпрямителях переменного тока и т.д. Полупроводниковые характеристики кремния зависят от присутствия в нем химических примесей и от наличия дефектов кристаллической решетки.

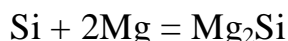
Диоксид кремния является сырьем для получения кремния.



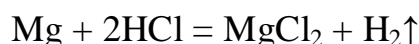
В качестве восстановителя часто используют магний:

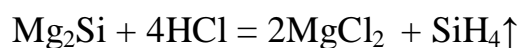


В присутствии избытка магния возможно протекание побочного процесса образования силицидов:

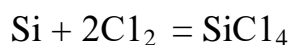


Избыток магния и силицида магния удаляют обработкой раствором соляной кислоты:

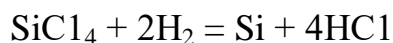




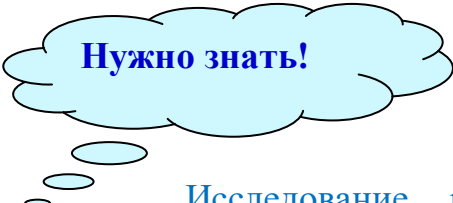
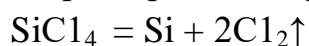
Таким способом получают технический кремний. Высокочистый кремний получают из технического кремния, используя способность кремния взаимодействовать с хлором:



Полученный хлорид кремния восстанавливают водородом:



Или нагревают до 1000 °С, т.к. хлорид кремния термически неустойчив:



Нужно знать!

Исследование ряда физических свойств различных веществ позволило установить, что они более чувствительны к чистоте вещества, чем химические свойства. Микропримеси обладают высокой селективностью и получили название *лимитирующих* (сильное влияние на отдельные свойства). Абсолютно чистое вещество является абстракцией, и получение его так же неосуществимо, как и достижение абсолютного нуля температуры. Появление абсолютно чистого вещества сразу же вызвало бы возникновение самопроизвольно и необратимо протекающего химического процесса растворения в этом веществе компонентов окружающей среды.

Понятие «*химическая примесь*» объединяет поверхностно адсорбированные инородные вещества, избыток или недостаток одного из компонентов основного вещества; замену в кристаллической решетке атома или иона основного вещества другими элементами; посторонние атомы, ионы или молекулы, находящиеся внутри ячеек кристаллической решетки или между ними; другие модификации и изотопы основного компонента.

В полупроводниковой технике, использующей особо чистые вещества в виде монокристаллов, не меньшее значение имеют и «*физические примеси*» - различные структурные дефекты кристаллической решетки. К числу таких дефектов относятся пустые, не занятые атомами, узлы решетки; сдвиги и смещения, возникающие при определенных условиях роста монокристалла.

Соединения кремния токсичны; вдыхание мельчайших частиц SiO_2 и других соединений кремния вызывает опасную болезнь силикоз.

Литература

1. Неорганическая химия. В 2-х т. Т. 1. /Пер. с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, М.Г. Розовой, С.Я. Истомина, М.Е. Тамм. М.: Мир, 2009.- 679с.
2. Неорганическая химия. В 2-х т. Т. 2. /Пер. с англ. А.И.Жирова, Д.О. Чаркина, М.Г. Розовой, С.Я. Истомина, М.Е. Тамм. - М.: Мир, 2009.- 486 с.
3. Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник в 2 томах/Ю.Д.
4. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе – 2 изд., перераб. и доп. – М.:Изд-во МГУ; ИКЦ «Академкнига», 2007. - 537 с.
5. Неорганическая химия / Д. Шрайвер, П. Эткинс. пер.с англ. А.И. Жирова. – М.: Мир, 2009.
6. Неорганическая химия; учеб. для вузов / Д.А. Князев, С.Н. Смарыгин. - 3-е изд., испр. – М. : Дрофа, 2005. – 591 с.
7. Общая химия: учебник / А. В. Жолнин; под ред. В. А. Попкова, А.В. Жолнина. - 2012. - 400 с.
8. Химические свойства неорганических веществ/ Под ред. Р.А. Лидина. – 5-е изд., стер. – М.: КолосС, 2006. – 480 с.

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.И. ЧЕРНЫШЕВСКОГО