

И.Л.Кнуянц

Краткая химическая энциклопедия

Том 5. Статьи от Т до Я

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 82-053.2
ББК 74.27
И11

И11

И.Л.Кунянц

Краткая химическая энциклопедия: Том 5. Статьи от Т до Я / И.Л.Кунянц – М.: Книга по Требованию, 2012. – 590 с.

ISBN 978-5-458-26130-2

Краткая Химическая Энциклопедия представляет собой научно-справочное издание по всем отраслям химии. В Энциклопедии отражены все разделы современной химической науки и техники: физическая химия, неорганическая химия, органическая химия, аналитическая химия, коллоидная химия, радиохимия (в том числе химия изотопов), радиационная химия, геохимия, биохимия, химия природных и синтетических полимеров, химия и технология нефти, коксохимия, химия красителей, химия лекарственных веществ и т. п.

ISBN 978-5-458-26130-2

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2012
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2012

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

или окислением гранулированного Т. кислородом в смеси с парами воды. Разбавленный р-р TiOH (до $\sim 0,1 \text{ N}$) может быть получен восстановлением Ti_2O_3 перекисью водорода.

Окись Ti_2O_3 — черный или темно-коричневый кристаллич. порошок с кубич. объемноцентрированной решеткой типа Mn_2O_3 , $a = 10,540 \text{ \AA}$, плотн. (черной окиси) 10,038 (0°); теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -84,5 \text{ ккал/моль}$; т. пл. $\sim 717^\circ$ (под давлением 1 атм кислорода). Равновесное давление кислорода при термич. диссоциации Ti_2O_3 с образованием Ti_2O в мм рт. ст. : 7,2 (400°); 9,8 (500°); 37,7 (650°). Окись Т. несколько менее летучая, чем закись Т., поэтому обычно при восстановительных процессах возгонки бывают больше обогащены Т. Ti_2O_3 получают при окислении солей одновалентного Т. в относительно сильнощелочной среде перекисью водорода либо путем дегидратации гидратных форм окиси и др. методами. Гидрат окиси $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ коричневого цвета, имеет ту же кристаллич. решетку, что и безводная окись. Гидратированная окись Т. осаждается щелочью в зависимости от концентрации исходного р-ра при $\text{pH} 1$ ($5,9 \text{ г/л Ti}$) — 3,5 ($0,05 \text{ г/л Ti}$). Ti_2O_3 и $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ практически нерастворимы в воде. Гидрат окиси Т. — слабое основание; в конц. р-рах щелочей проявляет очень слабо выраженные кислотные свойства (в меньшей степени, чем гидроокись индия), образуя таллаты. При нагревании смесей Ti_2O_3 с окислами щелочных металлов в токе кислорода получены MeTiO_2 , где Me — Li, Na, K, Rb, и Li_3TiO_3 . Соединения трехвалентного Т. легко гидролизуются.

Наибольшее значение для технологич. процессов и нек-рых областей применения имеют сульфаты, хроматы и нек-рые галогениды одновалентного Т.

Фторид TiF — бесцветные кристаллы ромбич. сингонии, $a = 5,18 \text{ \AA}$, $b = 5,49 \text{ \AA}$, $c = 6,08 \text{ \AA}$; плотн. 8,36 (20°); теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -77,3 \text{ ккал/моль}$ (aq), т. пл. 327° . TiF хорошо растворим в воде — 78,8 вес. % (20°) (в противоположность остальным галогенидам, растворимость к-рых понижается от TiCl к TiBr и TiJ).

Хлорид TiCl — белый кристаллич. порошок, имеет кубич. объемноцентрированную решетку типа CsCl , $a = 3,83 \text{ \AA}$, либо кубич. гранецентрированную типа NaCl , $a = 6,30 \text{ \AA}$. Вторая модификация TiCl (так же как и соответствующая TiBr) получена при испарении соли в вакууме и последующем осаждении ее на поверхности кристаллов NaCl , KBr , KJ и др. Плотн. TiCl (кристаллов типа CsCl) 7,00 (30°); теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -48,99 \text{ ккал/моль}$; т. пл. 430° . Давление пара TiCl (мм рт. ст.) (определенное по точкам кипения): 5,6 (523°); 32,7 (609°); 146,3 (693°); 584,5 (802°). Ниже $\sim 460^\circ$ хлорид Т. в газообразном состоянии ассоциирован в виде Ti_2Cl_2 . Растворимость TiCl в воде, ммоль/л : 6,7 (0°); 14,2 (20°); 16,07 (25°); 32,65 (50°). Растворимость TiCl в р-рах HCl и хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов по мере возрастания их концентрации вначале падает, затем, проходя через минимум, возрастает (так же как и растворимость TiBr и TiJ в р-рах соответствующих бромидов и иодидов).

Бромид TiBr — светло-желтый кристаллич. порошок, решетка кубич. объемноцентрированная типа CsCl , $a = 3,97 \text{ \AA}$ или кубич. гранецентрированная типа NaCl , $a = 6,58 \text{ \AA}$. Плотн. TiBr (кристаллов типа CsCl) 7,5; теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -41,2 \text{ ккал/моль}$; т. пл. 460° . Растворимость TiBr в воде, ммоль/л : 1,67 (20°), 2,0 (25°).

Иодид TiJ — ярко-желтый (иногда в процессе получения — красный) кристаллич. порошок. При 165 — 174° претерпевает полиморфное превращение.

Низкотемп-рная его модификация — желтая, имеет ромбич. кристаллич. решетку, $a = 5,24 \text{ \AA}$, $b = 4,57 \text{ \AA}$, $c = 12,92 \text{ \AA}$; плотн. 7,29; высокотемп-рная — красная, имеет кубич. объемноцентрированную решетку типа CsCl , $a = 6,94 \text{ \AA}$; плотн. 7,45. Указано на существование модификации TiJ с кубич. гранецентрированной решеткой типа NaCl , $a = 6,94 \text{ \AA}$, полученной при испарении соли в вакууме и последующем осаждении ее на кристаллах LiF . Теплота образования TiJ $\Delta H_{298}^\circ = -29,7 \text{ ккал/моль}$, т. пл. 440° . Растворимость TiJ в воде, ммоль/л : 0,19 (20°); 0,254 (25°).

Галогениды трехвалентного Т. (так же как и др. его соединения) менее изучены, чем галогениды одновалентного. TiF_3 (так же как и TiCl_3 , TiBr_3) — весьма гигроскопичная соль; плотность 8,36 (25°); теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -136,9 \text{ ккал/моль}$; т. пл. $\sim 550^\circ$ (с разл.). TiCl_3 кристаллизуется в моноклинной сингонии, решетка типа YCl_3 , $a = 6,54 \text{ \AA}$, $b = 11,33 \text{ \AA}$, $c = 6,32 \text{ \AA}$; $\beta = 110,2^\circ$. Темплата образования $\Delta H_{298}^\circ = -83,9 \text{ ккал/моль}$; т. пл. $\sim 155^\circ$ (с разл.). Тетрагидрат трихлорида Т. $\text{TiCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — кристаллы ромбич. сингонии, $a = 12,29 \text{ \AA}$, $b = 10,58 \text{ \AA}$, $c = 6,44 \text{ \AA}$; плотн. 3,03; теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -367,7 \text{ ккал/моль}$. TiBr_3 в безводном состоянии (без примеси TiBr) не выделен. Тетрагидрат трибромида $\text{TiBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — кристаллы ромбич. сингонии, $a = 12,77 \text{ \AA}$, $b = 10,88 \text{ \AA}$, $c = 6,68 \text{ \AA}$; плотн. 3,69; теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -334,6 \text{ ккал/моль}$. Получены хлоробромиды $\text{TiClBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiCl}_2\text{Br} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ фторобромид TiFBr_2 и др. Трийодид Т. в кристаллич. состояния является полиiodидом одновалентного Т. $\text{Ti}[J \cdot J_2]$, изоморфным с полиодидами Rb и Cs. В р-рах наблюдается равновесие $\text{Ti}[J \cdot J_2] \rightleftharpoons \text{TiJ}_3$.

При взаимодействии галогенидов одно- и трехвалентного Т. образуются соответствующие комплексные галогениды, в к-рых Т. находится в различных валентных состояниях:

$\text{Ti}^{\text{II}}[\text{Ti}^{\text{III}}\text{X}_4]$ и $\text{Ti}_3^{\text{I}}[\text{Ti}^{\text{III}}\text{X}_6]$, где X — Cl, Br, в т. ч. хлоробромиды $\text{Ti}^{\text{II}}[\text{Ti}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{Br}_2]$, $\text{Ti}_3^{\text{I}}[\text{Ti}^{\text{III}}\text{Cl}_4\text{Br}_2]$ и др. Различные галогениды Т. (одно- и трехвалентного) образуют многочисленные соединения с галогенидами др. металлов.

Сульфат Т. — бесцветные кристаллы ромбич. сингонии, $a = 5,86 \text{ \AA}$, $b = 10,57 \text{ \AA}$, $c = 1,76 \text{ \AA}$; плотн. 6,765 (20°); теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -224,7 \text{ ккал/моль}$; т. пл. 645° , при 500 — 505° имеет энантиотропное полиморфное превращение. Растворимость в воде, вес %: 2,63 (0°), 5,23 (25°), 6,45 (35°), 9,80 (60°). В р-рах серной к-ты растворимость Ti_2SO_4 возрастает. Получены инконгруэнтно растворимые кислые сульфаты $\text{Ti}_3\text{H}(\text{SO}_4)_3$, TiHSO_4 и $\text{Ti}_2\text{H}_4(\text{SO}_4)_3$. Триталлийсульфат $\text{Ti}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ кристаллизуется в тригональной сингонии, имеет энантиотропное полиморфное превращение при 155 — 159° и плавится с разложением, начиная с 198° . Бисульфат TiHSO_4 имеет энантиотропные полиморфные превращения при 40 — 49° , 96 — 108° , 113 — 120° и плавится при 124 — 128° без разложения; из сернокислых р-ров ниже 40 — 49° TiHSO_4 кристаллизуется в виде стабильной α -модификации (кристаллы ромбич. сингонии) и метастабильной β -модификации (кристаллы моноклинной сингонии). Трисульфат $\text{Ti}_2\text{H}_4(\text{SO}_4)_3$ — кристаллы кубич. сингонии. Сульфат Т. образует многочисленные соединения с сульфатами др. металлов, в частности с сульфатами трехвалентных элементов — соответствующие квасцы [напр., $\text{TiAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$], с сульфатами двухвалентных металлов — шениты [напр., $\text{Ti}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], кроме того, $\text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$.

$Tl_2SO_4 \cdot 2CdSO_4$ и др. При взаимодействии Tl_2O_3 с р-рами серной к-ты получены $TlOHSO_4 \cdot 2H_2O$ и $Tl(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Трехвалентный Т. квасцов не образует: при взаимодействии с сульфатами одновалентных металлов получены, в частности, соединения — $MeTl(SO_4)_2 \cdot 2.5H_2O$ ($Me = Li, Na$), $MeTl(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($Me = K, Rb, NH_4$), $Tl^{III}Tl^{III}(SO_4)_2$ и др.

Хромат Tl_2CrO_4 — желтый кристаллический порошок ромбич. сингонии, $a = 5,91 \text{ \AA}$, $b = 10,68 \text{ \AA}$, $c = 7,80 \text{ \AA}$; плотн. 6,91 (25°); теплота образования $\Delta H_{298} = -223,29 \text{ ккал/моль}$; т. пл. 633°, имеет энантиотропные полиморфные превращения при 330 и 520°. Растворимость Tl_2CrO_4 в воде: 0,042 г/л (20°), 0,2 г/100 г (100°). Бихромат $Tl_2Cr_2O_7$ — кристаллы оранжевого цвета; плотн. 5,50 (25°); плавится с разложением по перитектической реакции — начало разложения (первое появление жидкой фазы) 354—358°, темп-ра полного плавления 360—365°. $Tl_2Cr_2O_7$ осаждается из нейтральных и кислых р-ров солей одновалентного Т. р-рами хромового ангидрида или бихромата натрия. При осаждении Т. бихроматами калия и аммония наблюдается адсорбционное соосаждение осадителей. Бихромат Т.— инконгруэнтно растворимое соединение, практически нерастворимое в р-рах хромового ангидрида и бихроматов натрия, калия и аммония большого диапазона концентраций. Других изомоплихроматов Т. не образует. Получено соединение $Tl^{III}[Tl^{III}Cr_2O_8]$.

Т. в одно- и трехвалентном состояниях способен к комплексообразованию как с органич. так и с неорганич. лигандами. Однако для трехвалентного Т. эта способность выражена значительно сильнее и его комплексные ионы в большинстве случаев резко преобладают по прочности комплексных соединений Тl (III) стоит первым в ряду трехвалентных элементов — $Tl > Bi > Sb > Fe > Cr > Al$. Для комплексов трехвалентного Т. характерны координационные числа 4 и 6. Известны металлоорганич. соединения трехвалентного Т. — R_2TlX_2 , R_2TlX , R_3Tl (где R — алкил-, арил- и др. органич. радикалы; X — ионы галогенов или кислотных остатков) и одновалентного Т. — RTl (цикlopентадиенил и метилцикlopентадиенилталлий).

Т. образует сплавы с большинством металлов. Двойные системы Тl с Cu, Al, Zn, Ga, Mn, Ni, Co (так же как и с As, Se, Te, P и S) характеризуются расслаиванием — имеют области ограниченной растворимости компонентов в жидким состоянии. С Ag, Au, Ge, Cd и Sn Т. образует системы с простой эвтектикой. Известны интерметаллические соединения Т. (конгруэнтно плавящиеся: $TlLi$, $TlNa$, TlK , $TlCa$, $TlSr$, $TlBa$, $TlMg$, $TlLa$, Tl_2La , $TlCe$, Tl_3Ce , $TlPr$, Tl_3Pr , $TlPt$ и др.) и инконгруэнтно плавящиеся $TlNa_2$, Tl_3Ca , $TlCe_2$, $TlPr_2$ и др.) и твердые р-ры различной концентрационной протяженности (напр., в системах $Tl-In$, $Tl-Pb$, $Tl-Bi$, $Tl-Mg$, $Tl-Sb$ и др.). При исследовании систем $Tl-Pb$ и $Tl-Bi$ впервые было установлено образование соединений переменного состава — бертолидов (Н. С. Курнаков).

Аналитическое определение. Качественно Т. обнаруживают спектральным методом, по окрашиванию пламени в зеленый цвет, многочисленными микрокристаллоскопич. реакциями, а также колориметрическими (в т. ч. применяемыми и для количественных определений) и др. При малых концентрациях Т. в анализируемом продукте его предварительно концентрируют с одновременным отделением от сопутствующих элементов. Применяют методы экстракции, напр. экстрагируют дитизонат одновалентного Т. из цианидно-цитратных р-ров четыреххлористым углеродом или хлороформом, либо комплексные галогениды трехвалентного Т. эфиrom из р-ров соответ-

ствующих галогеноводородных к-т; наиболее избирательна экстракция Тl (III) дигтиловым эфиrom из 1н. р-ра НВг. Используют также методы хроматографии и соосаждения как органическими (напр., ион $TlCl_4^-$ соосаждается с осадком, образующимся при взаимодействии *n*-диметиламиноазобензола и метилового оранжевого), так и неорганич. реагентами (напр., Tl^+ соосаждается с иодидом серебра и др.). Применяют методы соосаждения Т. (при достаточных его концентрациях), напр. тиомочевиной, обеспечивающей практическое полное отделение Т. от сопутствующих ему металлов: из нитратных р-ров осаждаются Tl^+ и Pb^{2+} , из перхлоратных — только Tl^+ .

Относительно высокие концентрации Т., напр. в нек-рых технич. продуктах, химич. препаратах и сплавах, определяют весовыми или объемными методами. В отдельных случаях Т. определяют в виде хромата Tl_2CrO_4 (осаждаемого из аммиачного р-ра хромата калия; нек-рые мешающие определению элементы удерживают в р-ре различными комплексообразующими реагентами) или иодида TlI (при осаждении его из уксуснокислой среды в присутствии комплексона III для повышения избирательности реакции) и многих др. весовых форм. Определение Т. непосредственно в присутствии сопутствующих ему элементов — Zn, Cd, Cu, Fe, Al, Ni, Co, Sb и др.— проводят в кислых р-рах в виде бихромата $Tl_2Cr_2O_7$, осаждая его р-рами хромового ангидрида или бихромата натрия (при этом концентрация Pb , Bi , Ag и Hg не должны превышать нек-рых предельных значений). Высокой избирательностью обладают методы определения Т. в форме тионалидата $C_{12}H_{10}ONSTl$ при осаждении его из тартратно-цианидных щелочных р-ров тионалидом, растворенным в ацтоне, в виде риекеата Тl [$Cr(SCN)_4(NH_3)_2$] и нек-рые др.

Объемные методы количественного определения Т. основаны гл. обр. на окислении иона Tl^+ (напр., броматом, нашедшим наибольшее применение, иодатом, перманганатом и др.) или восстановлении Tl^{3+} (напр., иодидом калия при иодометрич. определении Т.). Для определения малых количеств Т. предложено, в частности, радиометрич. титрование иона Tl^+ (тетрафенилборнатрием, иодидом калия и др. в присутствии Tl^{24} как индикатора). Разработано радиоактивационное определение следов Т. Применяют спектральные, полярографич. и колориметрич. методы определения микроконцентраций Т. При колориметрич. определении Т. используют, в частности, осаждение ионов $TlCl_4^-$ или $TlBr_4^-$ органич. красителями трифенилметанового ряда — метиловым фиолетовым, роданином Б и др. с последующей экстракцией образующихся соединений органич. растворителями (толуолом, бензолом). Определение Тl (III) по реакции с метиловым фиолетовым (мешают Sb и Au, к-рые предварительно отделяют) получило широкое применение в аналитич. практике.

Получение. Произв-во Т. связано с комплексной переработкой сульфидных руд цветных металлов. Сырье служат отходы и полуупродукты свинцово-цинковых, медеплавильных и сернокислотных заводов — агломерационные и обжиговые пыли, возгоны плавильных печей, медно-кадмиеевые кеки, получаемые при очистке цинкового электролита, хлоридные дrossсы от рафинирования кадмия, шламы и др. Содержание Т. в сырье колеблется от тысячных долей до целых процентов.

Технологич. процесс извлечения Т. из разнообразного и сложного по составу сырья (основные компоненты к-рого Zn, Cd, Cu, Pb, Fe и др.) в целом складывается из его разложения с переводом Т. в р-р, получения концентрата Т., очистки концентрата от сопутствующих металлов и, наконец, получения Т.

различной степени чистоты. Иногда применяют предварительное обогащение исходных продуктов с получением вторичных возгонов путем окислительного, восстановительного (с углем) или хлорирующего (с хлоридом натрия) обжига. Т. извлекают из сырья кислотным или водным выщелачиванием (в последнем случае иногда добавляют соду). Для облегчения выщелачивания нек-рые виды сырья (напр., содержащие сульфиды) иногда подвергают предварительному окислительному обжигу. Применение в последнее время сульфатизации конц. серной к-ты в кипящем слое (с подачей сжатого воздуха) при 300—350° интенсифицирует процесс разложения сырья и обеспечивает извлечение всех его ценных компонентов.

Для получения концентрата Т. его осаждают из р-ров, в зависимости от принятой технологич. схемы произ-ва, в виде хлорида, иодида, сульфида, хромата, бихромата или (после предварительного окисления Т. перманганатом либо персульфатом) в виде гидрата окиси. Распространенным методом выделения Т. из р-ров является цементация его на цинке (по реакции $2\text{Ti}^{+} + \text{Zn}^{\circ} \rightleftharpoons 2\text{Ti}^{\circ} + \text{Zn}^{2+}$). Применяют также выделение Т. амальгамой цинка. В последнее время предложено извлечение и концентрирование Т. методами экстракции и ионного обмена. Дальнейшая очистка химич. концентратов Т. основана на различии в растворимости соединений Т. и сопутствующих ему металлов и в др. физико-химич. свойствах разделяемых элементов. Процесс очистки обычно состоит из ряда операций, чаще всего — последовательного осаждения различных малорастворимых соединений (после растворения первого концентрата Т.). Сульфидный концентрат Т., напр., обрабатывают р-ром серной к-ты и Т. из р-ра затем осаждают (для дополнительной очистки) в виде хлорида. Хлоридный концентрат Т. сульфатизируют конц. серной к-ты при 300—400°, сульфатный продукт (после измельчения с добавлением воды) обрабатывают р-ром кальцинированной соды для осаждения карбонатов Cd, Zn, Fe (Tl остается в р-ре). Из очищенных р-ров после подкисления серной к-ты (при наличии в р-ре свинца он может осаждаться в форме $\text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$) Т. выделяют цементацией на цинке в виде губчатого металла. Разделение металлов при амальгамном методе получения Т. проводят, подвергая амальгаму анодному окислению в различных электролитах, последовательно выделяя. При этом вначале цинк, кадмий, свинец, а затем Т., к-рый осаждают на катоде в виде губки. Таллиевую губку промывают, брикетируют и переплавляют под слоем шелочи (или древесного угля).

Металлич. Т. высокой чистоты, удовлетворяющий требованиям полупроводниковой техники (содержание каждой примеси не более $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-6}\%$), получают в результате сочетания химических (щелочное рафинирование с добавлением окислителей KNO_3 или NaNO_3), электрохимических (анодное растворение Т. с последующим осаждением его на катоде) и кристаллизационных методов очистки (зонное плавление или вытягивание из расплава). Предложено также амальгамное рафинирование Т. и др. методы. Слитки металлич. Т. сохраняют (для предохранения от окисления) герметически закрытыми под прокипящей дистиллированной водой либо покрывая его поверхность слоем парафина или лака. Соединения Т. получают чаще всего из металлич. Т., подвергая их, в случае необходимости, дополнительной очистке.

Применение Т. и его соединения имеют разнообразное применение, однако общее потребление Т. не велико. Наиболее важным является использование Т. в материалах для инфракрасной оптики, в полупроводниках и кристаллофосфорах (употребляемых для обнаружения и измерения радиоактивных излучений).

Монокристаллы твердых р-ров бромида и иодида Ti(I) , а также бромида и хлорида Тl имеют широкую область пропускания ИК-излучения. Их применяют в различного рода оптич. приборах, работающих в ИК-области спектра. Могут быть использованы также монокристаллы TiCl и TiBr . Нек-рые соединения Т. (карбонат и др.) служат для изготовления оптич. стекол с высокой преломляющей способностью. Т. применяют в производстве селеновых выпрямителей, обратное напряжение к-рых при введении Т. в состав верхнего электрода повышается до 40 в (вместо 30 в у обычных выпрямителей). Сульфид и окисульфид Т. (таллофид) используют для фотоэлементов и фотосопротивлений, чувствительных к действию ИК-лучей. Т. в виде TiBr и TiJ нашел также применение в сцинтилляционных счетчиках (для β - и γ -излучений) как активатор щелочногалогениных кристаллофосфоров. Известно большое число др. фосфоров, активированных таллием. Т. используют в люминесцентных лампах специального назначения, напр. эритемного действия и др. Таллиевая газоразрядная лампа, наполненная аргоном и парами Т., обеспечивает монохроматич. излучение ($\lambda = 5350\text{\AA}$) и служит для градуировки спектральных приборов, контроля фотопленок и т. д. Радиоактивный изотоп Ti^{204} как источник β -излучения применяют в различных приборах, в частности для контроля производственных процессов (измерения толщины покрытий и изделий и т. д.), для снятия электростатич. заряда (напр., в текстильном и бумажном производстве) и пр.

Т. является компонентом ряда практически важных сплавов (гл. обр. в сочетании со свинцом) — подшипниковых (напр., сплав состава 72% Pb, 15% Sb, 5% Sn и 8% Tl превосходит лучшие оловянные подшипниковые сплавы), коррозионноустойчивых (напр., сплав 70% Pb, 20% Sn и 10% Tl устойчив к воздействию соляной и азотной к-т), легкоплавких и др. Амальгама Т. (~ 8,5% Tl) затвердевает при -60° и поэтому применяется для измерения низких темп-р и в других случаях, когда нужен жидкий металл при низких темп-рах. Металлич. Т. и нек-рые его соединения являются катализаторами ряда реакций. Соединения Т. (в частности, муравьино- и малоновокислые) применяют для изготовления тяжелых жилковостей, с помощью к-рых разделяют минералы по их уд. весу; соединения Т. могут быть использованы как антидетонаторы топлива в двигателях внутреннего горения и для др. целей.

Т. и его соединения весьма токсичны. Ti_2SO_4 наиболее распространенный таллиевый яд, не имеющий ни запаха, ни вкуса, применяют в борьбе с грызунами (см. Зооциды).

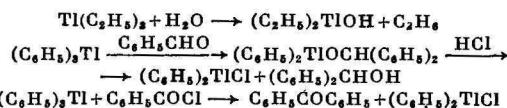
Лит.: Григорович А. Н., Таллий и его промышленное получение, Алма-Ата, 1960; Коренман И. М., Аналитическая химия таллия, М., 1960; Кульба Ф. Я., Миронов В. Е., Химия таллия. (Комплексные соединения), Л., 1963; Таллий. Основные черты геохимии и минералогии, генетические типы месторождений и геохимические провинции, М., 1960; Рассеянные металлы (иодий, галлий, таллий, рений). Области основного и возможного применения, под ред. К. А. Большакова, М., 1959; Химия редких и рассеянных элементов, под ред. К. А. Большакова, М., 1965 (Химия и технология редких и рассеянных элементов, т. 1); Meerzon Г. А., Зеликман А. Н., Металлургия редких металлов, М., 1955; Зеликман А. Н., Нерейн О. Е., Самсонов Г. В., Металлургия редких металлов, 2 изд., М., 1964; Гемайн, 8 Aufl., Syst.-Num. 38, Thallium, B., 1940; Pascal, t. 6, P., 1961; Mellor, v. 5, L.—N. У.—Торонто, 1952; Уильямсон, 3 Aufl., Bd. 16, Münch. — B., 1965; Справочник по редким металлам, пер. с англ., М., 1965, с. 669—77.

Н. И. Башилова.

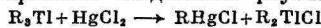
ТАЛЛИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ — соединения, содержащие связь углерод — таллий; известны трех типов: R_3Ti , R_2TiX и RTiX_2 , где R — любой органич. радикал, а X — Cl, Br, J, NO_3 , CN, OR и др. Названия Т. с. строятся след. образом: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ti}$ — трифенилталлий, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TiCl}$ — хлори-

стый дифенилталь; $C_6H_5TiCl_2$ — хлористый фенилталь; $[(C_6H_5)_2Ti]_2O$ — окись дифенилталья.

Наиболее реакционноспособны третичные Т. с., по свойствам напоминающие **цинкоганические соединения**. Они чувствительны к влаге воздуха (но не к кислороду), алкилируют (арилируют) альдегиды и хлорангидриды с образованием соответственно спиртов и кетонов:



Вторичные и первичные Т. с. в реакции такого рода не вступают. Сулфема взаимодействует с Т. с., причем образуются органические соединения ртути:

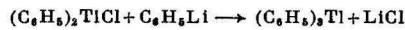


Нагревание три- или дифенилталья с металлической ртутью приводит к дифенилртути.

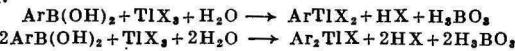
Вторичные Т. с. наиболее доступны и изучены; их получают действием реагента Гриньяра на трехгалогеноталлий:



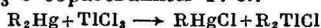
Этим способом нельзя получить Т. с. двух других типов. Третичные Т. с. образуются при обработке вторичных Т. с. литий- или натрийорганическими соединениями:



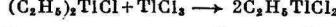
Ароматические Т. с. удобно получать через арилборные к-ты:



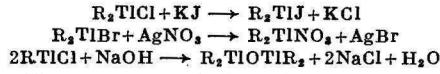
Симметрические ртутьорганические соединения реагируют с $TiCl_3$ с образованием Т. с.:



Т. с. типа $RTiX_2$ могут быть получены дезалкилированием вторичных Т. с. треххлористым таллием:



Вторичные Т. с. в р-рах способны к обмену анионов:



Лит.: Несмеянов А. Н., Соколин Р. А., Бор, алюминий, галий, индий, таллий, М., 1964 (Методы элементоорганической химии). Н. А. Несмеянов.

ТАЛЛОВОЕ МАСЛО — продукт переработки мыла сульфатного; сырое Т. м. — темноокрашенная вязкая жидкость, плотн. 0,96—0,99; содержит 30—60% кислот смоляных, 30—60% жирных к-т (олеиновой, липоловой и др.), 8—20% нейтральных веществ, 4—10% нерастворимых в петролейном эфире (окисленных) веществ, до 8% влаги, а также небольшое количество дурнопахнущих примесей. Т. м. из балансовой древесины содержит максимальное количество смоляных к-т, из заболонных отходов лесопиления — минимальное.

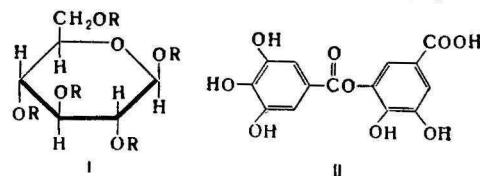
Осветление и дезодорацию Т. м. производят обработкой бензинового р-ра серной к-той или же перегонкой в вакууме. Перегнанное Т. м. содержит ок. 95% к-т (в том числе 30—45% смоляных и 50—65% жирных). Наиболее совершенная переработка сырого Т. м. — вакуум-реактификация на многоколонных аппаратах с целью выделения талловой канифоли и жирнокислотной фракции, содержащей 94—99% жирных к-т. Остаток от перегонки или ректификации — талловой пек — содержит окисленные и полимеризованные жирные и смоляные к-ты, эфиры жирных и смоляных к-т, фитостерин. Пек используется в омыленном виде (как клей-паста) для проклейки крафт-бумаги и картона и может перераба-

тываться с целью выделения фитостерина, а из последнего β -ситостерина.

Т. м. применяют в производстве эмульгаторов, олиф, синтетиков, линолеума, алкидных смол, мыла, как флотореагент и др. Талловые жирные к-ты — полноценные заменители пищевых жиров в лакокрасочной промышленности.

Лит.: Богомолов Б. Д., Соколова А. А., Побочные продукты сульфатно-целлюлозного производства. (Химия и технология), М., 1962. Л. В. Гордон.

ТАННИН — смесь дубящих веществ, содержащихся в наростах (орешках), образующихся на листьях дуба, растений типа сумаха и др. Т. — химически неоднородное вещество, его наиболее характерной составной частью является сложный эфир глюкозы (I), где R — радикал α -дигалловой к-ты (II).



Т. — аморфный светло-желтый порошок, растворим в воде, глицерине, уксусном эфире; нерастворим в хлороформе, бензоле, сероуглероде и безводном спирте; осаждается слабыми р-рами соляной, серной и фосфорной к-т, $NaCl$, KCl , уксусно-кислым калием. При растворении Т. в воде образуются коллоидные растворы; водный р-р Т. имеет кислую реакцию, обладает вяжущим вкусом и сильно дубящим действием, вращает плоскость поляризации вправо. При нагревании Т. разлагается с выделением пирогаллола, в щелочных р-рах окисляется, р-р при этом темнеет; восстанавливает щелочные р-ры окиси меди и солей благородных металлов; с солями железа ($FeCl_3$) образует сине-фиолетовый осадок. Характерным для Т. является его способность реагировать с желатиной и с белками, последние осаждают Т. из р-ров, образуя плотные альбуминаты. Количество Т. может быть определено по методу, принятому в кожевенном и дубильно-экстрактовом производстве.

Т. применяют для дубления кож, как проправу при крашении, при лечении воспалительных процессов слизистых полости рта и горлани, ожогов и язв, а также как противоядие при отравлениях солями серебра, ртути, свинца. Соединения Т. с закисными солями железа использовались ранее в качестве чернил.

Лит.: Арабузов Г. А., Шипков П. Ф., Товароведение растительных дубильных материалов, М.—Л., 1932; Химико-аналитический контроль в кожевенном и дубильно-экстрактовом производстве, Сб., ч. 1, М., 1955 (Всес. единый метод иссл. в кожев., обувном и дубильно-экстрактовом производстве); Колякова Г. Е., в кн.: Дубильные материалы СССР, вып. 3, М.—Л., 1934; Fischel E., Bergmann M., Berg, 1919, 52, № 4, 829. С. А. Куратис.

ТАНТАЛ (Tantalum) Та — химич. элемент V гр. периодич. системы Менделеева; п. н. 73, ат. в. 180,948. Имеет два природных изотопа: стабильный Ta^{181} (99,9877%) и радиоактивный Ta^{180} (0,0123%; $T_{1/2}=10^{12}$ лет). Сечение захвата тепловых нейтронов атомом Т. 21,3 барна. В качестве радиоактивного индикатора в исследованиях обычно используется Ta^{182} (β -распад; $T_{1/2}=115,1$ дня). Внешняя электронная оболочка атома Т. имеет строение $5d^36s^2$. Энергия ионизации (в эВ): $Ta^0 \rightarrow Ta^+ \rightarrow Ta^{2+}$ соответственно равна 7,7 и 16,2.

Т. открыт в 1802 Экебергом; назван по имени героя древнегреч. мифологии Тантала, осужденного на вечную жажду, что отражает трудности, встретившиеся при растворении окисла Т. По физич. и химич. свойствам Т. очень близок к ниобию, так что долгое время их ошибочно принимали за один и тот же эле-

мент. Пластичный на холода металлический. Тантал впервые получил в 1903 Болтон. В промышленном масштабе Тантал начал производить в 1922 (США).

Содержание Тантала в земной коре $2 \cdot 10^{-4}$ вес. %, т. е. запасы Тантала составляют примерно 10% к запасам ниобия. Близость свойств Тантала и ниобия обуславливает их геохимическое родство и всегда совместное нахождение в минералах, в которых ниобий изоморфно замещает Тантал. В свободном виде в природе Тантал не встречается. Он концентрируется преимущественно в месторождениях пневматолито-гидротермального типа, прежде всего в карбонатитах, в которых наряду с обычным пирохлором встречается и танталосодержащий пирохлор с соотношением $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{Ta}_2\text{O}_5 = 10 : 1$. Добывают Тантал пока преимущественно из руд пегматитовых месторождений, уд. вес которых в общих запасах Тантала составляет лишь 9,2%. Из многочисленных минералов Тантала и ниобия важнейшими для промышленности являются танталит-котумбийт (Fe, Mn) $(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$, лопарит ($\text{Na}, \text{Ce}, \text{Ca}, \text{Sr}$) $(\text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_6$, микролит ($\text{Na}, \text{Ca}_2(\text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6(\text{F}, \text{OH})$, аналогичный по составу и изоморфному пирохлору (подробнее о минералах Тантала см. в ст. Ниобий). Из минералов, в которых Тантал содержится в виде примеси, практическое значение имеют касситерит и вольфрамит.

Содержащие Тантал руды редки, они обычно комплексные и бедны Танталом. В промышленности используют руды с содержанием до сотых долей процента $(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5$. Крупные месторождения руд Тантала известны в Конго, Бразилии, Австралии, Канаде, Уганде, Кении, Танганьике, Нигерии, СССР. Сырьевым источником Тантала являются также шлаки восстановительной плавки оловянных концентратов.

Физические и химические свойства. Тантал — металлический серого цвета со слегка синеватым оттенком. Кристаллическая решетка Тантала объемноцентрированная кубическая. с периодом $a = 3,296 \text{ \AA}$; плотность $16,6 (20^\circ)$, т. е. Тантал вдвое тяжелее ниобия. Атомный радиус $1,46 \text{ \AA}$; ионные радиусы: $\text{Ta}^{2+} 0,88 \text{ \AA}$, $\text{Ta}^{5+} 0,66 \text{ \AA}$. Тантал относится к переходным металлам, у которых недостроенность внутренних электронных оболочек создает повышенную связь между атомами, что обуславливает тугоплавкость и относительно высокую твердость металла. Тантал плавится при 2996° ; кипит при 5300° . Давление пара (мм рт. ст.): $1 \cdot 10^{-8} (1957^\circ)$, $1 \cdot 10^{-6} (2237^\circ)$, $1 \cdot 10^{-5} (2407^\circ)$, $1 \cdot 10^{-4} (2599^\circ)$, $1 \cdot 10^{-3} (2820^\circ)$, $5 \cdot 10^{-3}$ (при температуре плавления). Теплота плавления $41,5 \text{ кал/г}$; теплота испарения 995 кал/г (при кипении). Удельная теплоемкость ($\text{кал/г}\cdot\text{град}$): $0,034 (0-100^\circ)$, $0,0385 (1227^\circ)$, $0,056 (2727^\circ)$. Термический коэффициент линейного расширения $6,5 \cdot 10^{-6} (0-100^\circ)$, $8,0 \cdot 10^{-6} (20-1500^\circ)$. Теплопроводность $0,13 \text{ кал/см}\cdot\text{сек}\cdot\text{град}$ ($20-100^\circ$), т. е. почти в 3 раза выше, чем нержавеющей стали, и в 40 раз выше, чем стекло. Удельная электрическая сопротивление ($\text{мком}\cdot\text{см}$): $3,5 (-183^\circ)$, $13,6 (0^\circ)$, $32,0 (500^\circ)$, $50,4 (1000^\circ)$, $72,0 (1500^\circ)$, $87,0 (2000^\circ)$, $103,9 (2527^\circ)$. Термический коэффициент электросопротивления $3,17 \cdot 10^{-3} (0-100^\circ)$, $3,0 \cdot 10^{-8} (0-1000^\circ)$. Температура перехода Тантала в сверхпроводящее состояние $4,38^\circ\text{К}$. Металл парамагнитен, удельная магнитная восприимчивость $0,849 \cdot 10^{-6} (18^\circ)$, $0,685 \cdot 10^{-6} (1870^\circ)$. Работа выхода электронов $4,12 \text{ эВ}$; положительная эмиссия 10 эВ ; электронная эмиссия (ма/см^2): $9,10 \cdot 10^{-6} (1327^\circ)$, $6,21 \cdot 10^{-3} (1727^\circ)$, $0,500 (2127^\circ)$; излучаемая мощность (вт/см^2): $7,36 (1327^\circ)$, $51,3 (2127^\circ)$, $105,5 (2527^\circ)$. Коэффициент излучения $0,55 (25^\circ)$ для $\lambda = 0,6 \text{ мкм}$.

Чистый Тантал — пластичный металл, легко обрабатывается давлением на холода без значительного наклепа. Его можно деформировать со степенью обжатия 99% без промежуточного отжига. Удовлетворительные механические свойства Тантала сохраняются при низких и относительно высоких температурах (переход Тантала из пластичного в хрупкое состояние при охлаждении до -196° не обнаружен). Модуль упругости Тантала (kГ/мм^2): $19\ 300 (-180^\circ)$, $18\ 900 (25^\circ)$, $17\ 400 (500^\circ)$. Предел

прочности при растяжении отожженного Тантала высокой чистоты (kГ/мм^2): $20,6 (27^\circ)$ и $19,0 (490^\circ)$; относительное удлинение (%): $36 (27^\circ)$ и $20 (490^\circ)$. Предел длительной прочности Тантала при 100-часовом испытании (kГ/мм^2): $9,8 (750^\circ)$, $2,3 (1000^\circ)$. Твердость по Бринеллю чистого рекристаллизованного Тантала 50 кГ/мм^2 . Свойства Тантала в большой степени зависят от его чистоты. Особенно сильно влияют на них примеси Н, N, O и C, в присутствии которых металлы становятся хрупкими.

Компактный Тантал устойчив на воздухе, окисляясь начиная при 280° , с повышением температуры скорость окисления быстро возрастает. Тантал быстро поглощает атомарный водород даже при комнатной температуре, а молекулярный — выше 250° . С фтором Тантал взаимодействует при комнатной температуре, с хлором — выше 250° , с бромом — выше 300° , с иодом и серой — выше температуры красного каления. Взаимодействие Тантала с азотом начинается при 300° . При нагревании Тантал реагирует также с C, B, Si, P, Se, Te, водяным паром, с CO и CO_2 , с NO, HCl, HBr, H_2S .

Тантал в отсутствии O_2 и N_2 исключительно устойчив к действию многих жидкокометаллических теплоносителей и металлических топлив, применяемых в ядерных реакторах. На него не действуют хорошо обескислорожденные натрий при 1200° , калий и его сплавы с натрием, литий и свинец при 1000° , висмут при 900° и выше, ртуть при 600° , галлий при 450° , магний и сплавы урана — магний и плутоний — магний при 1150° . Циркуляционные змеевики из Тантала показали удовлетворительные результаты при испытаниях в атмосфере гелия, в жидких сплавах матния с торием, висмута с ураном и ряде других.

Тантал характеризуется чрезвычайно высокой коррозионной устойчивостью к действию большинства кислот и др. агрессивных сред — азотной, азотистой, соляной, серной, метилсерной, хромовой, хлорной и др. кислот, а также органических кислот, царской водки, перекиси водорода, хромовой смеси, растворов солей Al, NH_4^+ , Fe, Ca, Mg и др. Инертность Тантала обусловлена присутствием на поверхности металла тонкой прочной «самозалечивающейся» пленки его пятиокиси; химические реагенты действуют на металлы только в тех случаях, когда они вступают в реакцию с этой пленкой или проникают сквозь нее. К таким реагентам относятся фтор, кислотные растворы, содержащие фтор-ион, фтористый водород, плавиковая кислота, смесь плавиковой и азотной кислот, свободный серный ангидрид, растворы и расплавы щелочей. Ценным свойством Тантала является то, что окисная пленка препятствует протеканию электрического тока от металла к электролиту, если Тантал служит анодом; эта пленка имеет высокие диэлектрические характеристики, что позволяет использовать Тантал в электронной технике для изготовления электролитических конденсаторов и выпрямителей тока.

В своих наилучших устойчивых соединениях Тантал имеет валентность +5; известны также соединения низшей валентности, образование которых для Тантала, однако, значительно менее характерно, чем для ниобия.

В системе тантал — кислород установлены две фазы: твердый раствор кислорода в Тантале и пятиокись Ta_2O_5 . Существование упомянутых в литературе различных якобы стабильных низших окислов Тантала исследованийми, проведенными при температурах до температуры плавления пятиокиси Тантала, не подтверждено (Г. П. Швейкин). Данные разных авторов о растворимости кислорода в Тантале противоречивы. По одним данным, она равна (ат. %): $0,8 (800^\circ)$, $1,55 (1000^\circ)$, $4,6 (1500^\circ)$, по другим — $9,3 (1050^\circ)$, $1,9 (1527^\circ)$, $\sim 1,4 (750^\circ)$, $2,3 (1000^\circ)$, $2,9 (1200^\circ)$, $3,7 (1500^\circ)$, $17,3$ или $2,9$ (комнатная температура). Растворенный кислород выделяется при нагревании выше $\sim 2200^\circ$ в вакууме. При увеличении содержания ки-

слорода до 4 ат. % твердость Т. повышается с 38 до 630 кГ/мм². Уже при 1,5 ат. % кислорода электросопротивление Т. возрастает с 13,6 до 22,6 мкм·см (0°), предел прочности при растяжении — почти в 5 раз, удлинение снижается также почти в 5 раз; возрастает период решетки и снижаются магнитная восприимчивость, коррозионная стойкость.

Пятиокись Ta_2O_5 существует в двух модификациях. Низкотемп-рная α -форма имеет ромбич. решетку, изоструктурна с низкотемп-рной формой Nb_2O_5 , $a = 6,20 \text{ \AA}$, $b = 3,67\text{\AA}$, $c = 3,90\text{\AA}$; плотн. 8,53; цвет белый и остается таким же при прокаливании. α - Ta_2O_5 , по нек-рым данным, — при 1320°, по другим — при 1250°, необратимо превращается в высокотемп-рную β -форму серого цвета с плотн. 8,710. Температура плавления Ta_2O_5 1620° (по др. данным, 1872°); теплота образования α -модификации $\Delta H_{298}^{\circ} = -489,0 \text{ ккал/моль}$. В отличие от пятиокиси ниobia, Ta_2O_5 не восстанавливается водородом и tantalом при 1250°, а алюминием — при 1100°. Ta_2O_5 и Nb_2O_5 образуют непрерывный ряд твердых р-ров. Пятиокись Т. нерастворима в воде и почти нерастворима в минеральных к-тах, кроме плавиковой. Растворяется, но труднее чем Nb_2O_5 , в расплавленных карбонатах или пиросульфатах Na или K. Получают Ta_2O_5 обычно как промежуточный продукт при переработке рудных концентратов в результате прокаливания на воздухе гидроокиси Т., а также окислением металла, карбидов Т. и т. п.

Ta_2O_5 имеет кислотный характер. Соответствующая ей слабая танталовая кислота, или гидроокись Т., $Ta_2O_5 \cdot xH_2O_6$ — вещество белого цвета; выделяется при нейтрализации кислых р-ров до pH 0,3—0,35 и полностью обезвоживается выше 450°; легко растворима в плавиковой к-те и р-рах KOH; свежеосажденная гидроокись очень слабо растворима в воде, соляной и серной к-тах; обладает физико-химич. свойствами коллоидных осадков. В произв. Т. гидроокись получают как промежуточный продукт в результате нейтрализации аммиаком плавиково-, соляно- и сернокислых р-ров Т., при гидролизе центахлорида, при разложении кислотами танталатов натрия и др. способами. От адсорбировавшихся ионов SO_4^{2-} или F^- ее отмывают р-ром NH_4OH . Смесь технич. гидроокисей Т. и ниobia образуется при солянокислой обработке продукта разложения танталита щелочью. Танталовой к-те соответствуют соли — танталаты.

С водородом Т. образует твердый р-р внедрения (α -фаза), область гомогенности к-рого достигает 20 ат. % H при 20° (по др. данным 12; ~17 или даже >34), т. е. $TaH_{0,25}$; период кубич. решетки Т. увеличивается при этом с 3,296 до 3,33 \AA . При дальнейшем поглощении водорода существует гетерогенная область $\alpha + \beta$, от $TaH_{0,6}$ (37,5 ат. % H) до $TaH_{0,9}$ (47,3 ат. % H) — максимально достигнутого содержания водорода в Т. — ромбич. β -фаза с $a = 4,67 - 4,79\text{\AA}$, $b = 4,67 - 4,78\text{\AA}$, $c = 3,39 - 3,44\text{\AA}$. По нек-рым данным, гетерогенная область расположена между $TaH_{0,37}$ и $TaH_{0,47}$ (27—32 ат. % H). Количество поглощаемого Т. водорода уменьшается при высоких и очень низких темп-рах. При 1 атм. оно равно 294; 217; 110,5; 56,5; 51,2 мг/100 г Т. соответственно при 314, 400, 500, 600 и 650°. При 1000° атомное отношение H : Ta = ~0,03. Растворимость H в Т. падает до 10 и 0 ат. % соответственно при 0 и —145°; полагают, что при этом выделяется еще промежуточный гидрид Ta_2H . Противоречивость данных о поглощении водорода объясняют резкой зависимостью процесса от темп-ры. Поглощение водорода сопровождается увеличением молекулярного объема, твердости и электросопротивления, уменьшением плотности и пластичности. Ме-

талл при этом становится хрупким, что используют при переводе компактного Т. в порошок (напр., для электролитич. конденсаторов или при регенерации отходов) путем гидрирования, измельчения и дегидрирования, поскольку поглощение водорода носит обратимый характер. При 800—1200° в высоком вакууме практически весь водород выделяется из металла и его пластичность восстанавливается. Выше 1200° Т. можно нагревать в H_2 без опасения его заметного поглощения. На воздухе гидрид Т. при комнатной темп-ре устойчив, при прокаливании выделяет водород и окисляется до пятиокиси Т.

В системе тантал — азот твердо установлено существование трех фаз: α -твердого р-ра азота в Т. и нитридов $Ta_2N(y)$ и $TaN(\xi)$; возможны также фазы $TaN_{0,05}(\beta)$ и $TaN_{0,80-0,90}(\delta)$. В Т. при 1600—2000° и давлении 0,1 мм рт. ст. растворяется более 7 ат. % N. В высоком вакууме при темп-ре более 2200° поглощенный Т. азот вновь выделяется, но медленнее, чем кислород. Равновесное давление азота над α -фазой лежит между давлением водорода и кислорода над их твердыми р-рами в Т. В присутствии азота быстро увеличиваются твердость, предел текучести и электросопротивление. Низший нитрид гомогенен в интервале $TaN_{0,41} - TaN_{0,50}$ (29,1—33,3 ат. % N); структура гексагональная, $a = 3,048\text{\AA}$, $c = 4,919 \text{ \AA}$ при 33,3 ат. %; плотн. 15,81; темп-ра перехода в сверхпроводящее состояние 9,5° K. В высший нитрид TaN — вещество серого цвета с голубоватым оттенком; имеет очень узкую область гомогенности. Кристаллич. решетка гексагональная, $a = 5,1911\text{\AA}$, $c = 2,9107\text{\AA}$; плотн. 14,36. Плавится с разложением при 2890—3090°; давление азота над ним (мм рт. ст.): $1 \cdot 10^{-3}$ (1460°), $1 \cdot 10^{-2}$ (1600°), 1 (1921°). Теплота образования $\Delta H_{298}^{\circ} = -58,1 \text{ ккал/моль}$; удельное электрическое сопротивление 135 мкм·см (25°); темп-ра перехода в сверхпроводящее состояние 1,88° K; микротвердость 3236 кГ/мм². Нитриды Т. более стойки против действия O₂, чем Т., и заметно окисляются лишь при 800°. Соляная и азотная к-ты на них не действуют, горячая конц. серной к-та действует очень медленно, смесь плавиковой и азотной к-т — энергично. Высший нитрид получают нагреванием Т. или его гидрида в атмосфере азота (700—1200°), пятиокиси Т.— в смеси азота и водорода (1500—1600°) и т. д.

В системе тантал — углерод установлены при темп-ре до 2800° три фазы. α -фаза — твердый р-р внедрения углерода в Т., содержит при наибольшем насыщении до ~0,3 ат. % C (но др. данным, твердый Т. растворяет ок. 3 ат. % C). Гексагональная β -фаза (низший карбид Ta_2C) гомогенна в пределах $TaC_{0,38} - TaC_{0,50}$ (27,5—33,3 ат. % C); период ее решетки: $a = 3,101 - 3,104\text{\AA}$, $c = 4,936 - 4,943\text{\AA}$. Предполагают, что Ta_2C подобно W_2C имеет две модификации. Плотн. Ta_2C 14,9; уд. электросопротивление 80 мкм·см; микротвердость 947 кГ/мм². Кубич. гранецентрированная (типа NaCl) γ -фаза (высший карбид TaC) гомогенна в пределах $TaC_{0,58} - TaC_{1,00}$ (36,7—50,0 ат. % C); период ее решетки $a = 4,420 - 4,456\text{\AA}$ (для $TaC_{0,91}$). Высший карбид имеет золотистый цвет; плотн. 14,4; т. пл. 3800° (наиболее достоверное значение); т. кип. 5500°. Теплота образования TaC $\Delta H_{298}^{\circ} = -36 \text{ ккал/моль}$; уд. электрич. сопротивление 30 мкм·см; темп-ра перехода в сверхпроводящее состояние 7,6—9,5° K; микротвердость 1490 кГ/мм²; образует твердые растворы с карбидами тугоплавких металлов. При прокаливании на воздухе TaC сгорает, образуя Ta_2O_5 ; нерастворим в кислотах, кроме смеси плавиковой и азотной; при нагревании в водороде теряет часть углерода, в азоте или аммиаке превращается в карбонитрид и нитрид. Карбид TaC получают в результате взаимодей-

ствия углерода с Т. ($1200-1600^\circ$), с Ta_2O_5 ($1800-2000^\circ$) или с $TaCl_5$ в среде водорода (2000°). В системе Ta—С имеются две эвтектики: твердый р-р С в $Ta+Ta_2C$ (~0,7 вес. % С) с т. пл. 2800° и $TaC+C$ (~10 вес. % С) с т. пл. $\sim 3300^\circ$. TaC плавится конгруэнтно, возможно с небольшой потерей углерода; Ta_2C распадается при 3400° по перитектич. реакции с образованием TaC и жидкой фазы с содержанием 2,5 вес. % С.

Т. с галогенами образует ряд галогенидов и комплексных солей (см. *Тантала галогениды*). Известны 5 боридов Т.: Ta_3B , Ta_2B , TaB , Ta_3B_4 и TaB_2 ; 4 силицида: $Ta_{4,5}Si$, Ta_2Si , Ta_5Si_3 и $TaSi_2$; фосфиды: α -TaP и β -TaP. Из органич. комплексных соединений Т. важны для разделения ниобия и Т. и очистки их соединений от примесей комплексы с танинном (используют в аналитич. химии), с трибутилфосфатом и метилизобутилкетоном (используют в химич. технологии) и другие — см. *Ниобий*.

Аналитическое определение. Разложение рудных материалов и растворение сплавов и металлич. Т. производят, как и в случае ниобия. Качественно Т. открывают по желтой окраске соединения с танином, а также по реакциям с участием пиrogаллола, пиракатехина и др. органич. веществ фенольного типа или спектральным методом. Т. в растворе может быть обнаружен с помощью родамина В (тетраэтилродамина), образующего с Т. соединение с фиолетовой окраской (ионы Nb и Ti не мешают определению). Основными способами отделения Т. являются таниновый, пирагалловый, фениларсоновый, ионообменные и экстракционные. Для количественного определения Т. описаны весовые, объемные, колориметрич. и др. методы. Широко применяют спектральные и рентгеноспектральные методы. Т. в технич. металле может быть определен по привесу пробы при прокаливании ее на воздухе с учетом нелетучих примесей, в чистом металле — по разности между 100% и суммарным содержанием определяемых примесей, в чистых сплавах с ниобием — по плотности сплава.

Получение. Очень часто в пром-сти Т. получают из руд, в к-рых его содержится меньше, чем ниобия. Промышленное же значение могут иметь руды, в к-рых содержание $(Nb,Ta)_2O_5$ измеряется всего сотыми долями процента. Руды обогащают ручной рудоизборкой и гравитационными методами с последующей флотацией, электромагнитной, электростатич. или радиометрич. сепарацией. Таанталитовые концентраты содержат до 60% и более суммы окислов Ta_2O_5 и Nb_2O_5 . Ассоциированными примесями являются: Ti, Sn, Fe, Si, Zr, Mn и др. Нек-ую часть концентратов за границей перерабатывают алюмини- или силикотермич. восстановлением на ферротанталониобий (см. *Металлотермия*). На металлы концентраты перерабатывают обычно в три стадии: 1) вскрытие, 2) разделение Т. и ниобия и получение их чистых соединений, 3) получение и рафинирование Т. О различных методах вскрытия концентратов и разделения Т. и ниобия см. *Ниобий*.

Танталитовые (колумбитовые) концентраты обычно разлагают смесью плавиковой и серной или азотной к-т с последующим разделением Т. и ниобия путем экстракции органич. растворителями, либо разлагают их хлорированием или сплавлением с NaOH или KOH. После сплавления с NaOH с последующим выщелачиванием плава водой остаток, содержащий полигранаты и полиниобаты натрия, обрабатывают соляной к-той, получая смесь технич. гидроокисей тантала и ниобия. При сплавлении с KOH в водный р-р извлекаются растворимые калиевые ниобат и танталат; из раствора осаждают добавлением NaCl натриевые соли, к-рые далее разлагаются соляной к-той, также

получая смесь технич. гидроокисей Т. и ниобия. Постепенные растворяют в плавиковой к-те.

Рациональными методами разделения Т. и ниобия и их очистки от соединений других элементов являются экстракция, напр. трибутилфосфатом, если Т. и ниобий в первых стадиях технологич. обработки рудных концентратов получают в плавиковокислом р-ре, и ректификация — в том случае, когда разделяют пентахлориды Т. и ниобия. При экстракции конечными соединениями Т. обычно являются фторотанталат калия или пятиокись Т., при хлорировании и ректификации — пентахлорид Т.

Получение металлич. Т. связано с существенными трудностями, обусловленными его тугоплавкостью и высокой реакционной способностью при нагревании. В пром-сти Т. восстанавливают электрохимич., натриетермич. и карбонтермич. методами. Возможен процесс термич. диссоциации хлорида Т. или восстановление водородом. Электролитич. методом Т. обычно получают из сплавов, содержащих K_2TaF_7 , Ta_2O_5 и галогениды щелочных металлов. В этом процессе, как и при восстановлении K_2TaF_7 , натрием, Т. получают в порошкообразной форме. Перспективен электролиз $TaCl_5$. Карбонтермич. восстановление Т. из Ta_2O_5 обычно проводят в две стадии: вначале из смеси Ta_2O_5 с сажей в атмосфере CO или H₂ при $1800-2000^\circ$ получают карбид, затем из смеси карбида и пятиокиси в вакууме при $1900-2000^\circ$ — металл в виде пористых брикетов или штабиков.

Восстановленный одним из указанных методов Т. подвергают далее плавке или переработке методами порошковой металлургии. В последнем случае спрессованные из порошка под давлением $1-10 \text{ т}/\text{см}^2$ штабики металла спекают и одновременно рафинируют в вакууме при темп-ре до $2600-2800^\circ$, проковывают на холоду и после кратковременного второго спекания получают плотные заготовки. Обработкой давлением на холоду с 1-2 промежуточными отжигами в высоком вакууме при $1300-1400^\circ$ получают далее ленту, фольгу толщиной до 8 μ , пластины, прутки, проволоку и т. п. Качество металла зависит от способа получения: электролизом и особенно карбонтермич. методом получают значительно более чистый Т., чем натриетермич. методом, практически не загрязненный после спекания примесями др. металлов и содержащий не более 0,01-0,03% O, C и N. В последние годы спекание все больше вытесняет вакуумная дуговая и электронно-лучевая плавка Т. При плавке происходит интенсивное рафинирование металла. Напр., в результате дуговой плавки Т., содержащего (вес. %) 0,003 C, 0,015 O, 0,003 N и 0,015 H, получают слитки, в к-рых суммарное количество этих примесей меньше 0,01%, а при электронно-лучевой плавке — слитки с 0,002 C, 0,003-0,005 O и 0,001 N. Слитки дуговой выплавки получают весом 30-50 кг и более, электронно-лучевой выплавки — до 100-130 кг. Они могут быть обработаны давлением в трубы, ленту, проволоку и т. п. Особо чистый Т. и его монокристаллы получают бестигельной электронно-лучевой зонной плавкой, порошок Т. высокой чистоты — из компактного металла гидрированием, измельчением и дегидрированием. Таанталовые покрытия на др. металлы и материалы наносят путем восстановления водородом парообразного $TaCl_5$ на нагретых покрываемых поверхностях.

Произво Т. за рубежом уже в 1961 превысило 300 т, из них на долю США приходится до 80% (220 т).

Применение. Использование Т. основано на его хорошей пластичности и прочности, способности деталей свариваться между собой, тугоплавкости и низкой упругости паров, а также исключительной коррозионной устойчивости при умеренных темп-рах и

геттерных свойствах при высоких темп-рах, высоком коэффиц. теплопередачи, небольшой работе выхода, особых диэлектрич. характеристиках анодной окисной пленки на Т. и способности Т. «живиться» с живой тканью организма (Т. не взаимодействует с жидкой средой организма). Следует подчеркнуть, что во многих областях применения дефицитный Т. может быть заменен ниобием и сплавами Та—Nb.

Наиболее важными областями применения Т. являются электронная техника и химич. машиностроение. Особенно большое значение приобрело применение Т. для изготовления электролитич. конденсаторов, взамен алюминиевых конденсаторов, в к-рых Т. в виде фольги, проволоки или спеченного из порошка пористого брикета является анодом. Малогабаритные tantalовые конденсаторы, широко применяющиеся в схемах с полупроводниковыми приборами, характеризуются большой емкостью, малым током утечки, хорошей химич. стойкостью анодной окисной пленки (Ta_2O_5) и большим диапазоном рабочих напряжений и температур (от -80° до $+200^\circ$). Т. — важнейший металл для изготовления «горячей арматуры» электронных ламп (анодов мощных генераторных и др. ламп, сеток и т. п.). Его применяют в качестве геттера, а также для изготовления выпрямителей и кристаллов. Большое значение Т. имеет в химич. аппаратуростроении. tantalовые теплообменники, нагреватели, конденсаторы, трубопроводы, вкладыши реакторов и т. п. широко применяются за границей на заводах, производящих соляную, серную, азотную и др. к-ты, многие неорганич. и органич. продукты. Т. используют и на химич. заводах, связанных с атомной энергетикой. Из Т. изготавливают лабораторную посуду, фильтры в производстве искусственного волокна. В tantalовых тиглях плавят металлы, напр. редкоземельные, и сплавы, содержащие расщепляющиеся материалы. Из Т. изготавливают нагреватели и детали высокотемп-ных печей. Представляет интерес возможность использования Т. в теплообменниках с жидкими металлами в атомно-энергетич. системах. В восстановительной хирургии листы, фольгу, проволоку Т. применяют для скрепления костей, нервов, наложения швов, замещения мышц и др. Из Т. изготавливают нагреватели высокотемп-ных вакуумных печей, его применяют в ювелирном деле. Находят применение сплавы и соединения Т.

Т. образует сплавы со многими металлами. Он, как и ниобий, весьма эффективно упрочняет металлы и сплавы, повышает предел текучести, жаропрочность и жаростойкость жаропрочных сплавов. Т. вводят в состав сплавов цветных металлов в виде металла или карбида TaC . Добавка 3,7% Т. к W повышает электросопротивление на 30—40%. Сплавы Ti с 10—60% Ta отличаются хорошими коррозионными и оптич. свойствами. Сплавы Pt, содержащие до 20% Ta, дешевле, тверже и более устойчивы, чем чистая Pt к действию царской водки, кислот и др. агрессивных сред. Твердый сплав «тантунг» с TaC (>2%), Co, Cr, W устойчив против коррозии и эрозии. Высокую прочность имеет твердый сплав Zr—Nb—Ti—W с 1—8% Ta. Ферротанталониобий применяют за границей в производстве специальных сталей. Важное значение приобретают сплавы на основе Т. (см. *Тантала сплавы*). Карбид Т. применяют в производстве твердых и жаропрочных сплавов, в качестве нагревателей и деталей печей, анодов и др. В химич. пром-сти, напр. в производстве синтетич. каучука, в качестве катализаторов используют пятиокись и фторотанталат калия. Метатанталаты применяют для изготовления керамич. сегнетоконденсаторов и пьезоэлектрич. преобразователей.

Lit.: Справочник по редким металлам, пер. с англ., М., 1965, гл. 28, с. 678—44; The science and technology of tungsten,

tantalum, molybdenum, niobium and their alloys, ed. N. E. Promisel, Oxford — [a. o.], 1964, а также см. лит. при ст. *Ниобий*. О. П. Колчин.

ТАНТАЛА ГАЛОГЕНИДЫ — простые и комплексные соединения tantalа с галогенами. С фтором tantal образует пентафторид TaF_5 — бесцветные моноклинные кристаллы; плотн. 4,98 (15°); т. пл. 95,1°; т. кип. 229,2°. Темпера образования $\Delta H_{298}^{\circ} = -380 \pm 20$ ккал/моль. Гигроскопичен; бурно растворяется в воде; при кипячении водного р-ра гидролизуется с образованием оксифторида $TaOF_3$ — белого в-ва, почти нерастворимого в воде, при прокаливании на воздухе количественно превращающегося в Ta_2O_5 . Пентафторид растворяется в соляной к-те, слабо растворим в холодной, лучше — в горячей серной к-те. TaF_5 получают действием фтора на tantal ок. 300° или действием безводного HF на $TaCl_5$.

При растворении Ta_2O_5 в плавиковой к-те получаются растворы, содержащие комплексную фторотанталовую к-ту H_2TaF_7 . С фторидами щелочных, щелочноземельных и нек-рых других металлов TaF_5 образует многочисленные комплексные соединения, из к-рых наиболее важным является фторат tantalата калия K_2TaF_7 — тонкие призмообразные кристаллы, изоморфные с соответствующей солью ниобия (см. *Ниобий галогениды*); решетка моноклинная, $a = 5,85\text{ \AA}$, $b = 2,67\text{ \AA}$, $c = 8,50\text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$; плотн. 5,24; т. пл. 720°. Темпера образования $\Delta H_{298}^{\circ} = -712$ ккал/моль. Устойчив в сухом воздухе. Растворимость K_2TaF_7 в 1%-ном р-ре HF — ок. 0,85%; в отличие от фторониобата калия, не гидролизуется в очень разб. р-рах плавиковой к-ты, если их не кипятить; кристаллизуется из р-ров с концентрацией HF до 45%. При концентрации HF выше 45% равновесная донная фаза отвечает составу другой соли — $KTaF_6$. Растворимость K_2TaF_7 понижается с уменьшением концентрации HF и с увеличением концентрации KF в р-ре; K_2TaF_7 «высаливается» оксифторониобатом калия K_2NbOF_6 . В химич. технологии относительно низкую растворимость K_2TaF_7 используют для разделения Ta и Nb по методу Мариньяка: отношение растворимостей K_2TaF_7 и K_2NbOF_6 H_2O в разб. плавиковой к-те составляет при 20, 40, и 75° соответственно 1 : 11,9; 1 : 11,6; 1 : 11,0. Фторотанталат калия применяют как катализатор в производстве синтетич. каучука и при получении металла восстановлением натрия или электрохимич. способом. При кипячении в воде K_2TaF_7 гидролизуется с образованием нерастворимого соединения $2K_2TaF_7 \cdot Ta_2O_5$ или $K_4Ta_4F_{14}O_6$ (соли Мариньяка), вновь растворяющегося при повышении концентрации HF в р-ре. Известны и другие комплексные фториды и оксифториды щелочных металлов и tantalа. О низших фторидах tantalа данные в литературе практически отсутствуют.

Из соединений tantalа с хлором важен и наиболее изучен пентахлорид; низшие хлориды менее изучены.

Пентахлорид $TaCl_5$ — белые или светло-желтые кристаллы; решетка моноклинная, $a = 18,23\text{ \AA}$, $b = 17,76\text{ \AA}$, $c = 5,68\text{ \AA}$, $\beta = 90,6^\circ$; плотн. 3,68 (27°); т. пл. 216,2°; т. кип. 233,1°. Темпера образования $\Delta H_{298}^{\circ} = -205,5$ ккал/моль. В вакууме на нагретых до 1800—2000° поверхностях разлагается с образованием Та; гигроскопичен; дымит и легко гидролизуется на воздухе, образуя гидроокись tantalа; растворяется в ац. этиловом спирте, сероуглероде, хлороформе, четыреххлористом углероде; труднее восстанавливается водородом, алюминием, чем $NbCl_5$, что используется для разделения Та и Nb. Получают $TaCl_5$ действием хлора на tantal выше 200° или на смесь $Ta_2O_5 + C$ выше 300°. $TaCl_5$ образует с хлоридами щелочных металлов и аммония

гексахлортанталаты MeTaCl_6 , к-рые при нагревании разлагаются: $\text{MeTaCl}_6 \xrightarrow{\Delta} \text{MeCl} + \text{TaCl}_5$. Темп-ры разложения солей Na , NH_4^+ и K соответственно составляют $>370^\circ$, $>413^\circ$ и $>594^\circ$. TaCl_5 применяют для нанесения танталовых покрытий путем восстановления его водородом и для получения металлич. тантала электролизом, восстановлением водородом или металлами; используют при разделении Ta и Nb ректификацией или избирательным восстановлением хлоридов.

Тетрахлорид TaCl_4 — черные или коричнево-зеленые кристаллы, изоморфные с NbCl_4 ; теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -168,8 \text{ ккал/моль}$. При $280\text{--}340^\circ$ диспропорционирует по ур-ию: $2\text{TaCl}_4 = \text{TaCl}_3 + \text{TaCl}_5$, а при более высокой темп-ре по реакции: $3\text{TaCl}_4 = \text{TaCl}_2 + 2\text{TaCl}_5$. Тетрахлорид — легколетучее в-во; гигроскопичен; растворим в воде и разб. к-тах. Является промежуточным продуктом восстановления TaCl_5 до металла. Трихлорид TaCl_3 — кристаллы черновато-зеленого цвета. Теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -130,5 \text{ ккал/моль}$. Легко испаряется при нагревании, в отличие от NbCl_3 . При темп-ре до 500° диспропорционирует: $2\text{TaCl}_3 = \text{TaCl}_2 + \text{TaCl}_4$. В воде мало растворим, в растворе легко окисляется. Получают TaCl_3 восстановлением TaCl_5 алюминием или водородом. Диоксид TaCl_2 — кристаллы темно-оливкового цвета. Теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -90 \text{ ккал/моль}$. При нагревании выше 700° диспропорционирует: $2\text{TaCl}_2 = \text{Ta} + \text{TaCl}_4$. В воде не растворяется, но медленно окисляется с выделением водорода.

При взаимодействии Ta с бромом образуется пентабромид TaBr_5 — кристаллы желто-оранжевого цвета; плотн. 4,67; т. пл. $280,0^\circ$; т. кип. $348,8^\circ$; Теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -164 \text{ ккал/моль}$. При испарении в вакууме устойчив и не разлагается; дымит во влажном воздухе; гидролизуется при растворении в воде; легко растворяется в метиловом и этиловом спирте. TaBr_5 получают действием брома на тантал выше 300° , либо на смесь $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{C}$ при 800° . Водородом TaBr_5 восстанавливается до малонизченных трибромида TaBr_3 и дигибромида TaBr_2 . Пентабромид TaBr_5 — кристаллы черновато-коричневого цвета, похожие на иод; структура орторомбическая; плотн. 5,809; т. пл. 496° ; т. кип. 543° . До 500° не диссоциирует. Теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -117 \text{ ккал/моль}$. Получают многократной дистилляцией пентабромида тантала в токе иодистого водорода, действием паров иода на тантал выше 800° ; действием иодида алюминия на TaCl_5 при $200\text{--}250^\circ$ или на Ta_2O_5 выше 230° . Низшие иодиды тантала не изучены.

Лит. см. при ст. *Ниобий галогениды*. О. П. Колчин.

ТАНТАЛА СПЛАВЫ — сплавы на основе тантала. Кристаллич. структура Та, размеры атома (ат. радиус $1,46 \text{ \AA}$), среднее положение в ряду электроотрицательности (по отношению к танталу ок. 35 металлов электроположительны и ок. 41 электроотрицательны) определяют склонность Та (как и Nb) давать со многими металлами твердые р-ры, а при значительном различии в электроотрицательности — металлич. соединения. По характеру взаимодействия с Та другие элементы могут быть подразделены на 4 группы, аналогичные предложенным для Nb (см. *Ниобий сплавы*). Непрерывные ряды твердых р-ров Та образует с металлами с изоморфной кристаллич. структурой при различии в ат. радиусах до $8\text{--}10\%$, близко расположенныхми в ряду электроотрицательности, напр. с Nb, W, Mo, V, β -Ti и др. Ограниченные твердые р-ры и металлич. соединения образуются при большем

различии в размерах атомов и большей удаленности элементов от Та в ряду электроотрицательности, напр. с Al, Au, Be, Si, Te, Ni и другими элементами, причем чем более электроотрицательен взаимодействующий с Та элемент, тем большее число соединений образуется. С наиболее электроположительными металлами, напр. с Li, K, Na, Mg и др., сильно отличающимися от Та размерами своих атомов и кристаллич. структурой, он не образует ни твердых р-ров, ни соединений.

Т. с. характеризуются высокими механич. свойствами при обычной темп-ре, жаропрочностью, высокой коррозионной стойкостью в различных средах, более благоприятным отношением прочности к весу (уд. прочностью), чем у Mo и W, и большей экономичностью по сравнению с чистым танталом. Важны Т. с. с ниобием, наиболее близкие по свойствам к танталу, к-рые могут заменить дефицитный Та во многих областях его применения. Особый интерес представляют жаропрочные Т. с. Тантал наряду с W, Mo и Nb относят к металлам, считающимся наиболее перспективными для получения на их основе конструкционных материалов для работы при высоких темп-рах. Высокотемпературное применение чистого Та, как и других тугоплавких металлов, без специального легирования и защитных покрытий невозможно из-за его склонности при высоких темп-рах взаимодействовать с кислородом, азотом и др. газами и становиться вследствие поглощения газов хрупким (см. *Тантал*). Наиболее благоприятные результаты достигнуты при легировании тантала элементами, образующими твердые р-ры замещения. Обычно его легируют W, Mo, V, Nb, Ti, Zr, Hf, Re, Cr, иногда С и др. Особенно интересны Т. с. с W и небольшими количествами Re. Так, предел прочности при растяжении сплава с 10% W равен (kG/mm^2): 126,5 (комнатная темп-ра), что почти в 10 раз больше, чем для тантала, 66,1 (980°); 14,8 (1430°); 8,4 (1650°), а удлинение соответственно 4,0; 4,2; 17,0 и 33,0%. Сплав с 10% W более пластичен, чем W, и более жаростоек, чем Та, при хорошей жаропрочности. Жаропрочными являются Т. с., содержащие (%): 10Ti; 5Hf; 30Nb; 10W и 1Re; 7W и 3 Re; 20—30 Nb и 5—10Ta, Zr, V, Cr, W, Mo или Hf; 10 Hf и 5W; небольшие количества Ti, Zr и С. Пластичный сплав с 2,5% Re и 8% W может быть использован для изготовления нагревателей промышленных печей и тепловых экранов космич. кораблей. В 7—10 раз меньшую, чем Та, скорость окисления имеют Т. с. с 10% Ta; с Fe; Cr; Ni; Ti-Co; Ti-Ni; Cr-Ni; Cr-Co. Коррозионностойкие Т. с. в большей части агрессивных сред не могут конкурировать с Та при обычных темп-рах; даже при содержании, напр., 5% Nb скорость коррозии тантала в холодных, а также и горячих конц. соляной и серной к-тах возрастает. Однако коррозионная устойчивость Та в отдельных агрессивных средах может быть улучшена легированием; напр., Т. с., содержащие более 18% W, почти не корродируют в 20%-ной плавиковой к-те.

Т. с., содержащие до 7,5% W, характеризуются высокими электрическим сопротивлением и термоэлектрическими свойствами; их применяют в электронной технике.

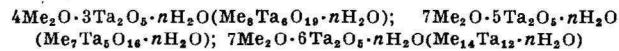
В произв. жаропрочных и других высокотемп-ных твердых металлокерамич. материалов важную роль могут сыграть бориды, силициды, нитриды и карбиды тантала. Карбид TaC в качестве добавки входит в состав нек-рых металлокерамич. твердых сплавов (вместе с WC и TiC). Изучаются также возможности использования др. сплавов на основе TaC , хотя их распространение ограничивается дефицитностью тантала, напр. сплавы состава (%): 80 TaC, 12W, 8 Ni и состава 69,13 TaC, 19,12 W, 11,75 Ni имеют высокую твердость, жаропрочность, коррозионную стойкость,

упругие свойства, сопротивление износу. Ферротанталониобий (см. Железа сплавы) применяют для присадки в хромоникелевые нержавеющие, жаропрочные и другие стали для предотвращения межкристаллитной коррозии, повышения жаропрочности, вязкости и улучшения других свойств; tantal в этом случае играет ту же роль, что и ниобий, однако из-за его дефицитности предпочтительнее для легирования сталей применять феррониобий. Дефицитность и относительно высокая стоимость tantalа препятствуют его широкому применению и в виде Т. с.

Лит.: Самсонов Г. В., Константинов В. И., tantal и ниобий, М., 1959; Колчин О. П., Ниобий и tantal. Области освоенного и возможного применения, М., 1959; Свойства и обработка тугоплавких металлов и сплавов, Сб., пер. с англ., под ред. В. К. Григоровича, М., 1961; Miller G. L., Tantalum and niobium, L., 1959; J. Less-Common Metals, 1960, 2, № 2—4.

О. П. Колчин.

ТАНТАЛАТЫ — соли tantalовых кислот общей формулы $x\text{Me}_3^{\text{I}}\text{O} \cdot y\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot z\text{H}_2\text{O}$. К простейшим Т. относятся метатанталаты MeTaO_3 , ортотанталаты Me_3TaO_4 и соли типа Me_6TaO_6 , где Me — щелочной металл. Все они получаются сплавлением пятиокиси tantalа с различным количеством едкой щелочи. Состав более сложных акараполитанталатов, получающихся в результате гидролитич. разложения ортосолей или солей Me_6TaO_6 , а также при обработке гидрокиси tantalа р-рами щелочей, может быть выражен формулами:



Наиболее важные Т. щелочных металлов — метатанталаты KTaO_3 и NaTaO_3 и гидратированные полигранитанталаты типа гекса- и пентасолей: $\text{Me}_8\text{Ta}_6\text{O}_{18} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Me}_7\text{Ta}_5\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Количество молекул воды в полигранитанталатах зависит от условий кристаллизации (щелочность растворов, температура). Полигранитанталаты изоморфны соответствующим полиниобатам.

Калиевые полигранитанталаты имеют высокую растворимость в воде, тогда как натриевые соли умеренно растворимы, причем растворимость тех и других сильно понижается с увеличением щелочности раствора. Полигранитанталаты легко разлагаются кислотами с образованием гидратированной пятиокиси tantalа. Метатанталаты калия и натрия мало растворимы в воде и трудно разлагаются кислотами даже при нагревании. Они термически устойчивы и плавятся без разложения.

Метатанталат калия KTaO_3 имеет объемноцентрированную кубическую структуру, $a = 3,989\text{\AA}$, и изоморfen с метаниобатом калия. Растворимость в воде равна $4,87 \cdot 10^{-5}$ моль/л (25°). Метатанталат натрия NaTaO_3 имеет ромбическую структуру, $a = 5,524\text{\AA}$, $b = 3,883\text{\AA}$, $c = 5,478\text{\AA}$. Растворимость в воде $5,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л (25°). Обе соли — сегнетоэлектрики. Точка Юри KTaO_3 лежит при -260° , NaTaO_3 при 475° (что выше, чем у одного из наиболее распространенных сегнетоэлектриков — титаната бария, $+120^\circ$).

Среди полигранитанталатов калия наиболее известны гексатанталат $\text{K}_4\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (описаны также соли с $n = 12,5$ и 9) и пентагранитанталат $\text{K}_5\text{Ta}_5\text{O}_{16} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (описаны соли с $n = 12,7$ и 10). Это хорошо растворимые в воде соли. Из натриевых полигранитанталатов характерны гексатанталат $\text{Na}_4\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (описана также соль с $n = 12,5$) и пентагранитанталат $\text{Na}_5\text{Ta}_5\text{O}_{16} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (а также соли с $n = 18,5$ и 11). Растворимость гексатанталата натрия $\sim 0,2 \text{ g}/100 \text{ g}$ воды ($13,5^\circ$). Танталаты калия и натрия имеют важное значение в технологии переработки tantalониобиевого сырья. Они являются промежуточными продуктами при разложении рудных концентратов сплавлением с щелочами.

Известны метатанталаты и политанталаты щелочноzemельных металлов, а также метатанталаты железа и марганца. Последние встречаются в природе в виде минералов танталита и колумбит — изоморфной смеси танталатов железа и марганца $(\text{Fe}, \text{Mn})[(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3]_2$. При добавлении в растворы танталатов калия или натрия перекиси водорода образуются пертанталаты. Известны метапертанталаты MeTaO_4 и ортопертанталаты Me_3TaO_8 . Пертанталат калия $\text{K}_3\text{TaO}_8 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ выделяется из щелочного р-ра при добавлении спирта.

Лит. см. при ст. Ниобаты.

О. П. Колчин, А. Н. Зеликман.

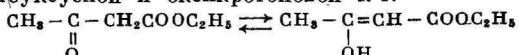
ТАУРИН (β-аминоэтансульфоновая кислота) $\text{HO}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, мол. в. 125,15, кристаллы; т. пл. 328—329° (с разл.); хорошо растворим в воде, плохо — в спирте, нерастворим в эфире. Разбр. растворы Т. имеют нейтральную реакцию (образование бета-и на $\text{H}_3\text{N}^+ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-$), конц. растворы — кислую реакцию. Т. образует N-алкильные производные: метил-Т., т. пл. 241—242°; диметил-Т., т. пл. 315—316°; этил-Т., т. пл. 147°; диэтил-Т., т. пл. 151°. Для очистки и идентификации Т. используют его ртутную соль. При метилировании Т. образуется тауретаин $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-$, с азотистой кислотой Т. дает изатионовую кислоту. С мочевиной Т. реагирует с образованием уреида $\text{H}_2\text{NCONHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, а с фенилизоцианатом — фенилурида $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCONHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$. При окислении Т. переходит в глиоксаль. Т. дает никгидриновую реакцию, с фенолом и гипохлоритом — голубую окраску.

Т. встречается в свободном виде в печени, мясных экстрактах, устрицах, головоногих и иглокожих. В виде амидов с желчными кислотами Т. находится в желчи, напр. в виде таурохолевой к-ты, из к-рой он может быть выделен кислотным гидролизом. Синтетически Т. получают аммонолизом Na-соли β-бромэтансульфонаты (выход 48—55%) или из бромидата β-бромэтиламина и сульфита натрия (выход 68—73%). Возможно получение Т. из этиленимина и SO_2 и др. методами.

В организме Т. образуется при окислении L-цистеина при участии пиридоксальфосфата, причем сначала образуется цистеиновая (β-амино-β-карбоксиэтансульфоновая) к-та, к-рая декарбоксилируется в Т. Промежуточные продукты окисления L-цистеина (соответствующие сульфоновая и сульфиновая к-ты) также могут декарбоксилироваться, а потом далее окисляться до Т. Амиды Т. и N-метилтаурина с высшими жирными к-тами обладают поверхностно-активными свойствами и используются как моющие и смягчающие средства.

Лит.: Синтезы органических препаратов, пер. с англ., сб. 2, М., 1949; Straub F. B., Biochemie, 2 Aufl., Budapest, A. E. Васильев.

ТАУТОМЕРИЯ — явление обратимой изомерии, при к-рой два или более изомера легко переходят друг в друга. При установившемся равновесии вещество содержит одновременно молекулы изомерных структур в определенном соотношении. Классич. примером Т. является ацетоукусный эфир, представляющий равновесную смесь этилового эфира ацетоукусной и оксицротоновой к-т:



Ацетоукусный эфир, с одной стороны, вступает в реакции, типичные для кетонов: образование циангидрина, бисульфитного соединения, оксима, фенилгидразона, расщепление кислотами с образованием кетонов; с другой — обнаруживает енольные реакции, напр. образование β-хлоркротонового эфира при действии пятихлористого фосфора, красно-фиолетовых