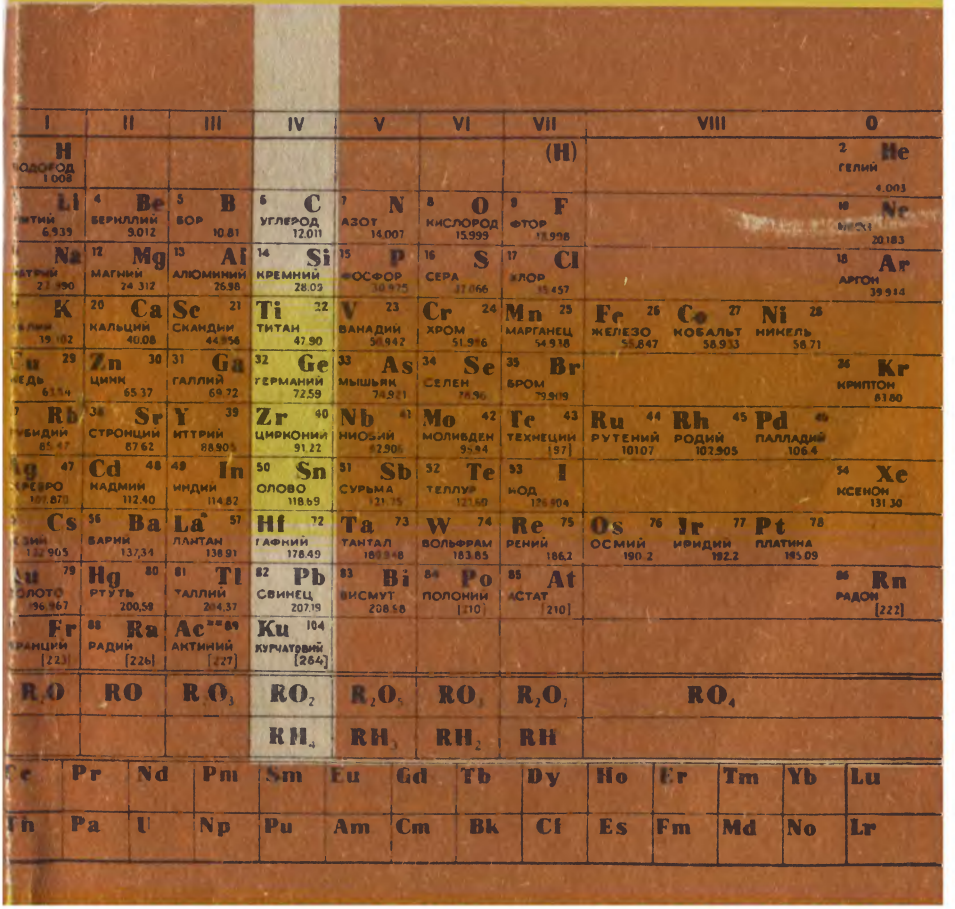
Л. Д. ВИШНЕВСКИЙ

ПОД ЗНАКОМ УГЛЕРОДА



Л. Д. ВИШНЕВСКИЙ

ПОД ЗНАКОМ УГЛЕРОДА

Элементы IV группы
периодической системы
Д. И. Менделеева

Пособие для учащихся

МОСКВА
«ПРОСВЕЩЕНИЕ»
1974

Вишневский Л. Д.

В55 Под знаком углерода. Элементы IV группы периодической системы Д. И. Менделеева. Пособие для учащихся. М., «Просвещение», 1974.

192 с. с ил.

Книга Л. Д. Вишневского «Под знаком углерода» посвящена элементам IV группы периодической системы Д. И. Менделеева. В книге интересно и доступно рассматриваются история открытия элементов, свойства простых веществ с точки зрения строения атома и характера химической связи. Исходя из свойств веществ, разбирается их применение в промышленности, быту. Особое внимание уделено получению, свойствам и применению титана, циркония, олова, свинца, о которых в школьном учебнике говорится очень мало. Подробно рассказывается о полупроводниках кремнии и германии, причинах возникновения полупроводниковых свойств, использовании этих свойств в выпрямителях переменного тока, для преобразования световой и других видов энергии непосредственно в электрическую и т. д. Привлечение большого иллюстративного материала делает книгу занимательной.

В $\frac{60601\text{-}472}{103(03)\text{-}74}$ 168-74 540

© Издательство «Просвещение», 1974 г.

ВВЕДЕНИЕ

Элементы IV группы периодической системы Д. И. Менделеева — углерод, кремний, германий, олово, свинец, титан, цирконий и гафний — пожалуй, самые интересные и своеобразные по своим физическим и химическим свойствам. Объясняется это тем, что они занимают серединную часть периодической системы Д. И. Менделеева и находятся на границе между металлами и неметаллами. Поэтому большинство этих элементов включают в себя свойства металлов и неметаллов.

История науки не знает имен первооткрывателей лишь десяти элементов из 105. И характерно, что в числе этих десяти элементов три из IV группы — углерод, олово и свинец. Их применяют с доисторических времен.

Элементы IV группы с каждым годом все шире используют во многих отраслях народного хозяйства. Без них нельзя создать телевизор, транзисторный радиоприемник, космический корабль. Ракетостроение, радиоэлектроника, космонавтика, атомная и другие области новой техники были бы невозможны без элементов этой группы.

Многочисленные соединения углерода входят в состав живых организмов и живой природы. Пластмассы, синтетические каучуки, кожа, волокна, красители и лекарства, моющие средства и стимуляторы роста — все многообразие органических веществ, созданных человеком, немыслимо без углерода. Обширен и неорганический мир углерода: уголь, сажа, кокс, графит и т. д. Графит — это не только грифели карандашей. Это и самое жаропрочное простое вещество. Ему не страшна температура в 4000°С. Реактивная техника применяет графит для изготовления рулей, работающих в зоне пламени сопла ракетного двигателя, и некоторых деталей космических кораблей. Широко использует графит и атомная техника. Он замедляет и отражает действие электронов.

От 5 до 7% мировой добычи алмазов идет на изготовление украшений и пополнение государственных и частных сокровищниц. Но алмаз превосходит по твердости все известные природные вещества. Этим определяется применение алмаза для технических целей — бурение горных пород, обработка твердых сплавов, шлифовка и т. д.

В противоположность углероду кремний — основа неживой природы. Земная кора содержит 27,6% кремния в виде соединений. Природные соединения кремния исчисляются многими сотнями. К ним относятся кварц, граниты, полевые шпаты, сланцы, асбест, слюды и т. д. Основное место в жизни человека занимают искусственные силикаты. Стекло, керамика и цемент—вот далеко не полный перечень основных искусственных силикатных материалов. Знакомство человека со стеклом — первым искусственным силикатом — относят за 3500 лет до н. э. Соединения кремния с углеродом (кремнийорганические соединения) —одни из самых распространенных элементоорганических соединений, обладающих важными свойствами — термостойкостью, водоотталкиванием, высокими диэлектрическими характеристиками и т. д.

Сочетание металлической и ковалентной связи приводит к выявлению у элементов полупроводниковых свойств. Из 105 известных элементов кремний и германий наиболее часто применяемые полупроводники. Описание их полупроводниковых свойств — тема необъятная. Из нескольких тысяч кремнийгерманиевых полупроводниковых пластин состоит уникальный ядерный преобразователь «Ромашка», предназначенный для превращения внутренней энергии в электрическую. В настоящее время не вызывает удивления применение полупроводников даже в детских игрушках.

Олово и свинец — наиболее древние металлы, известные человечеству много столетий. Более половины олова идет на изготовление белой жести—листового железа, покрытого оловом. Широкое применение находят различные сплавы олова (бронза, баббит и др.). Свинцовые аккумуляторы используют в качестве источников тока. Показательно, например, что только за усовершенствование свинцовых аккумуляторов выдано более 20 000 патентов. Свинец применяют и для защиты от γ-излучения, для хранения радиоактивных изотопов.

Титан, цирконий и гафний стали широко применяться только последние 20 лет. Но без них немыслимы такие со-

временные отрасли промышленности, как ракетная и ядерная техника, освоение космоса. Титан и цирконий — тугоплавкие металлы. Сплав титана с никелем имеет уникальные свойства: он преобразует внутреннюю энергию кристалла сплава в механическую. При нагревании детали из никелида титана ей придают требуемую форму. После охлаждения деталь можно как угодно деформировать. Деформированная, даже сплющенная деталь при повторном нагревании принимает первоначальную форму — редкий эффект «металлической памяти». Наиболее важной областью применения гафния является ядерная техника. Он хорошо поглощает нейтроны, препятствуя распространению цепной реакции в атомном реакторе. Это свойство используется при изготовлении регулирующих стержней.

Прочитав эту книгу, вы узнаете много нового о получении, свойствах и применении элементов IV группы.

Глава I. СОДЕРЖАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ В ЗЕМНОЙ КОРЕ И ФОРМЫ ИХ НАХОЖДЕНИЯ В ПРИРОДЕ

1. СОДЕРЖАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

При расчетах содержания элементов периодической системы Д. И. Менделеева в твердой оболочке земного шара — литосфере — учитывается только та часть земной коры, которая доступна химическому исследованию. Химическому исследованию доступен поверхностный слой глубиной приблизительно до 16 *км*.

По фамилии ученого Кларка, который в 1889 г. впервые произвел подсчет содержания десяти главнейших элементов в земной коре, числа, выражающие среднее содержание данного химического элемента в твердой оболочке, называют кларками. Их выражают в процентах от массы земной коры. Среднее содержание элементов IV группы периодической системы в земной коре приведено в таблице 1.

Таблица 1

Среднее содержание элементов IV группы в земной коре

Элемент	Содержание, в %
Углерод	0,1
Кремний	27,6
Германий	$7 \cdot 10^{-4}$
Олово	$4 \cdot 10^{-2}$
Свинец	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$
Титан	0,63
Цирконий	$2 \cdot 10^{-2}$
Гафний	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$

Элементы IV группы составляют $^2/_7$ части земной коры. На долю кремния приходится 27,6%. Он занимает второе место после кислорода (~50%). Содержание остальных восьми элементов IV группы составляет менее 1%. Наиболее распространен титан. Количество титана в твердой оболочке Земли во много раз превышает содержание всех элементов IV группы без кремния и углерода, а также суммарные запасы цинка и меди вместе взятых. Углерода в земной коре имеется всего 0,1%. Это незначительная величина. Малое содержание углерода в земной коре характеризует преобладание неорганической природы по сравнению с органической жизнью на Земле.

Академик А. Е. Ферсман ввел понятие об атомном процентном содержании элементов. Это количество атомов данного элемента, выраженное в процентах. Приведем пример, поясняющий различие между процентом от массы элемента и атомными процентами. Например, в $CaCO_3$ по массе 12% углерода, а по количеству атомов углерод составляет 20%, так как 5 атомов, имеющихся в молекуле, составляют 100%. Для одного и того же элемента процент от массы и атомные проценты в природе различны. Например, по проценту от массы водород среди элементов занимает девятое место. Если же подсчитать содержание водорода в атомных процентах, то он будет занимать четвертое место.

Сравнительная доступность элементов является мерилом их «редкости». Эта величина не постоянная. Титан, совсем недавно считавшийся малодоступным и редким, стал хорошо известным и доступным. Элементы IV группы (цирконий и гафний) чрезвычайно рассеяны в земной коре и поэтому считаются в настоящее время редкими элементами. Но меняется роль и место редких элементов в современной технике и промышленности, и с каждым годом уменьшается число элементов, ранее считавшихся редкими.

2. НАХОЖДЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДЕ

Углерод

Углерод один из широко распространенных химических элементов, основа всего живого на Земле. Он является основным элементом многочисленного и разнообраз-

ного класса органических соединений. (В настоящее время число органических соединений превышает 3 млн., в то время как все остальные 104 элемента периодической системы образуют около 100 тыс. неорганических соединений.) Углерод, единственный из элементов IV группы периодической системы, встречается в свободном состоянии в виде алмаза и графита. В СССР главную массу добычи алмазов составляют месторождения Урала и особенно Якутии. Самый крупный алмаз Якутии, вошедший в сокровищницу Алмазного фонда СССР, найден в 1968 г. Алмаз получил название «Сталинградский» в честь 25-летия великой победы на Волге. Его масса составляет 166 каратов (карат —200 *мг*). Начиная с XVIII в. во всем мире добыто 700 млн. каратов природных алмазов. В 1969 г. во всем мире добыто 40 млн. каратов. В отличие от редко встречающихся алмазов, графит в природе образует мощные залежи. В СССР залежи графита находятся в Бурятской АССР, на Украине и в других местах.

Соединения углерода, входящие в состав живых организмов и растений, образовали в течение многих геологических эпох богатые углеродом месторождения твердых и жидких ископаемых (каменный и бурый угли, торф, нефть и т. д.). Месторождения угля нередко обладают большой мощностью, оцениваемой десятками миллионов тонн. Толщина угольного пласта в разрезе иногда достигает 150—200 *м*.

Содержание углерода в каменном угле, буром угле и торфе приблизительно составляет соответственно 80—90, 65—70 и 55—60%, а в нефти приблизительно 83—86%. В 1972 г. в СССР добыча угля составила 655 млн. *т*, а добыча нефти — 394 млн. *т*.

Более распространен углерод в виде соединений, являясь составной частью многих минералов. Важнейшие из них — карбонаты кальция (известняк, мел, мрамор — $CaCO_3$), карбонат магния (магнезит $MgCO_3$), карбонат натрия (сода Na_2CO_3). Другими распространенными минералами являются доломит $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, железный шпат $FeCO_3$, цинковый шпат $ZnCO_3$ и др.

В атмосфере углерод находится в виде оксида углерода CO_2. Содержание этого оксида в сухом воздухе незначительно и составляет приблизительно 0,03 объемных процента. Интересно, что атмосфера планеты Венера на 97% состоит из оксида углерода (IV). Это было впервые установлено при полете автоматической станции «Вене-

ра-4» и уточнено впоследствии автоматическими станциями «Венера-5» и «Венера-6». Есть оксид углерода CO_2 и в атмосфере Марса. Углерод присутствует во всех метеоритах в виде карбида железа Fe_3C, графита и черного углеродистого вещества. В некоторых метеоритах его содержание достигает 10%. В метеоритах находят также, хотя и очень редко, алмазы.

Кремний

Кремний является самым распространенным химическим элементом неживой природы. Это элемент, который входит в большинство минералов и горных пород, составляющих твердую оболочку земной коры. В природе в свободном состоянии кремний не встречается.

Наиболее широко распространенные соединения кремния — оксид кремния SiO_2 и производные кремниевых кислот, называемые силикатами.

Оксид кремния (IV) встречается в виде минерала кварца (кремнезем, кремень). В природе из этого соединения сложены целые горы. Попадаются очень крупные, массой до 40 *т*, кристаллы кварца. Обычный песок состоит из мелкого кварца, загрязненного различными примесями. Ежегодное мировое потребление песка достигает 300 млн. *т*.

Из силикатов наиболее широко в природе распространены алюмосиликаты (каолин $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, асбест $CaO \cdot 3MgO \cdot 4SiO_2$, ортоклаз $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ и др.). Если в состав минерала кроме оксидов кремния и алюминия входят оксиды натрия, калия или кальция, то минерал носит название полевого шпата (белая слюда $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ и др.). На долю полевых шпатов приходится около половины известных в природе силикатов. Горные породы гранит и гнейс включают кварц, слюду, полевой шпат.

В состав растительного и животного мира кремний входит в незначительном количестве. Его содержат стебли некоторых видов овощей и хлебных злаков. Этим объясняется повышенная прочность стеблей этих растений. Панцири инфузорий, тела губок, яйца и перья птиц, шерсть животных, волосы, стекловидное тело глаза также содержат кремний.

Анализ образцов лунного грунта, доставленных космическими кораблями «Аполлон-14», «Аполлон-12», «Лу-

на-16» и «Луна-20», показал присутствие оксида кремния SiO_2 в количестве более 40%. В составе каменных метеоритов содержание кремния достигает 20%.

Германий

Германий рассеян в земной коре, рудных месторождений он не образует. К редко встречающимся, богатым германием минералам относятся тиогерманат серебра (аргиродит $4Ag_2S \cdot GeS_2$) и тиогерманаты меди и железа (германит и рениерит). Эти минералы встречаются лишь в Конго и Юго-Западной Африке. В количестве от десятитысячных до десятых долей процента германий входит в сульфидные минералы, содержащие цинк и железо. Приблизительно столько же германия содержит зола каменных и бурых углей. Германий входит в состав растений (хвойных деревьев, морской травы). Содержание его невелико — около ста граммов на тонну золы.

Олово

Олово в природе в свободном состоянии не встречается. Наиболее распространено оно в виде минерала касситерита (оловянный камень SnO_2). Название минерала «касситерит» происходит от древнего названия Британских островов «Касситериды», откуда доставляли оловянную руду для переработки за много веков до нашей эры. Другим минералом является станнин (оловянный колчедан Cu_2FeSnS_4) и сложные по составу руды, содержащие олово в незначительном количестве (1% и менее). В СССР оловянные руды промышленного значения находятся в Восточной Сибири и Якутии.

Свинец

Свинец в природе в свободном состоянии не встречается. Основной формой природного нахождения свинца является минерал галенит (сульфид свинца, или свинцовый блеск, PbS). Рудами, из которых извлекают этот элемент, являются сульфат свинца (англезит $PbSO_4$) и карбонат свинца (церуссит $PbCO_3$). В СССР свинцовые руды промышленного значения находятся в Восточной Сибири, на Урале, Алтае и в других местах.

Титан

Титан относится к числу наиболее распространенных элементов земной коры. В СССР, США, Канаде, Австралии и других странах известно много богатых титановых месторождений. В природе титан обнаруживают в виде многих соединений, из которых наиболее распространенным является оксид титана (рутил TiO_2). Месторождения титана встречаются в виде минералов ильменита (титанат железа $FeTiO_3$) и перовскита (титанат кальция $CaTiO_3$). Современное название минерала «ильменит» происходит от Ильменских гор на Урале, где был впервые найден этот минерал.

Входит титан и в состав драгоценного камня сапфира. Примесью титана и объясняется приятный васильковый цвет камня. Интересно отметить, что лунный грунт, доставленный на Землю космическими кораблями «Аполлон-11» и «Аполлон-12», содержал ильменит. Образцы лунного грунта, доставленного советскими автоматическими станциями «Луна-16» и «Луна-20», содержали 3—4% титана. Титан содержится в растительных и животных организмах. Подсчитано, что в человеческом организме его содержится до 20 *мг*. Титан есть и в воде рек и озер.

Цирконий

В свободном состоянии цирконий в природе не встречается. Редко встречаются и значительные скопления месторождений циркония. Основной формой природного соединения этого элемента являются минералы циркон (силикат циркония $ZrSiO_4$) и баддалеит (оксид циркония, цирконовая земля ZrO_2).

Прозрачные, твердые кристаллы минерала циркона (от бесцветной окраски до кроваво-красной) обладают красивым видом и относятся к полудрагоценным камням. Следы циркония найдены и в живых организмах. Из сообщений печати известно, что в составе лунной породы циркония содержится намного больше, чем в земных породах. В СССР запасы циркониевого сырья находятся на Украине, Урале, в Сибири и на Кольском полуострове.

Отдельные руды, содержащие гафний, в природе не известны. В виде примесей гафний всегда сопутствует цирконию во всех его рудах в количестве 0,5—2%.

В океанической и морской воде также обнаружены элементы IV группы. Содержание этих элементов в морской воде, по данным Дж. Меро, составляет для углерода 28 *мг/л*, кремния — 3 *мг/л*, олова — 0,003 *мг/л*, титана — 0,001 *мг/л*, германия — $7 \cdot 10^{-5}$ *мг/л* и свинца — $3 \cdot 10^{-5}$ *мг/л*. Это огромные запасы природных солей, если учесть, что океаны и моря покрывают свыше $^2/_3$ поверхности нашей планеты, а средняя глубина океанов около 3800 *м*.

3. КРУГОВОРОТ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ В ПРИРОДЕ

Углерод и его соединения в природе очень многообразны. На Земле происходит непрерывный круговорот этого элемента. Конечно, если наблюдать изменения соединений углерода в течение короткого промежутка времени, то их можно и не заметить. Чем больше промежутки времени наблюдений, тем более разительны перемены. Наиболее интенсивные изменения соединений углерода происходят в биосфере — небольшой поверхностной части Земли, в которой протекают жизненные процессы. Основал науку о биосфере и ее эволюции в начале нынешнего века В. И. Вернадский. Особенностями биосферы являются наличие жидкой воды, солнечной радиации, оксида углерода CO_2 и соединений других элементов, необходимых для жизни, и, наконец, поверхностей раздела между жидкими, твердыми и газообразными соединениями. Как правило, жизненные процессы протекают на границе раздела этих фаз.

Основным процессом, идущим в биосфере, является усвоение оксида углерода (IV) растениями и микроорганизмами:

$$n\,CO_2 + n\,H_2O = (CH_2O)_n + n\,O_2 - Q$$

При этом в первую очередь образуются различные углеводы, а из них образуются другие органические вещества.

В реакции усвоения растениями оксида углерода CO_2 может участвовать не только вода, но также и другие водородсодержащие вещества. Например, органические вещества (метан), серосодержащие (сероводород) и т. д.:

$$n\,CO_2 + n\,H_2S \rightarrow (CH_2O)_n + n\,S + {}^1/_2\,nO_2 - Q$$

Для таких синтезов используется главным образом солнечная энергия. Но иногда эти процессы идут и за счет теплоты окружающей среды. Углеродное питание зеленых растений при участии световой энергии называется фотосинтезом. В процессе фотосинтеза растения земного шара, по приближенным подсчетам, усваивают ежегодно около 175 млрд. *т* углерода, синтезируя около 450 млрд. *т* органических веществ.

Специально выяснили, откуда выделяется кислород при фотосинтезе—из воды или оксида углерода (углекислого газа), применяя тяжелый изотоп кислорода с массовым числом 18, т. е. ^{18}O. Как оказалось, кислород воды поступает в атмосферу, а кислород оксида углерода CO_2 переходит в органические вещества.

Наряду с процессом фотосинтеза в растениях идут процессы окисления органических веществ — процесс дыхания. При этом выделяется оксид углерода (IV) и энергия, необходимая для прохождения других биохимических процессов.

За этими двумя процессами легко проследить по изменению содержания оксида углерода CO_2 в лесу (рис. 1). В утреннее время, когда процесс фотосинтеза идет особенно интенсивно, содержание оксида углерода CO_2 резко падает. В полдень, вследствие повышения температуры и уменьшения содержания влаги, процесс фотосинтеза за-

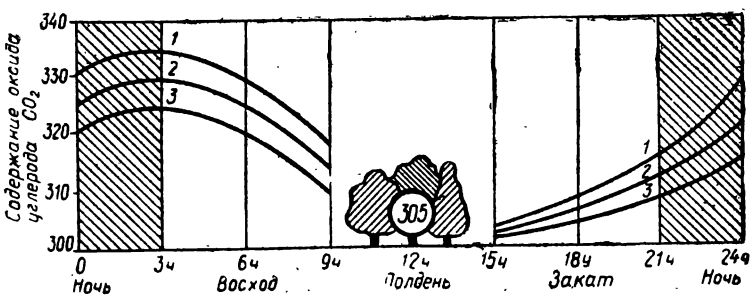


Рис. 1. Изменение содержания оксида углерода CO_2 в лесу в зависимости от времени суток и высоты.

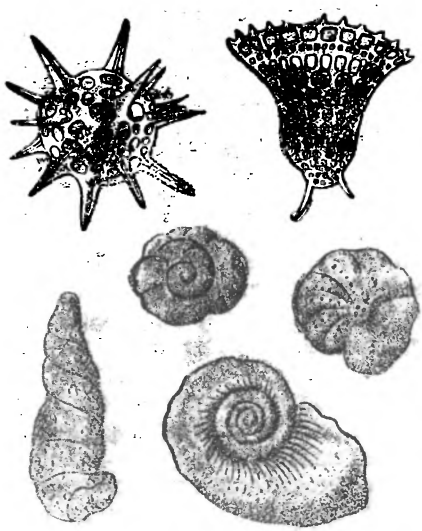


Рис. 2. Известковые скелеты и раковины.

медляется и количество оксида углерода (IV) увеличивается. Особенно повышается его содержание ночью. Цифры, приведенные на рисунке, показывают содержание оксида углерода CO_2 в воздухе в миллионных долях процента. Как видно из рисунка, содержание этого оксида колеблется в лесу и по высоте. Около земли его больше, так как он выделяется из поверхностного слоя почвы за счет окисления органических веществ. На высоте около 10 *м* днем его совсем мало, около 305 миллионных долей процента.

Количество усвоенного растениями оксида углерода CO_2 может колебаться в широких пределах в зависимости от температуры окружающего воздуха при наличии в воздухе значительного количества влаги. Оптимальная температура для фотосинтеза большинства растений составляет около 25°С. При повышении температуры синтез замедляется, а примерно при 45°С практически прекращается.

Подсчитано, что тропическим лесом на площади в 1 $м^2$ усваивается за год 1—2 *кг* оксида углерода (IV). Такое количество этого вещества содержится в столбе воздуха с основанием в 1 $м^2$ и высотой, доходящей до стратосферы.

Фиксация оксида углерода CO_2 в северных широтах, в районе Антарктиды, пустынях и т. д. незначительна. Однако подсчитано, что на суше фиксируется в год около 10—100 млрд. *т* оксида углерода (IV). Если бы не шли процессы образования оксида углерода CO_2 и поступления его в атмосферу, то через несколько лет в результате фотосинтеза этот оксид должен был бы исчезнуть на Зем-

ле. Микроорганизмы морей и океанов потребляют его около 40 млрд. *т*. Этот оксид углерода CO_2 практически в атмосферу не возвращается; при гниении растений он выделяется в воду и снова поступает на фотосинтез. Частично растения и одноклеточные водоросли потребляются в пищу различными микроорганизмами. Таким образом, круговорот оксида углерода в морской воде в какой-то степени имеет замкнутый цикл.

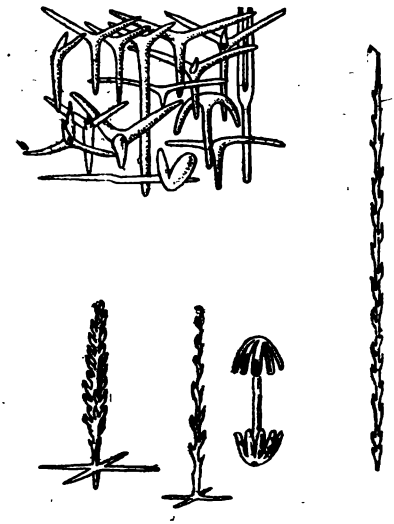


Рис. 3. Скелеты губок из извести или оксида кремния SiO_2.

Большие количества соединений углерода, главным образом в виде карбоната кальция, накопились на месте бывших древних морей — это разрушенные остатки микроорганизмов. Иногда меловые горы достигают толщины в несколько сотен метров.

Примерно на 2000 *км* тянется вдоль северо-восточного побережья Австралии знаменитый Большой барьерный риф. «Строительство» Большого барьерного рифа осуществлено примитивными мельчайшими организмами — полипами (коралловыми скоплениями) и водорослями, которые поглощают из морской воды карбонат кальция. Кораллы размножаются делением в колоссальном количестве. На известковых оболочках — скелетах мертвых организмов — вырастают и размножаются новые и новые коралловые колонии. Сотни тысяч лет непрерывно совершается это строительство. Большой барьерный риф — это стена известняка, достигающая в отдельных местах более 70 *км* в ширину и более 250 *м* в глубину. Некоторые участки рифа представляют сложную ажурную конструкцию с огромным количеством трещин и внутренних пустот.

Много коралловых образований и в Красном море, особенно в его южной части. Скелеты губок, кораллов,

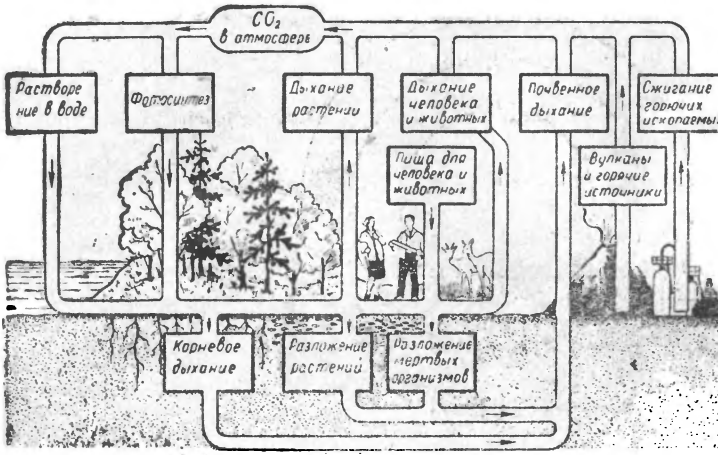


Рис. 4. Схема круговорота углерода в природе.

моллюсков и других беспозвоночных и низших хордовых животных называют спикулами (рис. 2, 3). Скелеты состоят из известняка или кремнезема. Из спикул образован Мурманский берег — восточный берег Кольского залива в Баренцевом море.

Упрощенная схема круговорота углерода приведена на рисунке 4. Конечно, этот круговорот идет очень медленно и в нем, помимо оксида углерода CO_2, участвуют, как выше указывалось, вода, кислород, сероводород и т. д. Быстрее всего совершает круговорот оксид углерода (IV). Примерно в течение трехсот лет весь оксид углерода CO_2 атмосферы усваивается растениями и животными организмами и почти весь снова возвращается в атмосферу (рис. 5). На рисунке для сравнения приведена длительность циклов круговорота кислорода и воды.

Человек своей деятельностью все в большей степени вмешивается в круговорот элементов в природе, особенно углерода. Большие количества горючих ископаемых, в основном угля и нефти, сжигаются, и оксид углерода поступает в атмосферу. Запасы каменного угля во всем мире оценивают около 7500 млрд. *т*. Сжигают каменный уголь на протяжении почти восьми столетий. Если в 1870 г. во всем мире добыли 250 млн. *т* угля, то в 1970 г. — 2,8 млрд. *т*., и его потребление непрерывно уве-

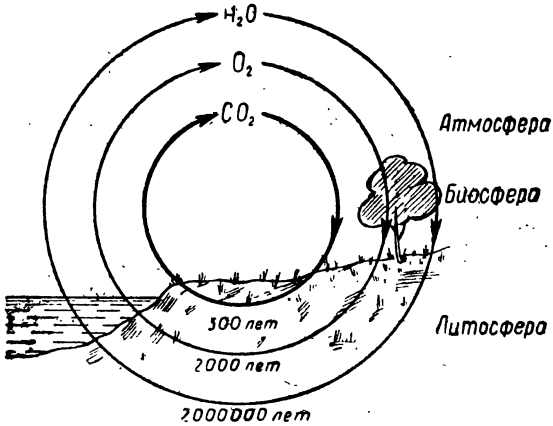


Рис. 5. Длительность циклов круговорота углерода, кислорода и воды в природе.

личивается. Практически весь добытый каменный уголь, а также большая часть нефти и природного газа были сожжены в топках, горелках, двигателях внутреннего сгорания и т. д. Это существенно увеличило концентрацию оксида углерода CO_2 в атмосфере. Считают, что только за 40 лет первой половины XX в. концентрация этого оксида возросла с 0,029 до 0,032%. Этим, между прочим, объясняется некоторое повышение среднепланетной температуры — среднегодовая температура повысилась на 0,4°С. Расчеты также показали, что в ближайшие сто лет среднегодовая температура повысится на 7,1°С, а через пятьсот лет, когда будут в основном использованы разведанные запасы топлива, температура повысится на 12,2°С. Потепление климата, увеличение оксида углерода (IV), безусловно, приведет и к другим изменениям. Следует ожидать повышения скорости фотосинтеза, таяния полярных льдов и увеличения уровня Мирового океана. Поэтому человечество должно уже сейчас предвидеть последствия, к которым может привести его деятельность.

Другие представители IV группы менее подвижны, но и их соединения в какой-то степени участвуют в круговороте элементов. Например, германий, являющийся рассеянным элементом, накапливается в небольших количествах в некоторых растениях. Обнаружено, что зола не-

которых сортов каменных углей содержит значительное количество германия, откуда его часто и добывают. Кремний усваивают некоторые микроорганизмы и растения. Например, у диатомовых водорослей скелет в основном построен из оксида кремния SiO_2. Имеется кремневый скелет у пресноводной губки бодяги, встречающейся в болотах средних широт. Некоторыми растениями концентрируется свинец, содержание его может доходить до 3%.

Основное влияние на мировые запасы элементов IV группы (олова, свинца, титана, циркония и гафния) и на их «движение» в круговороте оказывает в первую очередь человек. Сейчас, когда добывают значительное количество этих элементов, большинство из них находится в непрерывном промышленном круговороте. После использования (детали поломанных машин, консервные банки и т. д.) эти металлы или их сплавы поступают на переплав.

Не все вопросы перемещения элементов и их соединений выяснены до конца. Наука контролирует пока лишь немногие стороны происходящих эволюционных сдвигов. Но ясно одно — количество природных веществ не бесконечно. Человек должен быть очень бережливым к их запасам, вдумчивым при их переработке и постоянно критически оценивать свое вмешательство в круговорот элементов.

Глава II. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

1. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ АЛЛОТРОПНЫХ ВИДОИЗМЕНЕНИЙ УГЛЕРОДА

В даль веков уходит история открытия углерода. В форме древесного угля и в двух аллотропических модификациях (графит и алмаз) углерод был известен человеку с незапамятных времен. Современное название «углерод» дано этому элементу в 1787 г.

Почти сто лет потребовалось, чтобы с достоверностью доказать тождество алмаза и углерода. Еще в 1704 г. Исаак Ньютон в своей книге «Оптика» высказал идею об углеродной природе алмаза. И. Ньютон считал, что алмаз — это «сгустившееся маслянистое вещество». Косвенное доказательство тождества алмаза и углерода начинается с доказательства того, что алмаз горюч. В 1694 г. флорентийские ученые сожгли алмаз, нагревая его в солнечных лучах, сфокусированных линзой. Эти опыты впоследствии были многократно повторены. Так, А. Лавуазье в 1772 г. доказал, что алмаз сгорает на воздухе. В старинной книге русского ученого А. М. Карамышева, изданной в Санкт-Петербурге в 1779 г., сообщается о сжигании трех алмазов. В этом же году К. Шееле доказал, что графит является разновидностью угля.

В 1797 г. врач Смитсон Теннант сжигает алмаз из своего перстня в золотом футляре без доступа воздуха. Он приходит к выводу, что одинаковые количества алмаза и угля при сжигании (окислении) дают одинаковые количества оксида углерода CO_2. Так была окончательно доказана тождественность графита, алмаза и углерода. Несколько позже А. Лавуазье и Г. Дэви опытным путем также подтвердили их тождество.

В 1912 г. физиком Максом Лауэ было изучено отражение (дифракция) рентгеновских лучей в кристаллах. Бы-

ло установлено, что дифракция рентгеновских лучей находится в зависимости от расположения атомов в кристаллах. Метод получил название рентгеноструктурного. С его помощью профессор физики Манчестерского университета Вильям Лоуренс Брегг (сын) в 1913 г. впервые установил кристаллическую структуру алмаза. Отцу и сыну Бреггам за работы в области рентгеноструктурного анализа в 1915 г. была присуждена Нобелевская премия. И в настоящее время рентгенограмма алмаза, как свидетельство подлинности драгоценного камня, является достоверным критерием.

Различают четыре основных типа пространственных решеток: молекулярные, атомные, ионные и металлические. Алмаз имеет атомную пространственную решетку. Она состоит из нейтральных атомов углерода. Каждый атом углерода находится в центре тетраэдра, вершины которого заняты четырьмя атомами углерода. Таким образом, в кристалле алмаза атомы расположены и в плоскости и в пространстве. Расстояния между атомами углерода одинаковы (рис. 6).

Структура графита была установлена Дебайем и Шерером в 1917 г. методом отражения рентгеновских лучей от столбика, спрессованного из кристаллического порошка графита. В кристалле графита атомы углерода занимают вершины плоскостей правильных шестиугольников. Бесконечные параллельные плоскости шестиугольников как бы наслаиваются один на другой (рис. 7). Расстояния между атомами углерода в слоях одинаково, расстояние же между слоями значительно больше.

Долгое время были известны только две кристаллические формы углерода — алмаз и графит, обладающие

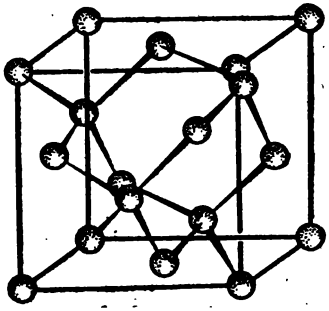


Рис. 6. Кристаллическая решетка алмаза.

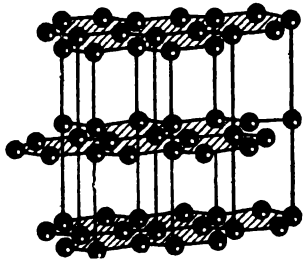


Рис. 7. Кристаллическая решетка графита.

противоположными свойствами. Алмаз самый твердый из всех известных веществ, прозрачен, обладает изоляционными свойствами. Графит очень мягкий, непрозрачный, хорошо проводит тепло и электрический ток. Учеными института элементоорганических соединений Академии наук СССР В. И. Касаточкиным, А. М. Сладковым, Ю. П. Кудрявцевым и В. В. Коршаком была получена третья кристаллическая разновидность углерода каталитическим окислением ацетилена. Ее назвали карбином.

Карбин имеет линейную структуру и состоит из атомов углерода, связанных чередующимися одинарными и тройными связями (—C≡C—C≡C—C≡C—). Он обладает полупроводниковыми свойствами и фотопроводимостью. Найден карбин и в природе. Кристаллический углерод, близкий по структуре к карбину, обнаружен в метеорите Новый Урей советскими геохимиками. Такой же углерод найден в Баварии в кратере Рис. Кратер Рис образовался в результате падения метеорита. Карбин оказался посланцем космоса.

В 1969 г. в этом же институте получена еще одна — четвертая — модификация кристаллического углерода. Эта форма названа поликумуленом. Поликумулен также имеет линейную структуру, но состоит из атомов углерода, связанных только двойными связями (=C=C=C=C=C=C=C=). Вышеприведенные формулы карбина и поликумулена «не закончены», так как цепочки состоят из бесчисленного количества атомов углерода. Синтез модификаций кристаллического углерода еще одно подтверждение неисчерпаемости и многоликости углерода.

2. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ КРЕМНИЯ

Кремний

В свободном состоянии кремний впервые был получен в 1811 г. французскими учеными Ж. Гей-Люссаком и О. Тенаром. В 1825 г. шведский минералог и химик Иенс Якоб Берцелиус получил аморфный кремний[1]. Бурый

[1] Некоторые авторы получение аморфного кремния Я. Берцелиусом относят к более раннему периоду (1822—1824 гг.).

порошок аморфного кремния был получен восстановлением металлическим калием газообразного тетрафторида кремния:

$$SiF_4 + 4K = Si + 4KF$$

Позже была получена кристаллическая форма кремния. Перекристаллизацией кремния из расплавленных металлов были получены серого цвета твердые, но хрупкие кристаллы с металлическим блеском. Русское название элемента «кремний» введено в обиход в 1834 г.

Германий

К моменту составления таблицы периодической системы элементов существование и свойства трех элементов не были известны. Д. И. Менделеев был уверен в том, что существуют еще неоткрытые элементы. В 1871 г. он предсказал их существование и весьма точно описал их предполагаемые свойства. Это были экаалюминий, экабор и экасилиций. Предполагалось, что их свойства близки свойствам алюминия, бора, кремния. Аналог алюминия — галлий был открыт в 1875 г. Аналог бора — скандий обнаружен в 1879 г. История открытия экасилиция — последнего из трех предсказанных элементов — была триумфом подтверждения поразительной правильности периодической системы Д. И. Менделеева.

В Саксонии был найден новый, неизвестный до этого минерал серебра. Новый минерал был назван аргиродитом. В январе 1886 г. аргиродит поступил на полный анализ к Клеменсу Винклеру. Суммарное содержание компонентов минерала оказалось равным 93,04%. Предпринятые уточнения состава упорно упирались на цифре 93. Не хватало «до полного баланса» 7%.

История открытий многих элементов начиналась с материального баланса составных частей соединений, содержащих этот элемент. Недостаток или избыток компонентов может быть объяснен только присутствием нового элемента.

К. Винклер выделил сульфид неизвестного элемента и начал изучать его свойства. Вначале сульфид был переведен в оксид. При восстановлении оксида водородом при 600—700 °С был обнаружен новый элемент, принятый К. Винклером за аналог сурьмы. В период 23—27 февраля этого же года (в течение 5 дней!) В. Рихтер,

Д. И. Менделеев и Л. Мейер поставили в известность К. Винклера об открытии им нового элемента — экасилиция.

Переписка двух ученых — К. Винклера и Д. И. Менделеева — полна взаимного уважения и восхищения. К. Винклер писал: «Вряд ли может существовать более яркое доказательство справедливости учения о периодичности элементов». Он просит Д. И. Менделеева дать согласие назвать новый элемент германием в честь его родины. Д. И. Менделеев присылает положительный ответ; и элемент № 32, способствовавший окончательной проверке правильности периодической системы элементов, под названием «германий» занимает свое место в IV группе элементов.

Олово. Свинец

С незапамятных времен известны олово и свинец. Широкому распространению олова и свинца способствовало хотя и редкое, но встречающееся в природе олово в самородном состоянии в виде руд, обогащенных естественным путем, легкоплавкость свинца при выделении его из руд. Но, так же как и для углерода, нельзя назвать их первооткрывателей.

История происхождения названий «олово» и «свинец» связана с историей применения этих металлов. Напиток «оловина», широко употреблявшийся в древней Руси, хранился в сосудах «оловениках», изготовленных из олова. Происхождение названия «свинец» — от слова «вино» — связано с применением этого металла при изготовлении сосудов для хранения вина. В древней Руси была широко распространена добыча олова и свинца и их металлургическая переработка. Свинцовыми листами покрывали крыши храмов. В XII в. оловом была покрыта церковь в Суздале.

3. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ ТИТАНА

Титан

Титан открывали дважды с интервалом в четыре года. Первоначально титан был открыт в виде оксида неизвестного элемента, а не в элементарном состоянии. В 1791 г.

английский химик и по совместительству священник Вильям Грегор обнаружил новый элемент в минерале менаканит (современное название минерала — ильменит) и назвал его менакином. В 1795 г. член Берлинской академии наук Мартин Генрих Клапрот также открыл новый элемент в минерале рутиле. Он был назван им титаном в честь царицы Титании — персонажа германской мифологии.

Предпринятые попытки восстановить оксид титана TiO_2 до металла не увенчались успехом. Это объясняется большим сродством титана к кислороду, особенно при высоких температурах и в расплавленном состоянии. Два года спустя выяснилась идентичность вновь открытых элементов и элемент № 22 получил название, данное М. Клапротом, — титан. Но еще долго «открывали» титан в виде различных соединений.

Чистый титан впервые получил русский ученый Д. К. Кириллов в 1875 г. «Исследование над титаном» — так называлась его брошюра. Открытие русского ученого осталось незамеченным, и работа над получением элементарного титана продолжалась. В 1887 г. получен 95-процентный титан, в 1895 г. концентрация титана повысилась до 98%. В 1910 г. добились степени чистоты титана около 99%.

Титан, загрязненный кислородом и другими примесями, давал отдаленные и искаженные представления о действительных качествах этого металла. Только в 1925 г. голландские химики Ван-Аркель и де Бур получили чистый титан (степень чистоты 99,9%) термическим разложением тетраиодида титана на вольфрамовой проволоке. И сразу же изменились представления о титане. Из хрупкого и непрочного металла он превратился в ковкий, пластичный, превосходящий по прочности алюминий и сталь. Присутствие нескольких десятых долей процента посторонних примесей в металле (например кислорода, азота, углерода, кремния, железа и др.) резко ухудшало его физические и механические свойства.

Цирконий

Минерал циркон, по которому новый элемент получил название «цирконий», был известен еще в глубокой древности. Прозрачные, красиво окрашенные и бесцветные разновидности циркона применяли как украшения. Про-

исхождение названия связано с искаженным переводом арабских слов «золотой цвет» (*цар* — золото и *гун* — цвет). В 1789 г. М. Клапрот, анализируя минерал циркон, выделил цирконий в виде оксида. Выделенное вещество было названо цирконовой землей. В 1824 г. известный шведский химик Йенс Якоб Берцелиус получил элементарный цирконий в виде аморфного черного порошка, содержащего многочисленные примеси.

В XIX и начале XX в. получить в чистом виде цирконий не удалось. Как и в случае с титаном, это в первую очередь объясняется высоким сродством циркония к кислороду. Довольно чистый цирконий получили голландцы Ван-Аркель и де Бур (1925 г.). Они применили метод, идентичный методу получения титана — термическое разложение тетраиодида циркония на вольфрамовой проволоке. Только в сороковых годах XX в. получены чистые образцы с содержанием циркония 99,99%.

При рассмотрении свойств циркония повторилась история титана. До получения циркония в чистом виде из-за значительного содержания примесей он считался хрупким и не поддающимся обработке. Чистый цирконий значительно отличается по физическим и химическим свойствам от образцов, содержащих примеси кислорода, азота, углерода: пластичный, легко поддается механической обработке, стойкий к коррозии. О других уникальных свойствах циркония будет рассказано в последующих главах.

Гафний

Многие исследователи циркона предполагали, что в минерале циркон, кроме циркония, присутствует еще один элемент. Но ни доказать, ни выделить в виде характерного соединения новый элемент они не смогли. Очень уж близки были свойства циркония и неизвестного элемента. Новый элемент так и сопутствовал цирконию во всех стадиях совместной переработки, исполняя роль его тяжелого изотопа.

Существование гафния предсказал Д. И. Менделеев в 1870 г. В начале XX в. начались целенаправленные поиски элемента № 72, для которого было оставлено свободное место в таблице Д. И. Менделеева. Поиски облегчила теория строения атома Нильса Бора. Согласно этой теории элемент № 72 не мог быть, как считалось ранее,

редкоземельным. Он должен был быть четырехвалентным аналогом титана и циркония.

В 1922 г. венгерский химик Дьердь Хевеши и голландский физик Дирк Костер исследовали циркон различных месторождений. С помощью рентгеноспектрального анализа они доказали присутствие нового неизвестного элемента. Затем последовало выделение нового элемента. Они предложили дать название новому элементу «гафний» — в честь города Копенгагена, где было сделано открытие, так как Гафниа (Hafnia) — старое название столицы Дании по-латыни. Потом четверть века длился спор о приоритете открытия гафния, так как ранее появилось ошибочное сообщение французского химика Г. Урбэна о получении в смеси известных редкоземельных элементов элемента № 72. В 1949 г. международная комиссия утвердила название элемента «гафний».

Открытием гафния в который уже раз подтверждалась правильность периодического закона Д. И. Менделеева.

Глава III. СТРОЕНИЕ АТОМОВ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ И ИХ ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1. СТРОЕНИЕ АТОМОВ УГЛЕРОДА, КРЕМНИЯ И ИХ АНАЛОГОВ

Строение атомов определяет химические и физические свойства элементов и их соединений. Особенно большое влияние на свойства элементов оказывает строение наружного электронного слоя и его расстояние от ядра атома. Расстояние электронов от ядра определяется главным квантовым числом, которое характеризует энергию электронов.

Самые ближние к ядру атома электроны имеют главное квантовое число равное единице. Эти электроны наиболее прочно связаны с ядром, и их не может быть больше двух. Далее расположены электроны, имеющие главное квантовое число равное двум. На этом электронном слое может находиться не более восьми электронов. На третьем слое может быть уже восемнадцать электронов, а на четвертом — тридцать два. Электронное строение атомов рассматриваемых элементов приведено в таблице 2.

Таблица 2

Электронное строение атомов углерода, кремния и их аналогов

Элемент	Количество электронов на слое					
	1	2	3	4	5	6
Углерод	2	4				
Кремний	2	8	4			
Германий	2	8	18	4		
Олово	2	8	18	18	4	
Свинец	2	8	18	32	18	4

Электроны, находящиеся в определенном слое, т. е. имеющие одинаковое квантовое число, неравноценны. Они отличаются формой орбиты, прочностью связи с ядром, магнитными свойствами и разным запасом энергии. На этом основании их распределяют по подуровням. Имеются *s*-, *p*-, *d*- и *f*-электроны. Распределение электронов по уровням и подуровням приведено в таблице 3.

Таблица 3

Распределение электронов в атомах подгруппы углерода по уровням и подуровням

Элемент	Электронное строение атома
Углерод	$1s^2 2s^2 2p^2$
Кремний	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
Германий	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$
Олово	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$
Свинец	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^2$

Приведенные цифры и латинские буквы являются как бы зашифрованной электронной структурой атома. Цифры перед буквами показывают номер главного квантового числа. Индексы у букв — количество соответствующих электронов. Например, у свинца на первом электронном слое имеется 2 электрона ($1s^2$), на четвертом — 32 электрона ($4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$). У всех атомов подгруппы углерода на внешнем электронном слое имеется по четыре электрона, которые могут принимать участие в образовании химических связей. Поэтому все эти элементы с кислородом дают высшие соединения общей формулой EO_2, а с водородом — EH_4.

С увеличением атомной массы, так же как и в других группах периодической системы, прочность соединений этих элементов с водородом и кислородом падает. Например, соединение PbH_4 вообще не выделено. Оксид свинца, в отличие от других оксидов рассматриваемых элементов, также нестойкий. При нагревании оксид свинца (IV) отщепляет кислород и переходит в оксид свинца Pb_3O_4:

$$3PbO_2 = Pb_3O_4 + O_2$$

Рассматриваемые элементы могут давать соединения, в которых они проявляют валентность равную двум. При-

чем особенно это характерно для свинца. Объясняется это тем, что четыре валентных электрона у свинца не равноценны. Два электрона связаны с атомом свинца более прочными связями, и поэтому они редко участвуют в образовании связи с другими элементами.

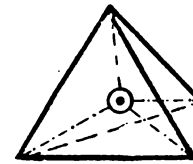


Рис. 8. Направленность химических связей в атоме углерода.

Когда в образовании химической связи участвуют все валентные электроны, связь приобретает направленность. Например, в атоме углерода все четыре связи одинаковы (в метане CH_4, в тетрахлориде углерода CCl_4 и т. д.) и направлены в углы тетраэдра (рис. 8). Чем же можно объяснить, что два электрона в атоме углерода отличаются от двух других электронов?

Электрон имеет двойственную природу: он и материальная отрицательно заряженная частица и одновременно имеет волновую природу. Его точное положение в атоме указать трудно, так как при своем движении он образует электронное облако. У двух электронов в атоме углерода электронные облака имеют шарообразную форму. Эти электроны называют *s*-электронами (рис. 9, *1*). Другие два электрона движутся по орбитам, имеющим форму восьмерки, или гантели. Это — *p*-электроны (рис. 9, *2*).

Однако шарообразная форма *s*-электронов сохраняется только в отсутствие *p*-электронов. Когда же в атоме имеются *s*- и *p*-электроны и атом вступает в химическую реакцию, например, с водородом, то между электронными облаками наблюдается взаимодействие. При этом меняется форма электронных облаков и устанавливается определенное их расположение в пространстве. Возникают смешанные электронные облака, или, как их называют, гибридные. Их направление в пространстве изображено на рисунке 8.

Так как электронные облака имеют отрицательный заряд, то они «отталкиваются» и находятся на максимальном удалении друг от друга. Это наблюдается только в том



Рис. 9. Формы электронных облаков.

случае, если электронные облака, имеющие вытянутую форму, направлены в углы тетраэдра.

Свойства простых веществ, образованных элементами IV группы периодической системы, также изменяются закономерно. Алмаз и графит благодаря большой прочности связи между атомами при умеренных температурах весьма инертные вещества, они соединяются только с фтором. При высоких температурах они очень активны и вступают в реакцию с большинством элементов.

Кремний также мало активен, несмотря на то что химическая связь между его атомами менее прочная по сравнению со связями у алмаза и графита. Объясняется это тем, что поверхность кремния покрыта тонкой, но прочной инертной пленкой оксида кремния SiO_2. Поэтому даже такие активные элементы, как хлор, не действуют на кремний при умеренной температуре. Однако если кремний размалывать при комнатной температуре в атмосфере хлора, он соединяется с хлором:

$$Si + 2Cl_2 = SiCl_4$$

Следовательно, когда поверхность кремния не имеет оксидной пленки, он легко соединяется с хлором. Защитная пленка из оксида кремния (IV) может быть удалена плавиковой кислотой:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

На кремний плавиковая кислота не действует, и поэтому практически кремний даже в порошке в ней не растворяется. Однако если в раствор плавиковой кислоты добавить какой-нибудь сильный окислитель, например азотную кислоту, то весь кремний довольно быстро перейдет в тетрафторид кремния. Объясняется это тем, что азотная кислота окисляет кремний с поверхности до оксида кремния SiO_2, а плавиковая кислота растворяет этот оксид. Два процесса идут параллельно и непрерывно.

Примерно такими же свойствами обладает аналог кремния — германий.

Олово и свинец сильно отличаются по своим свойствам от углерода, кремния и германия. Это малоактивные металлы, особенно олово. Олово может длительное время находиться на воздухе и в водных растворах без всяких изменений. Благодаря своей химической инертности оно применяется для защиты железа, а иногда и других металлов от коррозии.

Однако уже при небольшом нагревании активность олова сильно возрастает, и оно при этих условиях может вступать в реакции со многими элементами, особенно с галогенами. В присутствии тетрахлорида олова этот металл вступает в реакцию с хлором и без нагревания. Например, если кусочек олова поместить в его тетрахлорид $SnCl_4$ (жидкость) и пропускать через него хлор, то постепенно все олово перейдет в тетрахлорид.

С кислотами олово взаимодействует весьма медленно. При этом в присутствии окислителей или в кислотах, обладающих окислительными свойствами, получаются соединения четырехвалентного олова. Например, при действии концентрированной азотной кислоты образуется почти нерастворимая метаоловянная кислота H_2SnO_3[1]:

$$Sn + 4HNO_3 = H_2SnO_3 + 4NO_2 + H_2O$$

При образовании метаоловянной кислоты участвуют четыре электрона атома олова ($5s^25p^2$).

В кислотах, не обладающих окислительными свойствами, олово взаимодействует с образованием соединений двухвалентного олова, например:

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2$$

В этом случае в образовании хлорида олова участвуют только два электрона ($5p^2$).

Свинец вступает в различные реакции еще активнее олова. Например, свежий и блестящий срез свинца уже через несколько дней покрывается пленкой, состав которой во многом определяется примесями, имеющимися в воздухе. В эту пленку входят PbO, $Pb(OH)_2$, $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$.

В приморском климате в атмосфере находятся в виде мельчайших кристалликов различные соли, в частности хлориды натрия, кальция, магния. В этом случае в состав пленки наряду с оксидами входят также хлориды свинца. В атмосфере промышленных районов часто находится некоторое количество оксида серы SO_2. Тогда в состав пленки входят также сульфит свинца и сульфат свинца — $PbSO_3$ и $PbSO_4$.

---

[1] В неорганической химии в названиях кислот, их солей и производных применяются приставки *мета-* и *орто-*. Приставка *мета-* отвечает наименьшему содержанию гидроксильных групп при центральном атоме, приставка *орто-*—максимальному содержанию OH^-. Метаформы кислот — это дегидратированные ортокислоты.

С большинством кислот свинец вступает в реакции. Однако если при этом образуются малорастворимые соединения, то реакции идут очень медленно. Например, свинец дает с серной кислотой почти нерастворимый сульфат свинца $PbSO_4$. Поэтому в разбавленной и умеренно концентрированной кислоте свинец практически не растворяется, так как на его поверхности образуется защитная пленка сульфата свинца. С концентрированной серной кислотой, особенно при нагревании, взаимодействие идет довольно быстро, так как в этом случае образуется растворимая кислая соль $Pb(HSO_4)_2$.

2. СТРОЕНИЕ АТОМОВ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ ТИТАНА

На наружном электронном слое элементы подгруппы титана имеют по два электрона, а на следующем за ним — десять (табл. 4).

Таблица 4

Электронное строение атомов элементов подгруппы титана

Элемент	Количество электронов на слое						
	1	2	3	4	5	6	7
Титан	2	8	10	2			
Цирконий	2	8	18	10	2		
Гафний	2	8	18	32	10	2	

Электронные структуры атомов элементов подгруппы титана приведены в таблице 5.

Таблица 5

Распределение электронов в атомах элементов подгруппы титана по уровням и подуровням

Элемент	Электронное строение атома
Титан	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$
Цирконий	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$
Гафний	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^2 6s^2$

Как следует из приведенных данных, на внешнем электронном слое у атомов элементов подгруппы титана имеется два электрона, и поэтому они должны быть двухвалентными. Действительно, они дают такие соединения, как EO, ECl_2 и т. д. Но эти соединения сравнительно нестойки и легко при окислении переходят в четырехвалентное состояние, которое для них более характерно. В этом случае в образовании химических связей принимают участие не только два электрона наружного слоя, но и два электрона из последующего слоя, состоящего из десяти электронов. Например, при образовании $TiCl_4$ принимают участие $3d^2$- и $4s^2$-электроны и в последнем электронном слое остаются $3s^2$- и $3p^6$-электроны, т. е. сохраняется устойчивая восьмиэлектронная конфигурация. Когда же образуется $TiCl_2$, химическая связь с хлором возникает за счет $4s^2$-электронов. В определенных условиях эти элементы дают соединения, в которых они проявляют валентность равную трем.

Таким образом, например, с кислородом и хлором титан дает соединения TiO, Ti_2O_3, TiO_2, $TiCl_2$, $TiCl_3$, $TiCl_4$. Все эти вещества получены, их свойства хорошо изучены; многие из них нашли практическое применение.

Соединяются элементы подгруппы титана при нагревании и с водородом, например:

$$Ti + H_2 = TiH_2$$

При этом образуются твердые, хрупкие вещества. Химическая связь в этих веществах напоминает металлическую.

Необходимо отметить, что цирконий и гафний очень похожи по своим химическим свойствам. Объясняется это тем, что атомы и ионы этих металлов имеют почти одинаковые размеры. Теоретически атом гафния должен был бы иметь большие размеры, так как у него имеется, в отличие от циркония, новый электронный слой. Уменьшение размеров объясняется лантаноидным сжатием. Перед гафнием имеется группа лантаноидов из четырнадцати элементов (церий — лютеций). У лантаноидов происходит достройка третьего от наружного электронного слоя: от 20 до 32 электронов. Накопление электронов не в наружном, а глубоком внутреннем слое приводит к сжатию атомов, уменьшению их размеров. Этот слой из 32 электронов сохраняется и у гафния. Сохраняется и происшедшее уменьшение размеров атомов и ионов.

По своим химическим свойствам титан, цирконий и гафний типичные металлы. На воздухе и в нейтральных растворах они весьма устойчивы. Даже такая агрессивная среда, как морская вода, на них практически не действует. Объясняется это тем, что на их поверхности имеется тонкая, но очень прочная и химически стойкая оксидная пленка состава EO_2. В концентрированных неокислительных кислотах эти металлы хорошо растворяются, например:

$$2Ti + 6HCl = 2TiCl_3 + 3H_2$$

Но достаточно добавить в раствор какой-нибудь окислитель, например пероксид водорода, азотную кислоту, чтобы реакция почти полностью прекратилась. Особенно эффективно замедляют скорость реакции некоторые органические окислители, например нитросоединения — вещества, содержащие нитрогруппу NO_2. Так, пикриновая кислота, в молекуле которой три нитрогруппы, замедляет растворение титана в соляной и серной кислотах примерно в 700—800 раз. Широкому применению этих ценных в техническом отношении металлов препятствует их значительная стоимость.

Глава IV. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В МЕТАЛЛАХ И НЕМЕТАЛЛАХ IV ГРУППЫ И ИХ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Всестороннее изучение свойств веществ имеет не только теоретическое, но и большое практическое значение, так как применение веществ тесно связано с их свойствами.

Такие свойства, как прочность связи электронов с изолированными атомами, валентность, относятся к атомам, т. е. характеризуют химические свойства элементов. Когда между атомами элемента возникают химические связи, образуются простые вещества. У простых веществ, помимо химических свойств, появляются определенные физические свойства. К физическим следует отнести следующие свойства: цвет, плотность, электропроводность, твердость, температуры плавления и кипения, магнитные свойства и т. д. Эти свойства зависят от характера химической связи между атомами, т. е. от ее прочности, количества свободных электронов (в металлах), радиусов атомов или ионов.

По своим физическим свойствам на основании особенностей химической связи рассматриваемые вещества можно разбить на три группы, которые рассматриваются ниже.

1. СВОЙСТВА АЛМАЗА, ГРАФИТА, КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ

Алмаз, графит, кремний и германий объединяет наличие у них однотипной химической связи — во всех случаях она ковалентная. Каждый атом имеет четыре вален-

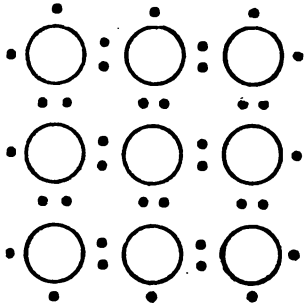


Рис. 10. Химическая связь в кремнии и германии.

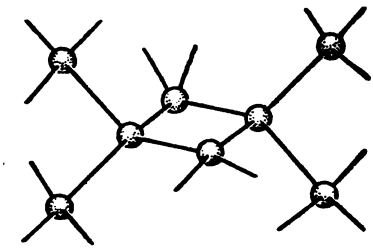


Рис. 11. Расположение атомов в пространстве.

тных электрона, которые и принимают участие в образовании химической связи. Поскольку каждый атом окружен четырьмя другими атомами, всего возникает четыре связи (рис. 10). На рисунке кружками обозначены атомы элементов, а точками — валентные электроны. В действительности атомы расположены не на одной плоскости, а в пространстве — каждый атом окружен четырьмя другими атомами (рис. 11).

В алмазе молекул нет, так как все связи между атомами равноценны и весь кусок алмаза представляет одну гигантскую молекулу. Алмаз — самое твердое вещество. Это объясняется исключительной прочностью связи между атомами. Расплавить алмаз тоже нельзя, при высокой температуре он переходит в графит, который около 4200 °С испаряется. Алмаз не проводит электрического тока. Это объясняется тем, что у него нет свободных электронов, как у металлов. Все валентные электроны у него связаны, образуют прочные ковалентные связи.

В графите, в отличие от алмаза, атомы располагаются слоями (рис. 7). Три химические связи у графита особенно прочные, а четвертая более слабая, поэтому графит легко раскалывается на отдельные чешуйки. Проводит он и электрический ток. Объясняется это тем, что четвертая связь между атомами, находящимися в разных, рядом расположенных слоях, сравнительно слабая и легко разрывается. За счет разрыва появляются свободные электроны. В электрическом поле свободные электроны приобретают направленное движение.

В кремнии и германии связи такие же, как и в алмазе, но они более слабые вследствие увеличения размеров

атомов. При нагревании эти связи разрушаются. Поэтому кремний плавится при 1420°С, а германий всего при 936°С. Эти связи легко разрушаются и при механическом воздействии: кремний и германий, в отличие от алмаза, можно растереть в ступке до порошка. Подобные свойства не могут представлять какого-либо практического интереса. Широкое применение эти два элемента нашли благодаря полупроводниковым свойствам.

Полупроводники занимают по электропроводности промежуточное положение между проводниками и изоляторами. Электропроводность металлов лежит в пределах от $6 \cdot 10^3$ до $6 \cdot 10^5$ $ом^{-1} \cdot см^{-1}$, электропроводность изоляторов — от 10^{-10} до 10^{-20} $ом^{-1} \cdot см^{-1}$, а полупроводников — от 10^4 до 10^{-10} $ом^{-1} \cdot см^{-1}$. Однако не сама проводимость обусловливает замечательные свойства полупроводников, а тип связи, в частности у кремния и германия. Эти свойства объяснены далее, при рассмотрении применения кремния и германия.

Исходя из физических и химических свойств кремний относят к неметаллам. К какой группе веществ следует отнести германий? По внешнему виду он напоминает металл, так как имеет металлический блеск. Но по структуре, типу химической связи его следует отнести к неметаллам: в германии имеются ковалентные связи, хотя они и непрочные. У металлов электропроводность с повышением температуры уменьшается, а с понижением — увеличивается. При очень низких температурах сопротивление исчезает: появляется сверхпроводимость. У германия все наоборот. При очень низких температурах германий почти не проводит ток, так как у него нет свободных электронов. При его нагревании, так же как и у кремния, ковалентные связи разрываются, появляются свободные электроны и германий начинает проводить электрический ток. Но даже и при высоких температурах электропроводность германия в сотни раз меньше по сравнению с металлами. Вследствие этого германий можно отнести к неметаллам.

2. СВОЙСТВА ОЛОВА И СВИНЦА

Олово и свинец — это мягкие, легкоплавкие металлы. Химическая связь между атомами металлическая, т. е. эти металлы по своей внутренней структуре представля-

ют собрание ионов, между которыми движутся электроны. Но между атомами возникают кратковременные непрочные связи; эти металлы в небольшой степени напоминают германий, особенно олово. Ниже 18°С у олова происходит постепенная перестройка кристаллической решетки и оно переходит в другую модификацию — серое олово, у которого атомы расположены так же, как у кремния и германия. У серого олова между атомами имеются непрочные ковалентные связи — это полупроводник. Если же его нагреть, то выше 18°С оно переходит в обычное олово.

Таким образом, между атомами олова и свинца нет прочных ковалентных связей, нет прочной и металлической связи. Этим и объясняются своеобразные физические свойства олова и свинца. Олово плавится при 232°С, а свинец — при 327°С. Эти металлы, особенно свинец, очень пластичны, легко поддаются вальцовке. Раньше, например, из олова в больших количествах готовили оловянную фольгу, которая шла на завертывание шоколада, чая, конфет. У олова хорошо выражена кристаллическая структура: олово состоит из мелких кристалликов. Поэтому при сгибании оловянной палочки возникает хорошо слышимый треск, который называют «оловянным криком».

3. СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ТИТАНА

Все представители этой подгруппы (титан, цирконий, гафний) — типичные металлы, имеющие между атомами металлические связи. Правильнее сказать, что в этих металлах находятся ион-атомы: атомы теряют валентные электроны, становятся на какое-то непродолжительное время ионами, но свободные электроны, сталкиваясь с ионами, снова превращают их в атомы. Благодаря наличию свободных электронов все эти металлы хорошо проводят электрический ток.

Прочная металлическая связь обусловливает их физические свойства — это тугоплавкие, очень прочные металлы. Титан, цирконий, гафний плавятся соответственно при 1700, 1830 и 2222 °С. В этом ряду обращает на себя внимание температура плавления гафния.

В группах периодической системы, как правило, температуры плавления металлов сверху вниз уменьшаются,

что связано с увеличением размеров атомов и, как следствие, уменьшением количества свободных электронов в единице объема металла. Но гафний имеет почти такие же размеры атомов, как и цирконий. Это связано с вышеупомянутым лантаноидным сжатием (перед гафнием расположена группа лантаноидов, состоящая из четырнадцати очень схожих по своим физическим и химическим свойствам элементов). У лантаноидов происходит постепенное уменьшение размеров атомов. Поэтому у гафния, который следует за лантаноидами, атомы имеют необычно меньшие размеры. Это приводит к увеличению свободных электронов в единице объема металла и, следовательно, к упрочению химической связи. Отсюда и возникает аномально высокая температура плавления гафния.

Глава V. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И НЕМЕТАЛЛОВ IV ГРУППЫ

1. ПОЛУЧЕНИЕ АМОРФНОГО УГЛЕРОДА, ГРАФИТА И АЛМАЗОВ

Получение аморфного углерода

Разновидностями аморфного углерода по свойствам и строению являются древесный уголь, животный уголь, активированный уголь, сажа, кокс и т. д.

Древесный уголь получают сухой перегонкой древесины при 350—600°С, нагревая ее без доступа воздуха или при ограниченном доступе. В зависимости от способа и места нагревания различают ямный, костровой (кучной), печной и ретортный древесный уголь. Названия «ямный» и «костровой (кучной)» древесный уголь происходят от старого кустарного способа сжигания древесины в ямах или на кострах. Медленное и неполное сгорание достигалось ограничением доступа воздуха. Для этого ямы или костры прикрывали слоем травы, дерна, земли, песка и т. п. Уголь выжигали в прошлом столетии в громадных количествах, так как его использовали в доменных печах для получения чугуна. В настоящее время древесный уголь получают в углевыжигательных печах. Широко распространено применение ретортных печей, различающихся расположением и количеством реторт. Горизонтальные, наклонные и вертикальные печи имеют от ста до двухсот реторт. Древесину загружают в реторты, которые нагревают до 700—800°С. После удаления летучих веществ и разложения сложных органических веществ в реторте остается древесный уголь. Выход древесного угля составляет 30—40% от массы сухой древесины.

Животный уголь получают нагреванием в ретортных печах животных остатков, содержащих белки, в смеси с поташом, без доступа воздуха или при незначительном его доступе. Нагреванию подвергают обезжиренные ко-

сти, кровь, кожу, рога, хрящи, волосы и т. д. Благодаря пористой, пенообразной структуре, животные угли являются относительно активными. Но даже дополнительная обработка с целью удаления золы не обеспечивает такой достаточно хорошей поглотительной способности, как у активированного угля. Производство животного угля постепенно теряет свое значение и вытесняется более современным производством активированного угля.

Активированный уголь характеризуется очень развитой и разветвленной сетью мелких пор. Он обладает большой поглотительной способностью (газов, паров, растворенных веществ). Получается этот уголь прямым обугливанием, т. е. нагреванием без доступа воздуха, углеродсодержащих растительных и минеральных веществ (дерева, торфа, нефти) и химических продуктов. Дополнительная обработка (активация) заключается в удалении смолистых веществ, углеводородов и других примесей из каналов, пронизывающих уголь. Например, для удаления примесей применяют прокаливание и обработку перегретыми парами воды, оксида углерода CO_2, аммиака при температуре 800—1000°С. При активации увеличивается удельная поверхность до 1000 $м^2$ на 1 *г* угля. Размеры пор составляют 0,000001 *мм* (рис. 12).

Получение сажи

Каждый видел коптящее пламя. Оно образуется, если в горелку подавать меньшее количество воздуха, чем

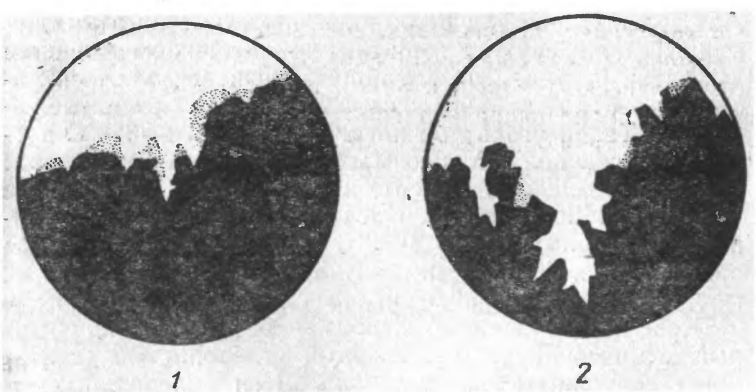


Рис. 12. Древесный уголь под большим увеличением: *1* — неактивированный уголь; *2* — активированный уголь.

это требуется для полного окисления горючих веществ. Дым черного цвета будет получаться, если в топку подавать недостаточное количество воздуха. Темный цвет такого дыма зависит от наличия мельчайших частичек несгоревшего угля — образования сажи. Подобные процессы проходят и при производстве сажи в промышленности. При переработке природных газов получается газовая сажа. Ламповая сажа образуется при неполном сгорании жидких углеводородов. Промышленные способы получения сажи основаны на сжигании сырья с помощью горелок или форсунок в печах. Применяется и термическое разложение углеводородов в отсутствие воздуха в специальных камерах. Сажу осаждают на движущихся осадительных металлических поверхностях, охлаждаемых водой. Неосевшую сажу улавливают фильтрами.

Получение кокса

Кокс получается при нагревании углеродсодержащего сырья в коксовых печах без доступа воздуха. Сырьем для получения кокса служит каменный уголь, торф, остатки после перегонки нефти, пек, каменноугольная шихта и другие органические вещества. Различают литейный, электродный, доменный и нефтяной кокс. Литейный кокс является горючим при изготовлении чугунного литья. Сырьем для его получения служит каменноугольная шихта. Электродный кокс применяют как материал для изготовления электродов. Практически он не содержит золы. Сырье для него — пек, нефтяные остатки. Доменный кокс служит горючим при доменном процессе выплавки чугуна. Для его получения используют специальные сорта каменного угля, содержащие смолистые вещества. Такой уголь при нагревании до 300—350°С превращается в полужидкую массу за счет расплавленных смолистых веществ, которые как бы склеивают твердые частицы. При дальнейшем постепенном повышении температуры примерно до 1000°С происходит разложение органических веществ, и получается твердая пористая масса, содержащая 96,5—97,5% углерода.

Кокс не равноценен углероду — он имеет очень сложный химический состав. Твердый углеродистый остаток кокса содержит кроме углерода смеси минеральных веществ в виде золы, влагу, серу и т. д.

Кокс получают в специальной коксовой печи, отдельный элемент которой приведен на рисунке 13. Он состоит из камеры длиной около 14 *м*, высотой 4 *м*, а толщиной всего 0,4 *м*, чтобы обеспечить быстрый прогрев исходной массы — шихты. Внизу имеется теплообменник для подогревания газообразного топлива и воздуха. После завершения коксования кокс с помощью коксовыталкивателя удаляют из печи в тушильный вагон, где его охлаждают.

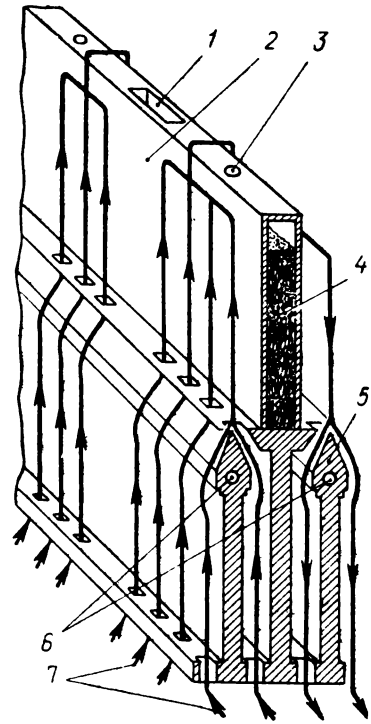


Рис. 13. Схема обогрева элемента коксовой печи (разрез сверху): *1* — люк для загрузки угля; *2* — камера коксования; *3* — отверстия для выхода летучих продуктов коксования; *4* — шихта; *5* — горелка для коксового газа; *6* — газопроводы коксового газа; *7* — подача топочных газов.

Получение графита

Искусственный графит по составу представляет собою почти чистый углерод. Получается он прокаливанием кокса и угля (антрацита) в электрических печах при температуре 2200—2500°С. Примесь оксида кремния SiO_2 катализирует получение графита электротермической обработкой. Каталитическое действие оксида кремния (IV) объясняется образованием при его восстановлении карбида кремния:

$$SiO_2 + 3C = 2CO + SiC$$

Карбид кремния при температуре электрической дуги распадается на графит и кремний:

$$SiC = C + Si$$

Летучий кремний при данных температурах соединяется с углеродом. Снова происходит распад карбида

кремния. Так каталитически осуществляется перекристаллизация угля в графит.

Разновидностями графита, нашедшими широкое промышленное применение, являются доменный графит и пирографит. Доменный графит в виде лома всплывает на поверхность расплава при медленном охлаждении больших масс чугуна. При пиролизе углеводородов на нагретых до 1000—2500°С поверхностях получают пирографит.

Получение алмазов

Получение искусственных алмазов является интересным примером научного предвидения. Теоретически было предсказано, что при больших давлениях графит должен перейти в алмаз — в вещество, которое обладает большей плотностью по сравнению с графитом. Это предположение было основано на известном факте: если вещество может существовать в двух формах, то давление должно способствовать переходу одного вещества в другое, занимающее меньший объем, т. е. имеющее большую плотность. Попытки получить искусственные алмазы проводились почти во всех странах, и в них участвовали тысячи исследователей: ученые, коммерсанты, врачи и фармацевты — представители самых разнообразных профессий. В 1894 г. на весь мир прогремели опыты профессора химии Высшей фармацевтической школы в Париже Фердинанда Фредерика Анри Муассана. Расплавленный в электрической печи чугун он выливал в ледяную воду. При этом с поверхности чугун быстро затвердевал и сжимал расплавленный чугун, из которого, как предполагал Муассан, растворенный углерод должен был выделиться в виде алмазов. Но температура в 3000—4000°С и громадное сжатие успеха не принесли. Сенсация не оправдалась. Черные пылинки, по всей вероятности, были карбидом кремния. Алмазная горячка продолжалась. Только в середине пятидесятых годов XX в. были получены синтетические алмазы.

В СССР впервые искусственные алмазы синтезированы в Институте физики высоких давлений Академии наук СССР под руководством академика Л. Ф. Верещагина. Дальнейшие работы по получению технических синтетических алмазов проводятся совместно с Научно-исследовательским институтом сверхтвердых материалов АН УССР, ВНИИАЛМАЗ и Институтом физической химии АН СССР.

В настоящее время в ряде стран (СССР, США, Швеция, Япония и др.) освоен промышленный синтез алмазов. Сингетические алмазы получают из графита, сажи или угля, полученного из сахара.

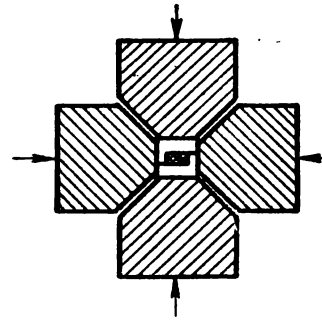


Рис. 14. Камера для искусственного получения алмазов.

Подробное описание синтеза, позволяющее воспроизвести процесс, является секретом фирм. Вот принципиальная схема синтеза искусственных алмазов. Создание высокого давления — около 100 000 *атм* — осуществляется мощными гидравлическими прессами. Шесть стержней — поршней сдвигаются навстречу друг другу, и в пространстве между ними создается крошечная кубическая камера (рис. 14). Два стержня, расположенные перпендикулярно плоскости рисунка, не изображены. В сжимаемую среду помещают реакционную смесь, которую электрическим током нагревают примерно до 2000°С. Время синтеза для создания крупных кристаллов может достигать нескольких часов, хотя для образования мелких кристалликов достаточно нескольких минут. В качестве катализаторов синтеза применяют металлы, например: железо, никель, хром, тантал, марганец, металлы группы платины, а также сплавы этих металлов. Получение искусственных алмазов возможно и без катализаторов. В этих случаях обработку неалмазного углерода проводят в еще более жестких условиях: при давлении около 200 000 *атм* и температуре около 5000°С.

Большой интерес представляет способ, названный физико-химическим синтезом алмаза. Оказалось, что алмаз можно и выращивать. Рост искусственного алмаза основан на упорядочивающем действии поверхностных сил затравочного кристалла алмаза. Поверхностные силы затравки действуют на атомы углерода, выделяющиеся на кристалле при термическом разложении углеродсодержащих соединений. При синтезе алмаза из газообразных углеродсодержащих соединений на поверхности затравочного кристалла алмаза происходят гетерогенные реакции разложения:

$$C_2H_2 \rightleftarrows \underset{\text{Алмаз}}{2C} + H_2$$

$$CH_4 \rightleftarrows \underset{\text{Алмаз}}{C} + 2H_2$$

Этот способ защищен авторским свидетельством СССР с приоритетом от 1956 г. В США первый аналогичный патент выдан в 1958 г. В 1969 г. Комитет по делам изобретений и открытий зарегистрировал способ получения нитевидных алмазов из метана, предложенный группой ученых отдела поверхностных явлений Института физической химии АН СССР. Характерно, что алмазы получены при атмосферном давлении.

Физико-химический синтез алмаза весьма заманчив: отсутствие высоких давлений, дешевое сырье. Кроме того, алмаз не содержит металлических примесей. Его чистота определяется чистотой исходного углеводородного газа. Этим методом получены из газа алмазные пленки, нашедшие применение в радиоэлектронике, и нитевидные кристаллы алмаза («усы») длиной около 1 *мм*. Нитевидные кристаллы алмаза обладают исключительной прочностью и другими уникальными свойствами.

Промышленное производство синтетических алмазов ежегодно растет. Так, в 1967 г., например, в США получили 1400 *кг* алмазов. В 1969 г. потреблено, не считая СССР, около 8 *т* искусственных алмазов. В СССР освоено массовое промышленное получение алмазов разных марок: АСО (алмаз синтетический обычной прочности), АСП (алмаз синтетический повышенной прочности), АСВ (алмаз синтетический высокой прочности), АСК (алмаз синтетический кристаллический) и АСКС (алмаз синтетический кристаллический сортированный).

С каждым годом увеличиваются размеры кристаллов синтетических алмазов. В 1963 г. сообщалось, что достигнута масса 0,05 *г*, в 1967 г. — 0,2 *г* (один карат). Искусственный алмаз имеет следующие линейные размеры: 4 *мм* (1970 г.), 6 *мм* (1972 г.). Искусственные алмазы бывают от слабоокрашенных до черных.

В 1971 г. в Киеве проходил Международный симпозиум по синтетическим алмазам. Аудитория насчитывала около четырех тысяч человек. На одном из докладов представителей алмазных деловых кругов Бельгии был продемонстрирован технический шедевр — партия чистых синтетических ювелирных алмазов. Эти алмазы синтезированы под руководством профессора В. Н. Ба-

куль в Научно-исследовательском институте сверхтвердых материалов. Ювелирная огранка и полировка произведена специалистами Антверпена. Получение алмазов ювелирного качества таких размеров с необычной формой кристалла и исключительной чистоты достигнуто впервые в мире (рис. 15).

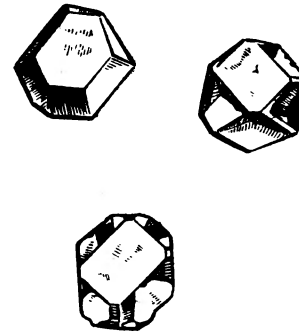


Рис. 15. Искусственные ограненные ювелирные алмазы.

Пока получение таких алмазов экономически не обосновано. Оно труднодоступно и связано с большими расходами. Но доказано, что это практически возможно. И, может быть, недалек день промышленного получения ювелирных алмазов.

В 1973 г. в Институте сверхтвердых материалов АН УССР создан удивительный автомат. Автомат внешне оформлен в виде робота. Он не только готовит алмазы, но и дает объяснения производственного процесса, конечно, в магнитофонной записи. Включается рубильник — и автомат оживает. Вот он берет в свою механическую руку порцию сырья... Начинается объяснение и синтез: «Разрешите представиться — я первый в мире робот, превращающий обычный графит в алмаз. В моей правой руке находится камера высокого давления, снаряженная реакционной смесью графита и растворителя. Я сжимаю камеру своими мощными челюстями, развивающими усилие в сто тысяч килограммов, и нагреваю смесь до температуры свыше 1200 градусов. Это приводит к растворению углерода и затем кристаллизации его в виде алмаза. Внимание! Приступаю к синтезу алмаза. Создаю давление в камере... Тяжелая работа. Сейчас мне в рот пальца не кладите. Еще одно усилие! Уф... Необходимое давление достигнуто. Включаю нагрев. Кристаллизация алмаза началась, вы можете ее наблюдать по падению стрелки амперметра, вызванному резким повышением сопротивления реакционной смеси при переходе графита в алмаз. Отключаю нагрев. Снимаю давление. Процесс закончен. Получайте алмазы [1].

[1] Газета «Правда» от 6 апреля 1973 г.

Несколько минут разговора электронного робота — и экспонаты выставки в Киеве «Синтетические сверхтвердые материалы в народном хозяйстве» надолго запомнятся посетителям.

2. ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ

Получение кремния

Наиболее простым и удобным лабораторным способом получения кремния является восстановление оксида кремния SiO_2 при высоких температурах металлами-восстановителями. Вследствие устойчивости оксида кремния для восстановления применяют такие активные восстановители, как магний и алюминий:

$$3SiO_2 + 4Al = 3Si + 2Al_2O_3$$

При восстановлении металлическим алюминием получают кристаллический кремний. Способ восстановления металлов из их оксидов металлическим алюминием (алюминотермия) открыл русский физикохимик, академик Н. Н. Бекетов в 1865 г. При восстановлении оксида кремния алюминием выделяющейся теплоты не хватает для расплавления продуктов реакции — кремния и оксида алюминия, который плавится при 2050°С. Для снижения температуры плавления продуктов реакции в реакционную смесь добавляют серу и избыток алюминия. При реакции образуется легкоплавкий сульфид алюминия:

$$2Al + 3S = Al_2S_3$$

Капли расплавленного кремния опускаются на дно тигля.

Кремний этим методом можно легко получить в условиях школьной лаборатории. Отвешивают 9 *г* оксида кремния (мелкого кварцевого песка), 12 *г* растертой серы и 10 *г* порошкообразного алюминия. Эту смесь в шамотном или фарфоровом тигле помещают в железную жаровню с песком. Поверх смеси насыпают тонким слоем зажигательный состав, состоящий из 9 мас. ч. растертого пероксида бария и 1 мас. ч. порошкообразного алюминия (рис. 16). В смесь вставляют ленту магния, которую поджигают. Протекает бурная реакция, сопровождающаяся некоторым разбрасыванием раскаленных

частиц (реакцию нужно проводить под тягой). Остывший тигель разбивают и продукты реакций помещают в воду, подкисленную соляной кислотой. В результате гидролиза сульфида алюминия выделяется большое количество сероводорода (тяга!):

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

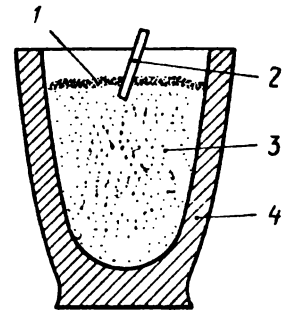


Рис. 16. Получение кремния алюминотермическим способом: *1* — зажигательная смесь; *2* — лента магния; *3* — смесь оксида кремния SiO_2, алюминия и серы; *4* — тигель.

Для удаления большей части гидроксида алюминия к смеси приливают воду, взбалтывают и воду сливают. Так повторяют несколько раз. Нерастворившиеся куски, состоящие из сплава кремния с алюминием, отбирают, помещают в колбу и заливают концентрированной соляной кислотой. Через несколько часов, после растворения алюминия, на дне колбы остается кристаллический кремний.

Для получения кремния магнийтермическим методом отвешивают тонко растертый кварцевый песок и порошкообразный магний в соответствии с уравнением реакции:

$$SiO_2 + 2Mg = 2MgO + Si$$

Смесь помещают в пробирку и сильно нагревают ее дно газовой горелкой. После прохождения реакции, сопровождающейся сильным разогреванием смеси, продукты реакции отделяют от стекла и помещают в стакан с соляной кислотой, разбавленной водой в отношении 1:1. После растворения оксида магния на дне стакана остается коричневого цвета аморфный кремний.

Современным промышленным методом получения элементарного кремния является восстановление оксида кремния коксом в дуговых электрических печах (способ разработан в XIX в.):

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO$$

Методом восстановления оксида кремния получают кремний технической чистоты (95—98%). Образование

примесей объясняется активностью кремния в условиях реакции. Кремний получается загрязненным карбидом кремния SiC.

Кремний технической чистоты с содержанием от 2 до 5% железа и в виде сплава с железом с содержанием от 10 до 90% кремния (ферросилиций) получают в промышленности из смеси оксида кремния, угля и железной руды. Восстановление осуществляется в доменных или электрических печах.

Чистый кремний, необходимый для полупроводниковой промышленности, получают восстановлением галогеносодержащих соединений кремния при высоких температурах. Оригинальный метод восстановления тетрахлорида кремния парами цинка при температуре около 1000°С разработал Н. Н. Бекетов:

$$SiCl_4 + 2Zn = Si + 2ZnCl_2$$

Этот метод получения кремния не потерял практического значения и в наши дни. Реакцию проводят в кварцевых трубках (рис. 17). Особое внимание уделяется чистоте тетрахлорида кремния и цинка. Трубки, служащие реактором, изготовляют из чистого переплавленного кварца. Кремний получается в виде игл. Их измельчают и обрабатывают химически чистой соляной кислотой.

Кроме тетрахлорида кремния, применяют и трихлорсилан $SiHCl_3$, который при высокой температуре восстанавливают до элементарного кремния чистым водородом.

Особо чистый кремний получают термическим разложением на элементы соединений кремния с водородом (силанов). Моносилан SiH_4 термически мало устойчив. Уже при 400°С он разлагается на водород и кремний. Реакцию термического разложения осуществляют, пропуская пары силана через кварцевые трубы при температуре 800°С и выше без доступа воздуха. На внутренней поверхности трубы отлагается очень чистый кремний.

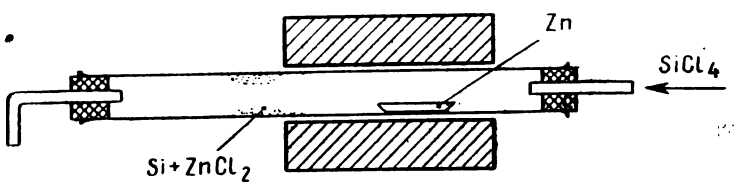


Рис. 17. Получение кремния по методу Н. Н. Бекетова.

В современной технике кремний приобрел важнейшее значение как полупроводниковый материал. Девять девяток чистоты (99,9999999%) — вот первое требование к полупроводниковому кремнию.

Выше уже подчеркивались требования к чистоте исходного сырья и материалов. Особо чистый кремний — это и особо чистые реагенты. Для каждого из них разработаны специальные методики получения и очистки с применением последних достижений науки и техники. Например, тетрахлорид кремния и трихлорсилан для восстановления очищают также до чистоты девять девяток. Обязательна очистка зонной плавкой и выращивание монокристалла кремния. Общие методы получения полупроводниковых кремния и германия, очистка зонной плавкой и выращивание монокристаллов рассматриваются при получении германия.

Получение германия

Элементарный германий получают восстановлением оксида германия GeO_2. При получении высокочистого металла для полупроводниковой техники — металла, почти не содержащего примесей, к чистоте исходного оксида германия предъявляют высокие требования. Оксид германия (IV) для этих целей получают гидролизом очищенного тетрахлорида германия. Главную примесь — трихлорид мышьяка — удаляют из тетрахлорида германия ректификацией с последующей дополнительной очисткой. Используя значительную разницу в растворимости хлоридов германия и мышьяка, применяют и жидкостную экстракционную очистку химически чистой концентрированной соляной кислотой. Процессы ректификации и экстракции осуществляют в аппаратуре из чистого переплавленного кварца. Комбинирование ректификации и экстракции позволяет получить очень чистый тетрахлорид германия с содержанием примесей до 10^{-3}%.

Гидролиз тетрахлорида германия водой осуществляют на холоду. Повышенные требования к чистоте реагентов остаются прежними — никаких примесей. Воду тщательно очищают дистилляцией и с помощью ионообменных смол. Материал гидролизера — кварц или кислотостойкие полимеры. Осадок оксида германия (IV) сушат в вакууме при 150—200°С.

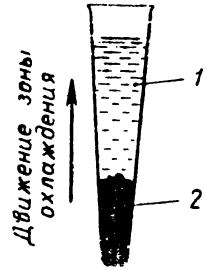


Рис. 18. Очистка германия направленной кристаллизацией: *1* — жидкий германий; *2* — твердый германий.

Соответствует ли полученный оксид германия GeO_2 своему назначению? Достаточно ли он чист? Для установления «кондиции» этого оксида проводят пробное восстановление до металла. Степень чистоты германия находится в прямой зависимости от величины его удельного сопротивления. Чем выше сопротивление, тем чище германий. У пробного «королька» (так металлурги называют слитки металла в виде небольшого кусочка) германия измеряют удельное сопротивление. Если удельное сопротивление ниже нормы, то весь цикл повторяют сначала: получение тетрахлорида германия из некондиционного оксида германия, очистка тетрахлорида германия, гидролиз тетрахлорида германия, пробное восстановление оксида германия GeO_2, оценка удельного сопротивления «королька» германия.

Восстановление водородом оксида германия GeO_2 до металла осуществляется при температуре 600—675°С. Реакция протекает в две стадии через промежуточное образование оксида германия GeO:

$$GeO_2 + H_2 = GeO + H_2O$$

$$GeO + H_2 = Ge + H_2O$$

При температурах выше 675°С оксид германия GeO возгоняется, и выход германия уменьшается. Водород, идущий на восстановление, тщательно очищают от кислорода, влаги и примесей. Восстановление проводят в тиглях из графита. Толщина слоя оксида германия (IV)

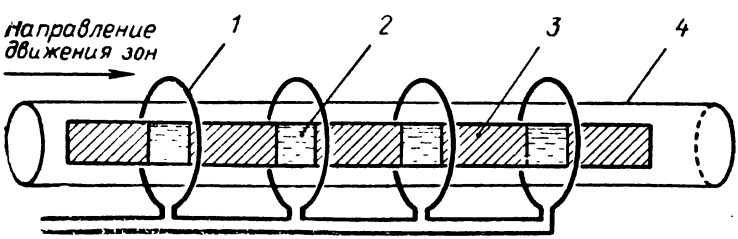


Рис. 19. Схема зонной плавки: *1* — секционный нагреватель; *2* — расплавленная зона; *3* — очищаемый слиток; *4* — кварцевая трубка.

—3—4 *см*. Полученный порошок германия сплавляют при 1000—1100°С уже в токе инертного газа, чтобы избежать растворения водорода в жидком металле. И все же полученный германий не пригоден для изготовления полупроводников. Из-за следов электрически активных примесей он недостаточно чист.

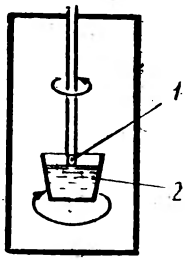


Рис. 20. Выращивание монокристаллов: *1*—затравка; *2*—расплавленный кремний или германий.

Предварительная (все еще предварительная!) очистка германия заключается в направленной кристаллизации. Сущность метода основана на том, что при постепенном застывании расплава застывшая часть металла оказывается более чистой, а значительная часть примесей оттесняется в расплав. Например, при охлаждении расплавленного металла в коническом сосуде (рис. 18) примеси будут оттесняться в верхнюю часть, если вести охлаждение нижней части сосуда. Верхнюю часть слитка направляют на переработку, а нижнюю — на очистку зонной плавкой. Она заключается в многократном перемещении зон расплава вдоль слитка металла. Перемещение расплавленных зон достигается движением очищаемого слитка германия вдоль кварцевой трубки с секционным обогревом (рис. 19). И опять примеси перемещаются с «этажа на этаж» и оттесняются к концу слитка. Применяют способ бестигельной зонной плавки и зонной плавки в тиглях. Осуществляется зонная плавка в атмосфере аргона или в вакууме. Зона расплава — 2—6 *см*, скорость движения зоны — около 20 *см/ч*. После нескольких перемещений зон расплава в слитке примеси оттесняются в один из концов слитка.

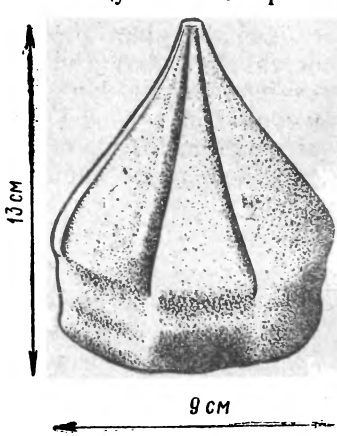


Рис. 21. Монокристалл германия.

Удалив примеси, приступают, наконец, к заключительной стадии выращивания монокристалла германия (рис. 20). Германий рас-

плавляют в глубоком вакууме и при температуре чуть выше точки плавления германия на поверхность расплава опускают затравку монокристалла. После начала кристаллизации расплава на затравке затравку монокристалла германия медленно поднимают и вращают, которая увлекает за собой кристаллизующийся и все время увеличивающийся слиток-монокристалл. Одновременно расплав перемешивают, вращая тигель в сторону, противоположную вращению монокристалла. На житомирском заводе «Щитавтоматика» в 1972 г. был изготовлен первый образец комплекса для управления технологическим процессом выращивания монокристаллов. Новый комплекс, получивший название «Монокристалл», позволяет вести процесс выращивания кристаллов автоматически, по заранее заданной программе, оперативно получать информацию о ходе плавки. На этой стадии наряду с получением кристалла германия достигается и еще одна дополнительная очистка. Принцип очистки прежний: примеси скапливаются в конце слитка или остаются в расплаве.

Окончательная характеристика монокристаллического германия: электропроводность при 25°С около 60 $ом^{-1} \cdot см^{-1}$. Содержание так называемых электрически активных примесей около 10^{-8}%. Достигнута химическая чистота германия в десять девяток — 99,99999999%. Достигнута и высокая чистота: в совершенном монокристалле отсутствуют нарушения кристаллической структуры (рис. 21).

И еще немного о самой лаборатории особо чистых веществ. Работают в ней в стерильной, обеспыленной одежде из нейлона. Идеальная герметичность предохраняет полупроводники от воздуха, который тщательно очищают и который бывает таким чистым только там, где изготовляют особо чистые вещества.

3. ПОЛУЧЕНИЕ ОЛОВА И СВИНЦА

Получение олова

Олово дорого и дефицитно, и его содержание в природных месторождениях незначительно, оно составляет десятые доли процента. Но и в этом случае считается экономически выгодным извлечение из них металлического олова. Кроме того, в состав оловянных руд часто

входят многие ценные элементы. Спутники олова по рудам: вольфрам, висмут, титан, редкие и редкоземельные металлы (лантаноиды), серебро, свинец, цинк, медь, мышьяк и другие — представляют немалую ценность и при переработке извлекаются.

Низкое содержание в рудах олова не позволяет осуществлять плавку металла без предварительного обогащения. Производство чернового (металлического) олова начинается с обогащения оловосодержащих полиметаллических руд и получения концентрата, в котором 40—70% олова.

Обширен и разнообразен арсенал применяемых способов обогащения на обогатительной фабрике. Гравитационный метод позволяет отделить сопутствующие компоненты, используя разницу в плотности. Различия в смачиваемости поверхностей минералов используют при флотации. Успешно применяется и сочетание методов флотации и гравитации. Размеры и форму, магнитную проницаемость, поведение в электростатическом поле и многое другое используют при обогащении.

Оловосодержащие концентраты подвергаются дальнейшей переработке — очистке от некоторых примесей. Методы удаления примесей разнообразны и зависят от состава концентрата. Летучие примеси мышьяка, сурьмы и серы удаляют обжигом при температуре 600—700°С. Бо́льшую часть железа, цинк, серебро, свинец, сурьму, ви́смут и другие выщелачивают концентрированной соляной кислотой. Растворимые в воде соли перечисленных элементов легко отделяют от концентрата декантацией и промывкой осадка. Остаточное железо и вольфрам в виде магнетита Fe_3O_4 и вольфрамита $FeWO_4$ извлекают методом магнитной сепарации. Оставшийся оксид кремния SiO_2 удаляют при восстановительной плавке концентрата.

Восстановительную плавку проводят в металлургических отражательных печах (рис. 22), где металл не соприкасается со сгораемым топливом, или в электрических печах. При температуре 1000—1200°С происходит восстановление олова до металла. Флюсы превращают оксид кремния (IV) в лег-

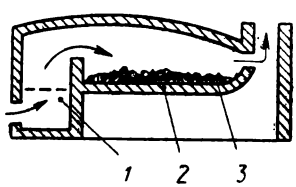


Рис. 22. Отражательная печь: *1* — топка; *2* — под; *3* — руда и кокс.

кий расплавленный шлак, который и отделяется от жидкого олова, расположенного внизу. Реакция восстановления протекает в две стадии:

$$SnO_2 + 2C = Sn + 2CO$$
$$SnO_2 + 2CO = Sn + 2CO_2$$
$$SnO_2 + C = Sn + CO_2$$

Плавка концентрата с углем и флюсующими добавками позволяет получить 95—98-процентное металлическое олово.

Черное олово, полученное в результате восстановительной плавки концентратов, требует дополнительной очистки — рафинирования. Рафинирование олова осуществляется огневым (пирометаллургическим) способом и, реже, электролитическим. Рафинирование позволяет добиться высокой чистоты олова. Сортовые марки содержат 99,5—99,9% олова. Методом зонной плавки получают олово для полупроводниковой промышленности чистотой пять-шесть девяток — до 99,9999% олова.

Другой источник олова — вторичное сырье (микронный слой олова на поверхности белой жести от использованных консервных банок). Промышленная регенерация отходов осуществляется хлорным методом. Обрабатывая отходы сухим, очищенным от кислорода хлором, получают тетрахлорид олова:

$$Sn + 2Cl_2 = SnCl_4$$

Его подвергают гидролизу, оксид олова восстанавливают коксом и получают чистое металлическое олово.

Получение свинца

Главными минералами для промышленного получения свинца являются свинцовый блеск (галенит PbS) и природный карбонат свинца (церуссит $PbCO_3$). Свинец находится в рудах вместе с сопутствующими металлами. Полиметаллические руды содержат свинец (не более 4%), цинк, медь, висмут, кадмий, сурьму, мышьяк, золото, серебро и др. Все эти элементы представляют большую ценность, и наряду с выплавкой свинца предусматривается их извлечение. Иногда получение одних благородных металлов (золота и серебра) из свинцовых

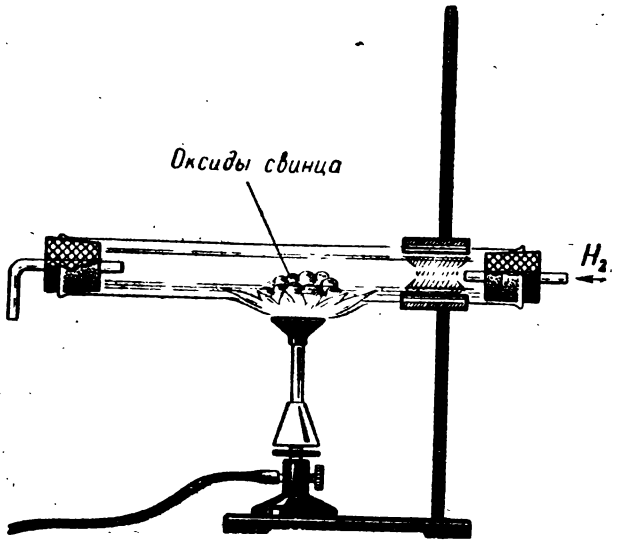


Рис 23. Получение свинца восстановлением его оксидов водородом.

руд имеет большее значение по ценности, чем выделение свинца.

Как и при получении олова, на переработку поступают не руды, а обогащенные концентраты с содержанием свинца 40—78%. Обогащение проводят методами гравитации и флотации. Металлургия свинца начинается с окислительного обжига порошкообразного концентрата (600—700°С). При окислительном обжиге с просасыванием воздуха через шихту сульфид свинца переводится в оксиды:

$$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2$$

Карбонат свинца при температуре обжига полностью распадается на оксид углерода CO_2 и оксид свинца PbO. Одновременно порошкообразная шихта спекается в более крупные куски.

Черновой свинец (92—99% свинца) получают при восстановлении коксом в шахтных печах при 1500°С:

$$2PbO + C = 2Pb + CO_2$$

Дополнительная очистка полученного чернового свинца (рафинирование) включает последовательное удале-

ние примесей и извлечение благородных металлов. На первой стадии (обезмеживание) выделяют медь. С помощью окислительного рафинирования на второй стадии отделяют олово, мышьяк и сурьму. На стадии обессеребривания извлекают серебро и золото. Следующими стадиями рафинирования являются удаление цинка и висмута. При такой последовательной очистке свинца достигается чистота 99,995%. При получении свинца более глубокой очистки применяют электролитическое рафинирование.

Легко получить свинец в лабораторных условиях при восстановлении его оксидов водородом. В стеклянную трубку помещают 3—4 *г* какого-либо оксида свинца (PbO, Pb_3O_4, Pb_2O_3 или PbO_2) и при нагревании через трубку пропускают водород (рис. 23). Оксиды свинца — непрочные соединения, и восстановление хорошо идет уже при 200—250°С. Свинец получается в виде серого порошка. Для получения свинца в сплавленном виде восстановление нужно вести при 500—600°С. В этом режиме восстановления свинец получается в виде небольших капель.

4. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ТИТАНА

Большинство металлов в настоящее время получают из оксидов, восстанавливая их углеродом, водородом, оксидом углерода CO или такими активными металлами, как алюминий. Эти методы для получения металлов подгруппы титана неприемлемы, так как оксиды этих элементов очень прочные.

Углерод восстанавливает оксид титана TiO_2 до металла, но металл получается хрупким, так как он сильно загрязнен карбидом титана TiC. Водород, а также оксид углерода восстанавливает при высоких температурах оксид титана TiO_2 только до оксида титана Ti_2O_3:

$$2TiO_2 + H_2 = Ti_2O_3 + H_2O$$

Алюминотермическим методом металлы подгруппы титана получить также нельзя, так как их сродство к кислороду примерно такое же, как и у алюминия. Нельзя металлы подгруппы титана выделить и электролизом водных растворов солей, так как после образования на

катоде тончайшей пленки металла на ней начинает выделяться водород и дальнейшее выделение металла прекращается.

Теоретически все металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, не должны получаться при электролизе водных растворов их солей. Однако многие из них, например железо, цинк, кадмий, олово, легко получаются при электролизе их солей. Объясняется это тем, что водород на этих металлах выделяется с большим трудом — с «перенапряжением», при более отрицательных потенциалах по сравнению с потенциалами выделения перечисленных металлов. Таким образом водород и некоторые металлы в ряду напряжений как бы меняются местами.

Титан и цирконий, так же как железо, цинк и т. д., расположены в ряду напряжений до водорода. Но водород на титане и цирконии выделяется при более положительных потенциалах, без «перенапряжения». Поэтому при электролизе раствора солей титана и циркония на катоде практически выделяется не металл, а водород.

Меньшей прочностью по сравнению с оксидами обладают галогениды, которые и являются исходными веществами для получения металлов подгруппы титана.

Наиболее чистые металлы получают иодидным методом, который был предложен в 1924 г. Ван-Аркелем и де Буром. Метод заключается в разложении иодидов этих металлов при высоких температурах (около 1500 °С):

$$ZrI_4 = Zr + 2I_2$$

Прибор для разложения состоит из стеклянного или металлического резервуара, внутри которого натянута тонкая вольфрамовая нить, раскаляемая электрическим током (рис. 24). На дно резервуара помещают загрязненный металл, например полученный восстановлением оксидов углеродом, т. е. загрязненный карбидами металлов. В резервуар вносят небольшое количество иода, создают неглубокий вакуум и разогревают вольфрамовую нить. При этом происходит взаимодействие металла с иодом:

$$Zr + 2I_2 = ZrI_4$$

Пары иодида циркония заполняют прибор и разлагаются на вольфрамовой нити. Металл в виде кристаллов остается на нити, а иод с загрязненным металлом дает снова иодид. Таким образом, в течение многих часов нить

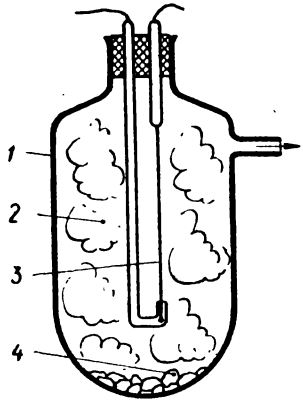


Рис. 24. Получение титана и циркония иодидным методом: *1* — стеклянный или металлический баллон; *2* — пары иодида титана или циркония; *3* — раскаленная вольфрамовая проволока; *4* — загрязненный титан или цирконий.

постепенно утолщается и превращается в стержень, состоящий из чистого металла. Следовательно, данный метод является по существу методом очистки металлов. В настоящее время получают стержни длиной около 2 *м* и толщиной в 2—2,5 *см* (рис. 25). Такой стержень состоит из собрания мелких кристаллов металла, внутри которого находится тонкая вольфрамовая нить. Металл получается в очень чистом состоянии. Однако металлы, дающие летучие иодиды и присутствовавшие в исходном титане или цирконии, также частично переходят в очищенный металл. Но самое главное... углерод, азот, кислород не попадают в очищенный металл. Это очень важно, так как именно эти элементы придают хрупкость титану и цирконию. На получение металлов этим методом расходуется большое количество электрической энергии, особенно в конце процесса, когда образуется стержень значительной толщины.

Иодидный метод применяют главным образом для получения циркония, который нужен для промышленности в особо чистом виде. Для получения титана применяют более дешевый метод — восстановление тетрахлорида титана магнием:

$$TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl_2$$

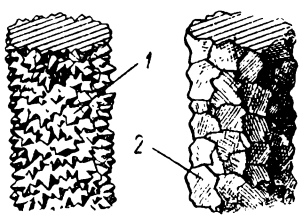


Рис. 25. Металлы, полученные иодидным методом: *1* — титан; *2* — цирконий.

Реакцию проводят в герметичном стальном сосуде (рис. 26), который нагревают в электрической печи. В него помещают магний, а через крышку в реактор подают аргон и пары тетрахлорида титана $TiCl_4$.

В результате реакции тетрахлорида с магнием обра-

зуется пористая, губчатая масса титана и расплавленный хлорид магния, который время от времени сливают из реактора. После реакции получают титановую губку — спекшуюся массу, содержащую 55—65% титана, 20—30% хлорида магния и 10—20% металлического магния. Эту массу выгружают из реактора, нагревают для удаления основной массы примесей, а затем обрабатывают разбавленным раствором кислоты. Титан получается в виде небольших кусочков. Данный метод называется периодическим. В настоящее время разработан непрерывный метод, при котором загрузка исходных веществ в реактор и удаление титана и хлорида магния происходят непрерывно.

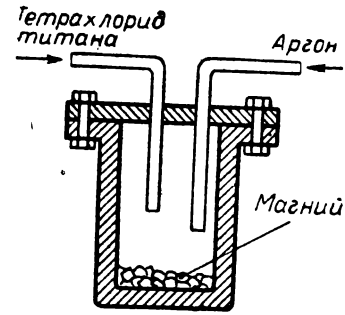


Рис. 26. Получение титана восстановлением тетрахлорида титана магнием.

При получении титана все исходные вещества должны быть высокой чистоты, так как даже небольшие примеси резко ухудшают механические свойства металла. Например, если из реактора не удалить кислород и азот, то они в дальнейшем растворяются в титане и придают ему хрупкость. Очень трудно сплавить полученный губчатый титан в связи с большим сродством титана к кислороду, азоту, водороду и углероду. Если его сплавлять в графитовых тиглях, титан насыщается углеродом, при сплавлении в тиглях из оксида алюминия он насыщается кислородом и т. д. Поэтому, чтобы предупредить загрязнение титана, его плавят... в титане (рис. 27). К медному тиглю, охлаждаемому водой, подводят электрический ток. Сверху опускают стержень из титана, который и является вторым электродом. За счет возникающей электрической дуги и происходит плавление титана. Но расплавленный

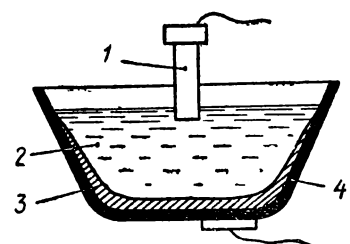


Рис. 27. Плавление титана: *1* — титановый электрод; *2* — расплавленный титан, *3* — застывший титан; *4* — медный реактор.

титан не соединяется с медными стенками тигля, так как их охлаждают водой.

В промышленности для приготовления специальных сталей готовят в значительных количествах ферротитан — сплав титана с железом. Как уже говорилось, оксид титана TiO_2 непосредственно алюминием не восстанавливается. Однако если к оксиду титана (IV) добавить оксид железа (III), то эта смесь уже восстанавливается алюминием, так как при восстановлении оксида железа выделяется много теплоты и восстановление титана облегчается. Таким образом идут два параллельных процесса:

$$Fe_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Fe + Q$$
$$3TiO_2 + 4Al = 2Al_2O_3 + 3Ti + Q$$

Выделяющаяся теплота Q нагревает продукты реакции до 2500—2600 °С, и они получаются в расплавленном виде. Поскольку сплав железа с титаном имеет большую плотность, он опускается на дно, а оксид алюминия всплывает наверх. Расплавленные ферротитан и шлак выпускают через отверстие в дне тигля.

Другой металл подгруппы титана — гафний очень похож на титан и цирконий. Поэтому его получают вышеописанными методами.

Глава VI. СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ С ГАЛОГЕНАМИ

1. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕРОДА И ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ КРЕМНИЯ

Наряду с оксидами галогениды углерода и элементов подгруппы кремния наиболее распространенные соединения, особенно хлориды. Свойства хлоридов, как и других галогенидов, закономерно изменяются с увеличением атомных масс (табл. 6).

Таблица 6

Физические свойства хлоридов углерода и элементов подгруппы кремния

Вещества	Плотность	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С
CCl_4	1,593	—22,8	76,8
$SiCl_4$	1,483	—70	57,6
$GeCl_4$	1,874	—49,6	83,1
$SnCl_4$	2,232	—33	113,7
$PbCl_4$	3,18	—15	105 (взрыв.)

Все хлориды элементов подгруппы кремния при комнатной температуре — бесцветные жидкие вещества. С увеличением атомных масс элементов плотность, температуры плавления и кипения возрастают, но устойчивость вещества падает. Так, тетрахлорид свинца при нагревании даже взрывается, так как его реакция разложения протекает очень быстро, с самоускорением:

$$PbCl_4 = PbCl_2 + Cl_2$$

Реакционная способность хлоридов с увеличением молекулярной массы также увеличивается. Например, все они подвергаются гидролизу, особенно $SnCl_4$ и $PbCl_4$.

Наиболее устойчивым является тетрахлорид углерода, но и он постепенно гидролизуется. Давно было замечено, что если хранить тетрахлорид углерода в железной посуде, то постепенно развивается коррозия. Изучение этого явления показало, что тетрахлорид углерода немного растворяет воду, например влагу воздуха, и за счет нее идет гидролиз:

$$CCl_4 + 2H_2O = CO_2 + 4HCl$$

А соляная кислота, как известно, действует на железо. Но был найден способ защиты металлических емкостей, в которых хранится это вещество: тетрахлорид высушивают нерастворимым в тетрахлориде углерода осушителем, например силикагелем.

Свойства галогенидов изменяются также и с увеличением молекулярной массы галогена. Например, в ряду $SnCl_4$, $SnBr_4$, SnI_4 температуры плавления возрастают и составляют соответственно: —33, 30 и 143,5°С. Возрастают и температуры кипения — от 113,7°С для $SnCl_4$ до 343°С для SnI_4. Иодид олова — уже непрочное соединение и около 360°С разлагается:

$$SnI_4 \rightleftarrows SnI_2 + I_2$$

Отличается от других галогенидов тетрафторид олова. Он кипит только при 705°С. Такое резкое повышение температуры кипения объясняется тем, что тетрафторид олова — «открытое» соединение, а остальные галогениды—«закрытые». Причина этого состоит в том, что центральный атом, т. е. атом олова, со всех сторон окружен и закрыт атомами хлора. Поскольку атомы хлора несут небольшой отрицательный заряд, взаимодействие между молекулами тетрахлорида слабое. В молекуле же тетрафторида олова атомы фтора не закрывают атом олова, так как они по своим размерам небольшие. Атомы олова, несущие положительный заряд, взаимодействуют с атомами фтора другой молекулы тетрафторида, и притяжение между молекулами усиливается. Вот почему SnF_4 плавится и кипит при высокой температуре.

Галогениды этих элементов получают различными методами. Галогениды углерода получают взаимодействием галогенов с метаном, например:

$$CH_4 + 4Cl_2 = CCl_4 + 4HCl$$

Галогениды кремния, германия и олова получают или при непосредственном соединении этих веществ с гало-

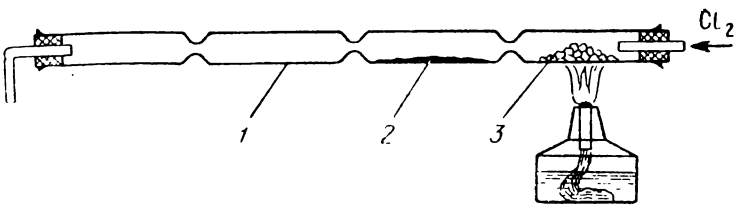


Рис. 28. Получение хлоридов кремния и его аналогов: *1* — стеклянная трубка с перетяжками; *2* — жидкий хлорид кремния; *3* — кремний или его аналоги.

генами или галогенированием оксидов в присутствии угля:

$$MeO_2 + 2C + 2Гал_2 = Me\,Гал_4 + 2CO$$

В лаборатории хлорирование кремния, германия или олова можно проводить в стеклянных трубках, имеющих перетяжки (рис. 28). Реакции идут при небольшом нагревании. Жидкий или твердый конденсат собирается в колене трубки. Для очистки его нагреванием перегоняют в следующее колено трубки.

Бромирование и иодирование можно также проводить в стеклянных трубках с перетяжками, но для переноса брома или иода используют газ-носитель, например аргон, азот, оксид углерода CO_2 (рис. 29). Полученные галогениды гигроскопичны и легко гидролизуются под действием влаги воздуха, поэтому их запаивают в одном из колен трубки.

Хлорирование жести — листового железа, покрытого оловом, — важнейший метод регенерации олова. Хлорирование консервных банок, обрезков жести проводят при небольшом нагревании:

$$Sn + 2Cl_2 = SnCl_4$$

В небольшой степени хлорируется и железо. Для отделения тетрахлорида олова от хлорида железа $FeCl_3$ и других примесей смесь хлоридов нагревают. При этом тетрахлорид олова испаряется в первую очередь. Для очистки его еще раз перегоняют, затем подвергают гидролизу. Продукт гидролиза — оловянную кислоту — прокаливают, а образовавшийся оксид олова SnO_2 восстанавливают до металла.

При хлорировании свинца получается только двухвалентный хлорид $PbCl_2$. С бромом и иодом получаются

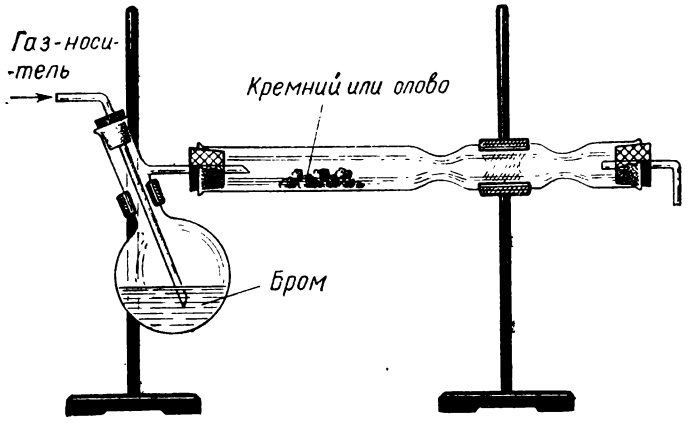


Рис. 29. Получение бромидов кремния и его аналогов.

соответственно $PbBr_2$ и PbI_2. Устойчивый четырехвалентный хлорид свинца выделен только в виде сложного соединения. Для его получения водную взвесь хлорида свинца насыщают хлором. В раствор добавляют хлорид аммония, при этом образуется непрочное соединение гексахлорплюмбат аммония:

$$PbCl_2 + 2NH_4Cl + Cl_2 = (NH_4)_2PbCl_6$$

Казалось, можно было бы получить тетрахлорид свинца при растворении оксида свинца PbO_2 в соляной кислоте. Однако при этом происходит восстановление свинца и окисление хлора:

$$PbO_2 + 4HCl = PbCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

В виде нестойкого соединения $PbCl_4$ получают следующим образом. Хлорид свинца (II) добавляют к соляной кислоте и при взбалтывании и охлаждении через взвесь пропускают хлор. Постепенно происходит присоединение хлора:

$$PbCl_2 + Cl_2 = PbCl_4$$

и на дне сосуда скапливается маслянистая жидкость тетрахлорида свинца, содержащего растворенный хлор.

Хлорирование оксидов, за исключением оксида германия GeO_2, протекает труднее, так как оксиды этих металлов довольно прочные соединения. Реакции хлорирования, например оксида олова SnO_2, протекают только

в незначительной степени, и равновесие сильно сдвинуто влево:

$$SnO_2 + 2Cl_2 \rightleftarrows SnCl_4 + O_2$$

Следовательно, для получения небольших количеств тетрахлорида олова этим методом нужно через оксид олова (IV) пропускать большие количества хлора, что, конечно, невыгодно. Поэтому при хлорировании SiO_2 и SnO_2 применяют сильные восстановители, например измельченный уголь. Реакции проводят при высокой температуре, около 800°С. Смесь оксида металла и угля помещают в лодочке в трубку, которая находится в трубчатой печи, и через смесь пропускают хлор.

Хлорирование идет лучше, когда используется тетрахлорид углерода, так как в его состав входит восстановитель — углерод:

$$SnO_2 + CCl_4 = SnCl_4 + CO_2$$

Наряду с этой реакцией протекает еще и другая реакция:

$$SnO_2 + 2CCl_4 = SnCl_4 + 2CO + 2Cl_2$$

В свою очередь хлор дает с оксидом углерода CO ядовитый газ фосген $COCl_2$:

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

Оксид германия GeO_2 хлорируется сравнительно легко хлороводородом:

$$GeO_2 + 4HCl = GeCl_4 + 2H_2O$$

Для этого через взвесь оксида германия (IV) в соляной кислоте пропускают при нагревании хлороводород. Тетрахлорид германия испаряется. При этом испаряется и часть воды. Поэтому для осушки тетрахлорид германия пропускают через трубку с безводным хлоридом кальция.

Из хлоридов наибольшее применение имеет тетрахлорид углерода, или четыреххлористый углерод. Особенно часто используется его способность растворять жиры и различные малополярные органические вещества. Поэтому его используют для извлечения (экстракции) жиров, эфирных масел из семян растений. Часто тетрахлорид углерода используют в огнетушителях. Обычный содовый огнетушитель нельзя применять в музеях, книгохранилищах и в других местах, где имеются вещи, которые могут быть испорчены водой. Тетрахлорид углерода

лишен этого недостатка. Его пары в 5,4 раза тяжелее воздуха, не горят. Тушение горящих предметов тетрахлоридом углерода основано на оттеснении воздуха от очага пожара: горящий предмет гаснет, потому что к нему прекращается поступление воздуха.

Тетрахлорид олова иногда применяют для постановки дымовых завес. Это применение основано на том, что пары тетрахлорида олова легко подвергаются гидролизу:

$$SnCl_4 + 4H_2O = Sn(OH)_4 + 4HCl$$

При этом ортооловянная кислота $Sn(OH)_4$ выделяется в виде мельчайших частичек, которые и образуют дым. Тетрахлорид олова — лучший дымообразователь, особенно часто его применяют при постановке дымовых завес на море, где воздух влажный.

Хлорид свинца $PbCl_2$ — бесцветный кристаллический порошок, плохо растворимый в воде. Поэтому хлорид используется при открытии свинца в растворе его солей. К раствору приливают немного соляной кислоты или поваренной соли; образование белого осадка указывает на наличие в растворе ионов свинца:

$$Pb(NO_3)_2 + 2NaCl = PbCl_2\downarrow + 2NaNO_3$$

Еще менее растворим бромид свинца и особенно иодид свинца PbI_2. Бромид свинца светло-желтого цвета, а иодид желтого. Они тоже используются при открытии ионов свинца.

Иодид свинца обладает интересной особенностью. При нагревании водной взвеси иодида свинца желтый порошок растворяется, а при охлаждении он выпадает в виде тонких блестящих листочков золотистого цвета.

Хлориды кремния, германия и олова — промежуточные соединения при получении кремния и его аналогов.

2. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ ТИТАНА

Галогениды элементов подгруппы титана — жидкие или твердые легко испаряющиеся вещества. Некоторые физические свойства хлоридов приведены в таблице 7.

Как видно из приведенных данных, с увеличением атомной массы металла повышаются плотности хлори-

Таблица 7

Физические свойства хлоридов элементов подгруппы титана

Вещества	Плотность	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С
$TiCl_4$	1,726	—23	136,5
$ZrCl_4$	2,803	—	300 (возгон.)
$HfCl_4$	—	434 (под давлен.)	315 (возгон.)

дов, их температуры плавления и кипения или возгонки. Все эти вещества химически не очень стойкие, особенно легко они подвергаются гидролизу, например:

$$TiCl_4 + 4H_2O \rightarrow TiO_2 \cdot 2H_2O + 4HCl$$

Тетрахлорид титана даже применяют для постановки дымовых завес, особенно на море, где повышенная влажность воздуха. Образующиеся мельчайшие частички гидратированного оксида титана (IV) и создают дым. Другие галогениды более устойчивы и в воде растворяются, если она содержит некоторое количество соляной кислоты.

Галогениды металлов подгруппы титана получают галогенированием их оксидов в присутствии углерода:

$$TiO_2 + 2C + 2Cl_2 = TiCl_4 + 2CO$$

$$ZrO_2 + 2C + 2I_2 = ZrI_4 + 2CO$$

Для получения галогенидов в лабораторных условиях порошок оксида смешивают с сажей, добавляют немного крахмального клейстера и из этой массы формуют небольшие шарики. Их высушивают, прокаливают и помещают в фарфоровую трубку. Хлорирование ведут около 800—900°С. Жидкий хлорид титана собирается в приемнике, охлаждаемом льдом или охладительной смесью (рис. 30).

Тетрахлориды циркония и гафния при комнатной температуре твердые вещества, и поэтому они скапливаются в конце трубки для хлорирования, откуда их снимают шпателем. Можно также в отходящий конец трубки ввести пальцеобразный холодильник-конденсатор, охлаждаемый воздухом, на котором и будет конденсироваться соответствующий галогенид.

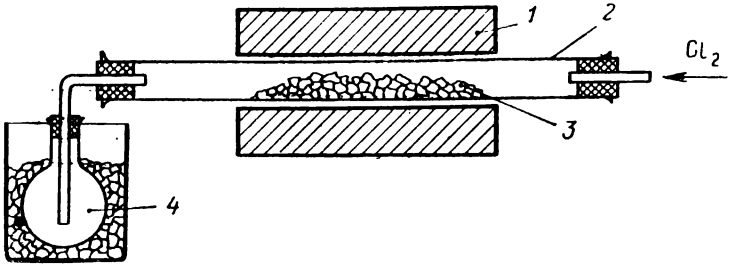


Рис. 30. Получение тетрахлорида титана: *1* — электропечь; *2* — фарфоровая трубка; *3* — смесь оксида титана TiO_2 с углем; *4* — приемник тетрахлорида титана.

Бромирование и особенно иодирование идет несколько труднее, при более высоких температурах. Бром или иод переносится к смеси оксида с углем при помощи инертного газа, например аргона или азота.

Металлы подгруппы титана также дают галогениды в низшей степени окисления. Например, $TiCl_2$, $TiCl_3$ получают из галогенидов с высшей степенью окисления, восстанавливая их каким-либо восстановителем, водородом или соответствующим металлом, при высокой температуре:

$$2TiCl_4 + H_2 \rightleftarrows 2TiCl_3 + 2HCl$$

$$3TiCl_4 + Ti = 4TiCl_3$$

Эти галогениды какого-либо практического применения не находят. Высшие галогениды, особенно хлориды, — исходные продукты для получения металлов.

Глава VII.

КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

1. ОКСИДЫ УГЛЕРОДА И ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ КРЕМНИЯ

Углерод и элементы подгруппы кремния дают два типа оксидов ЭО и $ЭO_2$. Устойчивость этих оксидов неодинакова и закономерно изменяется. У оксидов типа $ЭO_2$ устойчивость падает от углерода к свинцу. PbO_2 — самый нестойкий оксид и при нагревании около 300°С он отщепляет кислород, давая последовательно Pb_2O_3, Pb_3O_4 и, наконец, PbO. Некоторые физические свойства оксидов типа $ЭO_2$ приведены в таблице 8.

Таблица 8

Физические свойства оксидов типа $ЭO_2$

Вещества	Плотность, *г/см³*	Теплота образования, *ккал/моль*	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С
CO_2	1,56	94,1	−56,6(p=5,2*ат*)	возгоняется
SiO_2	2,65	205	1500	2230
GeO_2	4,70	128,3	1116	—
SnO_2	6,97	138,8	1127 (разл.)	—
PbO_2	9,38	66,12	290 (разл.)	—

В значительной степени устойчивость оксидов характеризуется их теплотой образования из элементов. Как следует из приведенных данных, наибольшее количество теплоты выделяется при образовании оксида кремния SiO_2, и поэтому из приведенного ряда оксидов он наиболее прочный: не разлагается при высоких температурах и выше 2230°С переходит в парообразное состояние. Не восстанавливает его и водород. Более того... Сам крем-

ний иногда применяется в качестве восстановителя, например при получении молибдена:

$$2MoO_3 + 3Si = 3SiO_2 + 2Mo$$

Поскольку при окислении кремния выделяется громадное количество теплоты, оксид кремния SiO_2 и молибден получаются в расплавленном состоянии.

Оксиды германия и олова (IV) также довольно устойчивые вещества. Водородом они восстанавливаются только при высоких температурах, при 800—900°С.

Своеобразными физическими свойствами обладает оксид углерода CO_2. Между его молекулами действуют слабые межмолекулярные силы, поэтому при обычных условиях этот оксид — газ. Он в отличие от других оксидов переходит в жидкое, и особенно в твердое, состояние с большим трудом. Выше 31°С оксид углерода CO_2 находится только в газообразном состоянии, при 31°С переходит в жидкое состояние только под давлением в 73 *ат*. Если выпустить оксид углерода (IV) из баллона, где он находится под давлением, происходит его испарение. На испарение затрачивается теплота, и поэтому часть газа перейдет в твердое состояние. Пространственное расположение молекул в кристалле оксида углерода CO_2 приведено на рисунке 31. Под очень большим давлением, около 35 000 *ат*, твердый оксид углерода CO_2 переходит в новую модификацию, которая хорошо проводит электрический ток. Причем с повышением температуры ее электропроводность возрастает.

В оксидах кремния, германия, олова и свинца (IV) молекул нет, так как за счет химической связи Е—О—Е образуется своеобразный пространственный каркас (рис. 32). Таким образом, кусок кварца представляет как бы одну гигантскую молекулу. По образному выражению Д. И. Менделеева, кварц — неорганический полимер, и его формула $(SiO_2)_n$.

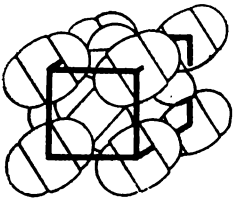


Рис. 31. Плотная укладка молекул CO_2 в кристалле сухого льда.

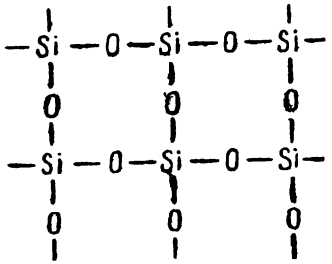


Рис. 32. Строение кварца.

Закономерно изменяется плотность оксидов этих элементов: она увеличивается от 1,56 для твердого оксида углерода до 9,38 для оксида свинца PbO_2.

Получают оксиды различными методами. Оксид углерода CO_2 в промышленности образуется главным образом в качестве побочного продукта при получении извести разложением известняка:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

Оксид углерода (IV) очищают от пыли, пропитывают водой и поглощают раствором поташа — карбоната калия:

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2KHCO_3$$

При нагревании гидрокарбоната калия до 70—80°С происходит его разложение:

$$2KHCO_3 = K_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Выделившийся оксид углерода CO_2 сжижают под давлением и заполняют им стальные баллоны.

Чистый оксид кремния SiO_2 находится в природе в виде горного хрусталя, кристаллы которого достигают иногда больших размеров. Самый крупный кристалл, найденный в Казахстане, весил 70 *т*! В больших количествах в промышленности готовят силикагель — частично гидратированный оксид кремния (IV). Для его получения на раствор жидкого стекла действуют соляной кислотой:

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2SiO_3$$

Выпавшую в осадок метакремниевую кислоту отмывают от хлорида натрия водой и высушивают при 170—180°С. При этом образуется аморфный оксид кремния, содержащий небольшое количество химически связанной воды. Поэтому силикагелю придают условную формулу $SiO_2 \cdot nH_2O$. Этим способом силикагель легко получить в условиях школьной лаборатории. Высушенный силикагель может поглощать (адсорбировать) значительное количество паров воды, его применяют для осушки газов.

Чистые оксиды германия и олова получают гидролизом их тетрахлоридов:

$$GeCl_4 + 4H_2O = Ge(OH)_4 + 4HCl$$

$$SnCl_4 + 4H_2O = Sn(OH)_4 + 4HCl$$

После прокаливания гидратированных оксидов получают GeO_2 и SnO_2.

Оксид свинца (IV) получают электролитическим методом. При электролизе водных растворов солей свинца на катоде происходит восстановление ионов свинца до металла. На аноде ионы свинца окисляются до четырехвалентного состояния и отлагаются на электроде в виде коричневого плотного слоя:

$$Pb(NO_3)_2 + 2H_2O - 2\bar{e} = PbO_2 + 2HNO_3 + 2H^+$$

Все оксиды типа EO_2 находят применение в промышленности. В недавнем прошлом почти весь оксид углерода CO_2 использовали в холодильном деле и пищевой промышленности. В настоящее время сфера его применения в быту и промышленности значительно расширилась. Например, оксид углерода (IV) в промышленности и в лабораториях применяют для создания инертной атмосферы. Известно, что многие вещества — металлы, соли, например $CrCl_2$ и т. д., — нестойки на воздухе. Поэтому при их получении или хранении используют инертную атмосферу, и в частности атмосферу оксида углерода CO_2. Много оксида углерода (IV) расходуется в машиностроении, судостроении и других отраслях промышленности. Расширение области применения углекислого газа (техническое название оксида углерода CO_2) повлекло за собой повышение требований к его чистоте. Пищевой оксид углерода CO_2 должен содержать не менее 98,5% CO_2. Оксид углерода (IV), применяемый при электросварке, содержит не менее 99,5% CO_2. В нем практически не допускается присутствия воды.

Обработка металлов резанием также нуждается в чистом оксиде углерода (IV). Пропускаемый через насадку резца жидкий оксид углерода CO_2 превращается в иней и поглощает тепло, выделяющееся при обработке металла (резание, заточка и т. д.). Примеси в оксиде углерода снижают качество сварного шва и ухудшают поверхность обработки. Особо чистым должен быть оксид углерода CO_2, применяемый для научно-исследовательских работ и в качестве теплоносителя в ядерных реакторах.

Твердый оксид углерода под названием сухого льда применяют для хранения скоропортящихся продуктов, например мороженого, ягод. При его испарении затрачивается теплота, которая отнимается от окружающей среды. Сухой лед имеет и другие преимущества: создается

бескислородная атмосфера, в которой не развиваются микроорганизмы, облегчается транспортировка, в нем содержится меньше примесей.

Широко применяется в промышленности и при научных исследованиях оксид кремния SiO_2. В виде кварцевого песка его используют в стекольной промышленности: SiO_2 — главный компонент силикатных стекол. Кварцевый песок — важнейший строительный материал. Кварцевый песок идет в больших количествах для изготовления одного из лучших огнеупоров — динаса. Его получают спеканием кварцевого песка, к которому добавлено 2—2,5% извести. Динас размягчается только при 1700°С, он служит для выкладки мартеновских печей и различных печей для получения цветных металлов.

Плавленый кварц (SiO_2) дает кварцевое стекло, обладающее интересным свойством: оно имеет самый низкий температурный коэффициент расширения, т. е. при нагревании кварцевое стекло почти не расширяется. Поэтому при резком нагревании или охлаждении посуда из кварцевого стекла не растрескивается. Применяют кварцевую посуду в химических лабораториях. Ее широкому распространению мешает большая хрупкость и значительные трудности в изготовлении (очень высокая температура плавления кварца).

Чистый кварц используется для получения ультразвуковых колебаний. Из горного хрусталя вырезают пластинки, затем с двух сторон их покрывают тонким слоем серебра, к которому подводят проводники, соединенные с источником переменного тока. При наложении переменного тока пластинка начинает изменяться в размерах. При одном направлении электрического тока пластинка несколько удлиняется, при смене полюсов — укорачивается. Эти изменения происходят с большой скоростью. Если такую пластинку поместить в воду или в водный раствор, то при этом в жидкости возникают волны, состоящие из сжатий и разрежений. В местах разрежений возникают мельчайшие пустоты — пузырьки. Когда они лопаются, жидкость испытывает «удары пластинки». При работе ультразвукового излучателя на поверхности жидкости возникает небольшой фонтан — жидкость как бы кипит.

Ультразвук в настоящее время широко применяют для очистки мелких деталей от ржавчины или загрязнений перед консервацией. Можно получать в жидкости направленные ультразвуковые колебания. Если в жидко-

сти находится взвесь какого-либо твердого порошка, например карборунда, то можно с помощью ультразвука шлифовать изделия из твердых материалов, делать в них отверстия и т. д. Кроме того, ультразвук ускоряет некоторые химические реакции. Практическое применение оксиды германия и олова (IV) находят в качестве исходных веществ для получения германия и олова.

Оксид свинца PbO_2 применяют в качестве нерастворимого анода в электролитических ваннах. Для этого в ванну, содержащую разбавленную азотную кислоту и нитрат свинца, опускают свинцовые электроды и пропускают постоянный электрический ток. На поверхности свинцового анода отлагается слой оксида свинца (IV). Такие электроды в дальнейшем употребляются как нерастворимые.

Все рассматриваемые элементы дают и оксиды типа EO. Получаются они в основном при взаимодействии оксидов EO_2 с соответствующими восстановителями:

$$CO_2 + C = 2CO$$

$$SiO_2 + Si = 2SiO$$

Для углерода двухвалентное состояние характерно так же, как и четырехвалентное. Оксид углерода CO — вещество очень токсичное. Гемоглобин крови (от греческого *гемо — кровь* и латинского globus — *шар*. Обозначается символом Hb) присоединяет кислород, образуя оксигемоглобин $Hb \cdot O_2$. Таким образом осуществляется перенос кислорода от органов дыхания к тканям. Попадая в органы дыхания, оксид углерода (II) вытесняет кислород из соединения $Hb \cdot O_2$, образуя карбоксигемоглобин — $Hb \cdot CO$. Эта реакция обратимая:

$$CO + Hb \cdot O_2 \rightleftarrows Hb \cdot CO + O_2$$

При повышении концентрации оксида углерода CO равновесие сдвигается в сторону образования карбоксигемоглобина. Гемоглобин перестает участвовать в переносе кислорода к тканям—нарушается процесс тканевого дыхания. Кислородная недостаточность сказывается на органах центральной нервной системы и поражает кору головного мозга. При отравлении оксидом углерода (II) наблюдаются головокружение, тошнота, рвота, потеря сознания. Острое отравление может закончиться смертельным исходом.

Одним из главных источников загрязнения атмосферного воздуха является сжигание топлива как в про-

мышленности, так и в быту. Оксид углерода CO в количестве 4—5% содержится в составе выхлопных газов автомашин. Интересно отметить, что табачный дым содержит до 1% оксида углерода (II). Содержание CO в воздухе большинства промышленных городов США, Японии и других капиталистических стран превышает предельно допустимую норму. Регулировщики уличного движения вынуждены работать в противогазах. На улицах Токио широко распространены автоматы по продаже кислорода задыхающимся от кислородного голодания прохожим, полицейским, регулировщиком.

Какие существуют меры помощи при отравлении оксидом углерода CO? Как выше указывалось, реакция присоединения CO к гемоглобину крови является обратимой реакцией. Если отравленный оксидом углерода (II) будет вдыхать чистый воздух, его нормальное самочувствие восстановится. К сожалению, фильтрующие противогазы, применяемые для защиты органов дыхания от отравляющих газов, от оксида углерода CO не предохраняют. Активированный уголь CO не адсорбирует. Для защиты от отравления применяют специальные противогазы, снабженные гопкалитовым патроном. Гопкалитовый патрон содержит гопкалит — смесь различных оксидов, главным образом оксида марганца MnO_2, оксидов меди, кобальта и серебра. Действие гопкалита заключается в каталитическом окислении оксида углерода CO до оксида углерода CO_2:

$$2CO + O_2 \xrightarrow{\text{гопкалит}} 2CO_2$$

Оксид углерода CO используется в промышленности как горючее и как восстановитель оксидов металлов.

Оксид кремния SiO — серый порошок, какого-либо применения он не находит. Интересно отметить, что при нагревании этот оксид довольно быстро распадается:

$$2SiO = Si + SiO_2$$

Это указывает на то, что двухвалентное состояние для кремния не характерно. То же самое можно сказать относительно GeO и SnO. А для свинца оксид состава PbO наиболее характерен. Он получается при сильном прокаливании оксида свинца PbO_2, сурика Pb_3O_4 и солей свинца.

2. ОКСИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ ТИТАНА

Наиболее устойчивыми оксидами элементов подгруппы титана являются EO_2. В порошкообразном виде это тугоплавкие, белого цвета порошки. Физические свойства оксидов EO_2 приведены в таблице 9.

Таблица 9

Физические свойства оксидов типа EO_2

Вещество	Плотность, *г/см³*	Теплота образования, *ккал/моль*	Температура плавления, °С
TiO_2	4,26	224,9	1640 (разлаг.)
ZrO_2	5,73	258,2	2700
HfO_2	9,68	—	2780

В ряду TiO_2—HfO_2 наблюдается увеличение плотности от 4,26 до 9,68. Возрастают с увеличением молекулярной массы температуры плавления и кипения. Температуру плавления оксида титана определить не удалось, так как около 1640°С он постепенно разлагается:

$$4TiO_2 \rightleftarrows 2Ti_2O_3 + O_2$$

Оксиды элементов подгруппы титана — самые тугоплавкие вещества. Достаточно указать, что оксид гафния плавится при 2780°С.

Тугоплавкость рассматриваемых оксидов объясняется наличием прочной химической связи между атомами металлов и кислорода. Об этом отчасти можно судить по большим значениям теплот образования оксидов, которые в ряде случаев выше, чем у оксида алюминия. Поэтому эти оксиды нельзя восстановить водородом, оксидом углерода CO и т. д. Правда, восстановление при высоких температурах протекает, но оно идет только до получения низших оксидов, например:

$$2TiO_2 + H_2 \rightleftarrows Ti_2O_3 + H_2O$$

Сильно прокаленные оксиды весьма инертны по отношению к кислотам.

На оксид титана (IV) действует только плавиковая кислота. При этом образуется сложное химическое соединение — гексафтортитановая кислота:

$$TiO_2 + 6HF = H_2TiF_6 + 2H_2O$$

Высушенные гидроксиды, т. е. частично гидратированные оксиды, взаимодействуют с концентрированными кислотами:

$$TiO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows Ti(SO_4)_2 + 2H_2O$$

Но это растворение идет очень медленно и, как правило, при нагревании.

Получают оксиды ряда ZrO_2—HfO_2 прокаливанием гидратированных оксидов или нитратов этих элементов:

$$Zr(NO_3)_4 = ZrO_2 + 4NO_2 + O_2$$

Применение рассматриваемых оксидов связано с их свойствами. В первую очередь эти вещества применяются для изготовления элементов аппаратуры, позволяющей получать высокие температуры, например при изготовлении печей с вольфрамовыми нагревателями. Из оксидов циркония (IV) изготовляют трубки, в которых проводят реакции при высоких температурах, а также тигли для плавки редких тугоплавких металлов. Эти тигли не только выдерживают нагревание до высоких температур, но и вследствие высокой химической устойчивости оксидов не вступают в реакции с расплавленными металлами. Широкому применению огнеупоров из ZrO_2 и HfO_2 мешает их высокая стоимость.

Оксид титана TiO_2 — исходное вещество для получения различных соединений титана, а также для получения ферротитана. За последние десятилетия это соединение нашло широкое применение при приготовлении титановых белил. В прошлом столетии применялись свинцовые белила, состоящие из основного карбоната свинца. Однако под действием следов сероводорода воздуха эти белила темнели, так как карбонат свинца постепенно переходил в сульфид свинца PbS черного цвета. Впоследствии свинцовые белила были вытеснены цинковыми, в состав которых входил оксид цинка ZnO.

Сейчас вследствие значительной стоимости цинковые белила, особенно в строительном деле, полностью заменены титановыми. Двери, рамы окон и т. д. покрывают исключительно титановыми белилами. Эти белила характеризуются высокой кроющей способностью и исключительной белизной.

Элементы подгруппы титана дают также низшие оксиды типа EO и E_2O_3, например TiO и Ti_2O_3. По мере уменьшения содержания кислорода прочность их возра-

стает. Так, если Ti_2O_3 можно получить прокаливанием TiO_2 в токе водорода, то TiO с использованием водорода получить уже нельзя. Оксид титана TiO получают при совместном нагревании смеси измельченного титана и оксида титана TiO_2:

$$TiO_2 + Ti = 2TiO$$

Оксиды в низшей степени окисления какого-либо практического применения не находят, но они интересны в теоретическом отношении. Это типичный пример веществ переменного состава. Как известно, в прошлом столетии между французскими химиками К. Л. Бертолле и Ж. Л. Прустом возник спор о том, имеет ли индивидуальное вещество постоянный состав или переменный. В этом споре победил Ж. Л. Пруст, который показал, что индивидуальные вещества, независимо от способа получения, имеют постоянный состав. Это позволило ему сформулировать закон постоянства состава. Однако последующими работами было доказано, что существует значительное количество веществ, имеющих переменный, нестехиометрический состав. Д. И. Менделеев, в частности, считал, что веществ переменного состава даже больше, чем веществ с постоянным составом. К числу подобных соединений и относятся низшие оксиды элементов подгруппы титана.

Например, содержание кислорода в Ti_2O_3 колеблется в широких пределах, и можно получить вещества, имеющие состав $Ti_2O_{2,3}$, $Ti_2O_{2,4}$, $Ti_2O_{2,5}$ и т. д. И только, когда содержание кислорода будет приближаться к содержанию его в TiO_2, происходит перестройка кристаллической решетки и получается оксид титана TiO_2.

Необходимо отметить, что большинство оксидов других металлов также относится к соединениям переменного состава. Например, оксиды железа—FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3, оксиды марганца MnO, Mn_2O_3, Mn_3O_4, MnO_2 и т. д. Это свойство оксидов связано с тем, что в твердом оксиде в узлах кристаллической решетки может отсутствовать некоторое количество атомов кислорода или металла. В этих случаях меняется степень окисления атомов, входящих в состав оксида. Например, когда в одном из узлов отсутствует атом кислорода в Ti_2O_3, то у двух ионов титана Ti^{3+}, расположенных рядом с этим дефектом в кристаллической решетке, зарядность титана понижается до +2, т. е. образуется Ti^{2+}. Оксиды нестехиометрического состава обладают полупроводниковыми свойствами.

Глава VIII. ГИДРИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

1. МЕТАН, ЕГО СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Метан — представитель простейшего класса органических соединений, состоящих из атомов углерода и водорода. Этим соединением открывается гомологический ряд предельных, или насыщенных, углеводородов[1], состав которых может быть выражен общей формулой C_nH_{2n+2}, где n — число углеродных атомов в составе углеводорода.

Метан часто называют болотным или рудничным газом, так как он является основной частью газов (60—99%), выделяемых со дна болот и в карьерах рудников. В промышленности метан получают из природных горючих газов, содержащихся в недрах земли. Саратовский газ (Елшанское месторождение) содержит до 93 объемных процентов метана, а природный газ Ставропольского месторождения — 98 объемных процентов. Светильный газ, применяемый для бытовых целей в городах, содержит 30—35% метана. Содержат метан и газы термической переработки каменных углей и нефти. Например, при пиролизе нефти содержание метана может достигать 57 объемных процентов. Метан получают и непосредственно из элементов:

$$C + 2H_2 = CH_4$$

Синтез метана из углерода (сажи) и водорода осуществляют при температуре около 1200°С. В присутствии катализаторов температура синтеза может быть снижена

[1] Предельные углеводороды часто называют также жирными углеводородами, а по первому представителю метану — метановыми. Предельные углеводороды при комнатной температуре химически весьма инертны, откуда появилось другое название — «парафины» (от греческого *парум аффинис — с малым родством*). По номенклатуре органических соединений их называют алканами.

до 450—500°С. Катализаторами при синтезе метана из элементов служат железо или никель. Синтетический метан образуется также при гидрировании водяного газа.

Метан — бесцветный и не имеющий запаха газ. Температура кипения жидкого метана — 162°С, температура плавления —182°С. Метан почти вдвое легче воздуха. Он не взаимодействует с кислотами и основаниями и устойчив по отношению к большинству химических реагентов. Метан горит несветящимся пламенем, в смеси с кислородом или воздухом образует взрывоопасные смеси. Многочисленны продукты окисления метана. Он может быть окислен до метилового спирта, формальдегида, муравьиной кислоты, аморфного углерода, оксидов углерода CO и CO_2:

$$2CH_4 + O_2 = 2CH_3OH$$
$$CH_4 + O_2 = CH_2O + H_2O$$
$$2CH_4 + 3O_2 = 2HCOOH + 2H_2O$$
$$CH_4 + O_2 = C + 2H_2O$$
$$2CH_4 + 3O_2 = 2CO + 4H_2O$$
$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$

Окисление метана до кислородсодержащих соединений проводят термическим путем, под давлением или в присутствии катализаторов. Например, метиловый спирт получают окислением метана при температуре 340—360°С и давлением 50—100 *атм*. Формальдегид получается при прямом окислении метана, катализаторами служат оксиды азота. Этот способ является промышленным способом получения формальдегида. Реакция взаимодействия метана и водяного пара при 600—1000°С — промышленный метод получения водорода. Эта реакция называется конверсией метана:

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2$$
$$CH_4 + 2H_2O \rightleftarrows CO_2 + 4H_2$$

При действии хлора на свету или при нагревании метан образует хлорпроизводные четырех степеней замещения водорода на хлор:

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$$
$$CH_3Cl + Cl_2 = CH_2Cl_2 + HCl$$
$$CH_2Cl_2 + Cl_2 = CHCl_3 + HCl$$
$$CHCl_3 + Cl_2 = CCl_4 + HCl$$

При этом получаются хлористый метил, хлористый метилен, хлористый метин (хлороформ) и тетрахлорметан. Хлорпроизводные метана применяют в качестве растворителей. При разложении метана в пламени электрической дуги или при температуре около 300°С в присутствии катализаторов (кобальта, никеля или железа) получается сажа и водород:

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$$

Большое промышленное значение имеет и реакция термического разложения метана с выделением ацетилена:

$$2CH_4 \longrightarrow CH \equiv CH + 3H_2$$

Метан можно разложить на ацетилен и водород и в электрической дуге при 1000°С (электрокрекинг). При термоокислительном крекинге образуется сложная газовая смесь:

$$6CH_4 + 4O_2 \longrightarrow CH \equiv CH + 8H_2 + CO_2 + 3CO + 3H_2O$$

Метан применяют в качестве горючего для моторов и как топливо для промышленности и бытовых нужд. Многие продукты химической промышленности получают на основе метана. Кроме вышеперечисленных продуктов хлорирования и окисления метана, метан используют в производстве синильной кислоты, водорода и т. д.

В последнее время большое внимание уделяется проблеме получения белковых веществ из непищевого сырья. Установлено, что биосинтез белковых веществ основан на использовании метана. Микроорганизмы, «пожирающие» газообразный метан, осуществляют его микробиологическое окисление. Биомасса, получаемая из метана, представляет собой продукт с высоким содержанием белка и витаминов. Содержание неочищенного белка в биомассе достигает 60—75%. А какова пищевая ценность такого белка? По мнению различных авторов, такой белок можно сравнить с рыбной и соевой мукой и даже с сухим молоком!

2. ГИДРИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ КРЕМНИЯ

Соединения кремния с водородом называются кремневодородами или силанами. Их состав отвечает общей формуле Si_nH_{2n+2}, аналогичной общей формуле углеводородов предельного ряда.

Простейший представитель этого класса — силан SiH_4 — впервые получен немецким химиком Д. Велером в 1857 г. Силан и его гомологи ($H_3Si—SiH_3$ — дисилан, $H_3Si—SiH_2—SiH_3$ — трисилан и т. д.) имеют строение, подобное метану, этану и пропану. Непредельные силаны, соответствующие по строению углеводородам этиленового и ацетиленового рядов, в виде индивидуальных соединений пока не выделены.

Наиболее просто силаны получаются по методу, разработанному в 1883 г. русскими учеными Н. Н. Бекетовым и А. Д. Чириковым. Метод заключается в разложении силицидов металлов минеральными кислотами:

$$Mg_2Si + 4HCl = 2MgCl_2 + SiH_4$$

Физические свойства силанов сходны с физическими свойствами низших парафинов. Силан и дисилан — газы с неприятным запахом. Трисилан Si_3H_8, тетрасилан Si_4H_{10}, пентасилан Si_5H_{12} и последующие гомологи — при комнатной температуре летучие жидкости с неприятным запахом. Кремневодороды очень ядовиты.

В отличие от углеводородов предельного ряда силаны — неустойчивые соединения. Они самовоспламеняются, иногда взрываются на воздухе, легко разлагаются щелочами и водой в присутствии следов кислот и щелочей:

$$SiH_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4H_2$$

Кремневодороды термически мало устойчивы и разлагаются на кремний и водород уже при 400°С:

$$SiH_4 = Si + 2H_2$$

Неустойчивость кремневодородов подтверждается тем, что гомологов выше октасилана Si_8H_{18} выделить в свободном состоянии пока не удалось. Силаны являются сильными восстановителями и энергично окисляются кислородом:

$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$$

При взаимодействии силанов с галогенами все атомы водорода мгновенно (со взрывом) замещаются атомами галогена. Хлор- и бромпроизводные силанов образуются и при каталитической обработке их хлороводородом или бромоводородом:

$$SiH_4 + HCl = SiH_3Cl + H_2$$

$$SiH_3Cl + HCl = SiH_2Cl_2 + H_2$$
$$SiH_2Cl_2 + HCl = SiHCl_3 + H_2$$
$$SiHCl_3 + HCl = SiCl_4 + H_2$$

Для гомологического ряда предельных углеводородов аналогичная реакция неизвестна.

Соединения кремния с водородом представляют большой научный и практический интерес для химии кремнийорганических соединений. Термическим разложением силанов на элементы получают особо чистый кремний.

Германий образует гомологический ряд германоводородов Ge_nH_{2n+2} (германы). Известен герман с девятью атомами германия. Гидриды германия по способу получения и многим химическим свойствам сходны с кремневодородами. Герман GeH_4 получают из германида магния по реакции, аналогичной для получения силанов:

$$Mg_2Ge + 4HCl = 2MgCl_2 + GeH_4$$

Германоводороды легко разлагаются на элементы. Реакция взаимодействия германа с галогеноводородом аналогична реакции силана. Первый представитель гомологического ряда германов — газ, последующие — жидкости. Единственно, что их отличает от силанов, — это меньшая термическая стойкость.

Гидриды германия применяют для получения германоорганических соединений, химия которых за последнее время все более развивается.

Гидрид олова SnH_4 и гидрид свинца PbH_4 малоустойчивы, особенно последний. Это бесцветные газы с низкими температурами кипения и плавления, очень токсичны. Гидрид свинца почти не изучен. Практического значения эти гидриды не имеют.

3. ГИДРИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ ТИТАНА

При высоких температурах (300—400°С) водород хорошо растворяется в титане и образует твердые растворы — гидриды титана — TiH и TiH_2. Гидриды образуются за счет внедрения атомов водорода в кристаллическую решетку титана. На практике в дигидриде титана всегда содержится водорода несколько меньше ($TiH_{1,8}$—$TiH_{1,99}$), чем это соответствует составу TiH_2. Дигидрид титана применяют как раскислитель в порошковой металлургии

и в качестве катализатора реакций гидрирования органических соединений. При термическом разложении он образует на поверхностях очень тонкие пленки титана. Термическое разложение дигидрида титана может быть использовано и при получении очень чистого водорода.

Цирконий и гафний, так же как и титан, при повышенных температурах (около 700°С) поглощают большие количества водорода, образуя гидриды состава ZrH_2 и HfH_2. Гидрид циркония применяют как замедлитель нейтронов в ядерной технике. Термическое разложение гидридов может быть использовано при получении тонких пленок циркония и гафния на различных поверхностях. Гидрид циркония входит в состав припоев для соединения керамических деталей с металлическими. Он также является геттером [1] в вакуумной технике.

---

[1] *Геттерами* называют вещества, активно вступающие с газами и парами воды в химическое взаимодействие. Например, цирконий, являющийся геттером, при взаимодействии с азотом образует нитрид, с парами воды — гидрид и оксид и т. д. За счет таких реакций, протекающих с уменьшением объема, создается глубокий вакуум.

Глава IX. БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

В этой главе рассматриваются бинарные соединения типа A_nB_m, где A — элемент IV группы, B — азот, углерод, сера, селен и теллур, а n и m — количество атомов элемента в формуле. Соединения элементов с углеродом, азотом, серой, селеном и теллуром соответственно называют карбидами, нитридами, сульфидами, селенидами и теллуридами.

Большинство бинарных соединений данного типа по своим свойствам занимают промежуточное положение между солями и интерметаллическими соединениями. По мере ослабления неметаллических свойств в ряду азот, углерод, сера, селен и теллур наблюдается постепенное усиление свойств, характерных для солей. При усилении металлических свойств обоих элементов в составе бинарного соединения наблюдается приближение к интерметаллическим соединениям.

1. КАРБИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

Карбидами называют химические соединения углерода с различными элементами. Для элементов IV группы периодической системы Д. И. Менделеева характерны карбиды двух типов. Кремний образует карбид SiC с ковалентной связью. Но наибольший практический интерес представляют карбиды, образованные за счет внедрения атомов углерода в кристаллическую решетку атомов металлов. Такие карбиды носят название металлоподобных. Внедрение в кристаллическую решетку возникает в тех случаях, когда размеры внедряющихся атомов неметал-

лов небольшие и соотношение радиусов атомов неметалла и металла меньше 0,6.

Металлоподобны карбиды титана, циркония, гафния— TiC, ZrC и HfC. Германий, олово и свинец с углеродом не взаимодействуют и карбидов не образуют. Карбиды элементов IV группы отличаются высокой тугоплавкостью (температуры плавления карбидов намного выше точек плавления самих металлов). Карбид гафния является рекордсменом тугоплавкости — это самый тугоплавкий из известных карбидов (таблица 10).

Таблица 10

Тугоплавкость, твердость и плотность карбидов элементов IV группы

Вещество	Температура плавления, °С	Твердость по минералогической шкале	Плотность
SiC	2700	9,6	3,2
TiC	3140	9,5	4,9
ZrC	3530	8—9	7,2
HfC	3890		12,7

Карбиды кремния, титана, циркония и гафния химически весьма инертны и не разлагаются ни водой, ни кислотами. Карбиды окисляются лишь при температуре выше 1200—1300°С. Их повышенная жаростойкость объясняется тем, что при окислении карбидов на поверхности образуется плотная защитная пленка низших оксидов.

Кроме того, карбиды кремния, титана, циркония и гафния — вещества высокой твердости и занимают почетные места среди абразивных материалов. Твердость самого твердого тела — алмаза — по минералогической шкале Фридриха Мооса составляет 10 баллов. В 9 баллов оценена твердость корунда Al_2O_3. Американский исследователь Вудель развил и дополнил шкалу Мооса. По этой шкале абразивные свойства алмаза оценены в 42,4 балла, а корунда — 9,2 балла. Карбид кремния (карборунд) и карбид титана по твердости занимают промежуточное положение между алмазом и корундом — около 14 баллов. Твердость карбидов циркония и гафния приближается к твердости корунда. Карбид кремния является изолятором. Карбиды титана, циркония и гафния хорошо проводят электрический ток.

Наиболее распространенным способом получения карбидов является непосредственное взаимодействие элементов или их оксидов с углем. Сплавление соответствующих металлов, неметаллов или их оксидов с углеродистыми материалами (кокс, сажа, антрацит) осуществляют в электрических печах при температуре 2000°С и выше. Получают карбиды обязательно в атмосфере инертных (гелий, аргон) или восстановительных (водород, оксид углерода CO) газов:

$$Si + C = SiC$$

$$Ti + C = TiC$$

$$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO$$

$$TiO_2 + 3C = TiC + 2CO$$

Неметаллы и металлы должны быть в виде тонких порошков. Этим способом еще в конце прошлого столетия карбид титана впервые приготовил Анри Муассан, расплавляя шихту из оксида титана TiO_2 и углерода в пламени вольтовой дуги.

Одним из важнейших карбидов, применяемых в технике, является карбид кремния. В чистом виде он хороший изолятор, но в зависимости от наличия примесей приобретает полупроводниковые свойства и в последнее десятилетие находит все возрастающее применение в полупроводниковой технике. Полупроводниковые свойства карбида кремния в сочетании с большой механической, термической и химической стойкостью удовлетворяют самым разнообразным требованиям. Полупроводниковые свойства карборунда сохраняются даже при 700—1000°С и могут быть использованы в ракетной технике. Диоды и триоды выдерживают значительные механические нагрузки и сжатия. Выпрямитель из карбида кремния может эксплуатироваться при рабочих температурах до 1000°С, что выгодно отличает его от германиевых и кремниевых преобразователей электрического тока. Следует также отметить, что по стойкости к радиации карбид кремния в 10 раз устойчивее полупроводникового кремния.

Чистые монокристаллы карбида кремния прозрачны. В 1927 г. ленинградский физик О. В. Лосев обнаружил свечение кристаллов карборунда при прохождении через них электрического тока. Это открытие позволило создать люминесцентные диоды (светодиоды) — источники равномерного свечения с высоким коэффициентом полезного действия.

Достаточно чистый карбид кремния получают термическим разложением и восстановлением кремнийорганического соединения метилтрихлорсилана $SiCH_3Cl_3$ и толуола. Этот метод получил промышленное распространение. Синтез осуществляется при 1800°С в токе водорода. Монокристаллический полупроводниковый карбид кремния содержит незначительное количество (до 10^{-7}%) нерегулируемых примесей.

Огнеупорные и кислотостойкие свойства карбида кремния в сочетании с высокой механической прочностью и большой теплопроводностью создают возможности использования его в разнообразных отраслях техники.

Карбид кремния применяют как материал для металлургических и электрических печей, для изготовления огнеупорных изделий и футеровки разнообразной химической аппаратуры. В начале 90-х годов прошлого века карбид кремния вследствие высокой твердости впервые был применен для обработки металлов. В настоящее время карборунд, уступающий по твердости лишь алмазу и карбиду бора, широко применяют как абразивный материал. В частности, из него изготовляют точильные и шлифовальные круги. Карборунд является составной частью высокотемпературных нагревательных стержней (силитов) для электрических печей. Силит получают обжигом в инертной или восстановительной атмосфере при 1500°С смеси карборунда, кремния и глицерина. Наряду с электропроводностью силит обладает значительной механической прочностью и химической стойкостью. На основе карборунда получают сплавы, применяемые в качестве жаростойких материалов. В сооружениях с интенсивным движением (вокзалы, метро и т. д.) для предотвращения ускоренного истирания покрытий применяют плиты из карбида кремния.

Большое промышленное значение имеет карбид титана. Он является составляющей (от 5 до 60%) металлокерамических режущих сплавов, известных под названием «победит». Эти сплавы обладают большой твердостью, которая сохраняется при нагревании до 1000°С, что необходимо для быстрорежущих марок сплавов. Особо твердые сплавы на основе твердых тугоплавких карбидов приготовляют методом порошковой металлургии — спеканием брикетов из смеси порошков.

Метод порошковой металлургии был разработан в 1826 г. русским профессором П. Г. Соболевским. Собра-

нию ученых профессор представил платиновые монеты, изготовленные не чеканкой, а из порошка платины. Так возник новый метод получения твердых материалов. Основой для сплава победит служат металлические порошки карбидов (размер частиц — несколько микронов). После прессования порошков карбидов титана и вольфрама и металлического кобальта и их спекания в инертной атмосфере получают монолитный твердосплавный брикет. Карбиды придают такому сплаву твердость, а кобальт — необходимую механическую прочность.

На основе карбида титана (10—40%) созданы жаропрочные сплавы, сохраняющие механическую прочность до температуры в 2000°С. Эти сплавы являются перспективными конструкционными материалами, так как их можно эксплуатировать при температуре на 100—200°С выше по сравнению с жаропрочными сталями. Инструментальная, шарикоподшипниковая и многие другие марки особо прочных сталей в своем составе также содержат карбид титана. Высокая твердость карбида титана позволяет применять его в качестве абразивного материала как в порошке, так и в цементированном виде. Свойство карбида титана хорошо проводить электрический ток используется при изготовлении дуговых ламп.

Карбид циркония, являющийся аналогом карбида титана, входит в состав инструментальных, быстрорежущих, шарикоподшипниковых и других твердых и износостойких марок сталей. Его используют для синтеза тетрахлорида циркония, являющегося сырьем при получении металлического циркония и циркониевых сплавов. Карбид циркония применяют в качестве геттера в вакуумной технике, при изготовлении огнеупорных изделий.

Карбид гафния, обладая исключительно высокой температурой плавления, применяется для изготовления деталей реактивных двигателей, огнеупорных изделий и тиглей для выплавки тугоплавких металлов.

2. НИТРИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

Нитридами называют химические соединения азота с различными элементами. Для IV группы характерны нитриды и с ковалентной связью, и образованные внедрением атомов азота в кристаллическую решетку элемента.

Углерод, кремний, германий и олово образуют нитриды с кристаллической решеткой, в которой атомы азота связаны с атомами металла ковалентными связями. Такие нитриды имеют формулы, отвечающие обычным валентностям элементов, и могут рассматриваться как производные аммиака, в котором атомы водорода замещены на элемент четвертой группы: C_3N_4, Si_3N_4, Ge_3N_4, Sn_3N_4.

В металлоподобных нитридах титана, циркония и гафния не соблюдается обычная валентность элементов, и они имеют условные формулы: TiN, ZrN и HfN. Свинец с азотом не взаимодействует и нитридов не образует.

Нитриды элементов IV группы по строению, физическим и химическим свойствам имеют много общего с соответствующими карбидами. Это очень тугоплавкие вещества, обладающие большой твердостью и теплопроводностью. Нитриды, как и карбиды, довольно термостойки при нагревании и обладают относительной химической устойчивостью. Например, нитрид углерода до 1000°С не реагирует с кислородом, водородом, водяным паром. Нитриды химически инертны к действию холодных и кипящих кислот, щелочей, расплавленных металлов и т. д.

Общим способом получения нитридов является непосредственное взаимодействие веществ с азотом или аммиаком:

$$3Si + 2N_2 = Si_3N_4$$

$$3Si + 4NH_3 = Si_3N_4 + 6H_2$$

Реакцию осуществляют при 1000—1200°С в электрических печах. Применяемые для реакции азот и аммиак не должны содержать паров воды и кислорода во избежание загрязнения нитрида оксидами соответствующих элементов.

Для получения нитридов из трудновосстанавливаемых оксидов применяют метод восстановления их в среде азота. Так получают нитриды титана, циркония и гафния. В качестве восстановителей обычно используют уголь.

Однородную смесь из оксида металла и угля брикетируют под давлением около 200 *атм*. Азот предварительно очищают от следов кислорода. Реакцию осуществляют в две стадии. На первой стадии оксид восстанавливается углем до металла, на второй металл насыщается азотом до нитрида:

$$TiO_2 + 2C = Ti + 2CO$$

$$Ti + {}^1/_2N_2 = TiN$$

Высокая жаропрочность, жаростойкость нитридов кремния, титана, циркония и гафния используется при создании сплавов с высокой жаропрочностью для техники высоких температур, энергетики и других отраслей. Нитрид титана необходим для получения твердых инструментальных сталей. Его также применяют как сверхтвердый материал для шлифовки и абразивной обработки особо твердых материалов.

Исключительная стойкость нитридов (например, нитрида кремния Si_3N_4) к воздействию химических реагентов, даже таких, как плавиковая кислота, расплавы щелочей и металлов, в сочетании с огнеупорностью используется в химической промышленности. Из них изготовляют футеровку ванн для получения металлов электролизом расплавленных солей, футерованную арматуру, сопла для распыления расплавленных металлов, тигли для плавки сверхчистых металлов и т. д.

Для поверхностного упрочения деталей машин и механизмов из титана, циркония, гафния и их сплавов (особенно сплавов с железом) применяют азотирование — получение нитридных покрытий на металле или сплаве. Азотирование осуществляют нагреванием изделия в среде азота при температуре около 1000°С. Этим достигается высокая твердость, износостойкость и высокая коррозионная устойчивость.

Нитриды титана, циркония и гафния хорошо проводят электрический ток и используются как токопроводящие элементы. В отличие от них нитрид кремния обладает очень высокими изоляционными свойствами. Применяют нитриды элементов IV группы и как катализаторы в органическом синтезе.

3. СУЛЬФИДЫ, СЕЛЕНИДЫ И ТЕЛЛУРИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

Сульфиды. Сульфидами называют химические соединения серы с различными элементами. Известны сульфиды всех элементов IV группы. Все эти сульфиды, кроме сульфида свинца PbS, имеют переменный состав. Так, для титана известны 5 сульфидов переменного состава: Ti_2S, TiS, Ti_2S_3, TiS_2 и TiS_3.

Сульфиды — химически устойчивые соединения по отношению к расплавленным малоактивным металлам,

сплавам и солям при высоких температурах. Однако их устойчивость падает по мере увеличения содержания серы в соединениях. Сульфиды элементов IV группы мало или практически нерастворимы в воде.

Характерной особенностью сульфидов является их цвет — они окрашены в различные цвета, и это используется в аналитической химии для разделения катионов при качественном анализе растворов солей. Например, сульфид кремния SiS_2 бесцветный, сульфид германия GeS_2 белый, сульфиды олова SnS серо-бурого, а SnS_2 желто-коричневого цвета. Сульфид свинца PbS, встречающийся в природе в виде минерала свинцовый блеск, черного цвета. Сульфиды подгруппы титана имеют желтый, оранжевый, коричневый, пурпурный и черный цвета.

Наиболее распространенным методом получения сульфидов является непосредственное взаимодействие простых веществ:

$$Ti + S_2 = TiS_2$$

Сплавление исходных веществ в мелкодисперсном состоянии осуществляют в отсутствие воздуха. Сульфиды можно получить, пропуская в водные растворы соответствующих солей сероводород:

$$Sn(SO_4)_2 + 2H_2S = SnS_2\downarrow + 2H_2SO_4$$

Вместо сероводорода можно использовать раствор сульфида натрия. Выпавший в осадок сульфид отфильтровывают, промывают до нейтральной реакции и высушивают.

Некоторые сульфиды элементов IV группы находят практическое применение. Сульфид свинца PbS обладает ценными свойствами, позволяющими применять его в полупроводниковой технике. Примеси других элементов и преобладание серы или свинца по сравнению со стехиометрическим составом сообщают сульфиду свинца дырочный или электронный механизм проводимости (см. стр. 133).

Промышленностью СССР из сульфида свинца изготовляют высококачественное фотосопротивление и материал для термоэлементов. Большой практический интерес представляет зависимость чувствительности фотосопротивления из PbS от температуры: с понижением температуры чувствительность его резко возрастает. Охлаждение фотосопротивлений осуществляется также

полупроводниковыми охлаждающими устройствами — замечательный пример совместного использования различных по назначению полупроводниковых устройств. Работа термоэлектрических охлаждающих устройств основана на последовательном соединении чередующихся друг с другом систем ветвей спаев с электронной и дырочной проводимостью (см. стр. 133). При протекании электрического тока одна система спаев охлаждается, в то время как другая нагревается. При перемене направления тока горячая система спаев будет охлаждаться, а холодная — нагреваться.

Интересное практическое применение зависимости электрического сопротивления от освещения имеет фоточувствительная полупроводниковая бумага. Электрическое фотографирование печатных текстов за несколько секунд при помощи полупроводников получает широкое распространение. Вот принцип действия электрофотографического репродукционного аппарата «Эра».

Бумага с тонким слоем фоточувствительного полупроводникового вещества (PbS и др.) в кассете аппарата заряжается отрицательным электрическим зарядом. На поверхность полупроводникового слоя проектируется снимаемое изображение. Под действием света различно освещенные участки изображения на бумаге имеют различную плотность отрицательных зарядов. Наэлектризованная положительно порошкообразная краска покрывает изображение, ее избыток сдувают. Там, где отрицательный заряд был больше, прочнее и в большем количестве пристали положительно заряженные крупинки краски. При последующем легком нагревании краска расплавляется и прочно связывается с бумагой. Фотокопия с оригинала готова.

Сульфид свинца применяют также и для изготовления глазурного покрытия гончарных изделий. Сульфид титана обладает высокими смазочными (антифрикционными) свойствами и используется в подшипниковых сплавах и материалах. При сульфидировании трущейся поверхности (например, подшипника) образуется слой сульфида, который является как бы сухой смазкой. Сульфид титана обладает полупроводниковыми свойствами, а также находит применение в органическом синтезе. Сульфид олова SnS_2 (сусальное золото) — составная часть красок для живописи, золочения деревянных, гипсовых и других изделий, мозаичных работ и т. д.

Сульфиды других элементов IV группы пока не находят практического применения, но имеющиеся отдельные рекомендации по их применению позволяют сделать предположение о их практическом применении в недалеком будущем.

Селениды и теллуриды — соединения селена и теллура с электроположительными элементами. Селениды и теллуриды элементов IV группы являются аналогами сульфидов и очень близки им по строению и физико-химическим свойствам. Их состав подобен составу сульфидов. Селениды и теллуриды подгруппы титана относительно тугоплавкие соединения с температурой плавления 2000—2500°С. С увеличением содержания селена и теллура металлические свойства переходят в полупроводниковые. Получают селениды и теллуриды элементов IV группы непосредственным нагреванием или сплавлением элементов в инертной среде или действием на них паров селена или теллура.

Селениды элементов IV группы, особенно селенид свинца PbSe, применяют главным образом в технике полупроводников.

Все теллуриды элементов IV группы являются полупроводниками, и это является основной перспективной областью их применения при изготовлении фотосопротивлений и фотоэлементов. Высокотемпературные полупроводниковые устройства для термогенераторов на основе теллуридов выдерживают нагревание до 1100°С. При этом сохраняется очень высокий (до 10%) коэффициент полезного действия. Их высокая чувствительность к электромагнитному и инфракрасному излучениям используется в приборах для измерения напряженности магнитного поля и в приемниках инфракрасного излучения. Из теллуридов изготавливают фоточувствительные слои в передающих телевизионных трубках. Чувствительность к рентгеновским γ-лучам, α- и β-частицам используется в счетчиках и дозиметрических приборах.

Из других бинарных соединений элементов IV группы следует отметить соединения с мышьяком (арсениды) и с фосфором (фосфиды). Эти соединения интересны только в теоретическом отношении, так как их практическое применение в настоящее время незначительно.

Глава X. КИСЛОТЫ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ И ИХ СОЛИ

1. УГОЛЬНАЯ КИСЛОТА И ЕЕ СОЛИ

Не будет преувеличением сказать, что угольная кислота — самая распространенная из кислот. И действительно, любая вода (речная, водопроводная, колодезная и т. д.) всегда содержит растворенный оксид углерода CO_2, а этот раствор и представляет собой угольную кислоту. Обычная газированная вода является концентрированным раствором угольной кислоты.

Во всех учебниках пишут, что угольная кислота — это очень слабая кислота: синий раствор лакмуса в угольной кислоте меняет свою окраску незначительно. Раствор становится слабо-красного цвета. В действительности силу угольной кислоты мы не знаем. Объясняется это следующими обстоятельствами. Сила кислот, в том числе и угольной, оценивается по степени диссоциации:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$$

Образующийся ион HCO_3^- тоже диссоциирует:

$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$$

Вторая ступень диссоциации, как и у всех двухосновных кислот, протекает в незначительной степени. Степень диссоциации определяется как отношение продиссоциировавших молекул к общему числу молекул, имевшихся в растворе до диссоциации. Для угольной кислоты мы не знаем количество молекул, имевшихся до диссоциации, и поэтому не можем правильно рассчитать степень диссоциации. При расчетах мы предполагаем, что весь оксид углерода CO_2, растворенный в воде, вступает с ней в реакцию:

$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3$$

В этом случае степень диссоциации α, т. е. отношение

$$\alpha = \frac{\text{количество продиссоциировавших молекул}}{\text{общее число молекул до диссоциации}},$$

имеет незначительную величину. Но практически большая часть оксида углерода (IV) не вступает в реакцию с водой, а находится в растворенном состоянии в виде молекул CO_2. Поэтому знаменатель вышеприведенной дроби в действительности имеет небольшую величину, и степень диссоциации угольной кислоты гораздо больше, чем мы предполагаем.

Таким образом, угольная кислота по своей природе представляет раствор оксида углерода в воде с незначительной примесью диссоциированных и недиссоциированных по двум ступеням диссоциации (см. выше) молекул угольной кислоты. Химический состав раствора угольной кислоты правильнее писать в виде равновесия:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

Большая стрелка указывает направление смещения равновесия.

Наличие в водном растворе оксида углерода CO_2 было доказано с помощью инфракрасной спектроскопии. При пропускании инфракрасных лучей с определенной длиной волны через раствор угольной кислоты обнаруживается сильное поглощение, которое характерно для молекул оксида углерода (IV).

Угольная кислота какого-либо промышленного значения не имеет. Но в природе она является мощной силой, преобразующей облик нашей планеты. При 20°С в одном объеме воды растворяется 0,88 объема оксида углерода CO_2. Этот раствор по отношению к некоторым минералам и металлам довольно агрессивен. Подземные воды, содержащие оксид углерода CO_2, хорошо растворяют известковые породы, состоящие из карбонатов кальция и магния. При этом образуются кислые соли:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2$$

Длительное воздействие воды, содержащей оксид углерода CO_2, на известковые породы приводит к образованию пещер. В СССР множество таких пещер имеется в Крыму. Часто с их потолка свисают большие «сосульки» — сталактиты, состоящие из карбонатов кальция и магния. Навстречу сталактитам с пола пещеры постепенно вырастают сталагмиты. Через некоторое время сталак-



Рис. 33. Минеральные образования сталагмитов и сталактитов.

титы и сталагмиты соединяются, и в пещере вырастает лес колонн (рис. 33). Образование таких пещер происходит, конечно, очень медленно, в течение тысячелетий. Сталактиты и сталагмиты появляются за счет того, что просачивающаяся вода с потолка пещеры, насыщенная кислыми карбонатами кальция и магния $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$, стекает по каплям и испаряется. При этом происходит частичное разложение гидрокарбонатов:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

Средние соли кальция и магния нерастворимы. Эти-то соли и образуют сталактиты и сталагмиты.

Несмотря на свою кажущуюся «слабость», угольная кислота не совсем безобидное вещество. Дождевые воды, содержащие оксид углерода CO_2, медленно растворяют мрамор, поэтому мраморные статуи и другие памятники искусства и старины постепенно разрушаются. Угольная кислота активизирует процессы окисления металлов, в частности ускоряет процесс ржавления железа.

Угольная кислота дает большое количество средних и кислых солей. Наибольшее значение имеют соли натрия, особенно средняя соль — карбонат натрия Na_2CO_3. Карбонат натрия бывает в безводном состоянии (кальцинированная сода Na_2CO_3) и в виде различных кристаллогидратов. Ниже 32,5°С из водного раствора выделяется десятиводный кристаллогидрат $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, а в интервале температур 32,5—36°С — семиводный $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$. При более высоких температурах из раствора выделяется одноводная соль, или моногидрат $Na_2CO_3 \cdot H_2O$. При прокаливании кристаллогидратов выше 109°С происходит их обезвоживание (кальцинация) и образуется кальцинированная сода.

Сода довольно широко распространена в природе. Наиболее значительны следующие природные источники соды. Озеро Магади в Восточной Африке (Кения). В илистом грунте этого озера отложения соды достига-

ют глубины 180 *м*, а ее запасы оцениваются в 200 млн. *т*. Некоторые озера Арабской Республики Египет содержат трону — смесь соды и гидрокарбоната натрия. Песчанистые берега этих озер пропитаны раствором троны. Встречаются «содовые озера» в Китае, Калифорнии. В Советском Союзе многочисленные содовые озера находятся в Сибири (группа озер Таптар). Переработка природной соды в СССР проводится на Михайловском содовом заводе в Кулундинской степи.

Основным методом выделения соды является перекристаллизация. В древности соду добывали исключительно из содовых озер. Так, раскопки, проведенные в Древнем Египте, показали, что образцы стекол, относящиеся к XXX в. до н. э., приготовляли на основе соды. Применялась сода также при стирке и отбелке тканей. Соду в Древнем Египте добывали из озера Вади Натрун. По-видимому, название «натронная сода» и происходит от названия этого озера. Соду в те времена добывали также из золы растений, произраставших на солончаковых почвах, с большим содержанием поваренной соли. Растения «перерабатывали» хлорид натрия в соли органических кислот. При превращении растений в золу (озолении) соли органических кислот переходили в карбонат натрия. В Александрии, а затем в Испании специально культивировали эти растения, и их плантации приносили немалые доходы. Добытая сода шла не только для употребления внутри страны, но и была предметом торговли и вывоза.

Уже в XVII в. в промышленно развитых странах стал ощущаться недостаток соды, что стало тормозом для развития ряда отраслей промышленности, особенно стекольной. Во Франции был объявлен конкурс на изыскание нового способа получения соды. После упорной четырехлетней работы французский врач, инженер и химик Никола Леблан в 1789 г. предложил новый способ получения соды. Из поваренной соли получали сульфат натрия:

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl \qquad (1)$$

Затем сульфат натрия прокаливали с углем:

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2 \qquad (2)$$

После прокаливания сульфида натрия с известью получали соду:

$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS \qquad (3)$$

Выделяющийся во второй реакции оксид углерода CO_2 использовали для получения извести и сероводорода из сульфида кальция:

$$CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + H_2S \qquad (4)$$

Сероводород окисляли до серы:

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S, \qquad (5)$$

которую использовали для получения серной кислоты.

Таким образом, в качестве отхода получался хлороводород. Вначале его выпускали в воздух, что приводило к отравлению атмосферы. Впоследствии научились поглощать хлороводород водой. Получающаяся соляная кислота тоже нашла промышленное применение.

Первый содовый завод по способу Н. Леблана заработал в г. Сен-Дени в 1892 г. За открытие метода получения соды Н. Леблану во Франции был поставлен памятник. Способ Леблана применялся почти в течение ста лет, но он постепенно был вытеснен более дешевым способом, который предложил бельгийский предприниматель и изобретатель Эрнест Сольве.

Исходными веществами для получения соды по методу Сольве являются поваренная соль, оксид углерода CO_2 и аммиак. Способ носит название аммиачного. Раствор поваренной соли, получаемой из природных источников (морской воды, каменной соли и т. д.), сначала очищают от хлоридов кальция и магния. Эти хлориды всегда примешаны в тех или иных количествах к природным соединениям хлорида натрия. Для этого к раствору добавляют рассчитанное количество гидроксида кальция (гашеной извести) и соды:

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2\downarrow + CaCl_2$$
$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2NaCl$$

Раствор отстаивают и отфильтровывают для удаления гидроксидов и карбонатов. Затем раствор хлорида натрия, называемый рассолом, насыщают аммиаком (на 1 *л* рассола 85 *г* NH_3) и оксидом углерода (на 1 *л* рассола 40 *г* CO_2). При этом протекают следующие реакции:

$$2NH_3 + CO_2 + H_2O = (NH_4)_2CO_3$$
$$(NH_4)_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NH_4HCO_3$$

Гидрокарбонат аммония вступает в обменную реакцию с хлоридом натрия:

$$NH_4HCO_3 + NaCl \rightleftarrows NaHCO_3 + NH_4Cl$$

Эта реакция равновесная, но равновесие все время смещается в сторону образования гидрокарбоната натрия, так как он плохо растворим и выпадает в осадок. На практике получают 70—72% гидрокарбоната натрия от теоретически возможного количества. Гидрокарбонат натрия отфильтровывают на барабанных вакуум-фильтрах, высушивают, прокаливают и получают кальцинированную соду:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Оксид углерода CO_2 снова используют в процессе. Хлорид аммония также перерабатывают. Для этого его нагревают совместно с гашеной известью и получают аммиак — аммиак снова возвращается в производство:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O$$

Следовательно, единственным отходом производства является хлорид кальция. Схема производства соды по аммиачному методу приведена на рисунке 34. Э. Сольве организовал фирму по производству соды. В настоящее время бельгийский химический концерн «Сольве»—одна из крупнейших в капиталистическом мире монополий по производству соды и содовых продуктов.

Сода, помимо стекольной промышленности, используется для приготовления мыла и моющих средств. Она входит в состав охлаждающих жидкостей для резцов при обработке металлов на металлорежущих станках. В больших количествах раствор соды применяют для промывки загрязненных металлических изделий перед консервацией с целью предохранения их от коррозии.

В лабораторных условиях и в промышленности карбонат натрия является исходным веществом для получения карбонатов различных металлов. Эти области применения карбоната натрия связаны с его свойствами. Карбонат натрия — соль сильного основания и слабой летучей кислоты. Поэтому при спекании или сплавлении с кислотными оксидами нелетучих кислот оксид углерода CO_2 легко вытесняется:

$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2$$

В данном случае образуется силикат натрия — растворимое стекло.

В водном растворе карбонат натрия создает сильнощелочную среду, что объясняется гидролизом этой соли:

$$Na_2CO_3 + H_2O = NaOH + NaHCO_3$$

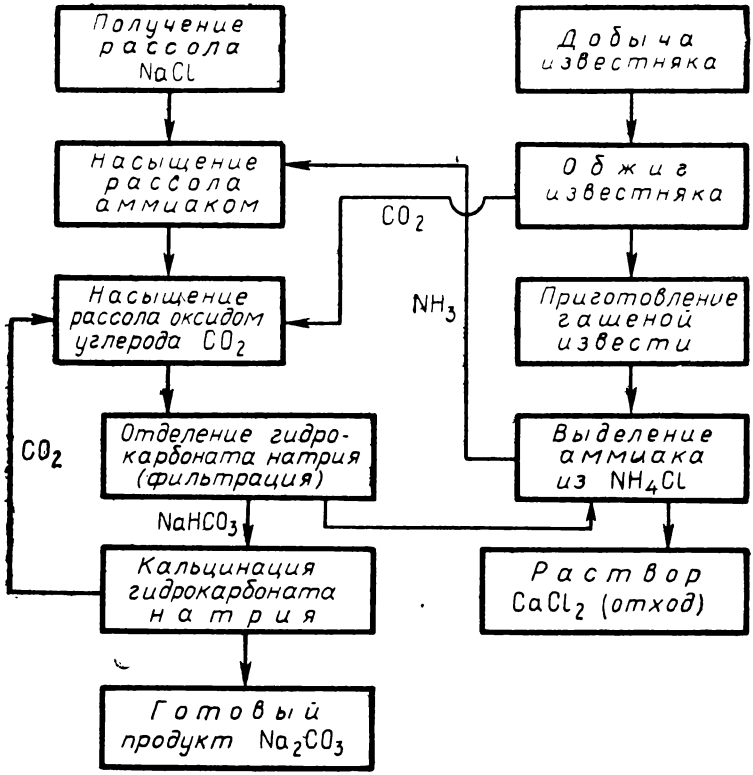


Рис. 34. Схема производства карбоната натрия аммиачным методом.

Почему же карбонат натрия вступает в подобные реакции, а соли натрия, образованные сильными кислотами, например серной, гидролизу не подвергаются? Рассмотрим реакции с учетом электролитической диссоциации исходных и полученных веществ. Карбонат натрия, едкий натр и гидрокарбонат натрия хорошо диссоциируют:

$$Na_2CO_3 \rightleftarrows 2Na^+ + CO_3^{2-}$$

$$NaOH \rightleftarrows Na^+ + OH^-$$

$$NaHCO_3 \rightleftarrows Na^+ + HCO_3^-$$

Вода и ион HCO_3^- также частично диссоциируют:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$$

Но диссоциация воды и особенно кислотного остатка HCO_3^- протекает в самой незначительной степени. Поэтому воду, участвующую в реакции, можно в уравнении писать как в виде молекул, так и в виде ионов:

$$2Na^+ + CO_3^{2-} + H^+ + OH^- \rightleftarrows Na^+ + OH^- + Na^+ + HCO_3^-$$

Исключив ионы, которые во время реакции не меняются, получим:

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftarrows HCO_3^-$$

Таким образом, реакция гидролиза гидрокарбоната натрия сводится к присоединению иона H^+ к иону CO_3^{2-} («стяжение» ионов) и образованию очень прочного иона HCO_3^-. Это стяжение ионов и является причиной гидролиза. В случае солей сильных кислот и сильных оснований стяжение отсутствует — гидролиз не происходит. Можно эту реакцию рассматривать и как взаимодействие иона CO_3^{2-} с молекулами воды. Тогда будет понятно появление щелочной реакции в растворе гидрокарбоната натрия:

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$

В меньших количествах готовят гидрокарбонат натрия $NaHCO_3$, называемый также питьевой содой. Получают его насыщением раствора карбоната натрия оксидом углерода CO_2:

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NaHCO_3$$

Из-за сравнительно плохой растворимости в воде гидрокарбонат натрия выпадает в осадок. В растворе гидрокарбонат натрия создает слабощелочную среду. Следовательно, в слабой степени это вещество также подвергается гидролизу:

$$NaHCO_3 + H_2O \rightleftarrows NaOH + H_2CO_3$$

При нагревании гидрокарбонат натрия разлагается с выделением оксида углерода (IV):

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

Разложение этого карбоната является распространенным лабораторным способом получения оксида углерода CO_2 (рис. 35). Кислотное расщепление карбоната и гидрокарбоната натрия также может служить лабораторным способом получения оксида углерода CO_2 (рис. 36).

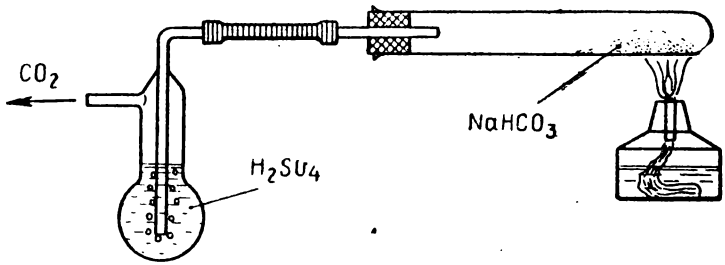


Рис. 35. Лабораторный способ получения оксида углерода CO_2.

Эти карбонаты под действием кислот легко разлагаются с выделением оксида углерода (IV) и образованием соответствующих солей:

$$2NaHCO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2CO_2 + 2H_2O$$

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2 + H_2O$$

Гидрокарбонат натрия применяют в медицине для снижения кислотности желудочного сока. Раствор гидрокарбоната натрия — составная часть заряда пенного огнетушителя. При использовании огнетушителя гидрокарбонат натрия взаимодействует с растворами серной кислоты и сульфатов. В результате реакции выделяется оксид углерода CO_2 и образуется обильная пена, выбрасываемая давлением газа.

Иногда гидрокарбонат натрия добавляют в тесто перед выпечкой мучных изделий. В тесте выделяется некоторое количество оксида углерода CO_2, который придает выпеченному изделию рыхлость. Оксид углерода (IV) об-

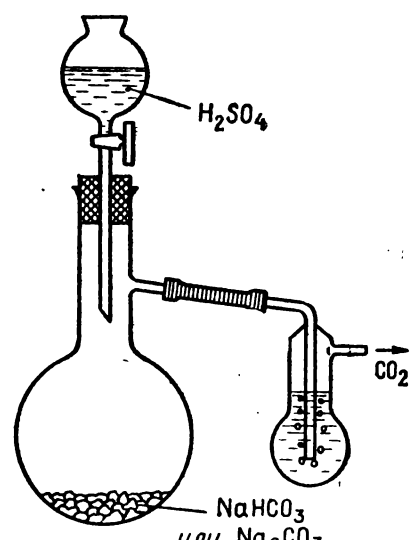


Рис. 36. Прибор для кислотного расщепления карбоната натрия и гидрокарбоната натрия

разуется в тесте за счет взаимодействия гидрокарбоната натрия с органическими кислотами, образующимися при хранении теста, а также за счет термического разложения этой соли при выпечке.

Процессы, происходящие в живом организме, протекают только при определенном значении концентрации водородных ионов (pH). Гидрокарбонаты выполняют очень важную физиологическую роль. Являясь буферными веществами[1], они регулируют постоянство реакции крови, лимфы и межклеточных жидкостей.

Карбонат калия K_2CO_3 (поташ[2]) и гидрокарбонат калия $KHCO_3$ очень похожи на соответствующие соли натрия. В настоящее время их готовят взаимодействием оксида углерода CO_2 с едким кали:

$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O$$

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2KHCO_3$$

Ранее карбонат калия готовили из золы растений. Золу нагревали с водой, раствор фильтровали через холст и фильтрат выпаривали.

Так во времена Петра I готовили карбонат калия, и Россия значительное его количество продавала за границу. Карбонат калия шел в то время исключительно для приготовления калийного мыла. В настоящее время карбонат калия используется главным образом для приготовления калийного стекла, из которого изготовляют лабораторное стекло, устойчивое к химическим реагентам.

Карбонаты других металлов, в том числе и тяжелых, получают при взаимодействии раствора карбоната натрия или калия с растворами солей металлов, например:

$$CoCl_2 + Na_2CO_3 = CoCO_3\downarrow + 2NaCl$$

$$MgSO_4 + Na_2CO_3 = MgCO_3\downarrow + Na_2SO_4$$

Иногда получаемые карбонаты загрязнены основными солями. Для уменьшения этого вида загрязнений при осаждении карбонатов применяют гидрокарбонат натрия, насыщенный оксидом углерода CO_2.

Как ранее было указано, карбонаты кальция и магния широко распространены в природе. Скопления мине-

---

[1] *Буферные вещества* — растворы слабых кислот, слабых щелочей или солей, применяемые для поддержания постоянной степени кислотности или щелочности среды.

[2] *Поташ — горшечная зола* (от франц. pot — *горшок*, ache — *зола*).

ралов кальция и магния образуют мощные толщи (известняки, мраморы, доломиты). Карбонат свинца встречается в природе в виде минерала церрусита, он является ценной металлической рудой. Ранее его применяли для изготовления белой масляной краски — свинцовых белил. Ввиду ядовитости в настоящее время церрусит имеет ограниченное применение: его используют для получения особо прочных покрытий.

2. ГИДРОКСИДЫ И СОЛИ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ УГЛЕРОДА

Элементы подгруппы углерода образуют кислотные, амфотерные и основные гидроксиды.

Одним из наиболее распространенных методов получения кислот является взаимодействие кислотных оксидов с водой. Однако оксид кремния SiO_2 и оксиды его аналогов с водой практически не реагируют. Оксиды элементов подгруппы кремния взаимодействуют со щелочами при нагревании с образованием солей метакислот:

$$EO_2 + 2NaOH = Na_2EO_3 + H_2O$$

С оксидом кремния SiO_2 щелочи постепенно реагируют, образуя силикаты — соли метакремниевой кислоты:

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$$

Метакремниевая кислота H_2SiO_3 и ортокремниевая кислота H_4SiO_4 наиболее распространенные из кислот кремния. Метакремниевая кислота получается взаимодействием силикатов с соляной кислотой или хлоридом аммония:

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3 + 2NaCl$$

$$Na_2SiO_3 + 2NH_4Cl = H_2SiO_3 + 2NaCl + 2NH_3$$

Свободная метакремниевая кислота известна в виде нескольких форм с переменным содержанием воды. Эта кислота более слабая, чем угольная, она нерастворима в воде, но легко образует коллоидные растворы — золи. Метакремниевая кислота термически неустойчива и при нагревании разлагается:

$$H_2SiO_3 = H_2O + SiO_2$$

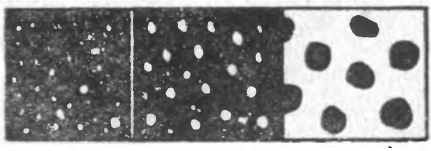


Рис. 37. Последовательный переход золя в гель (черным цветом обозначены пустоты в структуре геля).

Отщепление воды от нескольких молекул метакремниевой кислоты происходит в водном растворе и при комнатной температуре. Полученный золь коагулирует с образованием прозрачной студенистой массы — геля кремниевой кислоты (рис. 37). Высушенный гель кремниевой кислоты называют силикагелем.

Силикагель обладает очень высокой адсорбционной способностью — на 1 *г* силикагеля приходится до 400 $м^2$ поверхности. Он изготовляется в промышленном масштабе и находит широкое применение для извлечения летучих и пахучих веществ из паров и газов, очистки минеральных масел и нефти, обесцвечивания жидких органических продуктов. Силикагель жадно поглощает воду, и это свойство используется при сушке газов и жидкостей. Высококачественные сорта силикагеля, не содержащие примесей, находят применение в медицинской практике.

Свободный от примесей силикагель получают гидролизом силана SiH_4, тетрахлорида кремния $SiCl_4$ и кремнийорганических соединений — тетраэтоксисилана $Si(OC_2H_5)_4$ и др. (см. стр. 158). Используется силикагель также в качестве носителя катализаторов. Введением золей кремниевой кислоты в целлюлозные материалы достигается прочность, водонепроницаемость и огнестойкость изделия.

По структуре ортокремниевая кислота близка кварцу: атом кремния окружен тетраэдром из четырех атомов кислорода с присоединенным к кислороду водородом. Ортокремниевая кислота получается при гидролизе тетрахлорида кремния:

$$SiCl_4 + 4H_2O = Si(OH)_4 + 4HCl$$

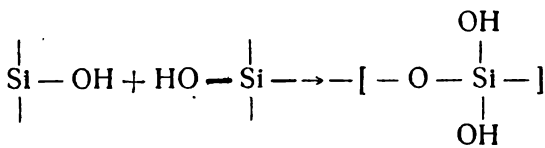
Соли ортокремниевой кислоты также носят название силикатов. Соли щелочных металлов кремниевых кислот растворимы в воде, силикаты других элементов нерастворимы.

Молекулярная масса свежевыделенной кремниевой кислоты — отвечает формуле $Si(OH)_4$ — около 100 у. е. Через несколько дней молекулярная масса кислоты до-

стигает 1000 у. е. и более. Это объясняется чрезвычайной легкостью самоконденсации кислоты, сопровождающейся выделением воды.

Кремний образует целый ряд поликремниевых кислот — производных метакремниевой и ортокремниевой. Эти кислоты существуют при строго определенных значениях pH и в определенных интервалах температур. Соли поликремниевых кислот называются полисиликатами. Поликремниевые кислоты — производные метакремниевой кислоты — можно представить как соединения молекул воды с несколькими молекулами оксида кремния SiO_2. Например, диметакремниевая кислота — $H_2Si_2O_5(H_2O \cdot 2SiO_2)$; триметакремниевая кислота — $H_2Si_3O_7(H_2O \cdot 3SiO_2)$ и т. д. Производные ортокремниевой кислоты можно представить формулой $(H_2O)_{n+1} \cdot SiO_2$. Например, диортокремниевая кислота $H_6Si_2O_7(3H_2O \cdot 2SiO_2)$ и т. д.

Полимерный продукт состава $(H_2SiO_3)_n$ получается конденсацией мономерной кремниевой кислоты:



Соли кремниевых кислот чрезвычайно распространены в природе в виде руд и минералов. Важнейшими силикатами являются алюмосиликаты, на долю которых приходится более половины массы земной коры. Природные силикаты исчисляются многими сотнями представителей. К ним относят кварц, граниты, полевые шпаты, кристаллические сланцы (слюды), асбест.

Кварц — пьезоэлектрик. Где только не находит техническое применение кристалл кварца в виде пластинки! Например, кварцевые часы высокой точности служат для «хранения» точного времени, определяемого астрономическими методами. Точность суточного хода кварцевых часов $\pm 0{,}001$ *сек.* Основной деталью пьезокварцевых стабилизаторов длины радиоволн (частоты), преобразователей давления в электрическую величину с точностью $\pm 1{,}5\%$, преобразователей электрической энергии в звуковую (громкоговорители и др.) и механическую (микрофоны, шумопеленгаторы, ультразвуковая механика) является пластинка из кварца.

Характерная особенность кварцевого стекла — высокая термическая устойчивость. Такое стекло можно сильно нагреть и сейчас же охладить в холодной воде. Это объясняется тем, что у кварцевого стекла коэффициент объемного расширения в 25 раз меньше, чем у обычного стекла. Кварцевое стекло прозрачно как для видимого света, так и для ультрафиолетового. Поэтому из кварцевого стекла изготавливают баллоны кварцевых ламп — источников ультрафиолетовых лучей. Специальные медицинские кварцевые лампы применяют для облучения ультрафиолетовыми лучами для профилактики гриппа, лечения рахита и других заболеваний. Используется кварцевая лампа и при проведении люминесцентного анализа.

Красиво окрашенные кристаллы кварца (аметист, цитрин, дымчатый кварц) являются полудрагоценными камнями.

Граниты — одна из самых распространенных пород в земной коре — прекрасный строительный и облицовочный материал. Незаменим гранит и для монументальной скульптуры. Отполированный до зеркального блеска, он создает неповторимую игру вкраплений, а необработанная, шершавая поверхность создает особую выразительность, поглощая свет.

Полевые шпаты — сырье для керамической, фарфоровой, стекольной, цементной и других отраслей промышленности. В строительстве их применяют в качестве поделочных материалов. Кристаллические сланцы (слюды) обладают высокой термостойкостью и высокими электроизоляционными свойствами и находят применение в электротехнике, радиотехнике. Они также используются как звуко- и теплоизоляционные материалы. Асбест — минерал с волокнистой структурой — теплоизоляционный и огнеупорный материал. Широкое применение находят слоистые минералы — слюды, тальк, каолинит. Драгоценные камни — изумруд, топаз, аквамарин — хорошо образованные кристаллы природных силикатов, окрашенные различными оксидами.

Искусственные силикаты также играют важную роль в жизни человека. Знакомство человека со стеклом — первым искусственным силикатом — произошло за 3500 лет до н. э. Искусственные силикаты — тема необъятная. Этой теме посвящены многие монографии. В СССР большим тиражом выходят специальные периодические изда-

ния — ежемесячные журналы «Стекло и керамика», «Цемент» и др. В этой книге может найти место лишь краткий перечень основных искусственных силикатных материалов.

Оконное стекло имеет основной состав $Na_2O{\cdot}CaO{\cdot}6SiO_2$. Но частичная замена натрия, кальция или кремния на другие элементы позволяет получать разнообразные сорта стекла: кварцевое, хрустальное, бутылочное, посудное, электроламповое, зеркальное, оптическое, иенское, пирекс, лабораторное — вот далеко не полный их перечень.

Цветное стекло в зависимости от примесей может иметь различный цвет: синий (от оксида кобальта CoO), зеленый (от оксида хрома Cr_2O_3 или оксида меди CuO), фиолетовый (от оксида марганца Mn_2O_3), розовый (от селена). При фотографических работах требуется красное освещение, поэтому применяют стекла, содержащие ничтожное количество мелкодисперсного золота. При медленном охлаждении стекла мельчайшие частицы золота равномерно распределяются по всей массе расплава. Вкрапленные частицы неразличимы даже в микроскоп, но окрашивают стекло в интенсивно красный цвет. Такое стекло носит название рубинового. Из рубинового стекла сделаны пятиконечные звезды Кремля. Площадь остекления каждой звезды составляет около 6 $м^2$. Интересно отметить, что поверхность звезды состоит из трех слоев: стекла рубинового, хрустального и молочно-белого. Верхний слой — рубиновое стекло разных оттенков. Это позволяет оттенить лучистую форму звезд. Внутренний слой — молочно-белое стекло. В дневное время красное стекло, освещенное снаружи, а не на просвет, кажется почти черным. Прослойка молочного стекла отражает большую часть дневного света, смягчая темноту рубинового стекла. Кроме того, молочно-белое стекло хорошо рассеивает свет ламп накаливания, размещенных внутри звезды. Промежуточный слой — хрустальное стекло — придает остеклению прочность. Ведь на высоте башен Московского Кремля очень сложные атмосферные условия: град, ураганный ветер и т. д.

Введение в стекло оксида алюминия Al_2O_3 вместо оксида кремния SiO_2 придает стеклу повышенную механическую прочность. Из такого стекла изготавливают специальные бутылки для насыщенных углекислым газом напитков (шипучих). Они могут выдерживать давление

до 20—30 *ат*. В 1926—1928 гг. при разработке промышленного способа получения синтетического каучука советский химик С. В. Лебедев исследовал реакцию полимеризации бутадиена $CH_2=CH-CH=CH_2$ под давлением. В эти годы в Советском Союзе ощущалась нехватка в химическом лабораторном оборудовании. В качестве реактора С. В. Лебедев использовал бутылки из-под шампанских вин.

Введением добавок можно менять характеристики свойств стекла — механические, термические, оптические, магнитные, электрические, магнитооптические и электрооптические, химическую устойчивость. Существуют специальные стекла, задерживающие нейтроны, ультрафиолетовые и рентгеновские лучи и т. д. Пожалуй, единственным недостатком стекла является его хрупкость. Пытливый человеческий разум искал способы придания прочности хрупкому материалу — стеклу и возможность применения его для строительства. И вот советскими учеными и инженерами десять лет назад создан новый строительный материал из стекла — стеклопрофилит. Стеклопрофилит представляет собой замкнутый сварной контур в виде короба (рис. 38). Борский стекольный завод имени М. Горького впервые в практике мирового стеклоделия освоил массовое производство стеклопрофилита на станах непрерывной прокатки. Борский стекольный завод был первенцем. В настоящее время заводы выпускают миллионы квадратных метров стеклопрофилита. Высокое светопропускание, тепло- и звукоизоляция, прочность, жесткость и многие другие свойства выгодно отличают этот материал из стекла. Стеклопрофилит стал широко применяться в строительстве, например при сооружении Дворца спорта в Горьком. Великолепна радужная окраска его стен при солнечном свете и отсвете электроламп при ночном освещении. Сплошные стеклянные стены делают Дворец спорта словно невесомым.

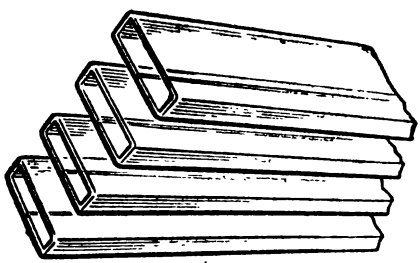


Рис. 38. Профилит из стекла коробчатого сечения.

Обычный фарфор состоит из 25% кварца, 25% полевого шпата и 50% каолина.

Фарфор, кроме изготовления посуды, неизменный материал в химическом машиностроении. Он выдерживает температуру до 200°С, устойчив против действия кислот (на 90%) и против действия щелочей (на 60%), обладает высокой стойкостью к истиранию. Недостаток фарфора — низкая ударная прочность. Здесь на помощь приходят нитевидные монокристаллы муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. При замене кварца нитевидными кристаллами муллита получают ударопрочный фарфор — новый конструкционный материал. Стойкость к ударным нагрузкам такого фарфора увеличивается почти в 5 раз. Кроме того, химическая стойкость в щелочах достигает 90%.

Для придания фарфору и керамическим изделиям водонепроницаемости их после обжига покрывают глазурью, а затем вторично обжигают. Глазурь — это бесцветное прозрачное стекло, в состав которого входят полевой шпат, мрамор, кварц, каолин и т. д. Аналогичный состав имеют эмали, применяющиеся для покрытия металлов. Глазури и эмали могут быть окрашены в различные цвета оксидами металлов, белую окраску получают при введении наполнителей TiO_2 и SnO_2.

В 1824 г. англичанин Джозеф Аспдин заявил патент на изготовление цемента. Он назвал его портландцементом, по аналогии с цветом камня в карьере близ города Портланд. Но в России задолго до патента англичанина знали чудесные свойства цемента. В 1710 г. по распоряжению Петра I в Петербург из Москвы доставляют цемент. Имеется архивный материал о строительстве литейного двора с применением цемента. В начале 60-х годов XVIII в. при строительстве Зимнего дворца архитектор В. В. Растрелли также применял цемент.

Цемент — важнейший строительный материал, образно называемый хлебом строительства. Он представляет собой смесь силикатов кальция $3CaO \cdot SiO_2$ и $2CaO \cdot SiO_2$, алюмината кальция $3CaO \cdot Al_2O_3$ и феррита кальция $3CaO \cdot Fe_2O_3$. При смешении цемента с водой тестообразная масса через некоторое время затвердевает.

В промышленности цемент получают прокаливанием смеси известняка или мела с глиной или доменными шлаками. Для получения высококачественного цемента необходимы определенные соотношения состава сырья и точная дозировка компонентов. При использовании сырья с повышенной влажностью применяют мокрый способ производства цемента. В сырье добавляют воду пример-

но до 40%, что позволяет производить перекачку составных частей смеси насосами по трубам и облегчает смешение. Тонко размолотые материалы высушивают. Если сырье имеет незначительную влажность, применяют сухой способ. При этом способе сырьевую смесь высушивают и измельчают.

Подготовленную по мокрому или сухому способу цементную смесь подвергают обжигу при температуре 1400—1500 °С в мощных вращающихся печах. Современная вращающаяся печь для обжига представляет собой вращающуюся наклонную трубу из толстой листовой стали, выложенную внутри огнеупорным материалом. Длина трубы достигает 185 *м* при диаметре 5 *м*. Гигантская печь весит около 3000 *т*. В ней свободно мог бы разместиться железнодорожный состав. В настоящее время разрабатывается еще более мощная печь — гигант диаметром 7 *м* и длиной 230 *м*. Ее суточная производительность 3000 *т*.

В процессе обжига оксидов кальция, кремния, алюминия и железа идет солеобразование. Получающиеся серо-зеленые гранулы размером с горошину (клинкер) охлаждают, тонко измельчают в шаровых мельницах и просеивают. Полученный порошок и является цементом.

Силикаты щелочных металлов натрия и калия растворимы в воде. Концентрированные водные растворы этих солей называют жидким стеклом. Жидкое стекло применяют во многих областях народного хозяйства. В больших количествах жидкое стекло используют для укрепления грунтов, например при постройке силикатированных шоссейных дорог. Когда возникла угроза разрушения одного из самых красивых зданий Одессы — оперного театра, для укрепления фундамента насытили грунт жидким стеклом. Грунт был закреплен. Так удалось спасти ценное архитектурное сооружение.

Пропитка жидким стеклом изделий из целлюлозы (бумаги, тканей, дерева и т. д.) придает им прочность, огнестойкость и водонепроницаемость. Жидкое стекло может служить в качестве клея, огнеупорных и кислотоупорных обмазок, связующих составов и при изготовлении огнезащитных красок.

Свойства природных слюд не всегда отвечают жестким требованиям диэлектриков, необходимых радио- и телевизионной технике, радарным установкам, ракетостроению и т. д. Часто волнистость поверхности, трещины,

расслоение, посторонние включения воздуха и минералов делают слюду непригодной для технических целей. Все это вызвало необходимость создания искусственной слюды. Синтетические кристаллы слюды получают из легкодоступных материалов — оксидов кремния, алюминия, магния и полевых шпатов. В структуру синтетической слюды обязательно должен входить фтор. Источником фтора служат фторид натрия и другие соли, содержащие фтор, а также побочные продукты промышленности фосфатных удобрений. Синтетическая слюда получается сплавлением шихты из этих материалов и кристаллизацией слюды из расплава. Разработанная технология позволяет получить кристаллы слюды с хорошими электрическими, механическими и оптическими свойствами (рис. 39).

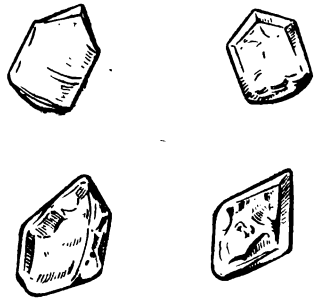


Рис. 39. Кристаллы синтетической слюды (фото в натуральную величину).

Силикаты Zn_2SiO_4, $MgSiO_3$ и $CdSiO_3$ используются для приготовления люминофоров. Люминофоры — источники «холодного света» — в настоящее время получили большое распространение. Наибольшее применение они находят при освещении лампами дневного света (люминесцентные лампы). В существующих тепловых источниках света более 90% излучения приходится на долю инфракрасного света. Это невидимое для человеческого глаза свечение. Спектральный состав ламп накаливания далек от спектрального состава дневного света. Всех этих недостатков в значительной степени лишены люминесцентные лампы.

Лампа дневного света состоит из стеклянной трубки с вольфрамовой спиралью. Внутренняя поверхность трубки покрыта тонким слоем люминофора. Трубка заполнена смесью паров ртути с аргоном при пониженном давлении. При включении лампы в сеть возбужденные молекулы ртути испускают ультрафиолетовое излучение, заставляя светиться видимым светом люминофорный слой.

В различных областях науки и техники применяют приборы, имеющие люминесцирующий экран — поверхность, покрытую слоем люминофора. Рентгеновские ап-

параты, телевизионные трубки, электронные микроскопы, экраны радиолокаторов и т. д. обязательно имеют люминесцирующий экран. При облучении рентгеновскими, радиоактивными, катодными, инфракрасными и другими лучами экран начинает светиться. Например, при просвечивании рентгеновскими лучами человека на люминесцентном экране по изменению интенсивности свечения можно точно определить места переломов костей, обнаружить инородное тело, диагностировать некоторые заболевания. При просвечивании металлической детали легко обнаруживаются внутренние раковины и трещины: раковинами и трещинами рентгеновские лучи не поглощаются, и поэтому наблюдается более яркое свечение в местах их расположения. Применяют люминофоры и для определения химического состава вещества, в судебной медицине и криминалистике, в экспериментальной ядерной физике и т. д.

Пермутиты—алюмосиликаты натрия или калия состава $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ — получают сплавлением кварца, каолина и соды при температуре около 1000°С. Их используют для снижения жесткости воды. По обменной реакции ионы натрия или калия в пермутите обмениваются на ионы металлов, обусловливающих жесткость воды (кальций, магний).

На основе силиката натрия искусственно приготавливают молекулярные «сита». Название очень точно отражает суть: молекулярное сито может «отсеивать» по величине молекулы! Это достигается однородностью отверстий в кристаллах сита и способностью к избирательному поглощению более мелких молекул. Например, имея смесь газов из водорода, кислорода, азота и метана, можно легко отделить метан на молекулярном сите с диаметром отверстий около 3,5 Å ($3{,}5 \cdot 10^{-8}$ *см*). Водород, кислород и азот имеют размер молекул от 2,4 до 3 Å и будут поглощаться ситом. Метан, имеющий размер в 4 Å, ситом практически не поглощается. Молекулярные сита широко применяют для осушки газов и жидкостей, разделения смесей веществ и т. д.

Минерал ультрамарин, обладающий красивым синим цветом, используют в качестве минеральной краски и для подсинивания белья. Он хорошо нейтрализует желтый цвет и находит применение в бумажной, хлопчатобумажной и других отраслях промышленности для придания

белизны различным материалам. С начала XVIII в. ультрамарин получают искусственно прокаливанием смеси каолина, соды, угля и серы. Его сложный состав можно приближенно представить в виде формулы $Na_8[S_2(AlSiO_4)_6]$. Окраску соединению придает сера в свободном состоянии и соединения серы. При замене серы и натрия на другие элементы получают пигменты красного, зеленого, фиолетового и другого цвета.

Для германия, олова и свинца характерны гидроксиды двух типов — соединения двухвалентных и четырехвалентных элементов. Гидроксиды двухвалентного состояния отвечают формулам $Ge(OH)_2$, $Sn(OH)_2$ и $Pb(OH)_2$. Гидроксиды четырехвалентного состояния отвечают формулам $Ge(OH)_4$, $Sn(OH)_4$ и $Pb(OH)_4$.

Поскольку оксиды вышеперечисленных элементов в воде почти нерастворимы, соответствующие им гидроксиды получают осаждением их из солей металлов действием сильных щелочей:

$$Pb(NO_3)_2 + 2NaOH = 2NaNO_3 + Pb(OH)_2$$
$$PbCl_4 + 4NaOH = 4NaCl + Pb(OH)_4$$

Раствор гидроксида германия $Ge(OH)_4$ имеет слабокислую реакцию. У гидроксидов олова и свинца (IV) кислотные свойства выражены в значительно меньшей степени. Гидроксид свинца $Pb(OH)_2$ обладает основными свойствами, которые уменьшаются при переходе к $Sn(OH)_2$ и $Ge(OH)_2$.

Все гидроксиды германия, олова и свинца имеют амфотерный характер и способны растворяться и в щелочах, и в кислотах. При сплавлении оксидов со щелочами образуются соли германиевых, оловянных и свинцовых кислот — германаты, станнаты и плюмбаты. В зависимости от избытка щелочи получаются мета- и ортопроизводные. Например, сплавлением оксида германия со щелочью, можно получить метагерманат калия K_2GeO_3 и ортогерманат калия K_4GeO_4:

$$GeO_2 + 2KOH = K_2GeO_3 + H_2O$$
$$GeO_2 + 4KOH = K_4GeO_4 + 2H_2O$$

Соли гидроксидов германия $Ge(OH)_2$, олова $Sn(OH)_2$ и свинца $Pb(OH)_2$ соответственно называются германитами, станнитами и плюмбитами.

Есть много общего в свойствах кислот кремния и гидроксидов германия, олова и свинца. Как и кремниевые кислоты, они часто выделяются в виде коллоидных раст-

воров, золей и гелей. Все гидроксиды содержат в своем составе значительное количество адсорбированной соды. Мономерный гидроксид олова $Sn(OH)_4$ склонен к самоконденсации.

Соли германиевых, оловянных и свинцовых кислот находят ограниченное практическое применение. Метастаннат меди $CuSnO_3$ употребляется в акварельной и масляной живописи в качестве зеленой краски. На основе свинцовых пигментов ортоплюмбата кальция Ca_2PbO_4 и метаплюмбата бария $BaPbO_3$ созданы антикоррозийные краски. Защитный слой образуется за счет отложения карбонатов, получающихся в результате гидролиза плюмбатов и поглощения оксида углерода CO_2 из воздуха или воды. Метастаннат натрия находит применение при изготовлении невоспламеняющихся целлюлозных материалов. После обработки шелка, пропитанного раствором метастанната натрия, сульфатом аммония происходит осаждение на волокне гидроксида олова (это используют при выработке утяжеленного шелка).

$$Na_2SnO_3 + (NH_4)_2SO_4 = H_2SnO_3 + Na_2SO_4 + 2NH_3$$

При последующей сушке выделяется оксид олова, придающий огнестойкость:

$$H_2SnO_3 = SnO_2 + H_2O$$

Длительное время метастаннат натрия широко применяли при крашении протравными красителями хлопка: метастаннат натрия образовывал с красителем нерастворимую краску на поверхности волокна. В настоящее время область применения протравных красителей все время сокращается из-за тусклого оттенка и метастаннат натрия применяется ограниченно.

Станнаты щелочных металлов натрия и калия применяются в качестве солей щелочных электролитов. Электролиты на основе станнатов служат для гальванического лужения железных изделий, листовой стали и жести. Для защиты от коррозии гальваническому лужению подвергают также медь и другие металлы.

Германиты и станниты являются очень сильными восстановителями. Восстановление ими в щелочном растворе солей висмута до металлического висмута находит применение в аналитической химии:

$$2BiCl_3 + 6NaOH + 3Na_2SnO_2 = 2Bi + 6NaCl + 3Na_2SnO_3 + 3H_2O$$

3. ГИДРОКСИДЫ И СОЛИ ТИТАНА И ЕГО АНАЛОГОВ

Оксид титана (IV) и его аналоги, так же как и оксид кремния (IV), непосредственно с водой не соединяются. При комнатной температуре они почти не реагируют ни с кислотами, ни со щелочами. Только при нагревании оксид титана TiO_2 в очень небольшой степени растворяется в концентрированной щелочи:

$$TiO_2 + 2NaOH = Na_2TiO_3 + H_2O$$

При этом образуются метатитанаты — соли метатитановой кислоты. В серной кислоте оксид титана (IV) также плохо растворим. Следовательно, этот оксид является амфотерным. В подобных случаях соответствующие кислоты, как правило, в воде нерастворимы.

Получается метатитановая кислота очень просто. Если к воде добавить немного тетрахлорида титана, а затем до нейтральной реакции щелочи, то выпадет нерастворимый осадок титановой кислоты:

$$TiCl_4 + 4NaOH = Ti(OH)_4 + 4NaCl$$

Для выделения кислоты осадок отфильтровывают и длительно промывают водой. Титановая кислота имеет неопределенный состав. Сначала она содержит большое количество воды, затем происходит ее «старение». Она из аморфной формы переходит в мелкокристаллическую форму, и количество воды в ней постепенно уменьшается. Поэтому ее формулу, как и формулу кремниевой кислоты, можно записать в виде $TiO_2 \cdot nH_2O$. Практического значения титановая кислота не имеет.

Метатитанат кальция $CaTiO_3$ (перовскит) и метатитанат железа $FeTiO_3$ (ильменит) являются очень распространенными в природе минералами. Они являются ценными рудами для получения титана, оксида титана и его производных.

Из солей титановой кислоты большое значение имеет метатитанат кальция $CaTiO_3$ и, особенно, метатитанат бария $BaTiO_3$. Эти вещества имеют высокую диэлектрическую проницаемость, являются сегнетоэлектриками[1]

[1] *Сегнетоэлектрики* — материалы, обладающие самопроизвольным поляризованным состоянием в отсутствии внешних электрических воздействий.

и применяются в различных радиотехнических устройствах (электрические конденсаторы, микрофоны, адаптеры и т. д.).

Интересна история открытия сегнетоэлектрических свойств у титанатов. В Институте физики АН СССР изучалась диэлектрическая проницаемость оксида титана TiO_2. Как оказалось, диэлектрическая проницаемость природных образцов этого оксида титана резко менялась в зависимости от имеющихся в нем примесей. Особенно сильное влияние оказывала примесь оксида кальция. Тогда и родилась мысль искусственным путем приготовить образцы титаната кальция. Для приготовления образцов оксид титана (IV) растирали с карбонатом кальция, прессовали из смеси образцы в виде таблеток и прокаливали их при высокой температуре. При этом происходило образование метатитаната кальция:

$$TiO_2 + CaCO_3 = CaTiO_3 + CO_2$$

Таким же образом получают и метатитанат бария — один из лучших сегнетоэлектриков, который сохраняет сегнетоэлектрические свойства от самых низких температур до 125°С:

$$TiO_2 + BaCO_3 = BaTiO_3 + CO_2$$

Гидроксиды циркония и гафния обладают слабоосновными свойствами. Эти гидроксиды также нерастворимы в воде, но растворимы в кислотах:

$$ZrO_2 \cdot nH_2O + 4HNO_3 = Zr(NO_3)_4 + (n + 2)\,H_2O$$

Гидроксиды титана, циркония и гафния практического значения не имеют.

Несмотря на наличие слабоосновных свойств у оксидов циркония и гафния, они, так же как и оксид титана TiO_2, дают соответствующие соли с основными оксидами:

$$CaO + ZrO_2 = CaZrO_3$$

Эти реакции идут только при высоких температурах (около 1200—1300°С). Из солей практическое значение имеет только цирконат свинца $PbZrO_3$, который обладает высокой диэлектрической проницаемостью.

Глава XI. СОЛИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КИСЛОТ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

1. СОЛИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КИСЛОТ ОЛОВА И СВИНЦА

Из солей двухвалентного олова кислородсодержащих кислот известны сульфат олова $SnSO_4$, нитрат олова $Sn(NO_3)_2$, фосфат олова $Sn_3(PO_4)_2$ и другие. Наибольшее практическое значение имеет сульфат олова, получаемый взаимодействием олова с серной кислотой:

$$Sn + 2H_2SO_4 = SnSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

Сульфат олова находит применение для электролитического покрытия оловом металлов (лужение). При этом способе лужения образуется равномерное, тонкое и блестящее покрытие.

Соли кислородсодержащих кислот для четырехвалентного олова малохарактерны.

При растворении свинца в азотной и уксусной кислотах образуются растворимые соли двухвалентного свинца. Нерастворимые соли двухвалентного свинца получают по обменной реакции взаимодействием соответствующих солей в растворах.

Из растворимых солей наибольшее практическое значение имеют нитрат свинца $Pb(NO_3)_2$ и ацетат свинца $Pb(CH_3COO)_2$. Из нерастворимых солей — сульфат свинца $PbSO_4$ и хромат свинца $PbCrO_4$. Нитрат свинца получается при растворении свинца или оксида свинца в горячей разбавленной азотной кислоте. Его применяют как исходный материал для получения других свинцовых соединений, в пиротехнике — при изготовлении осветительных, зажигательных, сигнальных, трассирующих и дымовых составов (как окислитель).

Растворением свинца или оксида свинца в уксусной кислоте получают ацетат свинца. Он хорошо растворим

в воде. Это соединение ядовито, но находит широкое применение в лабораторной практике, так как является исходным продуктом для получения различных соединений свинца. Ацетат свинца за сладковатый вкус известен под названием «свинцовый сахар». 2-процентный водный раствор его используют в медицине для примочек воспаленных поверхностей тела, так как он обладает вяжущими и болеутоляющими свойствами.

Практически нерастворимые в воде сульфат и хромат свинца получают по реакции обмена растворов свинцовых солей с растворами сульфатов и дихроматов. Сульфат свинца служит в аналитической химии для количественного определения свинца. Осаждение в виде сульфата свинца служит качественной реакцией на ион свинца и на сульфат-ион.

Хромат свинца применяется в качестве желтой минеральной краски и пигмента для масляных красок (хромовая желтая) и как окислитель трудно окисляемых органических соединений в препаративной химии.

Из солей четырехвалентного свинца наиболее характерен сульфат свинца $Pb(SO_4)_2$. Сульфат свинца может быть получен электролизом концентрированной серной кислоты со свинцовым катодом. Соединение нестойко и легко гидролизуется, является очень сильным окислителем. На высоких окислительных свойствах сульфата свинца в кислой среде и его переходе в более устойчивое двухвалентное состояние основана работа свинцового аккумулятора (см. стр. 148).

2. СОЛИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КИСЛОТ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ ТИТАНА

В солях кислородсодержащих кислот титан находится в двух-, трех- и четырехвалентном состоянии. Соединения двухвалентного титана малочисленны и очень мало исследованы. Из солей кислородсодержащих кислот наибольшее практическое применение имеют сульфаты. Сульфаты двух- и трехвалентного титана образуются при растворении титана в разбавленной серной кислоте:

$$Ti + H_2SO_4 = TiSO_4 + H_2$$
$$2Ti + 3H_2SO_4 = Ti_2(SO_4)_3 + 3H_2$$

Эти соединения обладают сильными восстановительными свойствами, их применяют в производстве органических красителей. Сульфат четырехвалентного титана $Ti(SO_4)_2$ очень гигроскопическое бесцветное, кристаллическое вещество. Соединение с большим трудом выделяется в чистом виде из-за легкости гидролиза и перехода в сульфат титанила $TiOSO_4$.

Цирконий, обладающий более выраженными металлическими свойствами, чем титан, образует целый ряд кислородсодержащих солей, нехарактерных для титана. Для четырехвалентного циркония известны сульфат циркония $Zr(SO_4)_2$, нитрат циркония $Zr(NO_3)_4$, фосфат циркония $Zr_3(PO_4)_4$, силикат циркония $ZrSiO_4$, встречающийся в природе в виде минерала циркона, и другие. Кислородсодержащие соли гафния очень близки соответствующим производным титана и циркония по растворимости, температурам плавления, летучести и т. д.

Фосфаты циркония и гафния практически нерастворимы в кислотах. Это используется для отделения циркония и гафния в виде фосфатов от других металлов. Техническое применение других соединений циркония и гафния очень ограниченно.

Глава XII. ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

1. СВОЙСТВА УГЛЕРОДА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

В короткой книге невозможно перечислить все профессии углерода — самого щедрого из элементов таблицы Д. И. Менделеева: они обширны и разнообразны. Остановимся на самых главных.

Физико-механические свойства стали зависят от содержания в ней углерода. Стали относятся к железоуглеродистым сплавам, в состав которых входит до 2% углерода. При содержании углерода менее 0,1% стали обладают хорошей свариваемостью и повышенной коррозионной стойкостью. При количестве углерода 0,1—0,3% сталь слабо подвергается закалке, а при содержании углерода более 0,3% сталь легко закаляется. Если углерода более 0,6%, у стали заметно возрастают твердость и хрупкость. Сталь Гадфильда с содержанием углерода 1—1,5% обладает исключительной износостойкостью и твердостью. Из этой стали изготавливают детали экскаваторов, бульдозеров, дробящие и перемалывающие устройства.

Элемент $^{12}_{6}C$ с 1960 г. стал единицей измерения относительных атомных масс (за единицу атомной массы принимается $^{1}/_{12}$ часть атомной массы $^{12}_{6}C$).

Радиоактивный изотоп $^{14}_{6}C$ проникает в самые различные области народного хозяйства. Этот изотоп имеет период полураспада 5570 лет и непрерывно образуется с постоянной скоростью из азота под воздействием космических лучей. Замечено постоянство содержания радиоактивного и обычного углерода в живых тканях. Эта закономерность позволила, измеряя активность углерода, установить «возраст» различных исторических объектов растительного или животного происхождения. Установлены даты смерти фараонов, древность археологических находок и т. д.

Изотоп $^{14}_{6}C$ применяют в сельском хозяйстве для различных агрохимических исследований в целях подбора оптимальных условий внесения удобрений и для борьбы с вредителями. Органические препараты (мочевина, адреналин и др.), меченные радиоактивным углеродом, используют в химии, биологии, медицине.

Древесный уголь. Древесный уголь обладает наименьшей зольностью. Эта особенность находит применение в металлургии для выплавки чугуна высокого качества и рафинирования меди. Кроме того, древесный уголь в виде покровного слоя предохраняет расплавленный металл от окисления. В качестве топлива древесный уголь применяют в доменных печах, плавильных шахтных печах в чугунолитейных цехах, кузнечных горнах и в быту. Употребляют древесный уголь в производстве черного пороха в смеси с серой, калиевой и натриевой селитрами, в производстве черных красок и для изготовления активированного угля.

Активированный уголь. Активированный уголь обладает большими адсорбционными свойствами. Это используется в промышленности для разделения газовых смесей и улавливания паров ценных органических растворителей. Разделение газовых смесей и низших углеводородов с применением активированного угля осуществляется в газовой хроматографии. Уголь обесцвечивает и осветляет растворы, содержащие примеси окрашенных веществ. Этот метод очистки широко применяют в сахарорафинадном, винном и спирто-водочном производствах. Очистка патоки, растительных масел и животных жиров, улучшение оттенка многих красителей также производится адсорбцией активированным углем.

Впервые явление адсорбции и возможность применения угля для очистки воды описал русский академик Т. Е. Ловиц. В первую мировую войну изобретение противогаза предотвратило химическую войну и неисчислимое число жертв. Защита от боевых отравляющих веществ осуществлялась с помощью угольного противогаза, предложенного в 1915 г. академиком Н. Д. Зелинским. И в мирное время противогазы различных марок с активированным углем широко применяют в химической промышленности для защиты от ядовитых веществ.

Широкое распространение активированный уголь находит применительно к решению одной из важнейших задач современности— взаимоотношений человека и при-

роды. Интенсивная деятельность человека, связанная с производством материальных ценностей, может привести к загрязнению водных бассейнов. Применение активированного угля для очистки сточных вод промышленных предприятий позволяет получить их бесцветными или значительно осветленными.

Активированный уголь применяют также в качестве носителя различных катализаторов. Использование активированного угля как основы улучшает распределение и предотвращает спекание катализаторов. Этим достигается и экономия дорогих каталитических добавок (платины, палладия и др.). Во многих химических производствах активированный уголь сам является катализатором.

В медицинской практике активированный уголь применяют при желудочно-кишечных заболеваниях и отравлениях для поглощения вредных веществ.

Сажа. Свыше 80% всей вырабатываемой сажи расходуется на усиление резиновых смесей. Введение сажи в резиновую смесь позволяет в 10—15 раз повысить механическую прочность резины. Такое повышение механической прочности и называют усилением резины. В составе черных резин, идущих главным образом на производство автомобильных шин, сажа занимает до 30% по массе. Сажа находит применение при изготовлении высококачественных черных лаков, красок и туши, которые используются в малярном, типографском и кожевенном производствах.

Кокс. Кокс производится главным образом для металлургических целей. В доменном и литейном производствах он является и топливом, и восстановителем. Как горючее кокс применяется при выплавке чугуна и в плавильных шахтных печах при изготовлении чугунного литья, а также для отопления. Как восстановитель кокс используется в производстве чугуна и для выплавки цветных металлов из руд. Он же выполняет роль покровного слоя, предохраняющего расплавленный металл от окисления. Из кокса изготовляют электроды, используемые в производстве цветных металлов, легированных сталей и др. Для фильтрования воды на водоочистительных станциях и изготовления насадок скрубберных башен также применяют кокс.

Упорно ведутся поиски новых углеродных материалов. Углерод, имеющий стеклоподобное строение, — типичный пример аморфного углерода. В стеклоуглероде сочетают-

ся три типа связей — графитовая, алмазная и карбиновая. Стеклоуглерод обладает повышенными жаропрочностью и коррозионностойкостью.

Графит. Способность графита легко расщепляться на тонкие чешуйки, прилипающие к бумаге и тканям, используется в производстве карандашей и особо устойчивой черной краски. Для производства карандашей графит смешивают с глиной. Чешуйчатость графита используется и при применении его в качестве смазочного материала. Порошок графита (коллоидный графит) в смеси со смазочными маслами служит для смазки трущихся частей различных механизмов. Опасность взрыва при сжатии агрессивных газов, высокие температуры, применение высокого давления и глубокого вакуума исключают применение минерального масла. В этих случаях использование смазки из графита решает проблему работы механизмов без смазки минеральными маслами.

Интересно первое применение графита для смазки. Русский механик и изобретатель Иван Петрович Кулибин в 1895 г. применил графит для смазки механизмов «подъемных и опускных кресел». Это предки современных лифтов, которые поднимали и спускали престарелую императрицу Екатерину II. В те времена минеральных масел еще не было, а животный жир нельзя было применить в Зимнем дворце из-за его «дурного запаха».

Графит — самое жаропрочное из всех простых веществ. Его точка плавления находится около 4000°С. Огнестойкость и химическая инертность графита используются при изготовлении различных огнеупоров: изготовлении графитовых тиглей для плавки металлов, футеровке печей и т. д. Графит, как и благородные металлы, не боится кислот и может заменить платину. Кроме того, графит прекрасно проводит тепло. Это позволяет широко применять его для изготовления различной химической аппаратуры. Эти же свойства обеспечили графиту применение в реактивной технике. Из графита, например, делают рули, работающие в зоне пламени сопла ракетного двигателя, и некоторые детали космических кораблей.

Высокая пористость графита (от 20 до 30%) позволяет использовать его для фильтровальных установок и различных насадок абсорбционных башен. Графит, пропитанный различными смолами и лаками, применяют для непроницаемых деталей химического оборудования.

Так как графит обладает хорошей электропроводно-

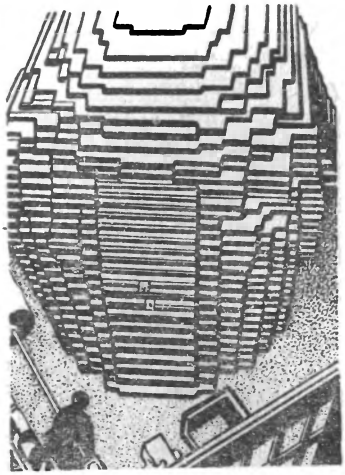


Рис. 40. Графитовая кладка первого советского ядерного реактора.

стью, его используют для изготовления электродов в электрометаллургии и электрохимии. Графитовые катоды, например, применяются в производстве алюминия, а аноды из графита — в электролизерах производства каустической соды, хлора, щелочных металлов и т. д. Для электродов необходим графит, содержащий мало примесей. В электромоторах генераторов постоянного и переменного электрического тока из графита изготовлены токоснимающие щетки, отводящие электрический ток с контактных колец в сеть. Электропроводящие графитовые порошки применяются для гальванопластики.

Цепная реакция деления ядер урана под воздействием нейтронов протекает наиболее эффективно при низких скоростях. Необходимо также устройство отражателей — экранов, уменьшающих вылет нейтронов из реакторов. Для этого в атомной технике используется способность графита отражать нейтроны и замедлять их движение. Нейтроны, сталкиваясь с атомами углерода, теряют часть своей энергии, и скорость их движения уменьшается (рис. 40). В атомной технике используется только искусственный графит, полученный длительной термической обработкой нефтяного кокса при температуре около 3000°С. Этот графит очень чист, содержание углерода в нем достигает 99,99%. Графит находит широкое применение при производстве плутония. Из графита изготовлены кассеты для тепловыделяющих элементов в ядерных реакторах — преобразователях тепловой энергии в электрическую.

В последнее время получили распространение графитизированные чугуны, стали и сплавы. В их структуре есть микрокристаллический графит. При графитизации возможно образование графита и в шаровидной форме. Высокопрочный чугун с шаровидным графитом получил

признание как новый конструкционный материал. Этот материал по сравнению с обычным серым чугуном и чугуном с пластинчатым графитом превосходит в некоторых случаях углеродистую сталь.

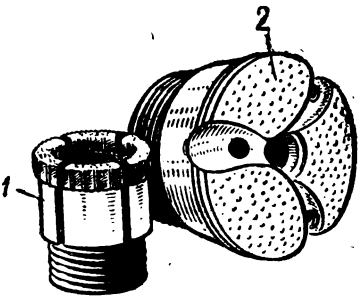


Рис. 41. Инструменты для алмазного бурения: *1* — коронка; *2* — алмазное долото.

Алмаз. Алмаз превосходит по твердости все известные природные вещества. Этим объясняется применение искусственных алмазов для технических целей. Особенно широко используются алмазы при бурении твердых пород. Алмазное бурение осуществляется двумя типами инструментов: коронками и долотами. Коронка — это стальной корпус с прикрепленными алмазами и с резьбой для навинчивания на бурильную трубу. На одну коронку расходуется от 5 до 30 каратов синтетических алмазов. Алмазное долото — это массивная стальная головка со сложной рабочей поверхностью, с выступающими наружу алмазами (рис. 41). Расход алмазов на алмазное долото — 1000 каратов и более. Инструменты очень дорогие, но они способны показывать рекорды производительности и износостойкости. Для бурения твердых пород ежегодно расходуются десятки миллионов каратов алмазов.

С каждым годом появляется все больше и больше твердых металлов и сплавов, которые нельзя обработать лучшими резцами из твердых сплавов и быстрорежущей стали. На помощь им пришел алмазный резец. Сравнительные данные красноречиво свидетельствуют о преимуществах алмазного резца. Необычайная износостойкость, высокая скорость резания и меньшая стоимость обработки характерны для алмазных резцов при сравнении их с другими резцами.

Не потеряли до сих пор своего значения и всем известные алмазные стеклорезы. Для их изготовления пригодны самые крохотные алмазики и их осколки. Подсчитано, что алмазный стеклорез с алмазом в карат может нарезать 1000 *км* оконного стекла.

Высокая стойкость алмаза против истирания используется в технике волочения (протягивание через отвер-

стие) металлов. Современная техника применяет тонкие нити многих твердых (сталь, нихром, молибден), полутвердых (латунь, бронза, никель) и мягких (медь, серебро) металлов и сплавов. Миллионы километров вольфрамовой нити строго заданной толщины необходимы электротехнической промышленности.

Просверленный с помощью электрической искры или ультразвука алмаз — алмазная волóка — закрепляют в надежной оправе. Волóка применяется для протягивания проволоки толщиной от нескольких микронов до нескольких миллиметров. Бесспорны преимущества алмазных волóк перед твердосплавными волóками, и тем более стальными. Для изготовления алмазных волóк расходуется около 3 млн. каратов алмазов в год.

Алмазные волóки применяют не только для прокатки металлов, но и для протягивания волокна. После прокатки через алмазную волóку нить приобретает равномерную толщину, особую гладкость и скользкость. Изготовленная из таких нитей ткань не слипается. Где эти свойства могут найти применение? Например, в авиации. Парашют из такой ткани раскроется без помех. Планер, изготовленный с применением особо гладких тканей, обладает большей скоростью и т. д.

Нашел применение алмаз и в металлообрабатывающих цехах. Распространение получило алмазное шлифование и полирование кристаллом алмаза массой от 0,5 до 1 карата изделий из особо твердых сплавов. При этом повышается чистота и упрочняется поверхность обработки.

Растущее производство твердых инструментальных сплавов и потребность в них потребовали изготовления особых режущих инструментов для их заточки. Порошкообразный алмаз — отличный абразивный материал для заточки и доводки твердосплавных резцов, фрез, сверл, штампов и т. д. Алмазный абразив применяется и для резки, шлифования и полирования современных сверхтвердых материалов. В качестве абразивного материала для доводки различных изделий применяется алмазная паста.

Кроме перечисленных областей применения, алмаз используется и в других отраслях современной техники. В определенных условиях алмаз может стать полупроводником. Он стойко работает при 700 °С — температуре, значительно превышающей интервалы применения кремниевых и германиевых полупроводников. На этом не кон-

чается применение алмаза в полупроводниковой технике. Полупроводниковые кремний и германий (чистота 99,9999999%) подлежат сверхстерильной распиловке для изготовления транзисторных заготовок массой в несколько десятков миллиграммов. Сверхчистоту распила полупроводников с одновременным увеличением выхода готовой продукции и производительности дают алмазные дисковые пилы. Сверхчистота обеспечивается ничтожной истираемостью алмаза и его «личной» чистотой. Выход увеличивается в результате уменьшения канавки распила — ведь алмазная дисковая пила тонка, как бумага. Понятно и увеличение производительности, так как ни один абразивный материал не в состоянии конкурировать с алмазом.

Опоры вращающихся осей особо точных приборов изготовлены из алмазов. Часы, хронометры, точные измерительные приборы и т. д. обязательно содержат «камни» — опоры. На циферблатах ручных и карманных часов указано число таких опор: ведь от них зависит точность хода. В 11, 15, 18 и 23 камнях закреплены оси современных часов. С 1964 г. большинство камней изготавливают из синтетических алмазов. Десятки миллионов часов и измерительных приборов с десятками камней производит за год наша промышленность. Таков объем еще одного применения алмазов.

Игла из алмаза является составной частью приборов для контроля профиля поверхности. Такие приборы со сложным названием «профилографпрофилометр» выпускает завод «Калибр».

Применение алмазов и бриллиантов (алмазов, подвергнутых огранке) в качестве драгоценных камней не потеряло значения и в наши дни. 5—7% мировой добычи алмазов идет на изготовление украшений и пополнение государственных и частных сокровищниц. Собранию драгоценных камней и ювелирных изделий нашей страны, учитывая их огромное художественное и научное значение и большую материальную ценность, в 1922 г. было присвоено наименование Алмазного фонда РСФСР, а позднее — Алмазного фонда СССР. Один из алмазов этого фонда — алмаз «Шах» (рис. 42) — имеет удивительную историю. Его масса 88,7 каратов, он найден в Восточной Индии в 1591 г. Алмазом владели многие правители. Последний владелец — персидский шах Хозрев-Мирза, — чтобы умилостивить царя Николая I за убийство в 1829 г.

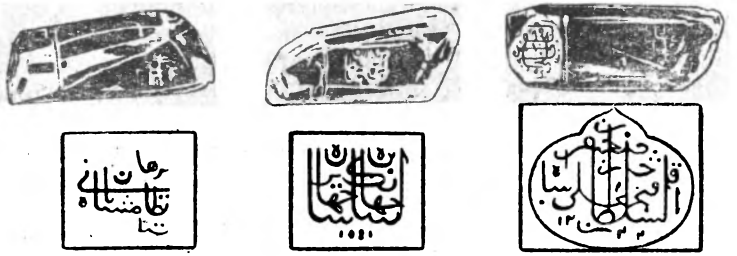


Рис. 42. Алмаз «Шах» в трех проекциях (фото в натуральную величину). Внизу увеличенные изображения гравировок дат и имен владельцев.

русского посла, писателя А. С. Грибоедова, дарит царю алмаз «Шах». Так кровавая трагедия завершилась сделкой двух царей.

2. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ

По своим механическим свойствам чистые кремний и германий ничем не примечательные неметаллы. Их можно легко растереть в ступке до тончайшего порошка, расколоть на кусочки, поэтому они длительное время не находили практического применения, и только с 1946 г., когда Дж. Бардиным был впервые изготовлен из германия транзистор, началось триумфальное шествие этих элементов в радиоэлектронике. Любой транзисторный приемник, телевизор имеют особые детали из германия и кремния, они встречаются на космических ракетах и спутниках Земли, в электронно-вычислительных машинах, приборах для определения степени освещения. И это далеко не полный перечень применения кремния и германия.

Применение этих элементов основано на их особых полупроводниковых свойствах, которые зависят от наличия в кремнии и германии непрочных ковалентных связей.

Атомы кремния и германия имеют по четыре валентных электрона. Каждый атом окружен четырьмя другими атомами и связан с ними ковалентной связью (рис. 10, стр. 36). Таким образом, у атома имеется четыре ко-

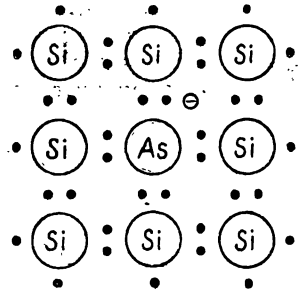


Рис. 43. Механизм образования электронной проводимости в кремнии.

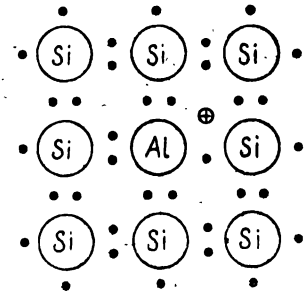


Рис. 44. Механизм образования дырочной проводимости в кремнии.

валентные связи, на образование которых затрачивается всего восемь электронов. Теоретически кремний и германий не должны проводить электрический ток, так как у них нет свободных электронов. И действительно, при низких температурах они электрический ток не проводят. Однако уже при комнатной температуре их сопротивление падает: германий имеет сопротивление от 1000 до 0,01 *ом·см,* кремний от 100 до 10 *ом·см*[1]. Это в тысячи раз больше, чем у металлов. При дальнейшем повышении температуры их электропроводность, в отличие от электропроводности металлов, еще больше увеличивается. Это на первый взгляд странное явление объясняется просто: некоторые ковалентные связи разрываются, и при этом появляются свободные электроны. Они-то и являются причиной увеличения электропроводности.

Небольшая электропроводность, имеющаяся у германия и кремния, называется собственной. Электропроводность резко возрастает, когда в германий и кремний входят небольшие примеси металлов и неметаллов. Эту проводимость называют примесной. Появление примесной проводимости можно понять из схем (рис. 43 и 44). Когда примесями являются элементы V группы, например фосфор, мышьяк, сурьма, у кремния и германия появляется электронная проводимость (рис. 43). Связано это

[1] В зависимости от количества примесей сопротивление этих элементов изменяется в очень широких пределах. Например, для германия заметно увеличение сопротивления при введении одного атома примеси на миллиард атомов германия. Последние числа относятся к собственному сопротивлению элемента.

с тем, что у атомов элементов V группы пять валентных электронов, а на образование химических связей с кремнием или германием используется только четыре электрона. Пятый электрон остается свободным, он не связан с атомами. Такие свободные электроны движутся в куске германия или кремния хаотично, но при наложении электрического тока приобретают направленное движение.

Иной тип проводимости возникает при добавлении в кремний или германий элементов III группы, например алюминия (рис. 44). У атома алюминия три валентных электрона. На образование четырех ковалентных связей с атомом кремния или германия необходимо четыре электрона. Поэтому одна связь получается «одноэлектронной». Нехватка одного электрона обозначается знаком плюс, а возникшая проводимость называется дырочной. При пропускании электрического тока «дырки» движутся к отрицательному полюсу. В действительности, конечно, никаких дырок нет, а имеется только неполноценная ковалентная связь, эта связь и «перемещается» к отрицательному полюсу. Перемещение осуществляется за счет того, что один из электронов, затраченных на образование ковалентной связи, расположенной левее «дырки», перескакивает вправо, и одноэлектронная связь становится обычной ковалентной связью (рис. 45). Таким образом, при пропускании электрического тока электроны движутся нормально от отрицательного к положительному полюсу.

Наличие двух видов проводимости делает эти полупроводники незаменимыми в радиотехнических устройствах, в частности в выпрямителях переменного электрического тока. Для получения выпрямительных свойств в полупроводнике создают так называемый электронно-дырочный переход (одна часть кристалла обладает дырочной проводимостью, а другая — электронной). Получение таких композиций — дело трудное и дорогое. Выращивают кристаллы в специальных вакуумных печах или в атмосфере аргона (рис. 20, стр. 53). Чистейший кремний

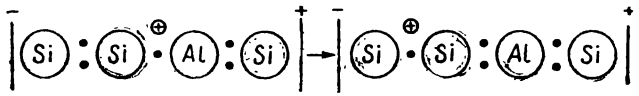


Рис. 45. Механизм прохождения тока в полупроводнике с дырочной проводимостью.

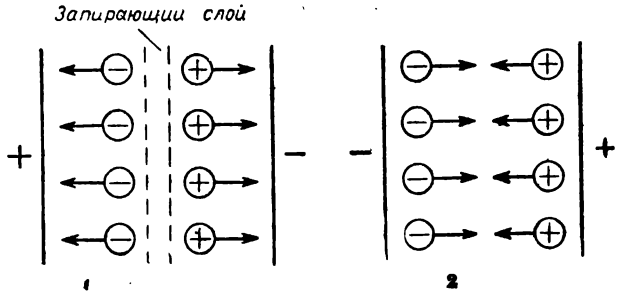


Рис. 46. Механизм выпрямления переменного тока.

ний или германий (см. главу V) расплавляют в тигле и добавляют в него незначительное количество элемента, создающего электронную или дырочную проводимость, например галлий или сурьму. Затем опускают «затравку»—небольшой кусочек чистого кремния или германия, укрепленный на специальной охлаждаемой штанге. Температуру расплава поддерживают близкой к температуре застывания, и поэтому около затравки расплав застывает, так как ее температура ниже температуры плавления кремния или германия. Затравку медленно автоматически поднимают, т. е. кристалл как бы вытягивают из расплава. Для того чтобы добавленная в расплав примесь равномерно распределилась в монокристалле, штангу с затравкой и тигель с расплавом медленно вращают в разные стороны. Через некоторое время выращенный монокристалл переносят в другой тигель, где также имеется расплавленный кремний или германий, но имеющий другие примеси, создающие противоположный тип проводимости. Выращивание монокристалла продолжают и получают «бульку». В середине этого монокристалла имеется электронно-дырочный переход, т. е. граница, где соприкасается электронная и дырочная проводимость. Здесь и происходит выпрямление электрического тока.

Механизм выпрямления переменного тока ясен из рисунка 46. На рисунке 46, *1* показано состояние электронно-дырочного перехода, при котором электроны не проходят через выпрямитель. При наложении электрического тока электроны идут к положительному полюсу, а дырки к отрицательному. На границе между дырочной и электронной проводимостью, т. е. в электронно-дырочном переходе, создается зона, не имеющая носителей

электрического тока, — запирающий слой. В этом случае электрический ток через выпрямитель не проходит. При изменении направления электрического тока электроны и дырки движутся навстречу друг другу (рис. 46, *2*). Запирающий слой исчезает, и электроны беспрепятственно проходят через полупроводник. Таким образом, электроны могут проходить только в одном направлении — происходит выпрямление электрического тока.

В настоящее время электрические выпрямители из кремния широко применяют в промышленности, в частности на заводах, где используются различные электролитические методы получения веществ. Мощные кремниевые выпрямители имеются на электрических подстанциях железных дорог. Как известно, удобнее и дешевле получать переменный электрический ток, а использовать для электрической тяги (трамваи, троллейбусы, электровозы) лучше постоянный ток. Поэтому переменный ток предварительно выпрямляют. Раньше для этой цели применяли ртутные выпрямители, сейчас — кремниевые. Основное преимущество кремниевых выпрямителей состоит в том, что они выдерживают температуру до 180°С. Рабочая температура германиевого выпрямителя 50°С. Перегрев пагубно действует на полупроводник — происходит разрушение запирающего слоя, поэтому так важно расширение температурного диапазона применения полупроводникового выпрямителя. Коэффициент полезного действия германиевых выпрямителей достигает 98—99%. Практически преобразование переменного тока в постоянный осуществляется без потерь.

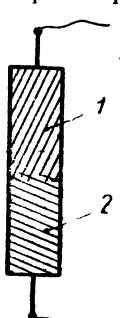


Рис. 47. Схема устройства диода: *1* — дырочная проводимость; *2* — электронная проводимость.

Небольшие выпрямители, изготовленные главным образом из германия, широко применяют в приемниках и телевизорах. Называют их диодами. Диод представляет собой небольшой кусочек германия объемом в несколько кубических миллиметров, к которому припаяны два проводника (рис. 47). Диод пропускает электрический ток только в одном направлении в соответствии с приведенной выше схемой (рис. 46). Лучшими являются диоды, вырезанные из монокристалла германия, в середине которого имеется электронно-дырочный переход.

В настоящее время при массовом изготовлении диодов электронно-дырочный

переход создают путем диффузии примесей. Например, в кусочек германия, который имеет электронную проводимость, вплавляют с одного конца незначительное количество индия или какого-либо другого элемента III группы. Диффузия примеси происходит уже в процессе вплавления, а иногда требуется и дополнительная термообработка. Добавка создает дырочную проводимость. Дальнейшее развитие полупроводниковые выпрямители получили в разработках Ленинградского физико-технического института им. А. Ф. Иоффе под руководством профессора В. М. Тучкевича. Создан прибор, позволяющий одновременно с выпрямлением тока регулировать силу и напряжение выпрямленного тока. Трудно переоценить огромные возможности и экономический эффект этого изобретения.

Не меньшее значение имеют триоды, которые заменяют в приемниках и телевизорах радиолампы. Для того чтобы понять устройство триода и принцип его работы, рассмотрим устройство трехэлектродной лампы (рис. 48). Электроны срываются с раскаленной нити лампы и в вакууме переходят на анод. На пути движения электронов находится сетка. Это спираль, окружающая раскаленный катод. В зависимости от заряда, который подают на сетку, сила тока в анодной цепи может усиливаться или ослабляться. Когда на сетку подают отрицательный заряд, сетка отталкивает электроны, и поэтому их движение замедляется. При значительных отрицательных потенциалах движение прекращается. Когда на сетку подают положительный заряд, сетка притягивает электроны, и их движение усиливается. Некоторые электроны, ударившись о сетку, могут на ней задержаться, но большая часть электронов проходит между отверстиями сетки и идет к аноду.

Примерно так же работает германиевый триод (рис. 49). Он представляет собой кусочек германия размером в несколько десятков кубических миллиметров. Подводы к нему изготовляют из тонкой вольфрамовой бронзы или из какого-либо другого материала. Электрические подводы называются коллектором и эмиттором. Коллектор и эмиттор припаяны очень близко, на расстоянии около 0,1 *мм*. Электроны в основной цепи идут к коллектору. На эмиттор из системы подается потенциал, который в непосредственной близости от коллектора создает положительный или отрицательный заряд. При наличии

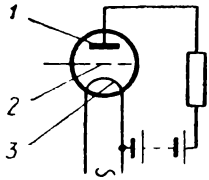


Рис. 48. Схема работы трехэлектродной лампы: *1* — анод; *2* — сетка; *3* — катод.

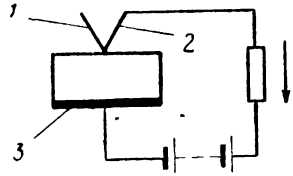


Рис. 49. Схема устройства триода: *1* — коллектор; *2* — эмиттор; *3* — база.

на эмитторе отрицательного заряда электроны, идущие к коллектору, будут «отталкиваться», и наоборот: положительный заряд будет способствовать усилению тока в цепи.

Таким образом, эмиттор работает так же, как сетка в радиолампе: слабые колебания тока на эмитторе влияют на более мощный электрический ток в основной цепи. Преимущества триодов перед радиолампами? Их много. Триоды очень долговечны, так как в них нет нитей накаливания, устойчивы к ударам и вибрациям. Они потребляют в миллион раз меньшую мощность. Изделие уменьшается по размерам и массе. Так, самая маленькая радиолампа по сравнению с триодом имеет объем в 50 раз больший.

Кремний все чаще используют для изготовления солнечных батарей — приборов, превращающих солнечную энергию непосредственно в электрическую. Солнечные батареи незаменимы на искусственных спутниках Земли и на космических кораблях. Почти два года работала кремниевая солнечная батарея на третьем советском спутнике, пока не сгорела вместе со спутником в плотных слоях атмосферы. Полупроводниковые преобразователи питали и двигатели первой в мире автоматической лунной станции «Луноход-1».

В настоящее время коэффициент полезного действия солнечных батарей равен 14—15%, т. е. такое количество солнечной энергии превращается в электрическую. Это довольно большой коэффициент полезного действия. Достаточно сказать, что листья растений «усваивают» только 1% падающей на них солнечной энергии. А теоретические расчеты говорят о возможности достичь коэффициент полезного действия в 25% в не столь уж отдаленном будущем.

Прямое использование солнечной энергии — актуальнейшая проблема сегодняшнего дня, особенно для районов, отдаленных от источников энергии. Солнечные лучи приносят на 1 $м^2$ земной поверхности 1 *квт* мощности. Солнце — это гигантский и неиссякаемый источник солнечной энергии. Даже если бы мы смогли извлечь из всех известных нам запасов ядерного горючего всю энергию, то было бы получено $144 \cdot 10^{18}$ *ккал*. В то же время Земля от Солнца ежегодно получает $1000 \cdot 10^{18}$ *ккал* энергии. Человечество использует пока во всех видах не более 0,002% солнечной энергии. Поэтому задача прямого преобразования солнечной энергии в электрическую, несмотря на большую сложность, требует своего разрешения.

Коэффициент первого полупроводникового преобразователя солнечной энергии (1930 г.) не превышал сотых долей процента. Элемент для преобразования световой энергии в электрическую, построенный в 1938 г. сотрудниками Ленинградского физико-технического института Б. Т. Коломийцем и Ю. П. Маслаковцем из сульфида таллия Tl_2S, использовал всего 1,1% падающей энергии. В результате усилий многих ученых было выяснено, что наилучшим материалом для изготовления подобных устройств является кремний. Схема элемента кремниевой батареи приведена на рисунке 50. Свет падает на слой с дырочной проводимостью и сообщает энергию имеющимся там свободным электронам. Они переходят в ниже расположенный слой с электронной проводимостью. Так создается непрерывное движение электронов.

Кремниевые и германиевые полупроводниковые фотоэлементы в настоящее время стали одними из самых распространенных и незаменимых приборов. Следует отметить, что фототок вырабатывается под действием поглощенного света от любого источника. С помощью фотоэлементов можно видеть в полной темноте. Автоматика, телевидение, кино, наука и быт успешно применяют полупроводниковые фотоэлементы.

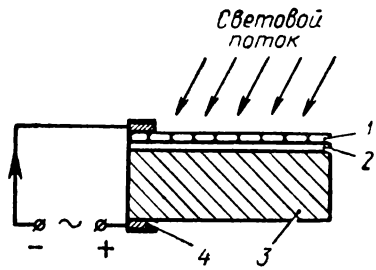


Рис. 50. Элемент кремниевой батареи: *1* — сетка из золота; *2* — слой бора; *3* — слой кремния; *4* — металлические электроды.

Непосредственное превращение энергии радиоактивного излучения какого-нибудь элемента в электрическую энергию осуществляется в приборе, получившем название атомной батареи. Атомная батарея предоставляет новые возможности использования радиоактивных элементов и отходов атомного реактора.

Не меньший интерес имеет задача непосредственного превращения внутренней энергии в электрическую. Здесь тоже используются различные полупроводниковые материалы. Впервые это явление было обнаружено в 1822 г. Т. И. Зеебеком (рис. 51). Он нагревал место спая двух металлов. Магнитная стрелка, помещенная между пластинками из этих металлов, отклонялась. Поэтому вначале было решено, что тепловая энергия превращается в магнитную. Более того... Решили, что и магнитное поле Земли возникает за счет тепловых явлений, в результате действия вулканов.

Впоследствии выяснили, что при нагревании места спайки двух разнородных металлов в цепи возникал электрический ток, который и отклонял магнитную стрелку. Более сильный ток получается, когда нагреванию подвергают место контакта полупроводников с разным типом проводимости (рис. 52). Термоэлектрические генераторы нашли практическое применение, особенно генераторы, устроенные из двух разнородных металлов. Термоэлектрические генераторы из кремния и германия, несмотря на их большие преимущества по сравнению с металлическими, пока находят ограниченное применение.

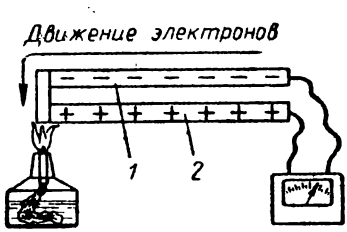


Рис. 51. Схема превращения внутренней энергии в электрическую: *1* — холодный спай термоэлемента; *2* — горячий спай термоэлемента.

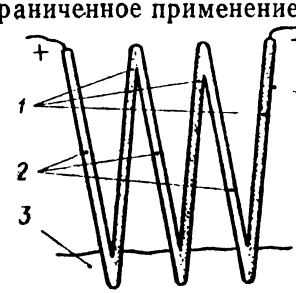


Рис. 52. Схема термоэлектрического генератора на полупроводниках: *1* — ветви с дырочной проводимостью; *2* — ветви с электронной проводимостью; *3* — зона обогрева.

Объясняется это невысокими механическими свойствами кремния и германия, а также некоторыми трудностями в изготовлении отдельных ветвей термопары. Германий и кремний каждый сам по себе отличный полупроводник. А сплав этих элементов? Сплав также обладает высокими термоэлектрическими свойствами, которые необходимы для ветвей высокотемпературных термоэлементов.

В настоящее время трудно перечислить все области применения кремния и германия в полупроводниковой технике, которые непрерывно расширяются. Но не только в полупроводниках применяют эти элементы. Кремний является составной частью большого числа железных и цветных сплавов. Химические соединения кремния с металлами получили название силицидов. Добавка даже в небольших количествах кремния к сплавам повышает их устойчивость к коррозии, повышает прочность и улучшает литейные свойства.

Сплавы алюминия с кремнием (силумины) дополнительно к перечисленным свойствам обладают небольшой плотностью. Сплавы меди с кремнием могут заменить оловянную бронзу: у них повышенная стойкость к действию морской воды.

Кремний в виде ферросилиция (сплав кремния и железа) находит большое применение в производстве стали как раскислитель. Применение ферросилиция основано на том, что кремний обладает большим сродством к кислороду; он соединяется с кислородом, имеющимся в небольших количествах стали, и образует оксид кремния SiO_2, который всплывает поверх расплавленного металла и дает шлак. Применяется ферросилиций и для введения кремния в специальные чугуны и стали. Марки сталей, содержащие кремний, обязательно имеют букву «С» — символ присутствия кремния. Железокремнистые сплавы являются наиболее дешевым и распространенным магнитным материалом.

Перспективно поверхностное легирование кремнием. Для этого используют главным образом тетрахлорид кремния, который при высокой температуре взаимодействует с поверхностью металла:

$$2Fe + SiCl_4 = 2FeCl_2 + Si$$

Выделяющийся кремний диффундирует в металл и создает слой с высоким содержанием кремния. В лабораториях «Дженерал электрик» молибденовая проволока

после поверхностного легирования кремнием сотни часов выдерживала температуру в 1400°С. Обычная молибденовая проволока при 700°С способна прокорродировать на открытом воздухе за несколько минут.

Чугуны, легированные кремнием, отличаются более высокой коррозионной стойкостью, чем обыкновенный серый чугун. Высококремнистые чугуны (до 17% кремния) называются ферросилидами. Добавление к ферросилидам около 4% молибдена способствует высокой стойкости к соляной кислоте. Этот кремнемолибденовый сплав носит название «антихлор». Он стоек и к серной кислоте.

Кислотостойкость и жаростойкость сплавов, содержащих кремний, объясняется следующим. При высокой температуре на поверхности сплавов с кремнием за счет окисления образуется оксид кремния (IV), который с оксидами основного металла дает продукты соединения типа стекол. Они-то и препятствуют проникновению кислорода к поверхности металла. В кислых средах на поверхности металла образуется коллоидная пленка гидроксида кремния, которая затрудняет проникновение ионов водорода к поверхности металла. Этим и объясняется кислотоустойчивость сплавов кремния.

Кремний — сырье для получения тетрахлорида кремния — исходного продукта для многих препаративных синтезов.

Монокристаллический германий может быть использован в специальных приборах для дозиметрии ядерных частиц. Во многих областях современной техники широко используется способность монокристаллического германия пропускать инфракрасное излучение. Для обнаружения инфракрасного излучения из германия изготавливают оптические линзы. Германий применяется при изготовлении анализаторов в рентгеновской спектроскопии. В микрофонных устройствах используется порошок металлического германия. Применяется германий и как легирующая добавка к различным сортам стали.

Соединения германия с металлами называются германидами. Германиды щелочных и щелочноземельных металлов являются полупроводниками, а германид ниобия Nb_3Ge и германид ванадия V_3Ge — сверхпроводники. Отличительная черта германидов ниобия и ванадия — сравнительно высокая температура перехода в сверхпроводящее состояние.

Сплавы многих металлов с германием обладают полупроводниковыми свойствами, без которых невозможно конструирование кристаллических детекторов. Сплавы германия с добавкой индия используют для измерения низких температур в термометрах сопротивления. Германиевые сплавы на алюминиевой, медной и магниевой основе имеют повышенную стойкость в кислых средах.

3. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ОЛОВА И СВИНЦА

Применение олова

Олово в чистом виде находит ограниченное применение. Раньше из олова делали стаканы, кружки и другую оловянную посуду и предметы домашнего обихода. Сейчас значительная часть олова идет на изготовление белой жести — листового железа, покрытого оловом для предохранения от ржавления. Оно употребляется главным образом для изготовления консервных банок. Толщина такого покрытия достигает величины от нескольких микронов до долей миллиметра. Лужение осуществляют или горячим способом, или электролитическим. При горячем лужении предварительно очищенное листовое железо протягивают через расплавленное олово. При электролитическом способе олово осаждают с помощью постоянного электрического тока на катоде, роль которого выполняет листовое железо или соответствующий металлический предмет. Кухонная утварь, сосуды и котлы, луженные оловом, предназначаются для питьевой воды, приготовления и хранения пищи. Пища в оловянной посуде не меняет вкусовых качеств.

Олово обладает мягкостью, пластичностью и легко может быть прокатано в тонкие листы. Олово, превращенное в тонкие листы (станиоль), используют для изготовления конденсаторов в электрической промышленности. Оловянная фольга ранее применялась для завертывания пищевых продуктов (шоколада, чая и пр.) и при изготовлении тюбиков для различных паст. В настоящее время оловянная фольга практически полностью вытеснена более дешевой фольгой из алюминия.

Олово необходимо при пайке различных металлов, и в первую очередь железа, меди и ее сплавов. При пайке между двумя металлическими листами или предметами

создается тонкая прослойка олова. Прочное сцепление создается в том случае, если олово и спаиваемые металлы хотя бы в небольшой степени растворяются друг в друге. Спаиваемые поверхности снаружи не должны иметь оксидной пленки, поэтому ее предварительно удаляют. При пайке железа применяют водный раствор хлорида цинка, которым смазывают зачищенные спаиваемые поверхности. При растворении в воде хлорид цинка вступает с ней в реакцию:

$$ZnCl_2 + 2H_2O = H_2\,[Zn(OH)_2\,Cl_2]$$

Образуется сложно построенное соединение, обладающее кислотными свойствами и хорошо растворяющее оксидные пленки. Для удаления оксидных пленок с меди и ее сплавов применяют «нашатырь» — хлорид аммония NH_4Cl. Он при температуре пайки частично диссоциирует. Образующийся хлороводород дает с оксидом меди хлорид меди $CuCl_2$, который взаимодействует с хлоридом аммония. После удаления пленки расплавленное олово хорошо пристает к чистой поверхности металла.

В 1912 г. было обнаружено, что участок пайки оловом может разрушаться при низких температурах. В этом году погибла экспедиция полярного исследователя Роберта Скотта, снаряженная для открытия Южного полюса. При низкой температуре олово превратилось в мелкий серый порошок и сосуды с жидким топливом пришли в негодность, так как они были спаяны оловом. Выяснение причин изменения олова показало, что обычное белое олово устойчиво только выше +13°С. Ниже этой температуры оно постепенно превращается в серое олово, кристаллизующееся в той же кристаллической решетке, что и алмаз. Максимальная скорость перехода наблюдается при —33°С. Это явление перехода белого олова в серое наблюдали и ранее. Назвали это явление оловянной чумой, потому что переход белого олова в серое особенно быстро осуществлялся, когда белое олово соприкасалось с серым оловом, т. е. оно как бы заражалось. Известны случаи, когда разрушались старинные органные трубы из олова. Описан случай, когда на складе разрушились оловянные пуговицы, которые были в ходу несколько столетий назад.

Серое олово в отличие от белого обладает полупроводниковыми свойствами. Но оно пока не находит приме-

нения, так как встречается только в порошке, а сплавить его нельзя: при сплавлении серое олово переходит в белое олово.

Широкое применение находят различные сплавы олова. Со времен глубокой древности (бронзовый век) человек пользовался бронзой — сплавом меди с оловом. Обычные бронзы содержат до 17% олова. Их высокая коррозионная стойкость объясняется свойствами самого олова и высоким содержанием меди, которая также является коррозионностойким металлом. Из бронз изготавливают для нужд машиностроения насосы, втулки подшипников, шестерни, арматуру и т. д. Широко используют бронзу при работе с горячей водой и водяным паром при температуре до 200°С.

Бронзы с содержанием олова более 20% обладают повышенной коррозионной стойкостью и в некоторых химических средах. Их с успехом применяют в нефтехимических производствах, при работе с органическими соединениями. Все же оловянные бронзы имеют ограниченное применение в технике из-за дефицитности олова. Существуют более дешевые алюминиевые и другие безоловянные бронзы, которые к тому же характеризуются повышенными механическими и противокоррозионными свойствами. Бронзу применяют как отличный материал для скульптур, художественных отливок и декоративных изделий. Замечательные памятники старины, изготовленные из бронзы, до сих пор поражают воображение. Порошок бронзы с масляными или спиртовыми лаками применяют для бронзирования изделий из дерева, кости, гипса, кожи и черных металлов. Для этих же целей используют и листовую бронзу.

В 1839 г. американский инженер И. Бэббит предложил сплавы на основе олова с добавкой сурьмы, свинца и меди. Такие сплавы получили название баббитов. Они оказались наилучшими материалами, уменьшающими трение в машинах и механизмах, по сравнению с другими сплавами. Их также называют антифрикционными сплавами. Они мало истираются, отличаются легкостью и тягучестью, хорошо держат смазку. Некоторые из них имеют низкую температуру плавления.

Баббиты используют для заливки подшипников и изготовления трущихся машинных частей. Типичный антифрикционный сплав, имеющий марку Б-83, применяют в наиболее тяжелых условиях работы, например для

подшипников паровых турбин. Его состав: 83,5% олова, 10—11% сурьмы и 5,5—6,5% меди.

Помимо чистого олова, для пайки применяют его сплав со свинцом. Оловянные припои хорошо пристают к очищенной железной, медной, латунной и другим поверхностям. Для пайки изделий, испытывающих небольшие ударные нагрузки, применяют легкоплавкие припои, содержащие от 3 до 63% олова. Наиболее легкоплавкий из таких припоев (183°С), известный под названием третника, имеет следующий состав: 63% олова и 37% свинца (приблизительно $^2/_3$ олова и $^1/_3$ свинца).

Олово с металлами способно давать как твердые растворы переменного состава, так и соединения, в которых обычные валентности металлов не соблюдаются. В этих случаях температуры плавления сплавов ниже по сравнению с температурами плавления исходных металлов. Когда же олово образует химические соединения с другими металлами, в которых валентности соблюдаются и между атомами возникают ковалентные связи, то температура плавления сплава, как правило, выше по сравнению с температурами плавления исходных металлов.

Приведем некоторые примеры. Продукты химического взаимодействия олова с кальцием, магнием, цирконием, титаном, редкоземельными элементами отличаются большой тугоплавкостью. Станнид циркония Zr_3Sn_2 имеет температуру плавления 1985°С, станнид титана Ti_3Sn 1663°С. Интересной особенностью обладает станнид магния Mg_2Sn. Хотя температуры плавления магния 651°С, а олова 232°С, станнид магния плавится при 778°С.

Со многими тяжелыми металлами олово образует легкоплавкие сплавы. Сплав олова с висмутом (43% олова, 57% висмута) плавится при 139°С, припой третник — при 183°С. Специальные оловянистые латуни, содержащие олова не менее 1%, обладают повышенной стойкостью к разъедающему действию морской воды, увеличиваются прочность и твердость латуни. К важнейшим сплавам относится сплав олова с цирконием — циркаллой-2. Сплав применяется для изготовления оболочек и теплообменных элементов атомных реакторов.

Применение свинца

Свинец относится к числу коррозионностойких металлов. Хотя он постепено окисляется под действием кислорода воздуха, оксидная пленка, образовавшаяся на по-

верхности свинца, хорошо предохраняет металл от дальнейшей коррозии. При обыкновенной температуре свинец почти не растворяется в разбавленной соляной и серной кислотах: под действием кислот образуются трудно-растворимые пленки хлорида свинца или сульфата свинца. Он относительно стоек к действию концентрированной азотной кислоты, хорошо сопротивляется действию соды, щелочей, аммиака, синильной, фосфорной, плавиковой кислот и некоторых органических кислот. Чем чище свинец, тем выше его стойкость к химическим реагентам.

Незначительная прочность и высокая пластичность металла препятствуют применению его для изготовления химической аппаратуры целиком из свинца. Лишь свинец марки С2 (99,95% свинца) используют для изготовления труб и проката. Из труб изготавливают теплообменники и оборудование для охлаждения или нагревания в агрессивных средах. Свинцовыми листами обкладывают внутренние стенки аппаратов. Пластичность свинца допускает изготовление его и в рулонах (рольный свинец). Рольный свинец также применяется для защиты металлических стенок различных реакторов. Для защиты аппаратов применяют и свинцевание — непосредственное нанесение на поверхность металла гомогенного слоя свинца. Для защиты от атмосферной коррозии толщина покрытия должна составлять 0,1—0,2 *мм*. Для защиты химической аппаратуры толщина защитного слоя достигает 1—6 *мм*. Реакционные камеры, электролитические ванны, аккумуляторные решетки, промывные башни, детали аппаратов и аппараты на каркасах из свинца находят широкое применение.

Мягкость и пластичность свинца, водостойкость, низкие теплопроводность и электропроводность — все это необходимо для изготовления защитных оболочек электрических кабелей. Большая плотность свинца (11,3) используется при изготовлении пуль для стрелкового оружия. Металлическую оболочку пули делают из стали, меди, мельхиора и т. п., а сердечник из свинца или сплава свинца с сурьмой. Корпус шрапнели и картечи наполняют шаровидными пулями или стержнями. Дробь для охотничьих ружей отливают из свинца с добавкой мышьяка (до 1%). В связи с плотностью свинца его применяют как балласт и противовес при заливке фундаментных плит.

Хорошая растворимость благородных металлов в свинце используется для их извлечения при плавке и в так называемом пробирном анализе. Например, сплав, содержащий золото и другие металлы, сплавляют со свинцом. Затем полученный сплав или растворяют в кислоте (золото остается в виде тонкого порошка), или сильно прокаливают на воздухе. При этом свинец окисляется до оксида свинца, в который переходят и различные примеси, например CuO. Золото получается в сплавленном виде. Между прочим, последний метод имеет многовековую историю, и его применяли еще в Древнем Египте для переработки загрязненного природного золота.

Свинец и его соединения задерживают рентгеновское и γ-излучение. Поэтому свинец, а также свинцовое стекло, содержащее оксид свинца, применяют при устройстве экранов, ограждений оборудования, облицовки стен помещений для защиты от γ-лучей и рентгеновских лучей. Для хранения и транспортировки радиоактивных изотопов применяют свинцовые контейнеры. В резину фартуков и перчаток рентгенологов в качестве наполнителя вводят свинец.

Свинец и его соединения применяют при изготовлении кислотных или свинцовых аккумуляторов, которые используются как источники постоянного тока. Свинцовый аккумулятор состоит из двух пластин, помещенных в раствор серной кислоты (рис. 53). В заряженном состоянии положительная пластина состоит из оксида свинца PbO_2, а отрицательная — из металлического свин-

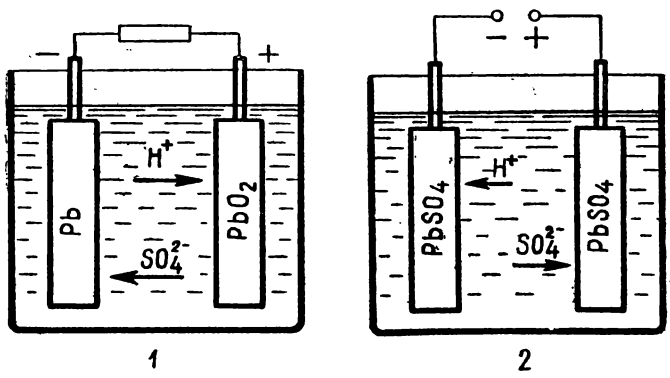


Рис. 53. Свинцовый аккумулятор: *1* — разрядка; *2* — зарядка.

ца. При соединении пластин проводником через него пойдет электрический ток, т. е. поток электронов. При этом каждый атом свинца в оксиде присоединяет два электрона и переходит в сульфат свинца, т. е. атомы свинца, имеющие окислительное число +4, переходят в атомы с окислительным числом +2:

$$Pb^{+4} + 2\bar{e} = Pb^{+2}$$

Электроны с отрицательной пластины аккумулятора переходят к положительному полюсу. При этом атомы металлического свинца теряют электроны и переходят в сульфат свинца:

$$Pb + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H^+$$

Следовательно, в разряженном состоянии обе пластины состоят из сульфата свинца. При зарядке пластины соединяют с источником постоянного тока и через аккумулятор пропускают электрический ток. На положительных пластинах (электродах) происходит окисление свинца до оксида свинца PbO_2:

$$PbSO_4 + H_2O \rightarrow PbO_2 + H_2SO_4$$

Суммарный процесс зарядки и разрядки аккумулятора можно отобразить схемой:

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \underset{\text{зарядка аккумулятора}}{\overset{\text{разрядка аккумулятора}}{\rightleftharpoons}} 2PbSO_4 + 2H_2O$$

Изготовление аккумуляторов довольно сложный процесс. Из свинца, содержащего некоторое количество сурьмы, которая повышает прочность металла, отливают пластины. В них имеется большое количество отверстий, в которые запрессовывают порошкообразный свинец с некоторыми добавками. После сборки аккумулятор заливают раствором серной кислоты и проводят формовку, т. е. первоначальную зарядку.

Аккумуляторы выпускают в сухозаряженном виде — из заряженного аккумулятора кислоту выливают и пластины высушивают. В таком состоянии (без кислоты) аккумулятор может храниться длительное время. Для того чтобы аккумулятор привести в действие, в него нужно налить разбавленную серную кислоту концентрации около 24%.

Стабильные изотопы свинца ^{206}Pb (продукт радиоактивного распада ^{238}U), ^{207}Pb (продукт радиоактивного распада ^{227}Ac) и ^{208}Pb (продукт распада ^{232}Th) применяются в качестве меченых атомов. Изотопный состав свинца может служить критерием для определения абсолютного возраста пород и минералов различных месторождений. Определение геологического возраста пород с применением изотопов свинца находит широкое применение в геохимии и минералогии.

Радиоактивные изотопы ^{209}Pb (период полураспада 3,3 *ч*) и ^{210}Pb (период полураспада 23,3 г.) применяют при научных исследованиях и в технике.

Свинец в расплавленном состоянии растворяет большинство металлов. Наибольшее практическое значение приобрели сплавы с оловом, сурьмой, мышьяком и медью. Свинцовые сплавы, как и свинец, применяют в химической промышленности для изготовления аппаратуры и оборудования. Технические сплавы стойки к разбавленным серной, сернистой, хромовой, фосфорной, плавиковой кислотам. Сероводород, оксид серы SO_2, оксид серы SO_3 как в сухом, так и во влажном состоянии не взаимодействуют со сплавами свинца. Высокая коррозионная стойкость наблюдается при взаимодействии с хлором (до 100 °С) и водными растворами хлоридов. Незначительное количество меди (не менее 0,06%) повышает коррозионную стойкость свинца. Такой сплав стоек к воздействию концентрированной серной кислоты при температурах кипения. Уменьшающие трение сплавы на основе свинца (баббиты и др.) применяют для заливки подшипников и изготовления вкладышей подшипников скольжения и трущихся деталей. Для этих целей служит баббит, содержащий 72% свинца, 15% сурьмы, 10% олова и 3% меди. Мягкость свинца, как основной части сплава, обеспечивает идеальное прирабатывание вкладыша к шейке вала.

Сплав свинца с сурьмой (4—12% сурьмы) — «твердый свинец», или гарт, — отличается повышенной твердостью. Хорошие литейные свойства, антикоррозионность и малая усадка этого сплава нашли применение в оборонной промышленности и в типографском деле для отливки штампов, шрифтов, стереотипов, строк машинного набора.

Легкоплавкие сплавы, содержащие свинец, имеют очень низкую температуру плавления: сплав свинца, висмута, олова и ртути — 45°С; сплав Вуда (4 мас. ч. висму-

та, 2 мас. ч. свинца, 1 мас. ч. олова и 1 мас. ч. кадмия) — 65 °С; сплав Розе (9 мас. ч. висмута, 1 мас. ч. свинца и 1 мас. ч. олова) — 94 °С. Легкоплавкие сплавы нашли применение в сигнализационных приборах для защиты от перегрева и пожара.

Припои на основе свинца обладают, кроме высокой текучести, электро- и теплопроводностью. Применяют их при пайке радиаторов, электро- и радиоаппаратуры. Сплав свинца с мышьяком сочетает повышенную твердость и сохранение способности к образованию шаровой поверхности капелек расплава при падении. Из этого сплава льют дробь.

Селенид свинца PbSe и теллурид свинца PbTe обладают полупроводниковыми свойствами. Эти соединения представляют значительный практический интерес вследствие высоких термоэлектрических свойств, используются для изготовления фотоэлектрических приборов и термоэлементов.

4. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ ТИТАНА

Применение титана

Число редких элементов уменьшается с каждым годом. Вчерашний редкий титан становится все более доступным. Высокая коррозионная стойкость в сочетании с термической стойкостью выдвигает титан в число одних из ценнейших конструкционных материалов. Титан пластичен. Он лишь немного тяжелее алюминия, хорошо куется и прокатывается в листы, ленты, фольгу и проволоку.

Плотная, нерастворимая защитная пленка оксида титана TiO_2, хорошо срастающаяся с поверхностью металла, предохраняет его от действия воздуха, влажного хлора, морской воды. В морской воде стойкость титана сравнима только со стойкостью платины. Он стоек к азотной и хромовой кислотам всех концентраций при высоких температурах и давлении. На него не действует царская водка. Титан устойчив к действию растворов различных солей, органических кислот, солей щелочных металлов при нагревании.

Механическая прочность титана практически не снижается до температуры свыше 500°С. Очень часто применение титана сопровождается эпитетами «самый..., самый...»: самый коррозионностойкий, самый жаропрочный. Космические аппараты, военная промышленность, авиация, ракетостроение, цветная и черная металлургия, химическое машиностроение, турбостроение, морское судостроение, нефтехимия, коксохимия, производство красителей и искусственного волокна, медицинские аппараты и инструменты из титана — вот далеко не полный перечень областей техники, получивших дальнейшее совершенствование благодаря этому элементу.

Высокая химическая активность титана — причина его широкого применения в металлургии. При высокой температуре титан жадно соединяется с кислородом, азотом и серой, образуя весьма устойчивые оксиды, нитриды и сульфиды, переходящие в шлак. Очистка от кислорода (раскисление), азота (дезазотирование) и связывание серы при затвердевании стали позволяют получать однородное литье, не содержащее пустот — нестареющее железо. Применяется титан в качестве раскислителя и в металлургии цветных металлов. Присадка минимальных количеств титана (0,05—0,15%) к обычной углеродистой стали облагораживает ее и улучшает свойства.

Высокая поглотительная способность титана по отношению к кислороду, водороду, азоту, оксиду углерода (IV) и другим газам используется также в вакуум-технике. Такие газопоглотители называются геттерами и применяются для удаления остатков газов и паров, оставшихся после откачки воздуха из вакуумных приборов, электрических и генераторных ламп, электронно-лучевых трубок. Способность титана воспламеняться в тонкораздробленном состоянии используется в пиротехнике. В пиротехнических составах он является горючим компонентом. Проволока из титана используется в приборостроении и электротехнике. Из нее изготовляют электроды для сварки ответственных конструкций. Сетку из титановой проволоки применяют в качестве фильтров при работе с агрессивными веществами. Отсутствие потерь титана в результате ржавления, а также его «иммунитет» к некоторым агрессивным средам дают возможность доводить чистоту получаемых продуктов почти до стерильности. Это особенно важно в производстве биологических препаратов и медикаментов.

Титан — прекрасный декоративный материал. В Москве у входа на Выставку достижений народного хозяйства СССР в 1964 г. в честь покорителей космоса сооружен величественный монумент — ракета, стартующая в космос. В качестве облицовочного материала монумента использован листовой титан. Огромный титановый обелиск не только символизирует собой космическую эпоху, но и лучше всяких цифр говорит о достижениях советской металлургии титана.

Сплавы титана сочетают в себе высокую прочность, стойкость против коррозии, жаропрочность, эластичность и легкость. Наиболее важные области применения этих сплавов — ракетостроение, космос, авиация, военная промышленность. Из сплавов изготавливают броню для танков и корпуса подводных лодок, детали реактивных двигателей и ядерных реакторов, оболочки, топливные баки, арматуру и трубопроводы ракет и космических аппаратов и т. д.

Промышленные двойные сплавы титана имеют большое значение в технике. Введение в небольших количествах титана в сплавы привело к открытию принципиально новых сплавов. Титан — важный компонент сплавов на основе алюминия, ванадия, вольфрама, железа, кобальта, кремния, магния, марганца, меди, молибдена, никеля, олова, хрома, циркония и других металлов. Эти элементы в свою очередь эффективно влияют на механические свойства титана. Сплавы титана с металлами лишены недостатков, присущих как чистому титану, так и этим металлам. Поэтому распространено легирование металлов титаном и легирование титана различными металлами.

Титан, легированный алюминием, содержит алюминия до 7%. Алюминий, легированный титаном, содержит титана до 2%. Легкие и прочные титано-алюминиевые сплавы применяют в самолетостроении. Титано-железный сплав — ферротитан, имеющий практическое значение в черной металлургии, — содержит титана до 23%. Введение в обычную сталь ферротитана исключает вредное действие кислорода и азота и оказывает на сталь облагораживающее действие (слиток стали имеет однородную мелкозернистую структуру). Применяется присадка титана и к нержавеющим сталям. Сплавы титана с медью (купротитан) содержат титана до 12%. Купротитан применяют при очистке расплава меди от кислорода и азота.

Этот сплав обладает повышенной коррозионной стойкостью. Успешно применяются в различных областях народного хозяйства марганцовые сплавы (манганотитан), хромовые и молибденовые сплавы.

Сплав титана с ниобием (60% титана, 40% ниобия) при низких температурах является сверхпроводниковым материалом и используется для изготовления электромагнитов. Сверхпроводящие провода изготавливают в виде многожильных кабелей. Легкость и экономичность выгодно отличают сверхпроводящий соленоид от обычного электромагнита. Двадцатитонный электромагнит с железным сердечником и сверхпроводящий соленоид массой в 1 *кг* создают одинаковое магнитное поле. Применение этого сплава позволяет создать принципиально новые, а также улучшить существующие приборы и устройства.

Сплав на основе химического соединения титана с никелем имеет уникальные свойства. Его синтезировали ученые Института металлургии имени А. А. Байкова Академии наук СССР. Сплав—никелид титана—обладает феноменальной возможностью преобразования тепловой энергии кристалла сплава в механическую — эффектом запоминания геометрической формы. Проводили такой эксперимент. Детали из никелида титана нагревали и придавали им нужную форму. После охлаждения деталям придают совершенно другие очертания. При повторном нагреве детали принимают первоначальные формы с высокой точностью воспроизведения! Любые деформации, вплоть до сплющивания охлажденных деталей, не мешают воспроизведению после нагревания старой формы.

Проводили и такой эксперимент. Пружину растягивали до стержня. К концу стержня прикрепляли грузик. После нагревания стержень превращался в пружину и поднимал грузик! Эффект «металлической памяти» заключается в различных кристаллических модификациях сплава, сменяющихся в условиях изменения температуры. Трудно даже представить замечательные возможности применения в ближайшем будущем этого материала.

Современные специальные высокопрочные технические сплавы обычно бывают легированы несколькими элементами. В этих сложных металлических системах титан занимает одно из ведущих мест. По принятым в СССР стандартам легирующие элементы обозначаются

определенной буквой. Титану присвоена буква «Т», и ее часто можно встретить в обозначениях марок сталей и сплавов.

Применение циркония

Как и титан, цирконий, содержащий посторонние примеси, очень хрупок. В чистом же виде он обладает уникальными коррозионной стойкостью и прочностью. Он хорошо воспринимает любую механическую обработку, стоек к действию расплавленных щелочей и кислот. Кислотоупорные свойства циркония очень высокие, такие же как у тантала. По отношению к щелочам его можно сравнить лишь с благородными металлами.

Цирконий обладает небольшим поперечным сечением захвата нейтронов, т. е. он почти не поглощает нейтроны и не препятствует цепной реакции деления урана. Величина сечения захвата нейтронов измеряется в барнах и для циркония составляет 0,18 барна.

Эти свойства определяют основное применение циркония как конструкционного материала в ядерных установках. Его используют для покрытия (плакировки) тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) — кассет с запрессованным внутри ядерным горючим. Из циркония изготовляют теплообменники и экраны, опорные конструкции атомных реакторов, контейнеры для растворов солей урана.

Металлический цирконий раскисляет и дезазотирует стали. По эффективности он превосходит марганец, титан и кремний. Способность циркония поглощать газы используется в установках высокого вакуума для изготовления геттеров. Стружка и порошок циркония легко воспламеняются. Порошкообразный металлический цирконий в смеси с окислителями входит в состав бездымных пиротехнических осветительных смесей для сигнальных огней. Порошкообразный цирконий заменяет гремучую ртуть и азид свинца в патронных запалах.

В медицинской практике цирконий успешно конкурирует с танталом. Высокая коррозионная стойкость его находит применение в хирургии. Цирконий используется в виде нитей при наложении швов, для изготовления штифтов, скрепок, зажимов и хирургического инструмента. Изотоп ^{95}Zr с периодом полураспада 63 дня применяется как радиоактивный индикатор.

Широкое применение находят сплавы циркония. Наряду с ядерной техникой сплавы циркония с металлами благодаря высокой коррозионной стойкости и тугоплавкости все больше приобретают права гражданства в химическом машиностроении: сварные и цельнотянутые трубы, различный прокат, сетки, проволока, листы и т. д.

При добавке циркония значительно улучшаются сплавы. Большое значение приобретают сплавы циркония с медью, алюминием, магнием, титаном, молибденом и другими металлами. Новые сплавы нашли широкое применение в авиации, судостроении, производстве реактивных самолетов, ракет, управляемых снарядов и т. д. Вот их краткая характеристика.

Сплавы на основе циркония и меди конкурируют по качеству с бериллиевыми бронзами. Они обладают высокой электропроводностью и прочностью. Эти сплавы находят применение в случае необходимости высокой механической прочности электрической проводки. Добавка циркония к алюминиевым сплавам и сплавам магния значительно повышает их качества. Они обладают высокими механическими свойствами и небольшой плотностью. Основное применение эти сплавы находят в самолетостроении. Сплавы циркония с оловом (циркаллои) применяются для изготовления теплообменных элементов реакторов. Если титан легирован цирконием, то резко повышается его коррозионная стойкость к действию кислот; легированный молибден приобретает твердость.

Стали, содержащие цирконий, обладают повышенным сопротивлением к ударным нагрузкам. Из них изготавливают броневые щиты и плиты, бронебойные снаряды и т. п. Сверхпроводящие сплавы, содержащие цирконий, используют для магнитов с высоким напряжением магнитного поля.

Применение гафния

Наиболее важной областью применения гафния является ядерная техника. Гафний, в отличие от циркония, обладает большим поперечным сечением захвата нейтронов (115 барнов), т. е. он хорошо поглощает нейтроны, препятствуя распространению цепной реакции деления урана. Это свойство используется при применении гафния в качестве конструкционного материала при изготовлении регулирующих стержней атомных реакторов. При

опускании стержней из гафния в атомный реактор происходит его остановка. Применяется гафний и как материал для защитных экранов от нейтронного излучения.

И цирконий и гафний необходимы в ядерных установках, но задачи их прямо противоположны. Цирконий не препятствует, а гафний прекращает цепную реакцию. Гафний образно называют ядом для циркония. Вот почему эти элементы должны содержать минимальное количество примесей друг друга. Достичь полного разделения этих элементов очень трудно: их химические и физические свойства очень похожи. Получен цирконий «реакторной чистоты», содержащий до 10^{-2}% гафния.

В радиотехнике и электротехнике из гафния, используя его высокую температуру плавления (2230°С), изготовляют катоды электронных ламп, электрические контакты, нити накаливания и т. д. Обладает гафний и свойствами геттера. Применяется гафний и как конструкционный материал для лопаток турбин реактивных двигателей, для сопел, клапанов и других ответственных деталей. В металлургии как добавка к сплавам он используется в производстве жаропрочных сплавов. Легированные гафнием сплавы титана выдерживают температуру до 1000°С. Сплав ниобия, тантала, вольфрама и гафния (до 10%) прочен в интервалах температур от —273 до +2000°С.

Глава XIII. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

1. КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

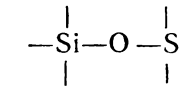
Наиболее интересным классом элементоорганических соединений являются кремнийорганические соединения, химия которых оформилась в самостоятельную науку. К числу важнейших химических продуктов, необходимых для народного хозяйства, относятся мономерные и полимерные кремнийорганические соединения: жидкости, смазки, смолы, лаки, каучуки и т. д.

Первое кремнийорганическое соединение было получено в 1845 г. французским химиком Ж. Эбельменом. Взаимодействием тетрахлорида кремния и этилового спирта он получил этиловый эфир ортокремниевой кислоты (тетраэтоксисилан, этилсиликат $Si(OC_2H_5)_4$). В прошлом столетии были получены четырехзамещенные органические соединения кремния с общей формулой SiR_4 и другие соединения.

Для этого периода характерно представление о полном сходстве соединений кремния и углерода. Считалось, что замена атомов углерода в органических соединениях атомами кремния не приводит к существенному изменению свойств органических соединений кремния.

В этот период Д. И. Менделеев опубликовал несколько работ о химии кремния и кремнийорганических соединениях. Его диссертация на звание приват-доцента, не утратившая своей ценности до настоящего времени, называлась «О строении кремнеземистых соединений» (1856 г.). Д. И. Менделеев первый из химиков показал, что кремний в отличие от углерода способен образовывать с кислородом продукты полимерной структуры. Такие полимеры содержат в своем составе чередующиеся связи

кремний — кислород (силоксановые связи):



Д. И. Менделеев заложил основы химии кремнийорганических соединений. Ученый детально изучил открытую ранее Ж. Эбельменом реакцию образования тетраэтоксисилана. Он установил правильное строение этого соединения и четырехвалентность кремния, а также определил ряд физических констант. В 1860 г. Д. И. Менделеевым был открыт новый класс кремнийорганических соединений — галоидоортоэфиры. Уделяя большое внимание химии кремнийорганических соединений, Д. И. Менделеев составил план изучения этого класса веществ. Но, к сожалению, занятый работой над периодическим законом и составлением классических руководств по химии, не смог осуществить свое намерение. Взглядов Д. И. Менделеева на строение кислородных соединений кремния придерживались А. М. Бутлеров, Н. А. Меншуткин и другие русские химики. За рубежом работы Д. И. Менделеева этого периода были или неизвестны или непоняты.

В истории развития химии кремнийорганических соединений ведущая роль принадлежит нашей отечественной науке. Изучением соединений кремния в то время занимались русские химики Н. И. Лавров, Г. Г. Густавсон, Н. Н. Бекетов. Особенно ценны исследования П. П. Шорыгина и Н. Е. Хотинского, посвященные синтезу кремнийорганических соединений.

Из работ советских ученых наибольший интерес представляют работы профессора Б. Н. Долгова с сотрудниками. Б. Н. Долговым написан ряд обзоров. В 1933 г. из-под его пера вышла в свет первая в мире монография по кремнийорганическим соединениям. В ней предсказывалась возможность их широкого практического применения.

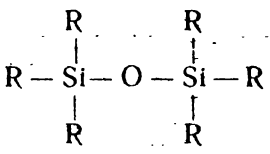
Началом развития химии высокомолекулярных кремнийорганических соединений является разработка академиком К. А. Андриановым с сотрудниками способа синтеза кремнийорганических смол (1937 г.) и освоение промышленного производства кремнийорганических полимеров. Сразу резко возрос интерес к элементоорганическим соединениям этого класса. В настоящее время синтезировано несколько тысяч кремнийорганических соединений,

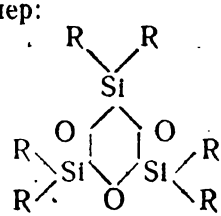
изучены их физико-химические свойства, методы синтеза и области их практического применения.

Все кремнийорганические соединения условно разделены на две большие группы — низкомолекулярные и высокомолекулярные соединения. Из них практическое значение получили не кремнийорганические соединения с цепями кремний — кремний (силаны: $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-$), а соединения, содержащие цепи кремний — кислород (силоксаны: $-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-$). В результате присоединения органического радикала к кремнию кремнийорганические соединения имеют связи кремний — углерод ($-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$).

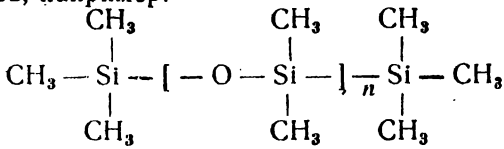
При большом числе таких звеньев в цепи макромолекулы к названию соединения добавляется приставка *поли.*

Низкомолекулярные кремнийорганические соединения состоят из атомов кремния, связанных последовательно друг с другом через кислород и одновременно с органическими радикалами. Их структура может быть как линейной, так и циклической, например:





Высокомолекулярные кремнийорганические соединения состоят из чередующихся атомов кремния, кремния и углерода, кремния и кислорода и т. д. при одновременном наличии у полимерных цепей молекул органических радикалов, например:



Гексаметилполидиметилсилоксан

Чем объяснить преимущества кремнийорганических соединений, содержащих силоксановые цепи?

Связь кремния с кремнием (—Si—Si—) в кремний-
органических соединениях термически неустойчива. Нагревание соединений, содержащих эту связь, до 200—250°С приводит к их полному разложению. При действии кислорода воздуха эта связь очень легко разрушается и переходит в силоксановую связь. Связь —Si—Si— не стойка и к действию химических реагентов. Щелочь, например, полностью разрушает эти связи уже при комнатной температуре. Непрочность связи кремний — кремний по сравнению с углерод-углеродной связью обусловлена меньшим значением энергии химической связи —Si—Si—. В силанах энергия связи составляет 51 *ккал/моль*, в углеводородах — 84,9 *ккал/моль*.

Силоксановая связь —Si—O—Si— отличается высокой термической устойчивостью. В зависимости от состава и строения кремнийорганических соединений их термическая стабильность находится в пределах от 300 до 500°С. В химическом отношении связь кремний — кислород значительно устойчивее связи кремний — кремний. Она разрушается только при взаимодействии с фтором, серной кислотой и крепкими щелочами при нагревании.

Кремнийуглеродная связь также обладает значительной термической стабильностью — от 200 до 400°С. Концентрированные кислоты и щелочи разрушают связь только при нагревании. При комнатной температуре связь —Si—C—, как правило, стойкая к действию серной, соляной, азотной кислот и щелочей. Окисление по кремний-углеродной связи начинается при температуре около 200°С.

Кремнийорганические мономерные соединения являются важнейшими полупродуктами для синтеза кремнийорганических полимеров. Исходным сырьем для получения кремнийорганических мономерных соединений являются очень доступные кремний, кремнезем, кокс, хлор,

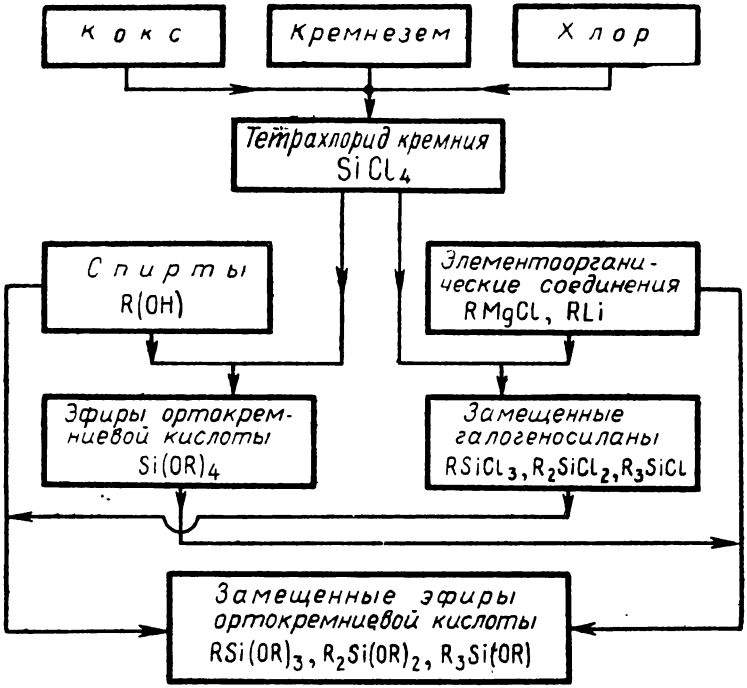


Рис. 54. Схема получения кремнийорганических соединений из кремнезема через тетрахлорид кремния.

хлороводород и т. д. Наибольшее распространение получили методы получения кремнийорганических мономеров из кремнезема через тетрахлорид кремния (рис. 54) и из кремнезема через элементарный кремний (рис. 55).

Тетрахлорид кремния (рис. 54) получают обработкой смешанного с углем кремнезема хлором при температуре 700—1000°С:

$$SiO_2 + 2C + 2Cl_2 = SiCl_4 + 2CO$$

При взаимодействии тетрахлорида кремния со спиртами получаются эфиры ортокремниевой кислоты:

$$SiCl_4 + 4R(OH) \rightarrow Si(OR)_4 + 4HCl$$

Конечный продукт — замещенные эфиры ортокремниевой кислоты — получают по реакции Гриньяра взаимодействием с магнийорганическими соединениями. При

этом происходит замещение одной, двух или трех алкоксигрупп — OR на органические радикалы:

$$Si(OR)_4 + R'MgCl \rightarrow R'Si(OR)_3 + ROMgCl$$

$$R'Si(OR)_3 + R'MgCl \rightarrow R'_2Si(OR)_2 + ROMgCl \text{ и т. д.}$$

По другому пути этой схемы взаимодействием тетрахлорида кремния с элементоорганическими соединениями получают галогеносиланы всех степеней замещения:

$$SiCl_4 + RMgCl \rightarrow RSiCl_3 + MgCl_2$$

$$RSiCl_3 + RMgCl \rightarrow R_2SiCl_2 + MgCl_2 \text{ и т. д.}$$

Замещенные галогеносиланы при взаимодействии со спиртами образуют замещенные эфиры ортокремниевой кислоты также всех степеней замещения:

$$R_nSiCl_{4-n} + (4-n)\,R'OH \rightarrow R_nSi(OR')_{4-n} + (4-n)\,HCl$$

При получении кремнийорганических соединений из кремнезема через элементарный кремний (рис. 55) замещенные галогеносиланы получают взаимодействием трихлорсилана с ненасыщенными органическими соединениями:

$$SiHCl_3 + CH_2 = CH_2 \rightarrow CH_3CH_2SiCl_3$$

$$SiHCl_3 + CH \equiv CH \rightarrow CH_2 = CHSiCl_3$$

Кроме трихлорсилана, для данной реакции нашли применение и другие кремнийорганические соединения,

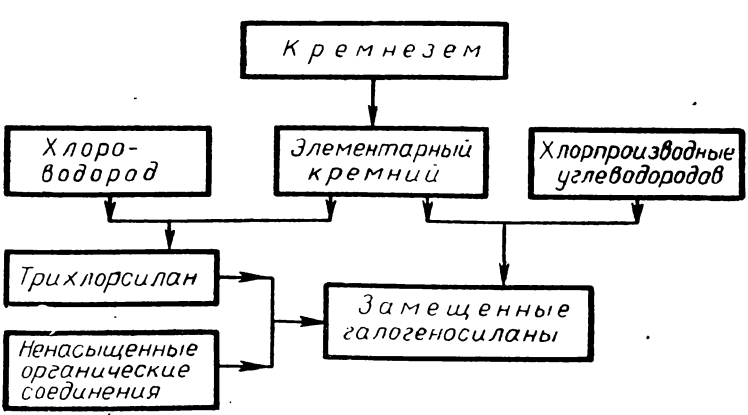


Рис. 55. Схема получения кремнийорганических соединений из кремнезема через элементарный кремний.

способные присоединяться к этилену, ацетилену и их производным. Эта реакция является каталитической. Катализаторами служат хлорид алюминия, органические перекиси, платина на угле и т. д. Реакция значительно ускоряется с повышением температуры и давления, а также при ультрафиолетовом облучении.

Непосредственное взаимодействие хлорпроизводных органических соединений с элементарным кремнием или его сплавами носит название прямого синтеза. Реакция осуществляется при температуре 300—600°С:

$$Si + 2RCl \rightarrow R_2SiCl_2$$

$$2Si + 4RCl \rightarrow RSiCl_3 + R_3SiCl$$

Наряду с указанными продуктами в результате реакции образуется много побочных соединений, например $RSiHCl_2$, $SiCl_4$, $SiHCl_3$ и другие. Катализаторами прямого синтеза замещенных галогеносиланов являются электролитические чистые медь или серебро. Метод прямого синтеза наиболее перспективен и в настоящее время широко используется в промышленности для получения кремнийорганических соединений.

Замещенные галогеносиланы при взаимодействии со спиртами (см. стр. 163) могут быть превращены в замещенные эфиры ортокремниевой кислоты.

Важнейшими полупродуктами, которые служат исходным сырьем для синтеза кремнийорганических полимеров, являются замещенные галогеносиланы R_nSiCl_{4-n}, эфиры ортокремниевой кислоты $Si(OR)_4$ и замещенные эфиры ортокремниевой кислоты $R_nSi(OR)_{4-n}$. Все эти полупродукты легко гидролизуются с образованием гидроксильных производных кремния. При гидролизе, а также в результате большинства других химических реакций органический радикал, связанный с атомом кремния, сохраняется:

$$R_3SiCl + H_2O \rightarrow R_3SiOH + HCl$$

$$R_2SiCl_2 + 2H_2O \rightarrow R_2Si(OH)_2 + 2HCl \text{ и т. д.}$$

Эфирная связь $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ в незамещенных и замещенных эфирах ортокремниевой кислоты способна к раз-

личным химическим превращениям и легко разрывается при гидролизе:

$$R_3Si(OR') + H_2O \rightarrow R_3SiOH + R'OH$$

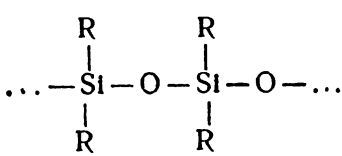
$$R_2Si(OR')_2 + 2H_2O \rightarrow R_2Si(OH)_2 + 2R'OH \text{ и т. д.}$$

Получение полимерных кремнийорганических соединений основано на способности образующихся при гидролизе промежуточных гидроксильных производных кремния к реакциям поликонденсации с выделением воды:

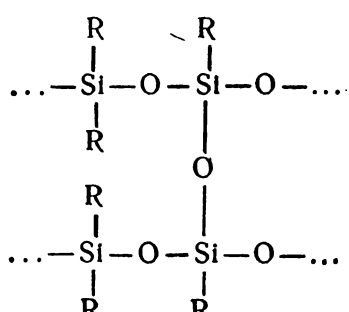
$$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-OH + HO-\overset{|}{\underset{|}{Si}}- \rightarrow -\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}- + H_2O$$

$$n\,R_2Si(OH)_2 \rightarrow HO-\left[-\overset{R}{\underset{R}{Si}}-O-\right]_n + (n+1)H_2O$$

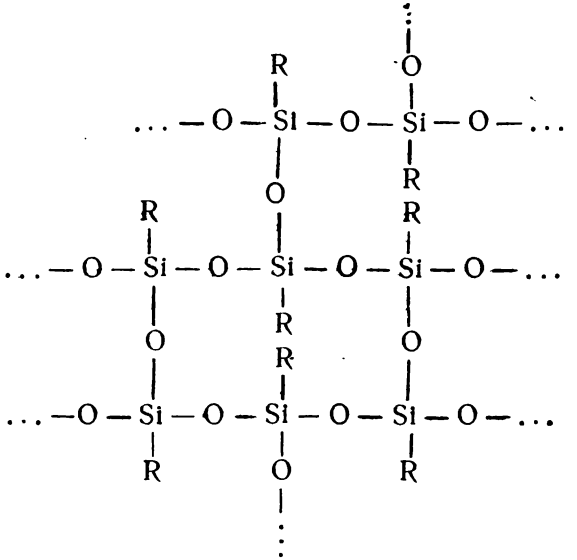
Как указывалось выше, наибольшее практическое применение нашли полимеры, характеризующиеся наличием силоксановой связи $\left(-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-\right)$ — полиорганосилоксаны. Цепи молекул полиорганосилоксанов могут иметь линейную, сшитую или пространственную структуру:



Полимер с линейной структурой цепи



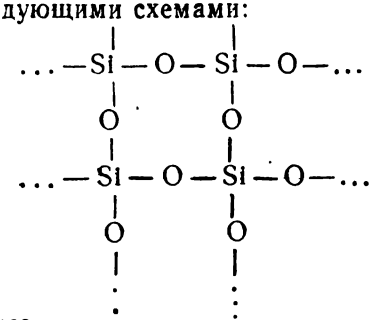
Сшитый полимер



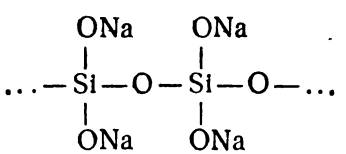
Пространственный полимер

Как видно из приведенных структурных формул, сшитые полимеры — это линейные полимеры с небольшим числом сшивающих связей через кислород (кислородный мостик). В пространственных полимерах количество сшивающих связей значительно больше. Поэтому полимеры с линейной и сшитой структурой цепей молекул являются вязкими жидкостями или эластичными смолами, полимеры с пространственной структурой молекул — твердые, хрупкие вещества.

Оксид кремния SiO_2 и силикаты также имеют полимерное строение. Например, структура кварца и жидкого стекла (силиката натрия) может быть изображена следующими схемами:



Кварц



Жидкое стекло

Структура кремнийорганических полимеров аналогична структуре кварца и силикатов, поэтому эти полимеры обладают высокой термической стабильностью. Разница в структурах — наличие органических радикалов у кремнийорганических полимеров, которые придают высокую эластичность молекуле полимера. Изменяя природу и число радикалов, связанных с кремнием, подвергая гидролизу и реакции конденсации соединения с разным числом реакционноспособных групп, можно широко видоизменять длину цепей кремнийорганических полимеров и их пространственную структуру. Это приводит к изменению свойств получающихся продуктов — могут быть получены жидкие полимеры (кремнийорганические жидкости), смолы или каучуки.

Кремнийорганические мономеры в основном используются для получения полимеров, но находят также и самостоятельное применение. Из них основное промышленное значение имеет этиловый эфир ортокремниевой кислоты $Si(OC_2H_5)_4$ (техническое название — этилсиликат) — связующее вещество при получении цементов, керамики, красящих веществ. После пропитки этилсиликатом тканей, кож, ваты, бумаги, дерева, асбеста, гипса, бетона и т. д. эти материалы становятся водонепроницаемыми и менее горючими.

Этилсиликат применяется также для приготовления специальных клеев.

Этиловый эфир ортокремниевой кислоты используют для получения жаростойких литейных форм в производстве точного литья. Основа огнеупорного покрытия формы состоит из гидролизованного раствора технического этилсиликата и маршалита — измельченного до состояния пудры оксида кремния (IV). В производстве точного литья такое покрытие позволяет получать литые детали со степенью точности отливки до 20 *мкм*. Такие отливки в большинстве случаев не нуждаются в последующей механической обработке. С применением этилового эфира ортокремниевой кислоты оказалось возможным отливать детали не только из стали и чугуна, но и из сверхтвердых сплавов. Расход металла при изготовлении деталей указанным методом вследствие уменьшения потерь при последующей обработке резко сокращается. Это особенно важно при изготовлении отливок из дорогостоящих легированных сталей и сплавов. Подсчитано, что при изготовлении 1 *т* точного литья экономится свыше 2 *т* проката,

а трудоемкость технологического процесса уменьшается в несколько раз.

Кремнийорганические жидкости представляют собой смесь линейных и циклических полимеров. Их молекулярная масса колеблется от 500 до 25 000 у. е. Наибольшее применение нашли кремнийорганические жидкости с метильными, этильными и фенильными радикалами. Это бесцветные или слегка окрашенные в темный цвет вещества, они нерастворимы в воде и спиртах, но хорошо растворимы в ароматических углеводородах и органических растворителях. Кремнийорганические жидкости не действуют на медь, бронзу, латунь, алюминий, магний, железо, сталь и другие металлы даже в течение длительного времени и при 100—150°С. По отношению к большинству органических смол, пластическим массам, каучуку и многим другим материалам кремнийорганические жидкости химически инертны и не растворяют их.

Кремнийорганические жидкости могут быть получены с широким диапазоном температур кипения и вязкости. Их вязкость очень мало изменяется в интервале температур от —70 до +250°С. Например, если углеводородное масло и полидиметилсилоксановая жидкость имеют одинаковую вязкость при 100°С, то при охлаждении до —35°С вязкость углеводородного масла увеличивается в 1800 раз. Вязкость полидиметилсилоксановой жидкости в это же время увеличивается только в 7 раз. Аналогичные закономерности наблюдаются и при повышении температуры. Малая зависимость вязкости полиорганосилоксановых жидкостей от температуры объясняется спиралеобразной структурой цепей молекул. Такая структура компенсирует и стабилизирует температурные изменения вязкости.

Температура замерзания большинства кремнийорганических жидкостей лежит ниже —70°С, в то время как у нефтяных масел с той же температурой кипения она составляет от —20 до —40°С. Кремнийорганические жидкости могут быть получены с температурой замерзания —130°С и ниже.

Полиорганосилоксановые жидкости термически стабильны. Они не изменяют цвета и практически не окисляются кислородом воздуха при длительном нагревании до 200°С. В атмосфере инертных газов, а также на воздухе в присутствии ингибиторов они устойчивы и при более высоких температурах.

Кремнийорганические смолы — бесцветные или от желтого до коричневого цвета продукты. Они хорошо растворяются во многих органических растворителях, и их растворы используются как лаки. Кремнийорганические смолы обладают исключительно высокой термической устойчивостью и стойкостью к окислению.

Наибольшим комплексом ценных свойств обладают полиметилфенилсилоксановые смолы, поэтому их применяют наиболее широко.

Полимерные кремнийорганические соединения с линейной структурой цепей молекул могут содержать более двух тысяч звеньев R_2SiO в цепи и представляют собой каучукоподобные вещества. Молекулярная масса кремнийорганического каучука может достигать 1,0—1,5 млн. у. е. Подвергнутые термической обработке в присутствии катализаторов, линейные цепи молекул в отдельных местах соединяются поперечными силоксановыми связями, образуя кремнийорганическую резину. Эластичность и механическая прочность кремнийорганической резины зависят от длины линейных молекул. Чем длиннее линейные цепи молекул, тем выше механическая прочность и тем более эластична кремнийорганическая резина. Механическую прочность резины можно также повысить введением различных минеральных наполнителей (TiO_2, SiO_2, ZnO, молотый асбест и т. д.).

Кремнийорганические резины обладают исключительно высокой тепло- и морозостойкостью. Они сохраняют высокую эластичность при длительном воздействии температуры от —70 до +250°С. А отдельные виды кремнийорганических резин могут длительное время выдерживать температуру от —90 до +350°С.

Как чистый кремнийорганический каучук, так и теплостойкая резина на его основе обладают исключительно высокими диэлектрическими свойствами. Потери электрической энергии в виде теплоты очень мало изменяются от температуры. Например, электрическая прочность кремнийорганической резины в нагретом до 300°С состоянии лишь немного ниже электрической прочности органической резины при комнатной температуре. Кремнийорганическая резина устойчива к окислению, действию влаги, воды, озона, ультрафиолетового облучения, органических растворителей и минеральных масел.

2. ПРИМЕНЕНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ, СМОЛ, ЛАКОВ И КАУЧУКОВ

Кремнийорганические жидкости

Хорошо известно, что вода, особенно в присутствии кислорода и оксида углерода CO_2, является основной причиной разрушения строительных материалов, коррозии металлов и разложения органических веществ — дерева, бумаги, тканей, кожи и т. д. Легко впитываясь в пористые материалы, вода очень сильно снижает их физико-механические свойства, что приводит к разрушению этих материалов, особенно в зимнее время. Чрезвычайно чувствительны к воде бумага, картон, цемент, гипс, штукатурка, кирпич. Смачиваемые водой поверхности при низкой температуре могут обледенеть (например, у самолетов, судов, линий электропередач и др.). Промокшие под дождем одежда и обувь становятся теплопроводящими, что часто вызывает простудные заболевания. Поэтому придание различным поверхностям водоотталкивающих свойств, особенно пористым материалам, имеет большое народнохозяйственное значение.

Ранее были использованы различные способы повышения водостойкости материалов путем нанесения на их поверхность защитных покрытий или пропиток. Однако подавляющее большинство предложенных составов имели существенные недостатки: одни изменяли внешний вид обрабатываемой поверхности, другие ухудшали физико-химические и механические свойства обрабатываемого материала или значительно увеличивали его массу; пористые материалы становились воздухонепроницаемыми и т. д.

В настоящее время найдена свободная от этих недостатков возможность повышения водостойкости материалов, заключающаяся в обработке последних различными кремнийорганическими соединениями. Наибольшее применение нашли кремнийорганические жидкости, получившие название гидрофобизирующих (водоотталкивающих). Обработанные кремнийорганическими соединениями, материалы не смачиваются ни водой, ни водными ра-

створами. Пористые материалы после обработки гидрофобизирующими кремнийорганическими соединениями перестают впитывать в себя воду, а их воздухопроницаемость при этом практически не изменяется.

Гидрофобизирующее действие кремнийорганических соединений обусловлено появлением на поверхности обрабатываемого материала тончайшей полимерной пленки толщиной $3 \cdot 10^{-6}$ *см*. Полимерная пленка образуется за счет взаимодействия кремнийорганического соединения с влагой, всегда находящейся на поверхности материала, а также с реакционноспособными группами обрабатываемого материала. Кремнийкислородные связи располагаются по направлению к поверхности материала и прочно прикрепляются к ней за счет остаточных сил валентности, а углеводородные радикалы, связанные с кремнием, направлены в противоположную сторону, т. е. в сторону окружающей среды, как показано на рисунке 56. В результате поверхность материала оказывается сплошь покрытой как бы парафиновым углеводородом, прочно закрепленным на ней. Эти пленки не смываются горячей водой и большинством органических растворителей.

Гидрофобизацию органических веществ (бумага, картон, целлюлоза, кожа, текстильные волокна и т. д.) проводят, как правило, с помощью алкиламиносиланов, при гидролизе которых выделяется газообразный аммиак, не действующий разрушающе на эти материалы:

$$n\,R_2Si(NH_2)_2 + n\,H_2O = (R_2SiO)_n + 2n\,NH_3$$

Связь кремний — гидроксил обеспечивает прочное закрепление гидрофобной пленки на поверхности материала.

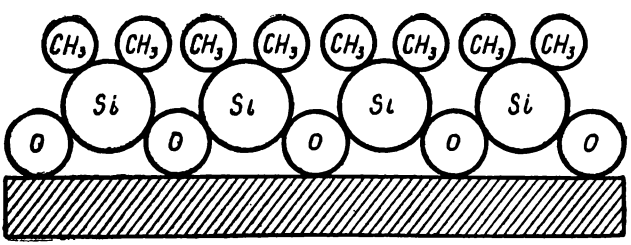
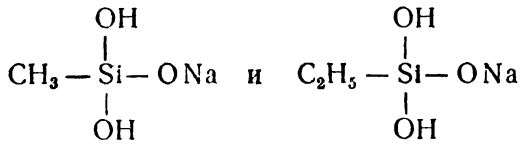


Рис. 56. Ориентация молекул гидрофобизирующих кремнийорганических жидкостей.

Метил- и этилсиликонаты натрия применяют главным образом для гидрофобизации строительных материалов. Эти вещества хорошо растворимы в воде и поэтому могут быть введены в цемент, известь, гипс и т. д. непосредственно в процессе их приготовления.

Метил- и этилсиликонаты имеют следующий состав:



Гидрофобизацию силикатных материалов можно проводить также полиалкилсилоксановыми жидкостями, но для прочного закрепления пленок этих жидкостей на поверхности материала необходимо нагревание до 250—300°С или введение катализаторов, которые снижают температуру обработки и ускоряют процесс отвердевания гидрофобного покрытия. Опыт показывает, что при гидрофобизации кремнийорганическими соединениями водостойкость строительных материалов улучшается в десятки раз. Наряду с улучшением водостойкости повышается твердость и механическая прочность строительных деталей, а их внешний вид и цвет при этом не меняются. К гидрофобизованным материалам совершенно не пристает пыль. Ввиду незначительной толщины гидрофобной пленки, которой покрываются поры материала, воздухопроницаемость его при этом практически не уменьшается. Приведем примеры конкретного применения кремнийорганических веществ для улучшения свойств строительных материалов.

Негидрофобизованный известковый камень, находясь под дождем, полностью пропитывается водой уже через несколько часов. После гидрофобизации тот же камень практически не увеличился в массе при нахождении под дождем в течение суток. Природный гипсовый камень в результате гидрофобизации становится несмачивающимся, благодаря чему сопротивление камня на размывание водой увеличивается в 7—10 раз (рис. 57). Обычная штукатурка с известковым покрытием полностью впитывает упавшие дождевые капли в среднем за 30 *сек.* Если подвергнуть штукатурку гидрофобизации, капли дождя, попавшие на нее, в сухом воздухе полностью испаряются, не успев впитаться.

Гидрофобизация во многих случаях увеличивает также химическую стойкость и прочность материалов. Увеличивается химическая стойкость покрытия и к воздействию оксида углерода CO_2: кремнийорганическое соединение как бы изолирует покрытие от атмосферы, препятствуя образованию карбоната кальция.

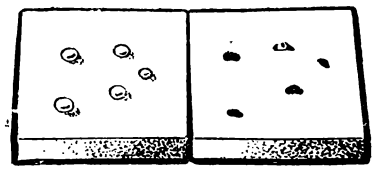


Рис. 57. Капли воды на гидрофобизованном (*слева*) и негидрофобизованном (*справа*) природном гипсовом камне.

Гидрофобизации можно подвергать и порошкообразные вещества, например цемент. Известно, что во избежание затвердевания цементного порошка в процессе хранения его необходимо предохранять от воздействия влаги. Гидрофобизованный цемент не гигроскопичен и сохраняет свою активность даже при хранении во влажной атмосфере. Изделия из такого цемента являются не только устойчивыми в воде, но и морозостойкими. Их механическая прочность выше, чем у изделий на основе негидрофобизованного цемента.

Применение кремнийорганических соединений для гидрофобизации выгодно отличается от других широко распространенных методов повышения стойкости и прочности строительных материалов. К числу таких зарекомендовавших себя методов относится флюатирование — пропитка или внесение в материалы солей кремнийфтористоводородной кислоты, в частности кремнийфторидов магния, цинка или алюминия: $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$; $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ и $Al_2(SiF_6)_3$.

При флюатировании соли кремнийфтористоводородной кислоты вступают в реакции с солями кальция:

$$MgSiF_6 + 2CaCO_3 = MgF_2 + 2CaF_2 + SiO_2 + 2CO_2$$

Образующиеся фториды кальция и магния благодаря нерастворимости в воде и своей своеобразной структуре цементируют строительные материалы. Но применение кремнийорганических соединений для гидрофобизации часто более эффективно по сравнению с флюатированием. Например, крупнозернистый мрамор после флюатирования поглощает в одинаковых условиях в 30 раз больше влаги по сравнению с мрамором, гидрофобизованным кремнийорганическими соединениями.

Впервые гидрофобизация строительных материалов кремнийорганическими соединениями на практике была осуществлена в Ленинграде для защиты стен фасада, ценных скульптур, архитектурных украшений Мраморного дворца и Государственного Русского музея. При этом было установлено, что по истечении двух лет гидрофобная пленка полностью сохраняет свои свойства.

Начиная с 1953 г. кремнийорганические гидрофобизирующие составы стали применять при постройке и ремонте зданий, главным образом для повышения водостойкости известкового покрытия и штукатурки фасадов, каменной кладки, черепицы и т. п.

Весьма перспективна гидрофобизация таких пористых материалов, как строительный кирпич. Известно, что обыкновенный глиняный кирпич очень сильно поглощает влагу. Кирпичная кладка способна впитывать по капиллярам влагу на высоту до 2 *м*, полностью насыщаясь при этом водой. В результате влагопоглощения снижается не только долговечность кладки, но и резко ухудшаются ее теплоизоляционные свойства. Обработка кирпича 1—2-процентными растворами метил- и этилсиликонатов натрия полностью лишает его способности впитывать воду. Кроме того, гидрофобизованный кирпич менее подвержен выцветанию и обладает повышенной солестойкостью. Последнее свойство особенно важно для фундаментов зданий, так как проникновение в его поры растворов солей сильно снижает прочность кирпича.

Кровельная черепица также является материалом с большой пористостью. В ней вода передвигается за 1 *ч* на 9—10 *см*. У гидрофобизованной черепицы, как и у кирпича, капиллярный подсос влаги даже за сутки равен нулю. Таким образом, сравнительно просто и дешево удается избавить черепицу от ее основного недостатка — высокого водопоглощения.

Целлюлозные материалы, к которым относят бумагу, картон, ткань, древесину и др., широко применяют в технике, быту и в строительном деле. При намокании прочность большинства этих материалов сильно снижается, особенно у бумаги и картона. Ткани теряют свои гигиенические свойства, изменяют цвет, мнутся, быстрее изнашиваются. Дерево под влиянием влаги подвергается гниению, покрывается грибковой плесенью и в конце концов разрушается. Аналогично ведут себя по отношению к воде и другие волокнистые материалы, такие, как шерсть, натуральный и синтетический шелк, асбест.

Основными гидрофобизирующими составами для целлюлозных материалов являются полиалкиламиносиланы и полиалкилгидросилоксановые жидкости. Гидрофобизованная бумага почти полностью теряет способность впитывать воду. Капиллярное всасывание воды такой бумагой по сравнению с негидрофобизованной бумагой ничтожно (рис. 58). Даже на фильтровальной бумаге, обработанной кремнийорганической жидкостью, капля воды лежит в виде шарика вплоть до испарения, в то время как на обычной фильтровальной бумаге она мгновенно впитывается.

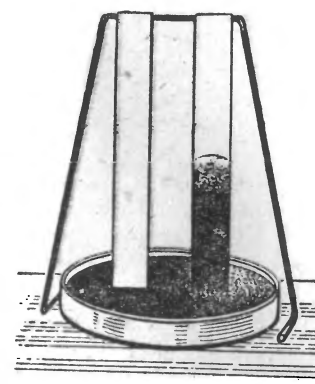


Рис. 58. Действие водного раствора красителя на гидрофобизованную *(слева)* и негидрофобизованную *(справа)* фильтровальную бумагу.

Придать бумаге водоотталкивающие свойства можно также при введении кремнийорганической жидкости непосредственно в бумажную массу перед изготовлением из нее бумаги («проклейка» бумаги).

Под «проклейкой» в бумажной промышленности понимается придание бумаге свойства удерживать на поверхности чернильные штрихи без пропускания чернил на оборотную сторону бумаги и без растекания их по ее поверхности.

Гидрофобизация позволяет использовать любые сорта бумаги для письма чернилами, тушью и красками. Книги, рукописи, документы, рисунки, обработанные гидрофобизирующими жидкостями, могут храниться длительное время не изменяясь, так как нанесенная пленка не позволяет стереть или смыть изображение. Гидрофобизованные афиши, плакаты, объявления, газеты не размокают длительное время даже под дождем. Кроме того, гидрофобизованную бумагу применяют для изготовления всевозможной непромокаемой бумажной тары, оберточных материалов, обоев, скатертей и других предметов обихода.

Текстильные ткани, гидрофобизованные кремнийорганическими жидкостями, становятся непромокаемыми, к ним не пристают чернильные и другие пятна (рис. 59,

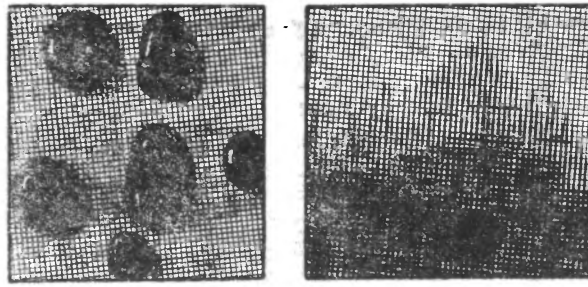


Рис. 59. Капли чернил на гидрофобизованном (*слева*) и негидрофобизованном (*справа*) ацетатном шелке.

60, 61). Вода на поверхности такой ткани собирается в виде шариков и стекает с нее, а на негидрофобизованной ткани капли воды растекаются на поверхности и впитываются. Даже струя воды не смачивает гидрофобизованную ткань (рис. 62). Не менее важное значение для народного хозяйства имеет гидрофобизация кож и различных заменителей, особенно верхних кожевенных материалов для обуви. В результате гидрофобизации эти материалы приобретают не только хорошую водостойкость, но и высокую сопротивляемость к гниению, плесневению и т. д.

Для проверки эффективности гидрофобизации обуви был поставлен такой интересный опыт. Испытанию подверглись 150 пар сапог. Через 3,5 месяца носки в районах Ленинградской области, где, как известно, выпадает большое количество осадков, 97% левых (негидрофобизованных) полупар пропускали воду, правых (гидрофобизованных) полупар — только 5%.

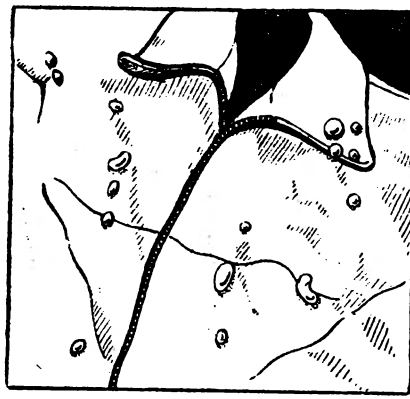


Рис 60. Капли воды на гидрофобизованной одежде.

Известно, что стекло неоднородно по своему составу и представляет собой твердый раствор

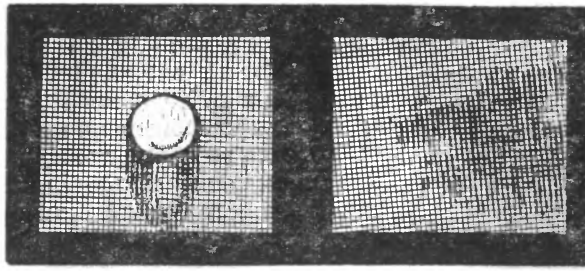


Рис. 61. Капли воды на гидрофобизованной (*слева*) и негидрофобизованной (*справа*) бязи.

различных силикатов. Химическая стойкость и растворимость этих силикатов различна. Под действием влаги и атмосферы воздуха поверхность стекла медленно, но непрерывно изменяется. Особенно сильное воздействие на стеклянные изделия оказывает влага, которая способна вымывать из тонкого поверхностного слоя стекла силикаты натрия и калия, вследствие чего на его поверхности появляются микронеровности. Соли, присутствующие в незначительном количестве в воде, также могут вступать с силикатами в обменные реакции и разрушать поверхностный слой. В результате этих процессов поверхность стекла постепенно растрескивается, мутнеет, а светопроводность его уменьшается.

Гидрофобизация стекла представляет большой практический интерес, так как предупреждает вымывание растворимых силикатов, что приводит к повышению срока службы стеклянных изделий (например, защита линз и оптического стекла от разрушающего действия влаги). В других случаях гидрофобизация повышает эксплуатационные свойства стекла; улучшается видимость через ветровые стекла воздушного, водного и автомобильного транспорта при забрызгивании морской водой или при дожде, увеличивается

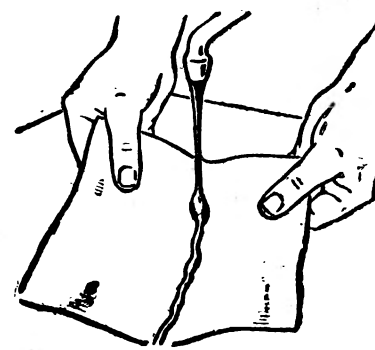


Рис. 62. Струя воды не смачивает гидрофобизованную бязь.

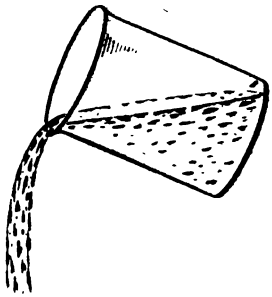


Рис. 63. Суспензия глины в гидрофобизованной посуде не осаждается и переливается как однородная жидкость.

электрическое сопротивление изоляции из стекла или на стеклянной основе во влажных условиях работы и т. д. Хорошая видимость через гидрофобизованные ветровые стекла во время дождя объясняется высокими водоотталкивающими свойствами стеклянной поверхности, с которой капли дождя скатываются так же легко, как капли ртути.

Большое значение для химии, медицины и биологии имеет гидрофобизация стеклянной посуды и измерительных приборов (ампулы, пузырьки, пробирки, колбы, бюретки, пипетки, предметные стекла и т. д.): она позволяет значительно повысить качество работы с ними. Гидрофобизация стеклянной посуды способствует более полному выливанию жидких веществ, препятствует осаждению суспензии (рис. 63). Налитые в гидрофобизованную посуду жидкости имеют плоский или выпуклый мениск, что позволяет более точно производить отсчеты при их дозировке. При переливании и хранении кровь в гидрофобизованной посуде не свертывается.

Широко применяют кремнийорганические жидкости как жидкие и консистентные смазки самого различного назначения. Они обеспечивают длительную работу машин и механизмов как при низкой (до —70°С), так и при высокой (до +250°С) температуре.

Замечательной особенностью кремнийорганических соединений масел является постоянство вязкости в широком интервале температур.

После обработки оптических стекол некоторыми кремнийорганическими соединениями лучи света, отраженные от поверхности пленки и от поверхности стекла (при определенных толщине и показателе преломления покрытия), оказываются равными по интенсивности, в результате чего происходит гашение света. Благодаря этому видимость через оптические стекла улучшается в несколько раз. Кроме того, эти пленки защищают стекло от воздействия влаги, что заметно удлиняет срок их службы в условиях эксплуатации. Просветление оптики

в настоящее время получило широкое распространение и имеет большое техническое и хозяйственное значение.

Применяя кремнийорганические жидкости в вакуумнасосах, удалось достичь глубокого вакуума ($1 \cdot 10^{-6}$—$1 \cdot 10^{-7}$ *мм рт. ст.*). Кремнийорганические жидкости не подвержены смолообразованию, имеют большую скорость откачки газа. Глубокий вакуум, полученный при помощи кремнийорганических соединений, используется в приборах ядерной физики (ускорители частиц), в производстве атомной энергии (контроль мощности атомного реактора, измерение интенсивности радиоактивного излучения), в производстве фотоэлементов, электронных ламп и т. д.

Сильное пенообразование препятствует нормальному ведению многих процессов получения и переработки продуктов и нередко приводит к их потере. Для устранения пены применяют антивспениватели, или пеногасители. Благодаря низкому поверхностному натяжению и высокой поверхностной активности кремнийорганические жидкости являются эффективными пеногасителями даже в минимальных (0,1—1% по массе) количествах. Причем добавка кремнийорганической жидкости совершенно не влияет на свойства конечного продукта.

Кремнийорганические жидкие антивспениватели применяют в химической промышленности при получении синтетических смол и лаков, каучука, клеев, битума, асфальта, эмульсионных красок и т. д.; в пищевой промышленности — при производстве сгущенного молока, сахара, вина, антибиотиков, мыла и других моющих средств; в текстильной промышленности при крашении, отделке и проклеивании тканей и т. д. Антивспениватели применяются в хирургии, чтобы воспрепятствовать образованию пузырьков воздуха, которые, попав в кровеносную систему, могут вызвать закупорку сосуда и смерть.

Вследствие высокой гидрофобности, устойчивости к окислению и воздействию солнечного света, кремнийорганические жидкости являются весьма ценными составными частями политур для автомобилей, мебели, полов и т. д. Политуры на их основе легко распыляются и хорошо укрывают полируемую поверхность. Кремнийорганические политуры придают поверхностям полируемых предметов блеск. К поверхности, полированной кремнийорганической политурой, не пристает грязь и другие

клейкие продукты, поэтому полированные предметы очень легко очищаются.

Добавка 0,01—1% от массы почвы гидрофобизирующего кремнийорганического соединения уменьшает ее водопроницаемость в 5—20 раз, что позволяет его применять для «стабилизации почв». При этом изменяются такие свойства грунта, как пластичность, сыпучесть, водопроницаемость, деформируемость, что оказывает благоприятное воздействие на укрепление песков, плывунов, слабых наносов, торфяников, пластических глин.

Испытания кремнийорганических жидкостей на подопытных животных, а затем и на людях показали, что они безвредны. Поэтому кремнийорганические жидкости стали использовать для приготовления кремов, мазей и других косметических препаратов. Кремнийорганические жидкие полимеры не сушат кожу и быстрее, чем масла нефтяного происхождения, проникают в кожу, поэтому не оставляют на ее поверхности пятен. Кремнийорганические кремы рекомендуется применять для предохранения кожи от воздействия воды, кислот и агрессивных жидкостей. Мази на их основе успешно используют для лечения некоторых кожных заболеваний и ожогов.

В литературе имеются указания на возможность использования кремнийорганических жидкостей в качестве растворителей лекарств, применяемых для внутримышечного вливания, и в качестве среды для стерилизации хирургических инструментов. В последнем случае инструмент во время стерилизации одновременно и смазывается.

Кремнийорганические смолы и лаки

Высокая теплостойкость кремнийорганических смол, устойчивость к действию влаги, кислорода, озона, солнечного света, а также высокие защитные свойства и диэлектрические характеристики кремнийорганических лаковых пленок обеспечили их широкое применение в народном хозяйстве.

Основной причиной выхода из строя электромоторов и другого электрического оборудования в подавляющем большинстве случаев является порча электрической изоляции. Обычная (органическая) изоляция на обмоточном проводе начинает разрушаться уже при температуре

70—75°С. При более высокой температуре органическая изоляция быстро стареет и разрушается, а диэлектрические и физико-механические свойства ее сильно снижаются. В результате электрическое оборудование преждевременно выходит из строя.

Применение кремнийорганической изоляции дает возможность повысить рабочую температуру эксплуатации электрического оборудования на 50—100°С. Следовательно, электрические машины с кремнийорганической изоляцией могут длительно работать при 180—200°С, кратковременно — при 250—300°С и выше.

Увеличение рабочей температуры изоляции позволяет в свою очередь уменьшить размеры и снизить массу электрических машин и аппаратов в среднем на 25—40% при сохранении мощности, принятой для обычной изоляции. Это имеет большое народнохозяйственное значение, так как наряду с электротехнической сталью и другими материалами экономится такой дефицитный цветной металл, как медь. Если габариты и массу электрических машин на кремнийорганической изоляции сохранить такими же, как и основу органической изоляции, то мощность их возрастет в 1,5—2 раза. Применение кремнийорганической изоляции позволило создать электрооборудование для работы в особо тяжелых условиях, например в угольных шахтах, в металлургии, в морском флоте, в авиации и т. д.

К числу электроизоляционных материалов относятся стекломиканит, слюдинит и др. Миканиты получают в результате склеивания слюды кремнийорганическим лаком с последующей сушкой и прессованием при нагревании. Стекломиканит представляет собой гибкий листовой материал, состоящий из нескольких слоев слюды, склеенных между собой и оклеенных с двух сторон двумя слоями стеклоткани при помощи кремнийорганического лака. Слюдинит — электроизоляционный листовой материал, получающийся в результате склеивания мелкочешуйчатой слюды кремнийорганическим лаком. Указанные электроизоляционные материалы применяют для изоляции электромоторов, роторных обмоток и отдельных якорных секций электрических машин и аппаратов.

Некоторые электроизоляционные материалы используют в изделиях, предназначенных для работы в условиях тропического климата: сопротивлениях, потенциометрах, в качестве электроизоляционных и антикорро-

зионных защит специальных электродвигателей и для герметизации электрооборудования, работающего в условиях морского климата.

Защита металлов лакокрасочными покрытиями является наиболее распространенным способом борьбы с коррозией. Для этого обычно используют масляные или эмалевые краски на основе органических синтетических смол — глифталей, бакелитов, эфиров целлюлозы, а также полимеров и сополимеров винильных соединений. Однако органические лаки и краски образуют нетеплостойкие пленки, которые при температуре выше 150°С быстро обугливаются и выгорают, а при низкой температуре (50—70°С) становятся хрупкими и отлетают от покрываемой поверхности. Для защиты от коррозии металлических изделий, отдельных узлов или деталей, длительно эксплуатирующихся при 200—300°С и выше, а также при очень низких температурах или в условиях сильно агрессивных сред (в растворах солей, кислот, морской воде, в атмосфере, насыщенной агрессивными парами и газами и т. д.), в качестве связующего материала для защитных покрытий применяют кремнийорганические смолы.

В защитных кремнийорганических эмалях используют как чистые кремнийорганические смолы, так и модифицированные органическими полимерами. Для приготовления эмалей применяют кремнийорганические лаки, представляющие собой растворы кремнийорганических смол в толуоле, бутилацетате, ксилоле, хлорбензоле или их смесях. Наряду с лаком в состав эмалей вводят различные пигменты и наполнители. Из пигментов могут быть использованы алюминиевая пудра, цинковая пыль, газовая сажа, графит, хромат цинка, титанат хрома, оксиды титана, кобальта, хрома, железа, цинка, кадмия, меди и другие оксиды металлов и их соли, а из наполнителей — асбест, слюда, тальк, карбонат кальция, силикат магния, сульфат бария и некоторые другие неорганические соли.

Обладая высокой теплостойкостью, кремнийорганические эмалевые покрытия являются в то же время атмосферостойкими даже в условиях морского и тропического климата, водостойкими, устойчивыми к различным газам и парам, кислороду, озону, ультрафиолетовым лучам и некоторым агрессивным средам. Они сохраняют цвет и блеск после продолжительного воздействия высокой температуры: 250—300°С, а в отдельных случаях — 500—

550°С и выше. Наиболее теплостойкие пленки образуются при пигментировании алюминиевой пудрой или цинковой пылью. Пленки с алюминиевой пудрой могут длительно выдерживать 400—500°С, а кратковременно — 600—700°С. Пленки, пигментированные цинковой пылью, обладают более высокими защитными свойствами, но они хрупки и менее теплостойки. Термо- и атмосферостойкие покрытия с высокими антикоррозийными свойствами можно получать путем нанесения двух слоев: первого — из цинковой эмали (цинковая грунтовка), второго — из алюминиевой эмали.

В тех случаях, когда температура эксплуатации кремнийорганических покрытий не превышает 300°С, для пигментирования пленок используют различные минеральные пигменты. Особенно хорошо зарекомендовали себя цветные отделочные покрытия со следующими пигментами: сульфид кадмия CdS (желтый цвет), хромат свинца $PbCrO_4$ (желтый цвет), селенид кадмия CdSe (оранжевый цвет), оксид железа Fe_2O_3 (красный цвет), оксид хрома Cr_2O_3 (зеленый цвет), оксид кобальта CoO (синий цвет), цинковые и титановые белила, газовая сажа и т. д.

Благодаря тому что кремнийорганические защитные пленки являются водостойкими и химически устойчивыми, их используют для защиты от коррозии металлического оборудования, работающего в атмосфере с высокой влажностью или большой концентрацией агрессивных газов (аммиак, хлориды, оксид серы SO_3 и др.). Особенно широко эти защитные покрытия применяют на химических заводах, заводах пищевой и легкой промышленности, в странах с тропическим климатом (Индия, Бирма и др.), отличающихся высокой влажностью и обилием солнечной радиации, и т. д. Защитные кремнийорганические покрытия стойки к действию грибковой плесени, а также к действию растительных масел и жировых веществ, но они несколько уступают органическим покрытиям в стойкости к углеводородам.

На основе полиорганосилоксановых смол и асбеста, стеклянного волокна, кремнезема, карборунда, каолина, слюды и других неорганических материалов путем прессования при нагревании в присутствии катализаторов получают теплостойкие пластические массы, применяемые в электропромышленности, в авиации и т. д.

Особенно широкое применение нашли слоистые пластические массы из полиорганосилоксановых смол и сте-

кловолокна или стеклотканей, обладающие наряду с высокой теплостойкостью хорошей механической прочностью. Теплостойкость кремнийорганических пластических масс можно иллюстрировать следующими примерами. Стакан из стеклотекстолита (стеклополотно и полиорганосилоксановая смола) выдерживает расплавленный свинец (327°С) в течение нескольких дней не разрушаясь. Слоистый пластик (стекловолокно и полиорганосилоксановая смола) подвергался действию кислородно-ацетиленового пламени при 2700°С в течение времени, которого было бы достаточно, чтобы этим пламенем разрезать стальную плиту толщиной 50 *мм*. Действие пламени лишь незначительно затронуло пластик.

При совместном нагревании кремнийорганической смолы, газообразователя и катализатора отвердевания получают пенопластмассы с плотностью от 0,16 до 0,32, выдерживающие воздействие высокой (370—400°С) температуры. Кремнийорганические смолы можно вспенивать непосредственно в конструкциях и отливать в виде блоков, легко поддающихся механической обработке. Кремнийорганические пенопластмассы применяют в качестве амортизационного материала и как диэлектрики в полях высоких частот. Их можно использовать в конструкциях для противопожарных перегородок. Кремнийорганические смолы применяют также для изготовления термо- и водостойких цементов, служащих для крепления ламповых баллонов к цоколям, для склейки различных порошков металлов при изготовлении радиотехнических деталей и т. д.

Кремнийорганические каучуки

Синтетические каучуки по своему назначению делятся на универсальные и специальные. Из первых изготавливают изделия массового потребления — шины, резиновую обувь, предметы домашнего обихода, сангигиены и т. д. Специальные каучуки являются главной составной частью резиновых изделий, применяющихся в тяжелых или специальных условиях работы.

Из каучуков специального назначения большой интерес по совокупности свойств, которыми обладает получаемая из них резина, представляют кремнийорганические каучуки, ставшие незаменимыми во многих областях современной техники. Характерными свойствами, вы-

годно отличающими полиорганосилоксановые каучуки от углеводородных, являются термо- и морозостойкость, высокие изоляционные и диэлектрические свойства, химическая стойкость и многие другие. Одним из таких каучуков является полиорганосилоксановый каучук «СКТ» (синтетический каучук термостойкий), получаемый каталитической полимеризацией циклических диметилсилоксанов. Полимер состоит из макромолекул, молекулярная масса которых колеблется от 400 000 до 90 000 у. е.

При нагревании до 200°С изделия из лучших натуральных и синтетических каучуков приходят в полную негодность, превращаясь в хрупкую, иногда липкую массу, которой невозможно вернуть прежнюю упругость, а при охлаждении до — 40°С становятся хрупкими, в то время как изделия из кремнийорганических каучуков даже в более жестких температурных условиях сохраняют эластичность и прекрасно работают.

Изделия из кремнийорганической резины находят широкое применение. Их используют в реактивной авиации в качестве прокладочного материала, различных гибких соединений, резино-металлических втулок, амортизаторов, оболочек свечей зажигания и т. п. Хорошо зарекомендовали себя кремнийорганические резины как уплотнительные материалы в промышленных печах и различных теплообменных аппаратах, эксплуатирующихся при высокой температуре, например в колоннах для крекинга нефтепродуктов, газопроводах, электрических и газовых плитах и т. д. Прокладки из кремнийорганической резины успешно применяют для герметизации смотровых окон в аппаратах химической промышленности, термостатов и сушильных шкафов. Уплотнители из кремнийорганической резины в холодильниках, холодильных камерах и других холодильных аппаратах остаются гибкими и не теряют

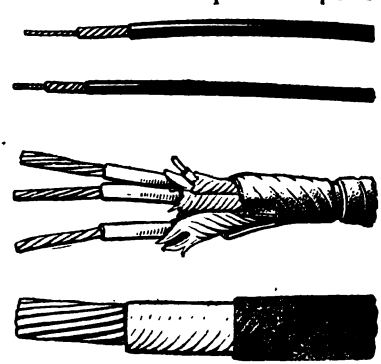


Рис. 64. Кремнийорганическая резиновая изоляция электропроводов и кабелей.

механической прочности при длительной эксплуатации до —60—80°С, не подвергаясь обледенению.

Кремнийорганические резины сохраняют диэлектрические и электроизоляционные свойства при высоких и низких температурах, что представляет существенное преимущество их по сравнению с резинами из органических каучуков, которые уже при температуре 140—150°С быстро теряют свои изоляционные свойства. Высокие диэлектрические характеристики и электроизоляционные свойства кремнийорганических резин почти не изменяются при нагревании до 250°С и при длительном контакте с водой или влажной атмосферой. Поэтому кремнийорганическая резина наибольшее применение нашла в качестве электроизоляционного материала для изоляции проводов и кабелей, предназначенных для работы вблизи печей и некоторых промышленных установок, работающих при высокой температуре. На рисунке 64 показаны типовые электропровода и кабели, изолированные кремнийорганической резиной.

При температуре выше 700°С или в открытом пламени кремнийорганическая резина сгорает, образуя электроизоляционный слой оксида кремния SiO_2, который в результате хрупкости легко отлетает от поверхности провода. Если же силиконовая резина была дополнительно заключена в асбестовую оболочку, то провод может обеспечить нормальную работу электрической сети даже при пожаре, так как пленка из оксида кремния на проводе удерживается асбестовой оболочкой.

Кремнийорганическая резиновая изоляция позволяет работать с проводами и кабелями меньшего сечения, масса и размеры которых ниже в среднем на 20%, что имеет большое значение в авиации и радиотехнике.

Насыщенный характер полиорганосилоксановых каучуков обусловливает их стойкость к действию окислителей: воздуха, кислорода, озона, пероксида водорода, хромовой кислоты и т. д.

Отсутствие в составе кремнийорганических резин пластификаторов и других летучих продуктов, способных вымываться в стерилизующей среде или при контакте с поврежденными тканями организма, позволило применять их в медицине: трубки для переливания крови, искусственные вены и артерии, зонды, пробки для флаконов с лекарствами, уплотнители медицинских аппаратов.

Кремнийорганические каучуки не имеют запаха, вкуса, и нетоксичны, поэтому их используют в пищевой промышленности (транспортерные ленты и проч.). Кроме того, пищевые продукты и пластические массы не прилипают к поверхности силиконового каучука.

Кремнийорганические каучуки нашли также применение в качестве термостойких клеев для склеивания стекла, стали, алюминия, латуни и т. п., а также для склеивания каучуков и резин друг с другом. Синтетический кремнийорганический клей при сборке крупных металлических сооружений заменяет заклепки и сварку. В городе Брно (Чехословакия) построен мост, детали которого скреплены с помощью этого клея.

В настоящее время разработаны новые виды кремнийорганических каучуков с бензо-, маслостойкостью, сохраняющих эти свойства как при низких, так и при высоких температурах. При введении в кремнийорганический каучук фтора (фторсиликоновый каучук) он будет сочетать свойства органического пластика — тефлона — и полиорганосилоксанов. Так, степень набухания резины из фторсиликонового каучука в горючем для реактивных двигателей в 10 раз меньше по сравнению с резиной из чистого полиорганосилоксанового каучука. Новый материал превосходит кремнийорганические каучуки и по морозостойкости.

Другой вид кремнийорганического каучука разрешает проблему сохранения прозрачности ветровых стекол самолетов, обладающих сверхзвуковыми скоростями. Прозрачный кремнийорганический каучук, «силастик типа К», обеспечивает прочность и прозрачность ветровых стекол в интервале температур от —55 до +180°С и обладает высокими оптическими свойствами. Обычно применяемая для этой цели виниловая пластическая масса (поливинилбутираль) не выдерживает температур, возникающих при полетах на больших скоростях. Она быстро становится мягкой и пузырчатой при высоких температурах и хрупкой при низких.

Все изложенное выше не исчерпывает всех возможных применений кремнийорганических жидкостей, смол, лаков, каучуков, но хорошо иллюстрирует те перспективы, которые открываются этим новым классом полимеров.

3. ДРУГИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

Органические соединения германия, олова и свинца представляют большой научный интерес для изучения аналогии их свойств со свойствами соответствующих соединений углерода и кремния. Количество исследованных соединений непрерывно увеличивается. Кроме того, с каждым годом органические соединения этих элементов приобретают все большее и большее промышленное значение.

В настоящее время известно около 300 металлоорганических соединений германия. Большинство из них являются производными германоводородов и тетрагалогенов германия. Германийорганические соединения обладают специфическими существенно различными свойствами и используются в узких областях в качестве антивспенивателей, теплоносителей, смазочных и гидрофобизирующих веществ.

В оловоорганических соединениях четырехвалентный атом олова связан с углеродом [1]. Первое оловоорганическое соединение было получено в 1853 г. С тех пор интерес к ним не ослабевает. В годы первой мировой войны возник нездоровый интерес к оловоорганике, так как почти все производные триалкилолова обладали ярковыраженными токсическими свойствами. Но в качестве боевых отравляющих веществ их, к счастью, не применяли. Токсические свойства органических соединений олова использовались для создания эффективных препаратов при борьбе с плесневыми грибками, вредными микробами, насекомыми и т. д. Ацетат трифенилолова $(C_6H_5)_3SnOOCCH_3$ служит средством для борьбы с грибковыми заболеваниями картофеля и сахарной свеклы. Гидроокись трибутилолова $(C_4H_9)_3SnOH$ является антисептиком, применяется для борьбы с грибками в целлюлозной и бумажной промышленности. Производное дибутилолова используют в ветеринарной практике против глистов.

---

[1] Для двухвалентного олова известно незначительное число соединений

Многие оловоорганические соединения применяются как катализаторы органических реакций (например, в производстве полиуретанов), как стабилизаторы полимерных материалов и антиокислители для каучуков. Оловоорганические стекла являются надежной защитой от рентгеновского излучения.

Подавляющее большинство свинецорганических соединений образовано четырехвалентным свинцом. Свинецорганические соединения двухвалентного свинца немногочисленны. Наибольшее значение имеют алкилпроизводные свинца типа PbR_4.

При сжатии и после начала горения моторного топлива в четырехтактных двигателях внутреннего сгорания горючее ведет себя различно: в зависимости от состава жидкого топлива может наблюдаться бо́льшая и меньшая способность в детонации [1]. При большой склонности топлива к детонации мотор начинает «стучать», перегревается, мощность его резко падает, и двигатель преждевременно выходит из строя. Для улучшения процесса горения авиа- и автомоторного топлива в двигателях внутреннего сгорания применяют антидетонаторы. Один из них — тетраэтилсвинец, или этиловая жидкость $Pb(C_2H_5)_4$ (сокращенное техническое обозначение — ТЭС). Добавка небольших количеств тетраэтилсвинца в бромистый этил (1—2 *мл* на 1 *кг* моторного топлива) позволяет допустить большую степень сжатия горючего и избежать детонации. ТЭС — ядовитое вещество: бензин с добавкой ТЭС имеет предупредительную сине-фиолетовую окраску.

При термическом разложении тетраметилсвинца $Pb(CH_3)_4$ и тетраэтилсвинца $Pb(C_2H_5)_4$ образуются метильные или этильные свободные радикалы — частицы, имеющие одну свободную валентность (один неспаренный электрон). Эти свинецорганические соединения применяются как источники свободных радикалов и как инициирующие вещества в химических реакциях.

В морской воде многочисленные животные и растительные организмы постепенно покрывают подводные части различных сооружений. Раковины некоторых морских обитателей образуют на днищах слой массой до

---

[1] Под детонацией топлива понимают сгорание топлива со скоростью, близкой к скорости сгорания взрывчатых веществ.

100 *кг/м*^{2}. Этот слой очень прочный, с шероховатой поверхностью. Такое обрастание морскими организмами приносит значительный ущерб: утяжеляются корпуса судов, а это снижает их скорость и увеличивает расход топлива; преждевременно выходят из строя приборы и аппаратура. Корабельные краски, препятствующие обрастанию, созданы на основе органических соединений олова и свинца и безотказно служат по нескольку лет.

Достижения в области титаноорганических, цирконийорганических и гафнийорганических соединений относятся пока в основном к практике лабораторной работы и представляют лишь научный интерес.

Успехи химии элементоорганических соединений IV группы периодической системы, достигнутые главным образом благодаря работам советских химиков, значительны: накоплен большой научный материал, начато промышленное получение и применение многих соединений. Количество синтезированных и исследованных элементоорганических соединений увеличивается с каждым годом; они имеют практически неисчерпаемые возможности.

Рассказ об элементах IV группы закончен. Мы рассмотрели историю их открытия, физико-химические свойства, получение и применение, свойства и применение многих соединений элементов этой группы. С каждым годом будут открываться все новые и новые свойства элементов IV группы и их соединений, синтезироваться новые соединения. Очень многое ожидается в будущем от элементоорганических соединений. Исследования в этом направлении — одна из важных задач народного хозяйства.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава I. Содержание элементов IV группы в земной коре и формы их нахождения в природе 6

1. Содержание элементов в земной коре . . . . . —
2. Нахождение элементов в природе 7
3. Круговорот элементов IV группы в природе 12

Глава II. История открытия элементов IV группы . . . .

1. История открытия аллотропных видоизменений углерода 19
2. История открытия элементов подгруппы кремния . 21
3. История открытия элементов подгруппы титана . . 23

Глава III. Строение атомов элементов IV группы и их основные химические свойства 27

1. Строение атомов углерода, кремния и их аналогов . —
2. Строение атомов элементов подгруппы титана . . . 32

Глава IV. Химическая связь в металлах и неметаллах IV группы и их физические свойства 35

1. Свойства алмаза, графита, кремния и германия . . —
2. Свойства олова и свинца 37
3. Свойства металлов подгруппы титана 38

Глава V. Получение металлов и неметаллов IV группы . . . 40

1. Получение аморфного углерода, графита и алмазов —
2. Получение кремния и германия 48
3. Получение олова и свинца 54
4. Получение металлов подгруппы титана 58

Глава VI. Соединения элементов IV группы с галогенами 63

1. Галогенопроизводные углерода и элементов подгруппы кремния . . . . . —
2. Галогенопроизводные элементов подгруппы титана . 68

Глава VII. Кислородные соединения элементов IV группы 71

1. Оксиды углерода и элементов подгруппы кремния . —
2. Оксиды элементов подгруппы титана 78

Глава VIII. **Гидриды элементов IV группы** 81

1. Метан, его свойства и применение . . . . . —
2. Гидриды элементов подгруппы кремния 83
3. Гидриды элементов подгруппы титана 85

Глава IX. **Бинарные соединения элементов IV группы** . . . 87

1. Карбиды элементов IV группы . . . . . —
2. Нитриды элементов IV группы 91
3. Сульфиды, селениды и теллуриды элементов IV группы 93

Глава X. **Кислоты элементов IV группы и их соли** 97

1. Угольная кислота и ее соли . . . . . —
2. Гидроксиды и соли элементов подгруппы углерода . 107
3. Гидроксиды и соли титана и его аналогов 119

Глава XI. **Соли кислородсодержащих кислот элементов IV группы** 121

1. Соли кислородсодержащих кислот олова и свинца . —
2. Соли кислородсодержащих кислот элементов подгруппы титана 122

Глава XII. **Применение элементов IV группы** 124

1. Свойства углерода и его применение . . . . . —
2. Свойства и применение кремния и германия . . . 132
3. Свойства и применение олова и свинца 143
4. Свойства и применение элементов подгруппы титана . 151

Глава XIII. **Органические соединения элементов IV группы** 158

1. Кремнийорганические соединения . . . . . —
2. Применение кремнийорганических жидкостей, смол, лаков и каучуков 170
3. Другие органические соединения элементов IV группы 188

Лев Данилович Вишневский

ПОД ЗНАКОМ УГЛЕРОДА

Редактор *Л. И. Соколова*
Художественный редактор *В. М. Прокофьев*
Технический редактор *М. И. Смирнова*
Корректор *Н. И. Новикова*

Сдано в набор 21/VI 1973 г. Подписано к печати 11/IV 1974 г. 84×108$^{1}/_{32}$. Бумага № 3. Печ. л. 6. Услов. л. 10,08. Уч.-изд. л. 9,71. Тираж 100 тыс. экз. А05102 Заказ 2289

Издательство «Просвещение» Государственного комитета Совета Министров РСФСР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41.

Типография № 2 Росглавполиграфпрома, г. Рыбинск, ул. Чкалова, 8. Цена 24 коп.