



Элементы 4й группы

Подгруппа титана

3	<u>4</u>	5	6	7	8	9	10	11	12
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

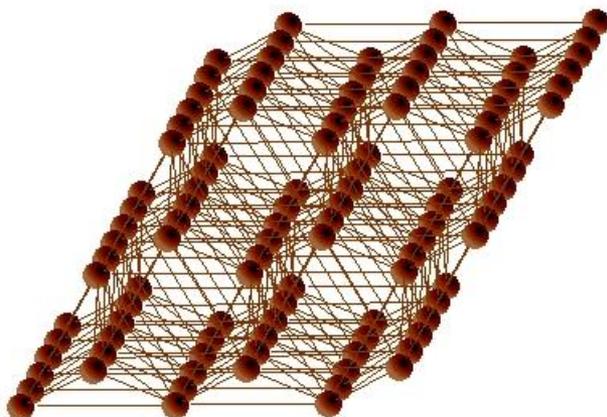
Ti – титан, Zr – цирконий, Hf – гафний

Подгруппа титана

	Ti	Zr	Hf
Ат. №	22	40	72
Эл. Конф.	$3d^24s^2$	$4d^25s^2$	$4f^{14}5d^26s^2$
R(ат.), пм	145	160	160
I_1 , эВ	6.82	6.84	6.78
I_2 , эВ	13.58	13.13	14.90
I_4 , эВ	43.3	34.3	33.3
χ (A-R)	1.32	1.22	1.23
С.О.	(2),3,4	(2),(3),4	(3),4

Свойства металлов

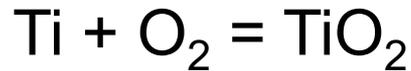
	Ti	Zr	Hf
Т.пл., °С	1668	1857	2227
Т.кип., °С	3330	4340	4625
d, г/см ³	4.51	6.50	13.09
$E^0(\text{MO}^{2+}/\text{M}^0)$, В	-0.88	-1.57	-1.70



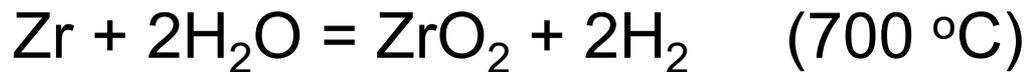
Плотнейшая
гексагональная упаковка,
структура типа Mg

Химические свойства

1. Металлы устойчивы к коррозии – покрыты оксидной пленкой
2. Ti, Zr, Hf окисляются кислородом при высокой температуре



3. Пассивируются в HNO_3 (конц)
4. Не реагируют с растворами щелочей при н.у.
5. Реагируют с водяным паром при нагревании

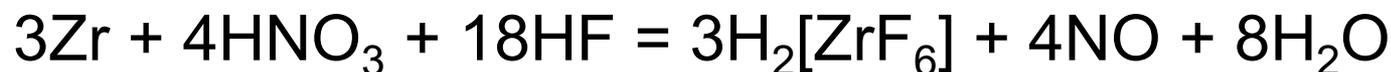


Химические свойства

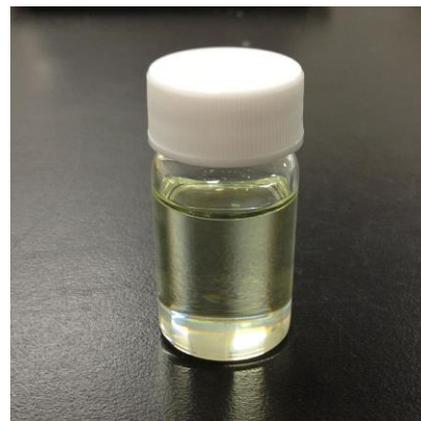
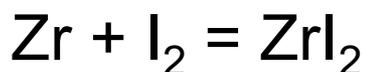
6. Растворяются в H_2SO_4 (конц) при $100\text{ }^\circ\text{C}$:



7. Растворяются в кислотах-окислителях в присутствии F^-



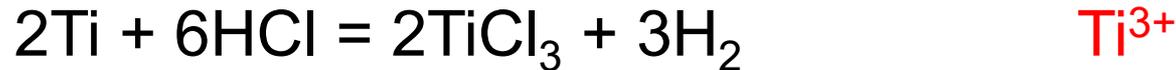
8. Ti, Zr, Hf окисляются галогенами



TiCl_4
Т.пл. = $-23\text{ }^\circ\text{C}$

Химические свойства

9. Только Ti растворим в HCl и HF



10. Только Ti растворим в щелочах при нагревании

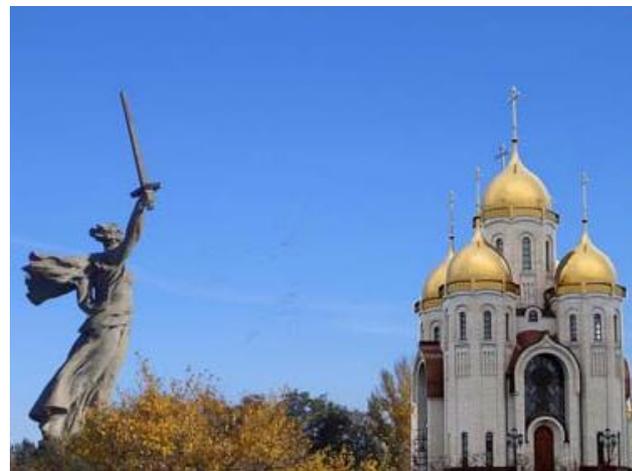


11. Только Ti реагирует с HNO₃ (конц) при нагревании

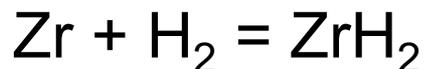
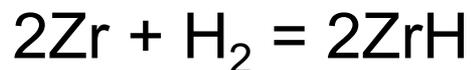


Химические свойства

12. Ti, Zr, Hf реагируют с неметаллами



13. Растворяют водород и реагируют с ним



14. Образуют интерметаллические соединения со

многими металлами: TiAl_3 , TiZn_2 , CuZr , Co_2Hf , ZrNiSn

Минералы Ti, Zr, Hf

Распространенность (мас.%):

Ti 0.63; Zr 0.02; Hf 0.0004

Основные минералы:

TiO_2 рутил

$FeTiO_3$ ильменит

$CaTiO_3$ перовскит



ZrO_2 бадделит

$ZrSiO_4$ циркон



Hf не образует собственных минералов



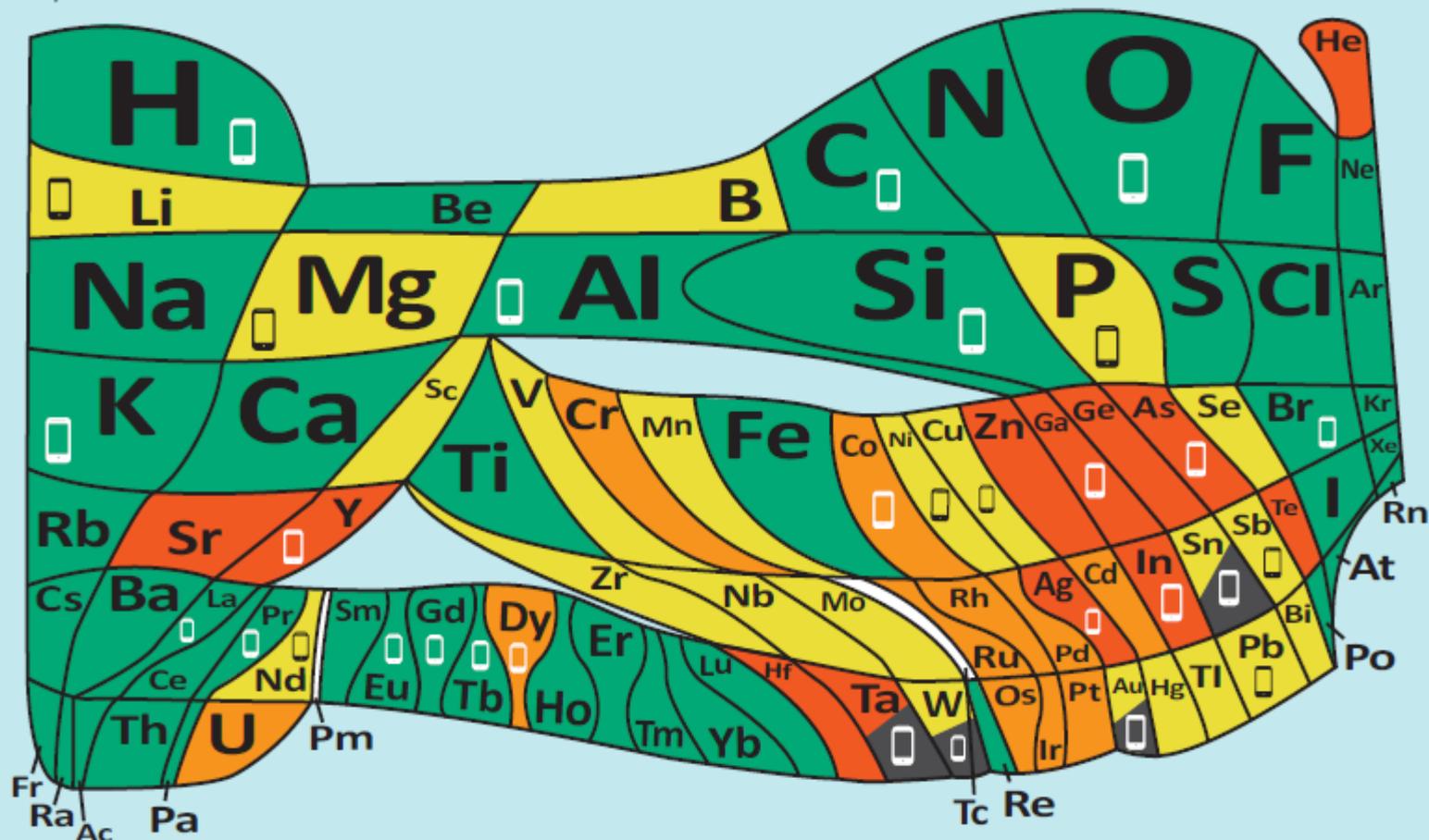
United Nations
Educational, Scientific and
Cultural Organization



International Year
of the Periodic Table
of Chemical Elements

The 90 natural elements that make up everything

How much is there? Is that enough?



- Serious threat in the next 100 years
- Rising threat from increased use
- Limited availability, future risk to supply
- Plentiful Supply
- Synthetic
- From conflict minerals
- Elements used in a smart phone

Read more and play the video game <http://bit.ly/euchems-pt>

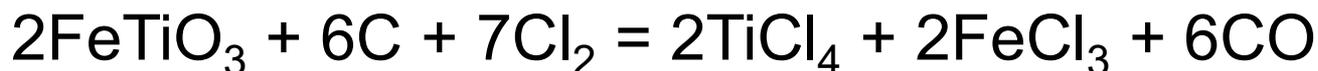


This work is licensed under the Creative Commons Attribution-NoDerivs CC-BY-ND

Получение Ti

1. Вскрытие руды

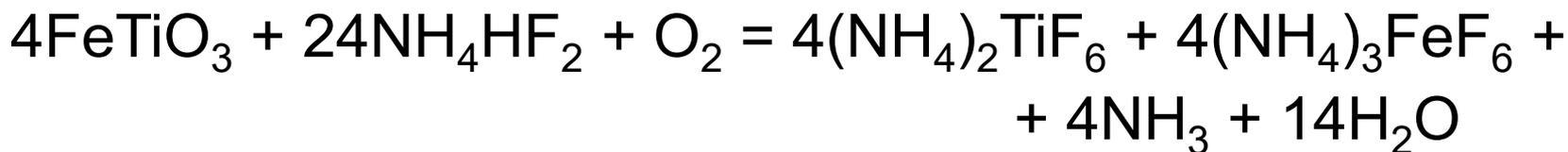
Хлорное:



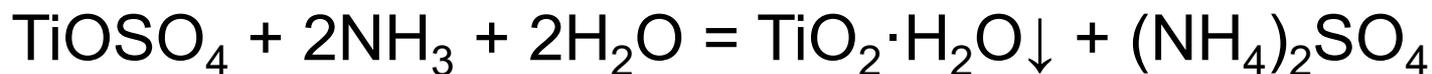
Сернокислотное:



Гидрофторидное:



2. Получение рутила



Ежегодно в мире производится ~9.5 млн. тонн TiO_2

Получение Ti

3. Выделение металла:



4. Очистка:

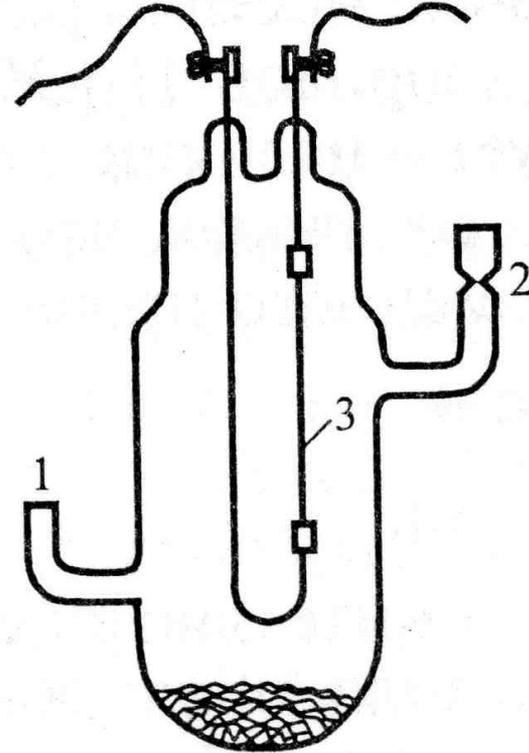


Химическая
транспортная реакция

синтез: 200 °С

перенос: 370 °С

разложение: 1000 °С

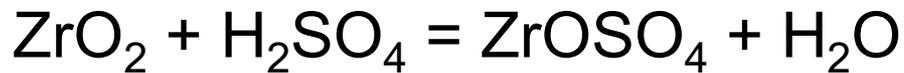


Метод Ван Аркеля – Де Бура

Ежегодно в мире производится ~1/3 млн. тонн **Ti**

Получение Zr

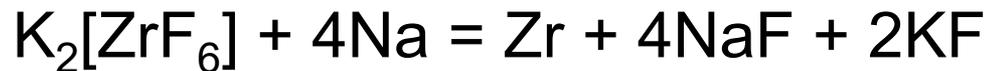
Хлорное или сернокислотное вскрытие минералов:



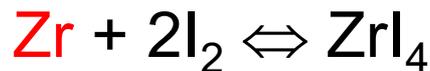
Перевод во фторидный комплекс:



Восстановление:



Очистка:



Применение Ti, Zr, Hf

Ti – четвертый по распространенности среди конструкционных металлов (после Al, Fe, Mg)

- в авиационной и космической технике, судостроении
- в электронике, гальванотехнике
- в медицине, пищевой промышленности
- в качестве белил (TiO_2) и покрытий (TiN)



Zr:

- как отражатель нейтронов
- в металлургии, в составе жаропрочных сплавов
- огнеупорная керамика

Hf:

- Как поглотитель нейтронов

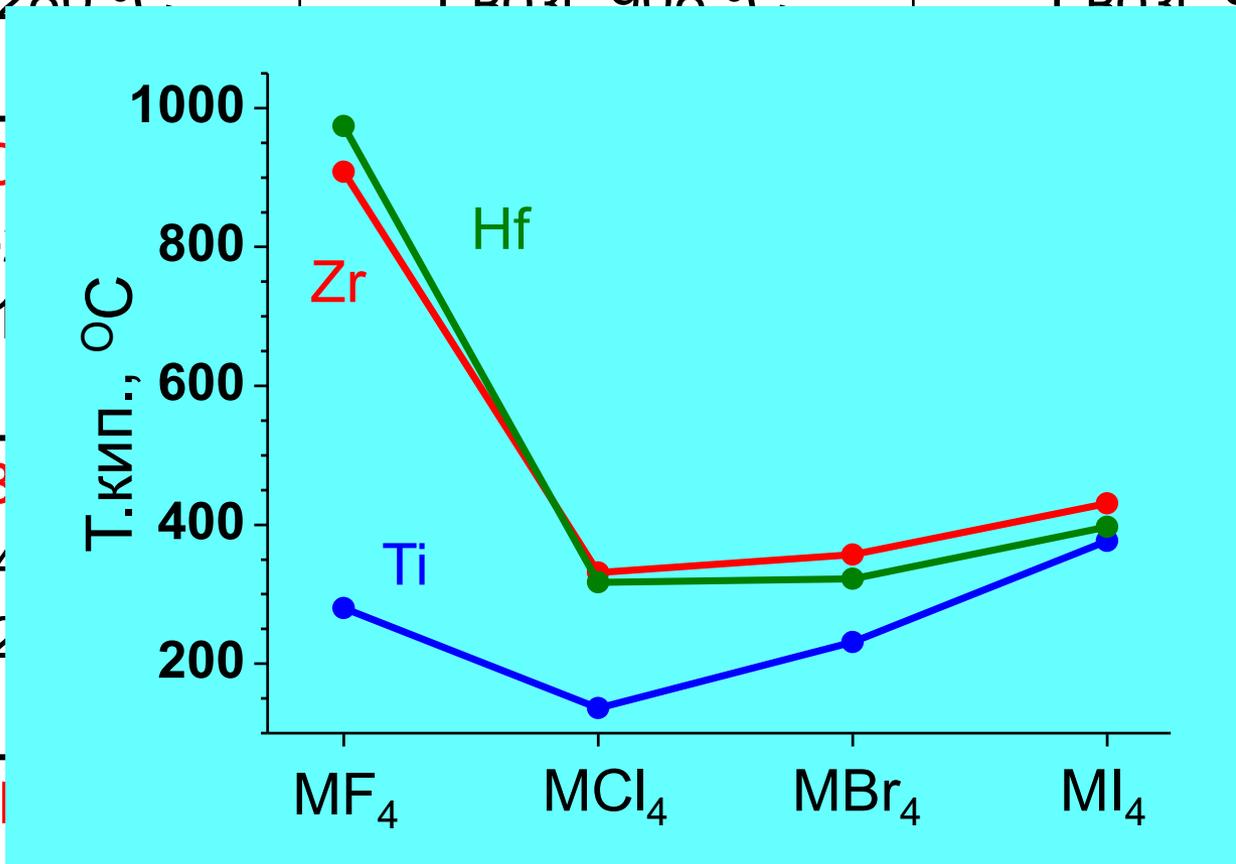


Тетрагалогениды Ti, Zr, Hf

TiF_4 Т.возг. 280 °С К.ч. = 6	ZrF_4 Т.возг. 908 °С К.ч. = 8	HfF_4 Т.возг. 974 °С К.ч. = 8
TiCl_4 Т.пл. -23 °С Т.кип. 136 °С К.ч. = 4	ZrCl_4 Т.возг. 331 °С К.ч. = 6	HfCl_4 Т.возг. 317 °С К.ч. = 6
TiBr_4 Т.пл. 40 °С Т.кип. 231 °С К.ч. = 4	ZrBr_4 Т.возг. 357 °С К.ч. = 6	HfBr_4 Т.возг. 322 °С К.ч. = 6
TiI_4 Т.пл. 155 °С Т.кип. 377 °С К.ч. = 4	ZrI_4 Т.возг. 431 °С К.ч. = 6	HfI_4 Т.возг. 397 °С К.ч. = 6

Тетрагалогениды Ti, Zr, Hf

<p>TiF₄ Т.возг. 280 °С К.ч.</p>	<p>ZrF₄ Т.возг. 908 °С</p>	<p>HfF₄ Т.возг. 974 °С</p>
<p>TiCl₄ Т.пл. - Т.кип. 1 К.ч.</p>		<p>HfCl₄ Т.пл. 317 °С К.ч. = 6</p>
<p>TiBr₄ Т.пл. 4 Т.кип. 2 К.ч.</p>		<p>HfBr₄ Т.пл. 322 °С К.ч. = 6</p>
<p>TiI₄ Т.пл. 155 °С Т.кип. 377 °С К.ч. = 4</p>	<p>ZrI₄ Т.возг. 431 °С К.ч. = 4, 6</p>	<p>HfI₄ Т.возг. 397 °С К.ч. = 6</p>

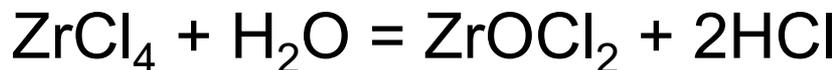


Получение и свойства MX_4

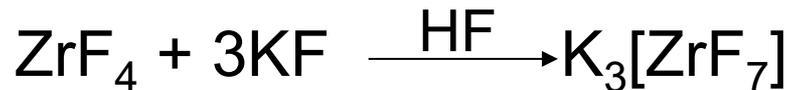
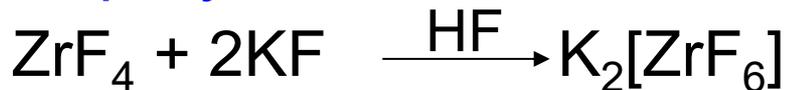
1. Получают взаимодействием элементов или из оксидов



2. Все MX_4 гигроскопичны



3. Образуют комплексы

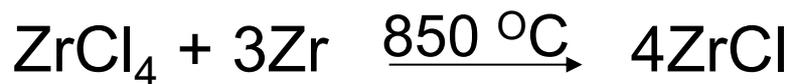
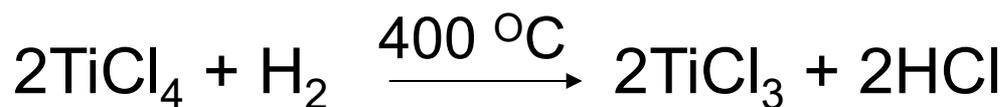
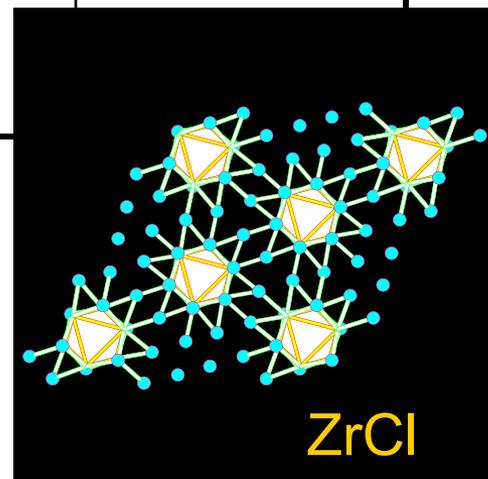
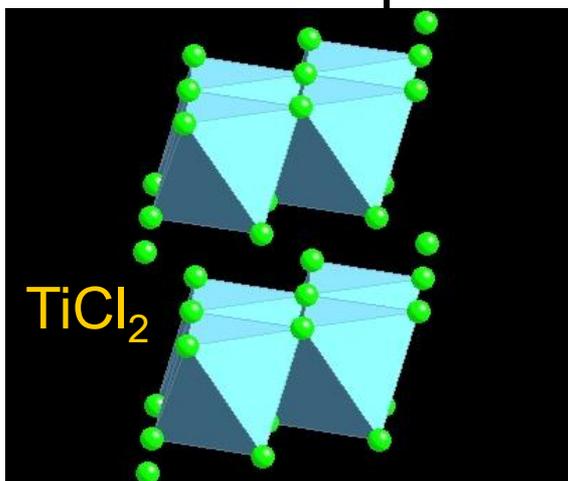


4. TiX_4 – кислоты Льюиса, растворимы (кроме TiF_4)



Низшие галогениды Ti, Zr, Hf

TiF ₃	TiCl ₃ TiCl ₂	TiBr ₃ TiBr ₂	TiI ₃ TiI ₂
	ZrCl ₃ ZrCl ₂ ZrCl	ZrBr ₃ ZrBr ₂ ZrBr	ZrI ₃ ZrI ₂ ZrI
	HfCl ₃ HfCl ₂ (?) HfCl	HfBr ₃ HfBr	HfI ₃



Диоксиды Ti, Zr, Hf

	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂
Т.пл., °С	1870	2850	2900
$\Delta_f H^0_{298}$ кДж/моль	-944	-1100	-1118
$\Delta_f G^0_{298}$ кДж/моль	-889	-1043	-1061
Структура	рутил, брукит, анатаз, к.ч. = 6	бадделеит, к.ч. = 7; флюорит, к.ч. = 8	аналогично ZrO ₂

Диоксиды Ti, Zr, Hf



Т.пл., °С

1870

2850

2900

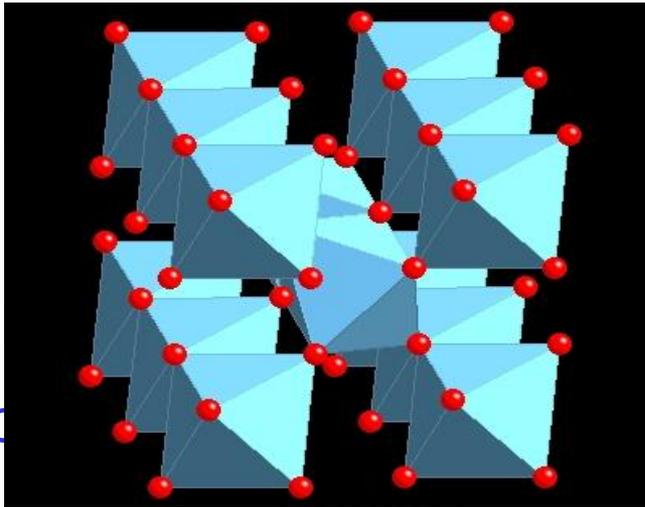
$\Delta_f H^0_{298}$

кДж/мол

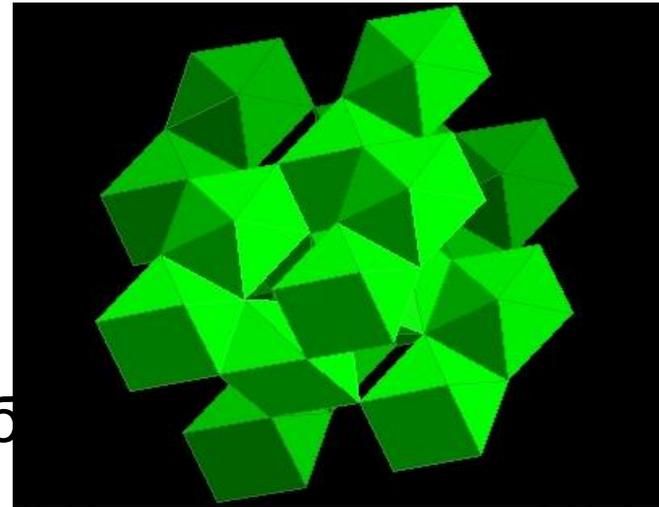
$\Delta_f G^0_{298}$

кДж/мол

Структур



рутил



бадделеит

Диоксид Тi

1. Получение рутила сульфатным методом



рутил

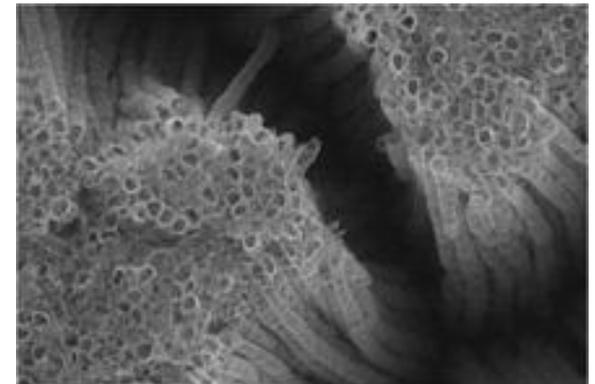
2. Получение анатаза хлоридным методом



анатаз

3. Производство TiO_2 :

~ 6,5 млн тонн ежегодно в виде
рутила, анатаза и наноматериалов



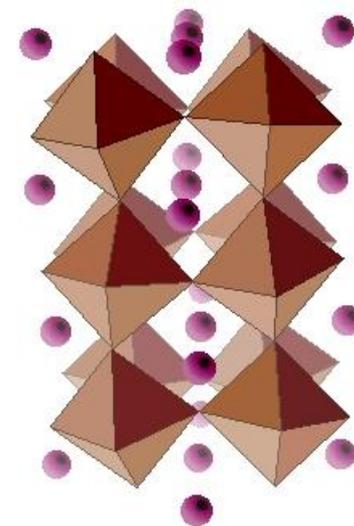
Нанотрубки TiO_2

Кислородные соединения Ti, Zr, Hf

1. Оксиды химически инертны



аналогично для Zr, Hf



CaTiO_3

перовскит

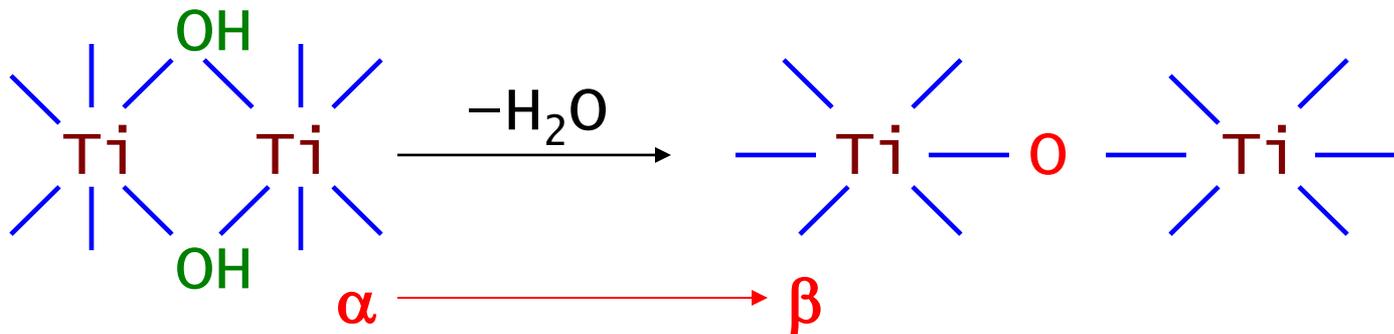
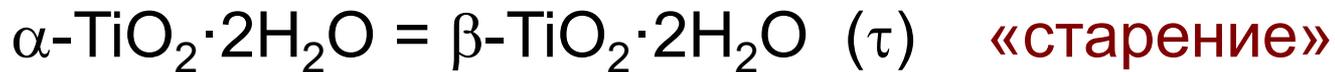
2. Титановая кислота



$\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $x = 1, 2, \dots, 8$ титановая кислота

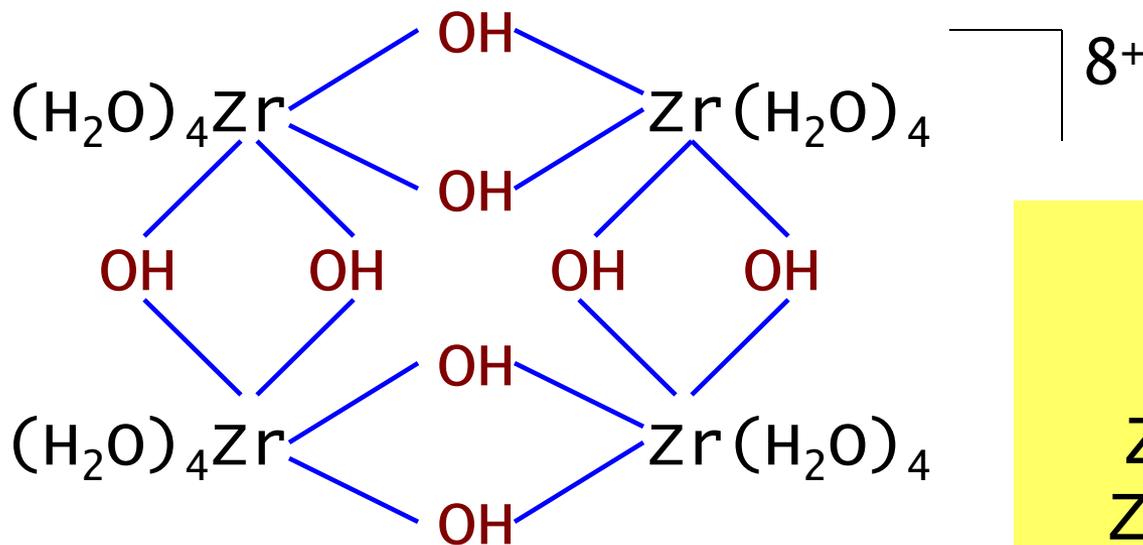
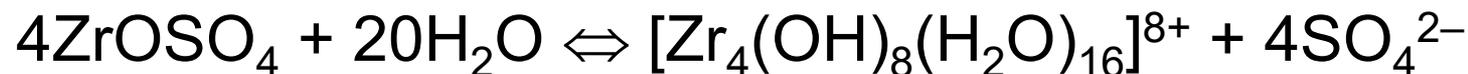
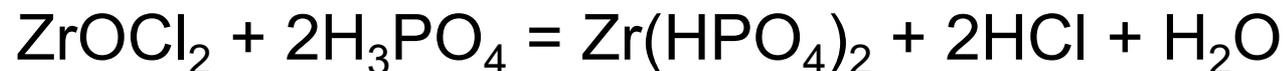
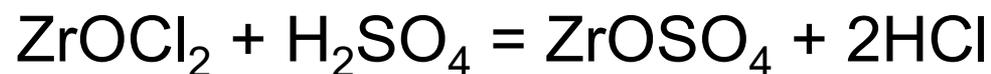
Кислородные соединения Ti, Zr, Hf

3. Две формы существования титановой кислоты

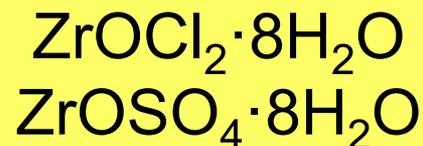


Кислородные соединения Ti, Zr, Hf

4. Соли “титанила” и “цирконила”



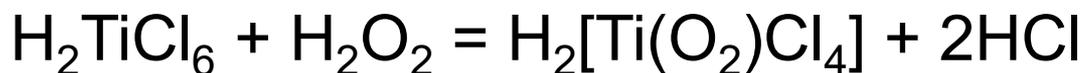
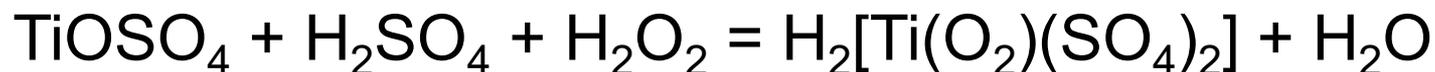
В твердом
состоянии:



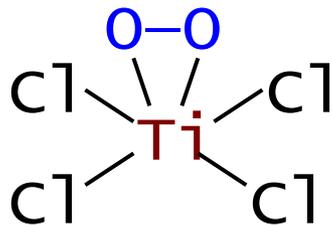
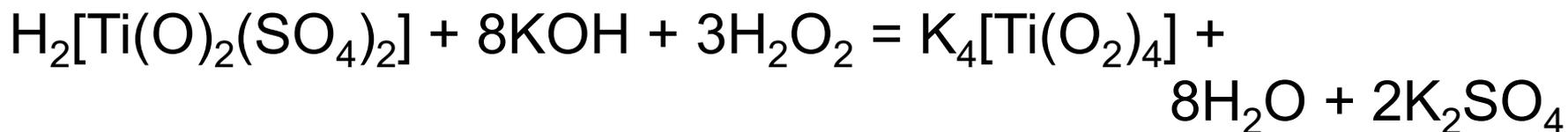
Кислородные соединения Ti, Zr, Hf

5. Пероксиды Ti

В кислой среде:

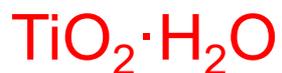


В щелочной среде:



оранжевый

Кислородные соединения Ti, Zr, Hf



Увеличение радиуса металла



Усиление основных свойств



Уменьшение способности к восстановлению



Халькогениды Ti, Zr, Hf

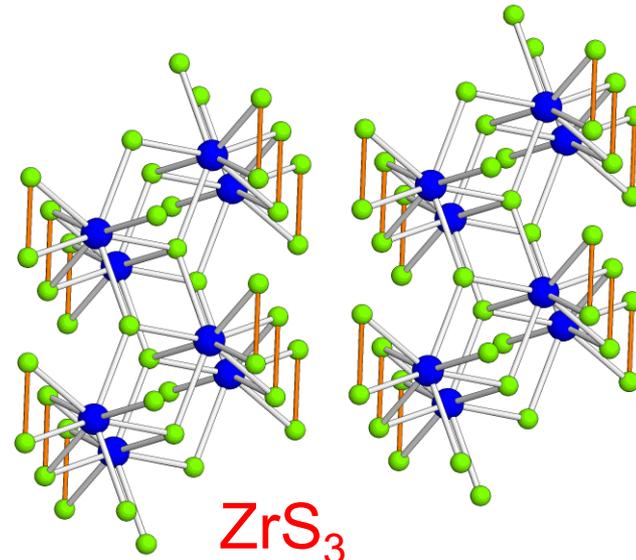
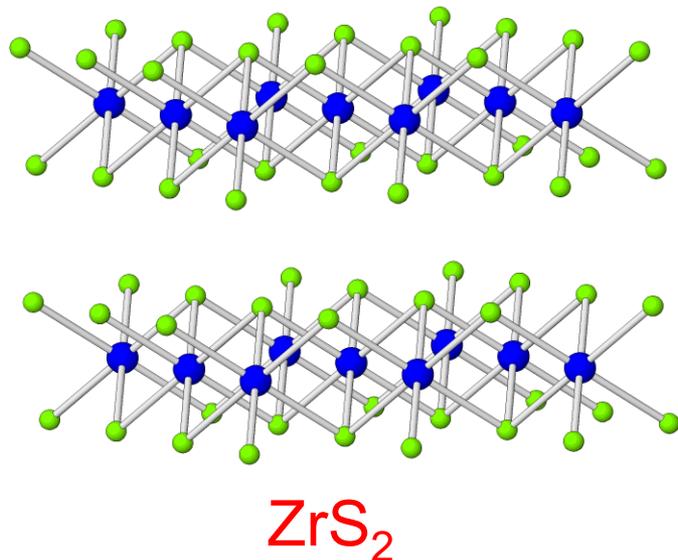
1. Известны все халькогениды MY_2

($M = \text{Ti, Zr, Hf}$; $Y = \text{S, Se, Te}$): структура типа CdI_2

2. MY_2 – металлические проводники

3. $\text{TiS}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{TiO}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$ (Т ~100 °С)

4. Известны MS_3 (полупроводники) и MS (металлы).



Комплексы Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV)

1. Ti не образует устойчивых комплексов в с.о. 4, ЭСКП = 0

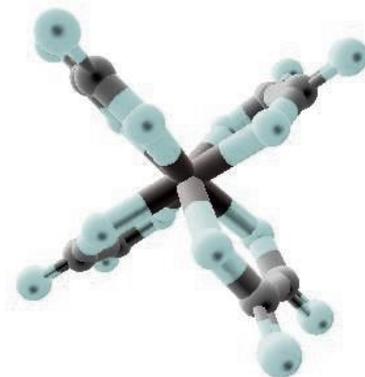
2. Комплексы Zr(IV), Hf(IV) устойчивы, если донорный атом – O, F



к.ч. = 6



к.ч. = 7



$[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$

3. Наиболее устойчивы комплексы Zr(IV), Hf(IV) с хелатирующими лигандами



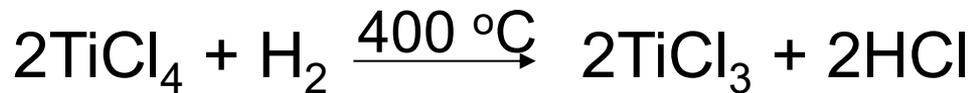
к.ч. = 8

Соединения Ti(III)

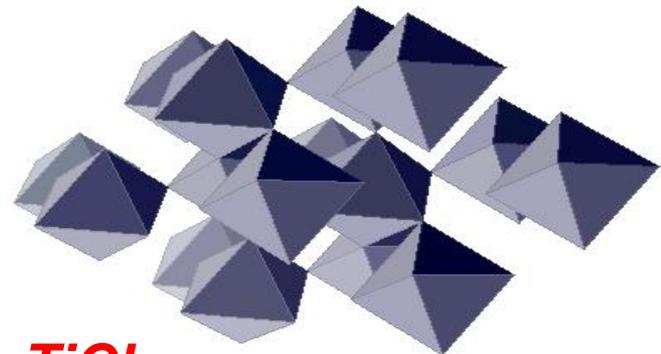
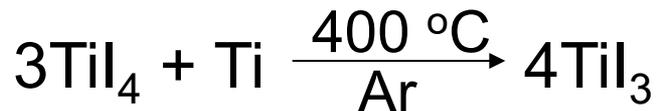
1. Получение в растворе восстановлением Ti(IV)



2. Получение в твердой фазе восстановлением Ti(IV)



сопропорционированием



TiCl₃

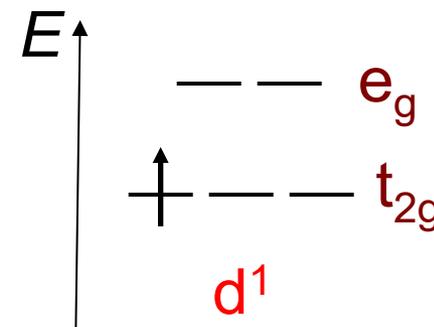
Соединения Ti(III)

4. Комплексы Ti(III)

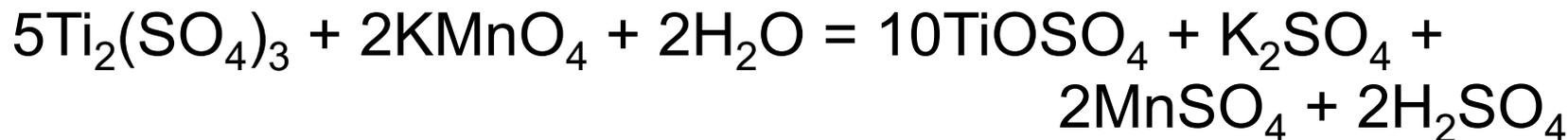
Почти всегда октаэдрические:



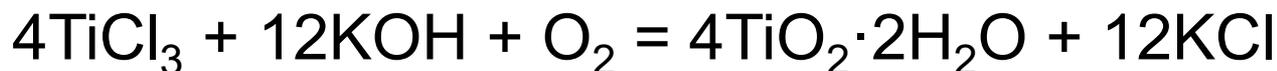
типичная окраска: синяя, фиолетовая



5. Окисление Ti(III)

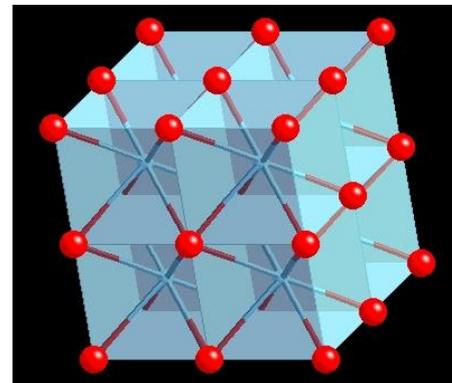
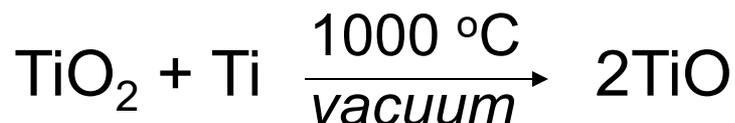
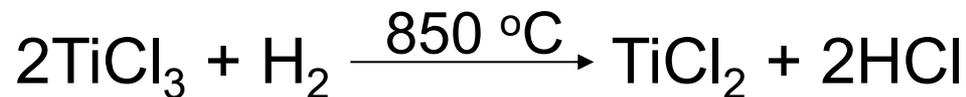


$$E^0(\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}) = +0.1 \text{ V}$$



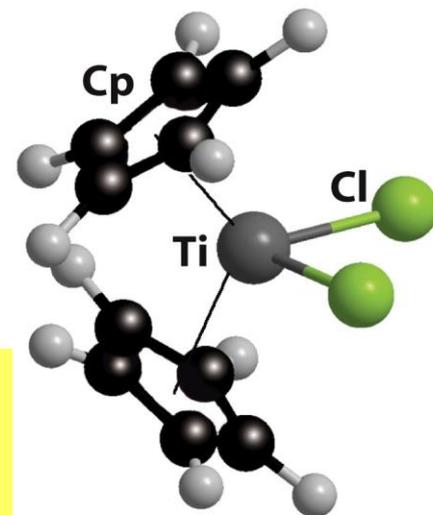
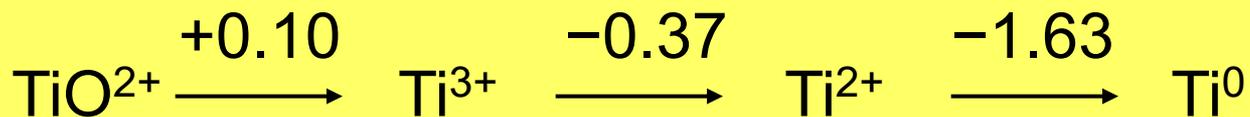
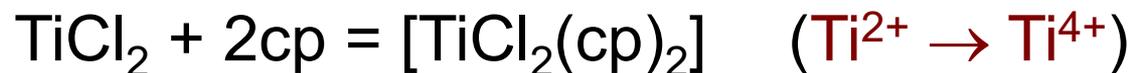
Соединения Ti(II)

1. Получение Ti(II)



TiO

2. Окисление



[TiCl₂(cp)₂]

Тенденции в 4 группе

1. Свойства Ti отличаются от свойств Zr, Hf, которые похожи
2. Вниз по группе уменьшается летучесть тетрагалогенидов, увеличивается тугоплавкость оксидов
3. $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ амфотерен, $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{HfO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ проявляют основные свойства
4. Наиболее устойчива с.о. 4, устойчивость низших с.о. уменьшается вниз по группе и стабилизируется связями M–M
5. Наиболее устойчивы комплексы с донорными атомами O, F, вниз по группе увеличиваются характерные к.ч. – от 6 до 9