

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

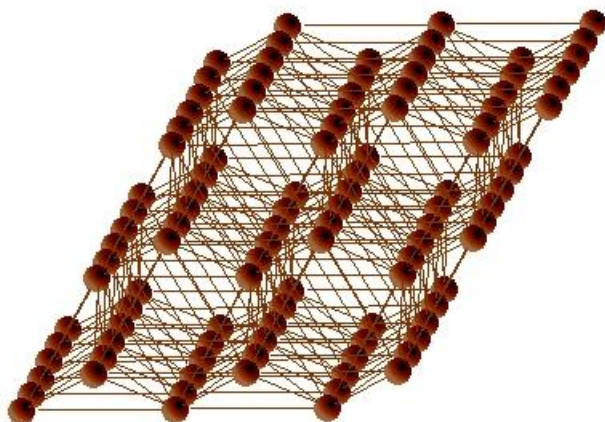
Ti – титан, Zr – цирконий, Hf – гафний

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 (А-В)	1.32	1.22	1.23
С.О.	(2),3,4	(2),(3),4	(3),4

Свойства металлов

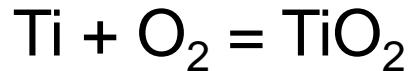
	Ti	Zr	Hf
Т.пл., °С	1668	1857	2227
Т.кип., °С	3330	4340	4625
d, г/см ³	4.51	6.50	13.09
$E^0(\text{MO}^{2+}/\text{M}^0)$, В	-0.88	-1.57	-1.70



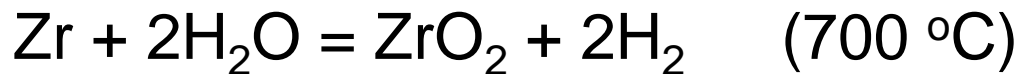
Плотнейшая
гексагональная упаковка,
структура типа Mg

Химические свойства

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

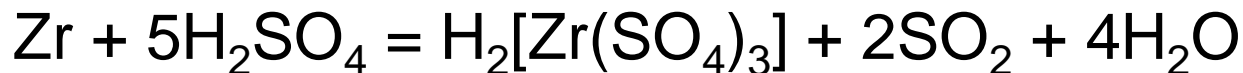


3. Пассивируются в HNO_3 (конц)
4. Не реагируют с растворами щелочей
5. Реагируют с водяным паром при нагревании

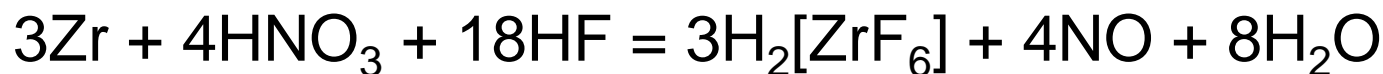


Химические свойства

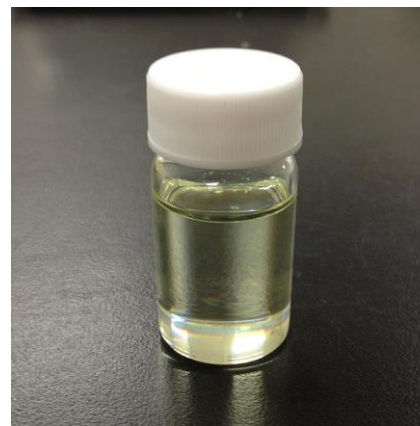
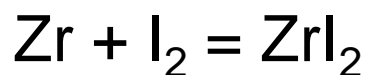
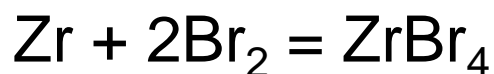
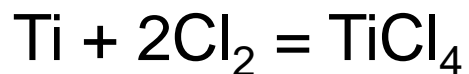
6. Растворяются в H_2SO_4 (конц) при $100\text{ }^\circ\text{C}$:



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



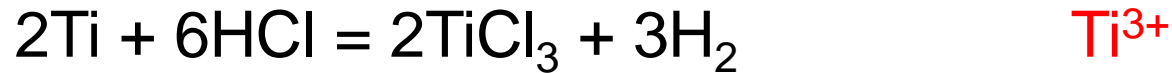
8. Ti, Zr, Hf окисляются галогенами



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

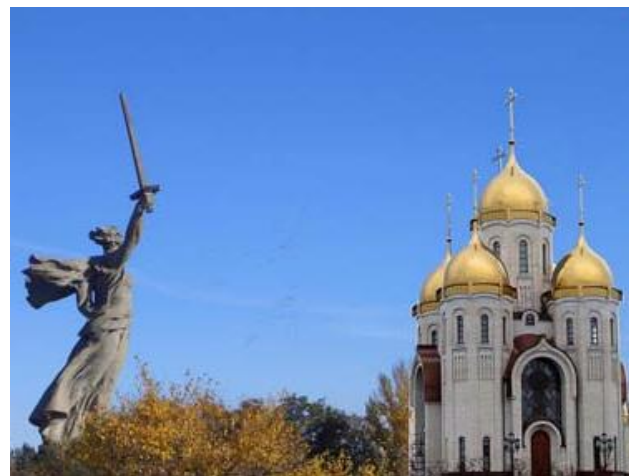
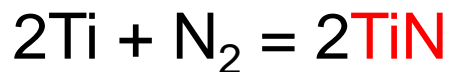
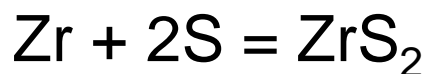


11. Только Ti реагирует с HNO₃ (конц) при нагревании

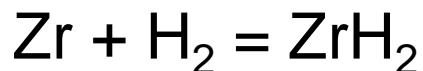
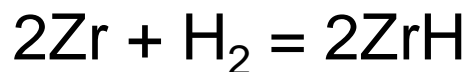


Химические свойства

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

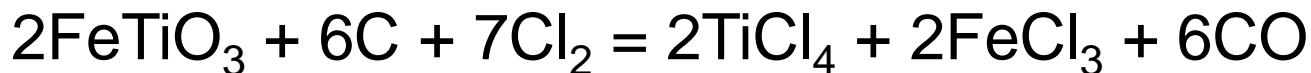
ZrSiO_4 циркон



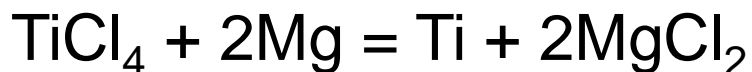
Hf не образует собственных минералов

Получение Ti

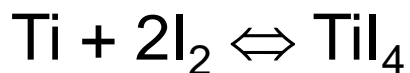
Вскрытие руды:



Выделение металла:



Очистка:

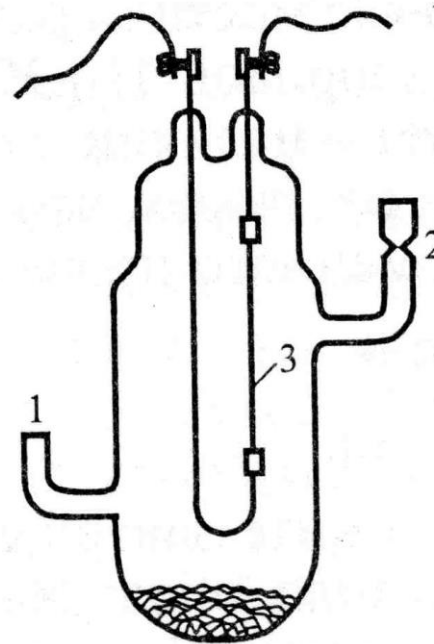


Химическая
транспортная реакция

синтез: 200 °С

перенос: 370 °С

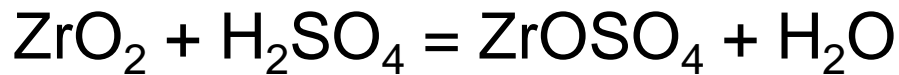
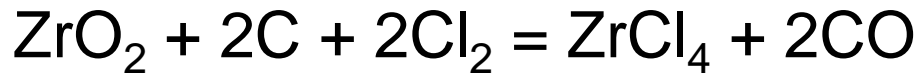
разложение: 1000 °С



Метод Ван Аркеля – Де Бура

Получение Zr

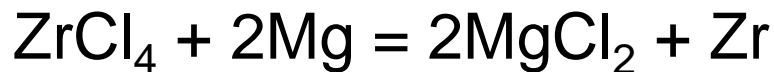
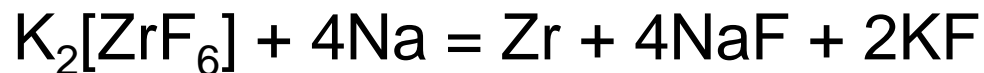
Хлорное или сернокислое вскрытие минералов:



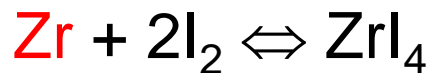
Перевод во фторидный комплекс:



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:

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

Hf:

- Как поглотитель нейтронов



Тетрагалогениды Ti, Zr, Hf

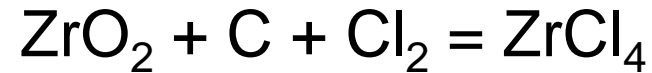
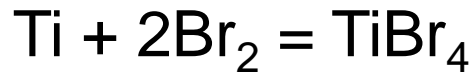
TiF_4 Т.возг. 280 °С К.ч. = 6	ZrF_4 Т.возг. 908 °С К.ч. = 8	HfF_4 Т.возг. 974 °С К.ч. = 8
TiCl_4 Т.пл. -23 °С Т.кип. 136 °С К.ч. = 4	ZrCl_4 Т.возг. 331 °С К.ч. = 6	HfCl_4 Т.возг. 317 °С К.ч. = 6
TiBr_4 Т.пл. 40 °С Т.кип. 231 °С К.ч. = 4	ZrBr_4 Т.возг. 357 °С К.ч. = 6	HfBr_4 Т.возг. 322 °С К.ч. = 6
TiI_4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

Тетрагалогениды Ti, Zr, Hf

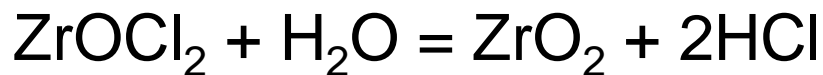
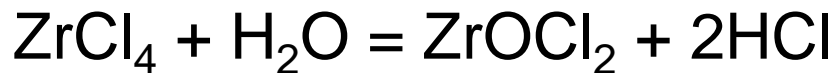
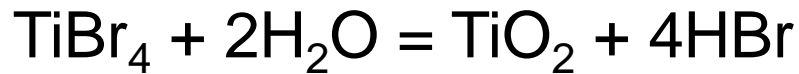
<p>TiF₄ Т.возг. 280 °С К.ч.</p>	<p>ZrF₄ Т.возг. 908 °С</p>	<p>HfF₄ Т.возг. 974 °С = 8</p>																				
<p>TiCl₄ Т.пл. - Т.кип. 1 К.ч.</p>	<table border="1"> <caption>Boiling Points of Tetrahalogenides (from graph)</caption> <thead> <tr> <th>Compound</th> <th>Zr (°C)</th> <th>Hf (°C)</th> <th>Ti (°C)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>MF₄</td> <td>~900</td> <td>~980</td> <td>~280</td> </tr> <tr> <td>MCl₄</td> <td>~330</td> <td>~310</td> <td>~130</td> </tr> <tr> <td>MBr₄</td> <td>~360</td> <td>~320</td> <td>~220</td> </tr> <tr> <td>MI₄</td> <td>~430</td> <td>~400</td> <td>~380</td> </tr> </tbody> </table>		Compound	Zr (°C)	Hf (°C)	Ti (°C)	MF ₄	~900	~980	~280	MCl ₄	~330	~310	~130	MBr ₄	~360	~320	~220	MI ₄	~430	~400	~380
Compound	Zr (°C)	Hf (°C)	Ti (°C)																			
MF ₄	~900	~980	~280																			
MCl ₄	~330	~310	~130																			
MBr ₄	~360	~320	~220																			
MI ₄	~430	~400	~380																			
<p>TiBr₄ Т.пл. 4 Т.кип. 2 К.ч.</p>	<p>ZrCl₄ Т.пл. 317 °С = 6</p>																					
<p>TiI₄ Т.пл. 155 °С Т.кип. 377 °С К.ч. = 4</p>	<p>ZrCl₄ Т.возг. 431 °С К.ч. = 4, 6</p>	<p>HfBr₄ Т.пл. 322 °С = 6</p>																				

Получение и свойства MX_4

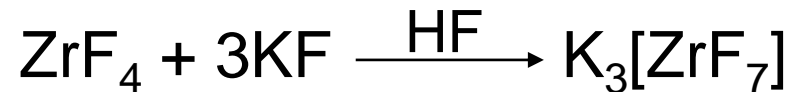
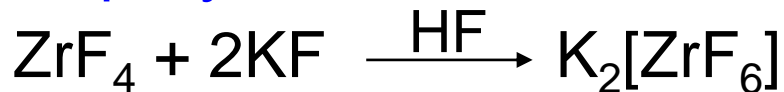
1. Получают взаимодействием элементов или из оксидов



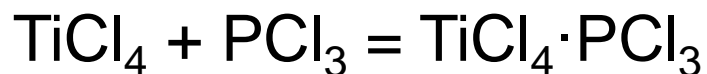
2. Все MX_4 гигроскопичны



3. Образуют комплексы

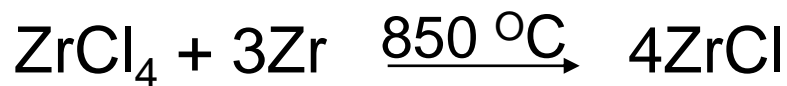
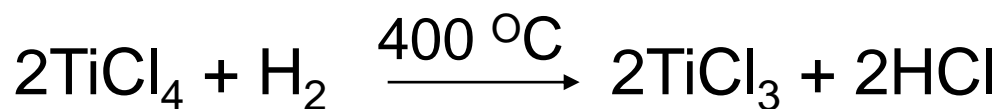
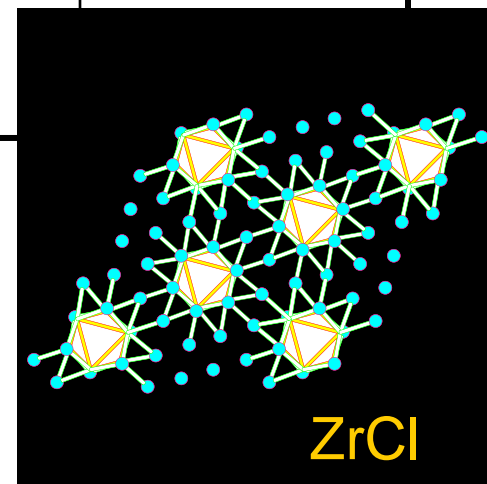
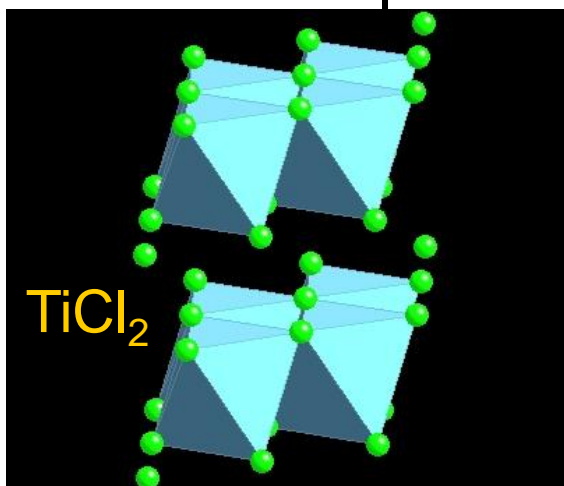


4. TiX_4 – кислоты Льюиса, растворимы в неполярных растворителях (кроме TiF_4)



Низшие галогениды Ti, Zr, Hf

TiF ₃	TiCl ₃ TiCl ₂	TiBr ₃ TiBr ₂	TiI ₃ TiBr ₂
	ZrCl ₃ ZrCl ₂ ZrCl	ZrBr ₃ ZrBr ₂ ZrBr	ZrI ₃ ZrI ₂ ZrI
	HfCl ₃ HfCl ₂ (?) HfCl	HfBr ₃	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	бадделит, к.ч. = 7; флюорит, к.ч. = 8	аналогично ZrO ₂

Диоксиды Ti, Zr, Hf



Т.пл., °С

1870

2850

2900

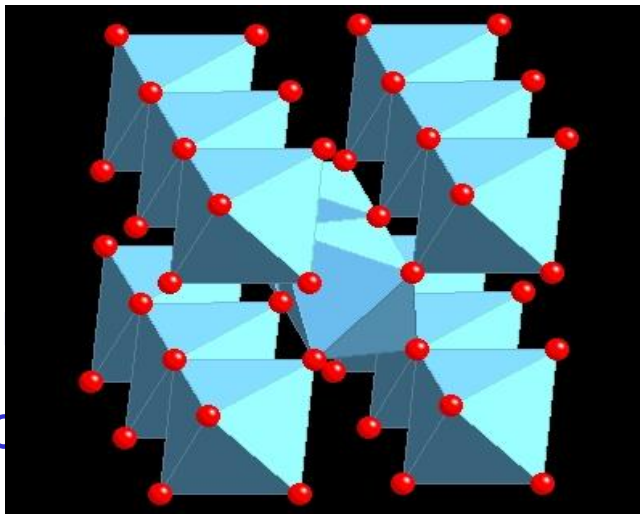
$\Delta_f H^0_{298}$

кДж/мол

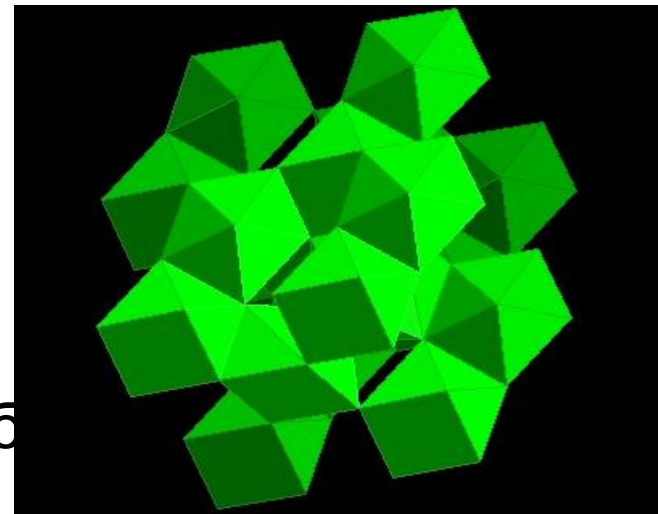
$\Delta_f G^0_{298}$

кДж/мол

Структур



рутил



бадделит

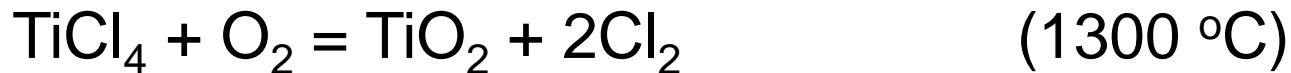
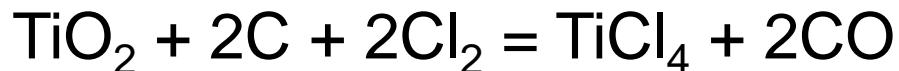
Диоксид Тi

1. Получение рутила сульфатным методом



рутил

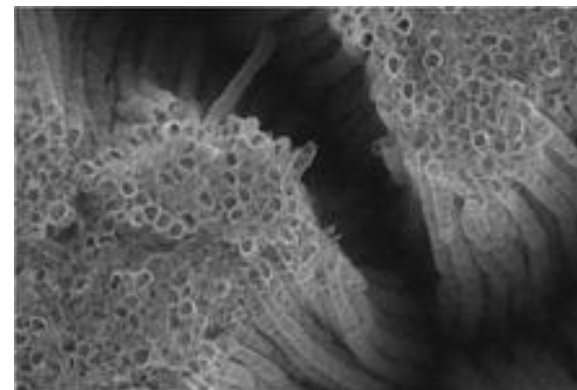
2. Получение анатаза хлоридным методом



анатаз

3. Производство TiO_2 :

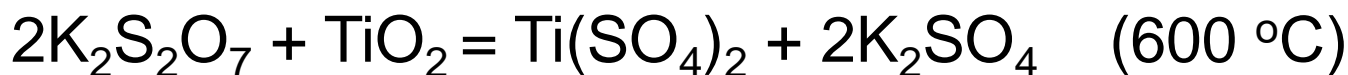
~ 6,5 млн тонн ежегодно в виде
рутила, анатаза и наноматериалов



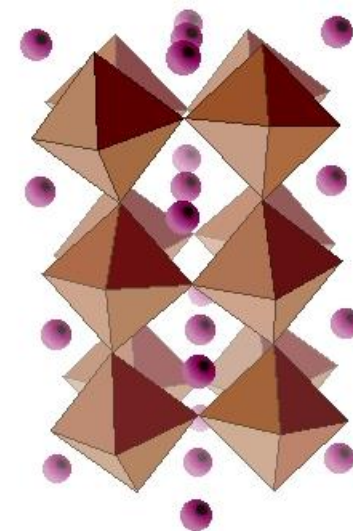
Нанотрубки TiO_2

Кислородные соединения Ti, Zr, Hf

1. Оксиды химически инертны



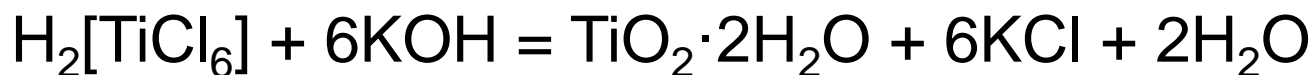
аналогично для Zr, Hf



CaTiO_3

перовскит

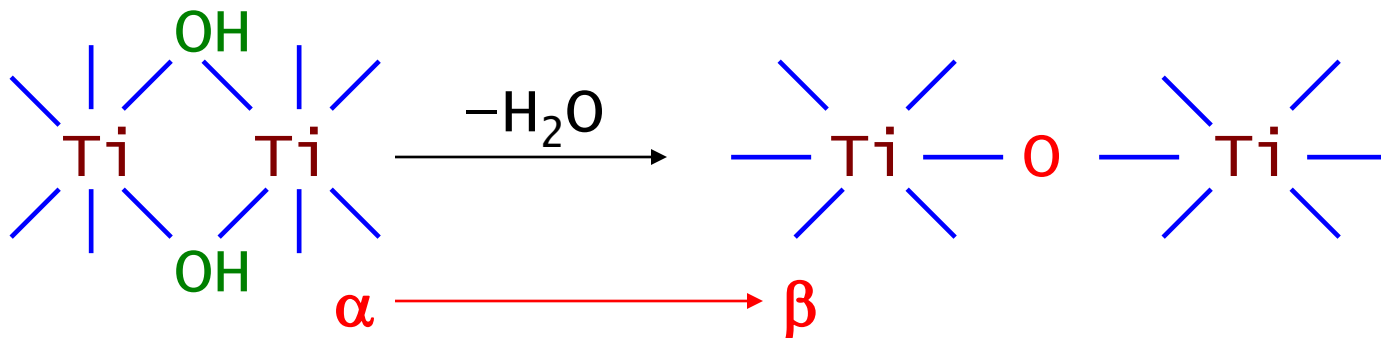
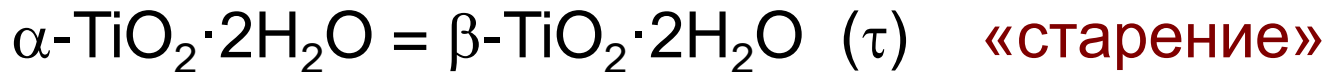
2. Титановая кислота



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

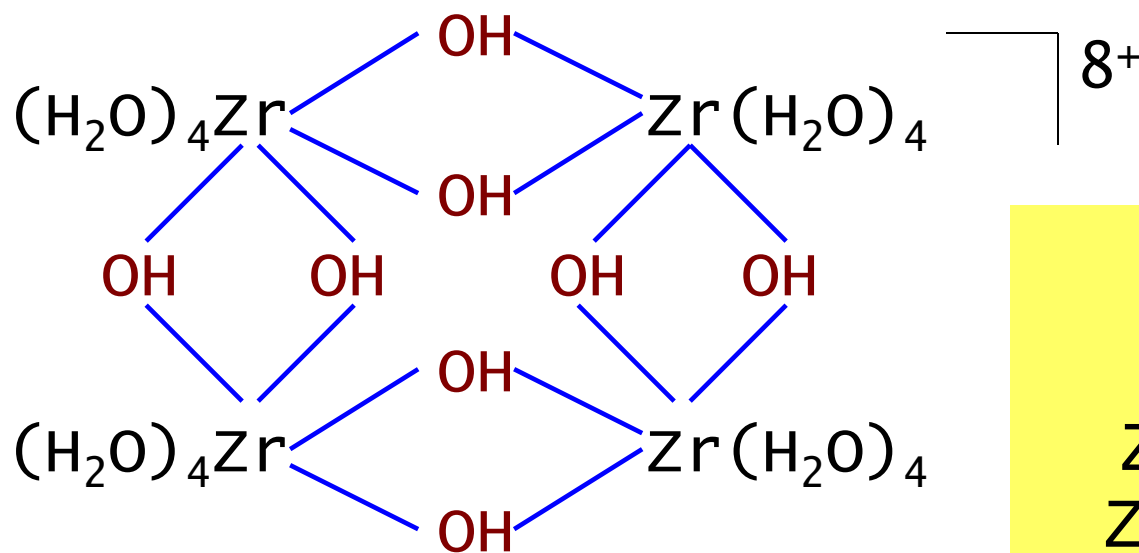
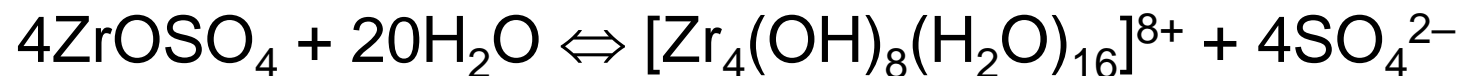
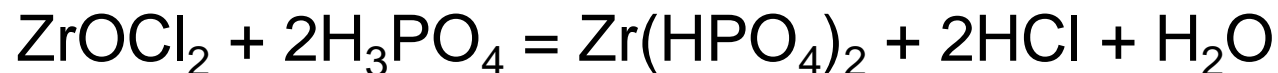
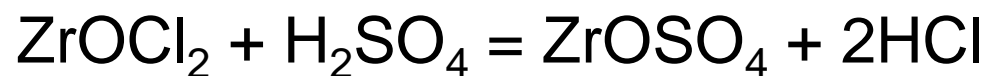
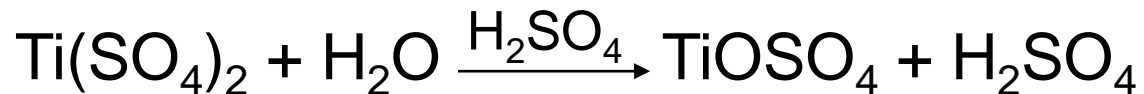
Кислородные соединения Ti, Zr, Hf

3. Две формы существования титановой кислоты

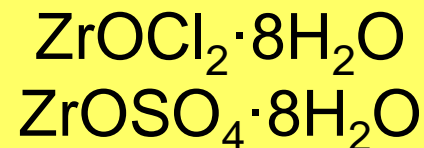


Кислородные соединения Ti, Zr, Hf

4. Соли “титанила” и “цирконила”



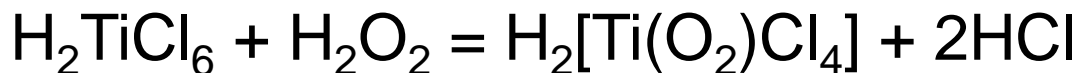
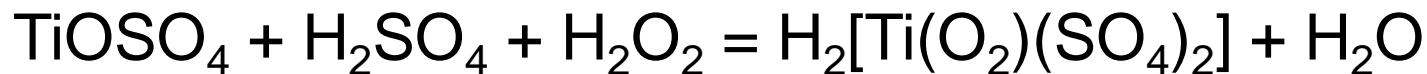
В твердом
состоянии:



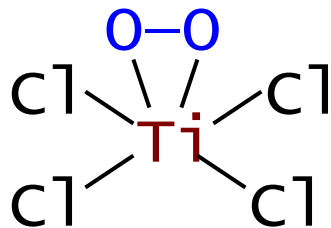
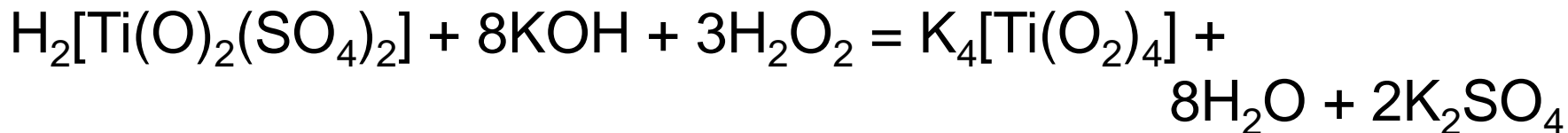
Кислородные соединения Ti, Zr, Hf

5. Пероксиды Ti

В кислой среде:

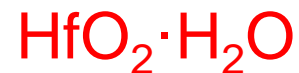
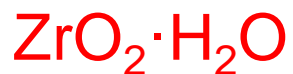
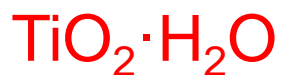


В щелочной среде:



оранжевый

Кислородные соединения Ti, Zr, Hf



Увеличение радиуса металла



Усиление основных свойств



Уменьшение способности к восстановлению



Халькогениды Ti, Zr, Hf

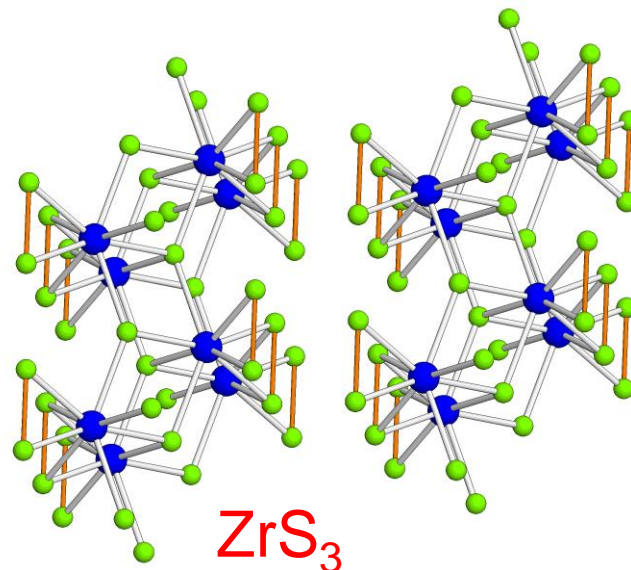
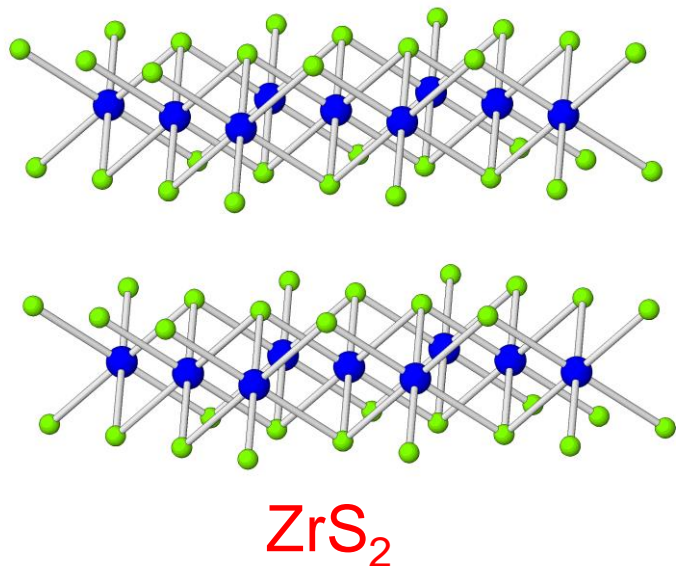
1. Известны все халькогениды MY_2

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

2. MY_2 – металлические проводники

3. $TiS_2 + 4H_2O = TiO_2 + 2H_2S$ (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

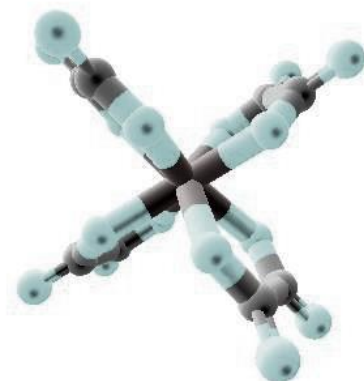
2. Комплексы Zr(IV), Hf(IV) устойчивы, если донорный атом – O, F



к.ч. = 6



к.ч. = 7



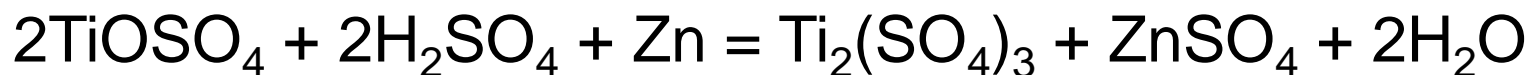
3. Наиболее устойчивы комплексы Zr(IV), Hf(IV) с хелатирующими лигандами



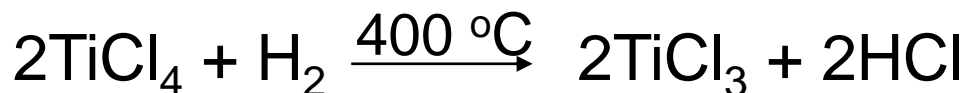
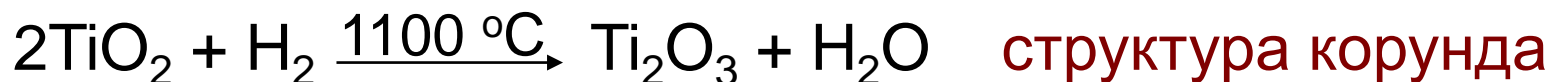
к.ч. = 8

Соединения Ti(III)

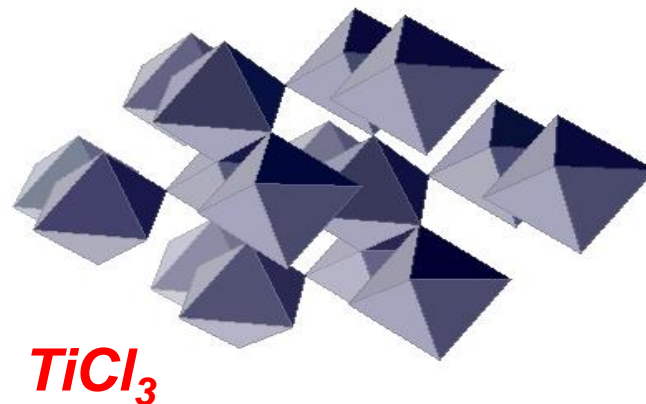
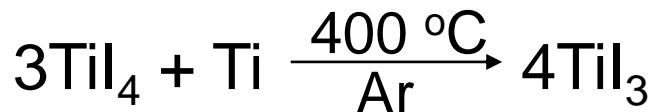
1. Получение в растворе восстановлением Ti(IV)



2. Получение в твердой фазе восстановлением Ti(IV)



сопропорционированием



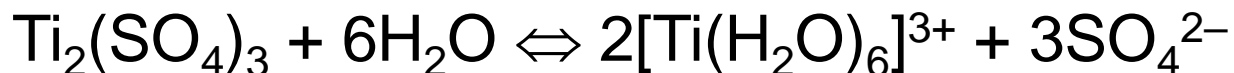
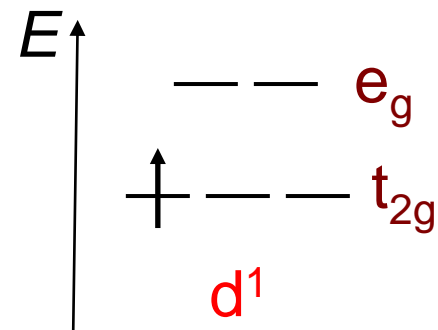
Соединения Ti(III)

4. Комплексы Ti(III)

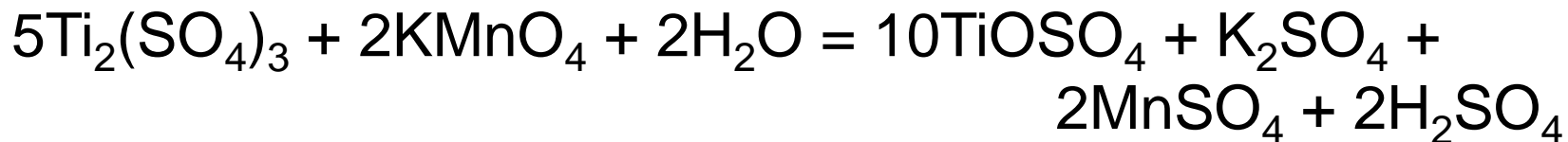
Почти всегда октаэдрические:



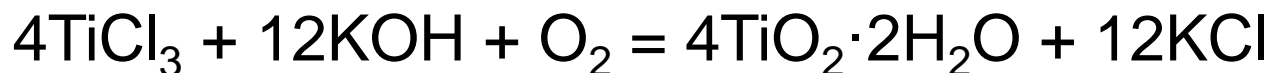
типичная окраска: синяя, фиолетовая



5. Окисление Ti(III)

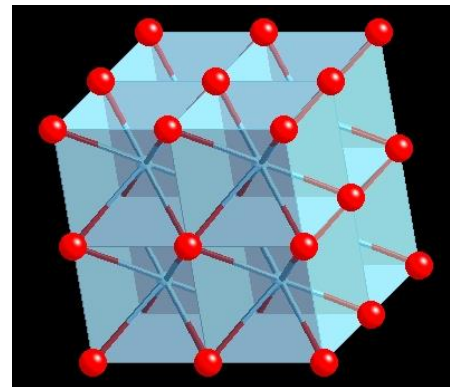
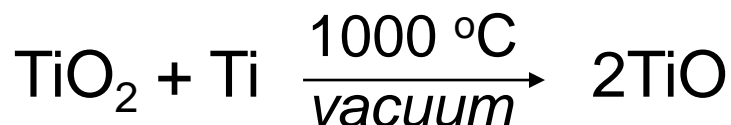
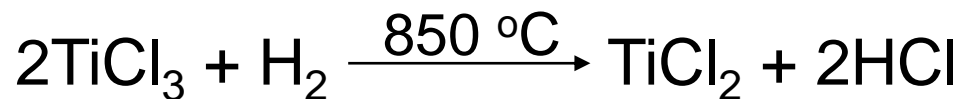


$$E^0(\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}) = +0.1 \text{ V}$$



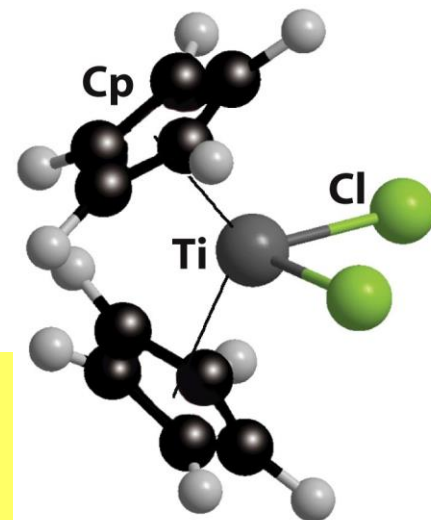
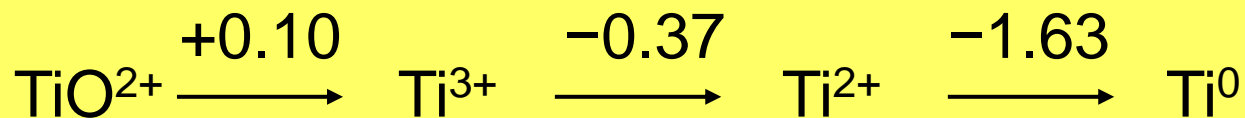
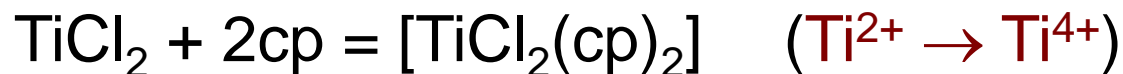
Соединения Ti(II)

1. Получение Ti(II)



TiO

2. Окисление



[TiCl₂(cp)₂]

Сравнение Ti—Si

Ti

4 валентных e^- : $3d^24s^2$

тугоплавок

растворим в конц. кислотах

растворим в щелочах (t^0)

основная с.о. = 4

$TiCl_4$ гигроскопичен, мономер

$TiO_2 \cdot xH_2O$ не растворим в воде

устойчивы комплексы $[TiX_6]^{2-}$

легко восстановить до Ti^{3+}

нет отрицательных с.о.

Si

4 валентных e^- : $4s^24p^2$

тугоплавок

растворим в окислителях

растворим в щелочах (t^0)

основная с.о. = 4

$SiCl_4$ гигроскопичен, мономер

$SiO_2 \cdot xH_2O$ не растворим в воде

устойчивы комплексы $[SiX_6]^{2-}$

Si^{3+} не образуется

образует силициды

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. $TiO_2 \cdot xH_2O$ амфотерен, $ZrO_2 \cdot xH_2O$, $HfO_2 \cdot xH_2O$ 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