## Элементы 4й группы

## Подгруппа титана

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

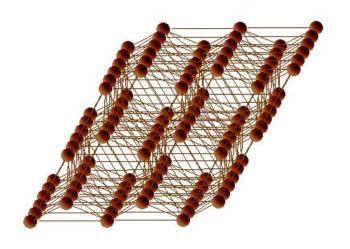
Ті – титан, Zr – цирконий, Hf – гафний

## Подгруппа титана

	Ti	Zr	Hf
At. Nº	22	40	72
Эл. Конф.	$3d^24s^2$	$4d^25s^2$	$4f^{14}5d^26s^2$
R(ат.), пм	145	160	160
I <sub>1</sub> , эВ	6.82	6.84	6.78
I <sub>2</sub> , эВ	13.58	13.13	14.90
I <sub>4</sub> , эВ	43.3	34.3	33.3
$\chi(A-R)$	1.32	1.22	1.23
C.O.	(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 <sup>3</sup>	4.51	6.50	13.09
$E^{0}(MO^{2+}/M^{0}), B$	-0.88	-1.57	-1.70



Плотнейшая гексагональная упаковка, структура типа Mg

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

$$Ti + O_2 = TiO_2$$

- 3. Пассивируются в  $HNO_3$  (конц)
- 4. Не реагируют с растворами щелочей
- 5. Реагируют с водяным паром при нагревании  $Zr + 2H_2O = ZrO_2 + 2H_2$  (700 °C)

6. Растворяются в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц) при 100 <sup>0</sup>C:

$$Zr + 5H_2SO_4 = H_2[Zr(SO_4)_3] + 2SO_2 + 4H_2O$$

7. Растворяются в кислотах-окислителях в присутствии F-

$$3Zr + 4HNO_3 + 18HF = 3H_2[ZrF_6] + 4NO + 8H_2O$$

$$Hf + 4HNO_3 + 8HF = H_4[HfF_8] + 4NO_2 + 4H_2O$$

8. Ті, Zr, Hf окисляются галогенами

$$Ti + 2Cl_2 = TiCl_4$$

$$Zr + 2Br_2 = ZrBr_4$$

$$Zr + I_2 = ZrI_2$$



TiCl<sub>4</sub> Т.пл. = −23 °C

#### 9. Только Ті растворим в HCI и HF

$$2\text{Ti} + 6\text{HCI} = 2\text{TiCI}_3 + 3\text{H}_2$$
  $\text{Ti}^{3+}$   
 $2\text{Ti} + 12\text{HF} = 2\text{H}_3[\text{TiF}_6] + 3\text{H}_2$   $\text{Ti}^{3+}$   
 $1\text{Ti} + 6\text{HF} + 0_2 = \text{H}_2[\text{TiF}_6] + 2\text{H}_2\text{O}$   $\text{Ti}^{4+}$ 

10. Только Ті растворим в щелочах при нагревании

$$Ti + 2KOH + H_2O = K_2TiO_3 + 2H_2$$
  $Ti^{4+}$ 

11. Только Ті реагирует с HNO<sub>3</sub> (конц) при нагревании

$$Ti + 4HNO_3 = TiO_2 \cdot H_2O \downarrow + 4NO_2 + H_2O$$
  $Ti^{4+}$ 

#### 12. Ti, Zr, Hf реагируют с неметаллами

$$2Ti + 3S = Ti_2S_3$$

$$Zr + 2S = ZrS_2$$

$$Zr + C = ZrC$$

$$Zr + P = ZrP$$

$$2Ti + N_2 = 2TiN$$



#### 13. Растворяют водород и реагируют с ним

$$2Zr + H_2 = 2ZrH$$

$$Zr + H_2 = ZrH_2$$

#### 14. Образуют интерметаллические соединения со

многими металлами: TiAl<sub>3</sub>, TiZn<sub>2</sub>, CuZr, Co<sub>2</sub>Hf, ZrNiSn

## Минералы Ti, Zr, Hf

Распространенность (мас.%):

Ti 0.63; Zr 0.02; Hf 0.0004

Основные минералы:

TiO<sub>2</sub> рутил FeTiO<sub>3</sub> ильменит

CaTiO<sub>3</sub> перовскит

ZrO<sub>2</sub> бадделит ZrSiO<sub>4</sub> циркон





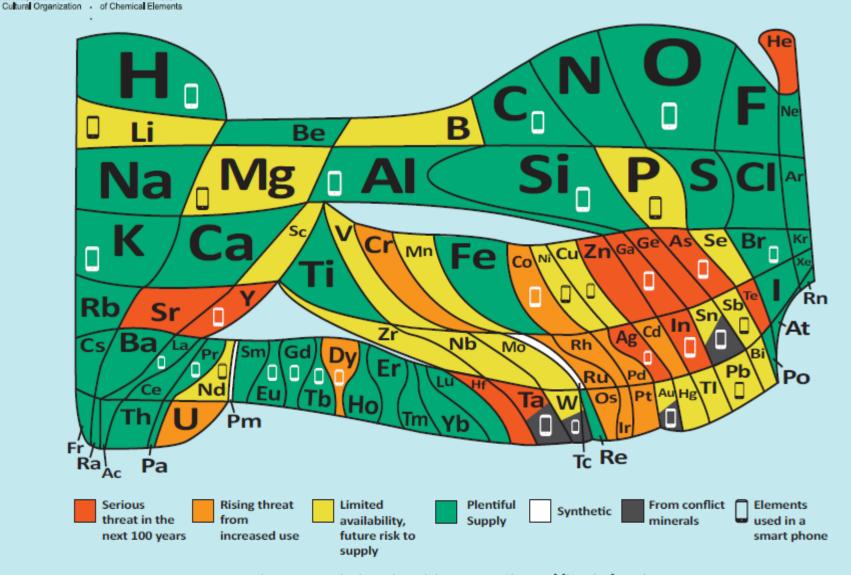
Hf не образует собственных минералов





## The 90 natural elements that make up everything

International Year Educational, Scientific and - of the Periodic Table How much is there? Is that enough?



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





## Получение Ті

#### Вскрытие руды:

$$2FeTiO_3 + 6C + 7CI_2 = 2TiCI_4 + 2FeCI_3 + 6CO$$

#### Выделение металла:

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

#### Очистка:

$$Ti + 2I_2 \Leftrightarrow TiI_4$$



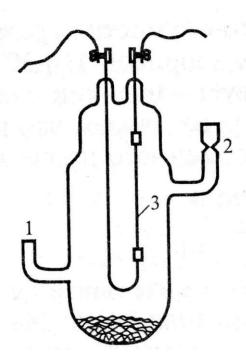
#### Химическая

транспортная реакция

синтез: 200 °С

перенос: 370 °С

разложение: 1000 °C



Метод Ван Аркеля – Де Бура

## Получение Zr

#### Хлорное или сернокислое вскрытие минералов:

$$ZrO_2 + 2C + 2CI_2 = ZrCI_4 + 2CO$$

$$ZrO_2 + H_2SO_4 = ZrOSO_4 + H_2O$$

#### Перевод во фторидный комплекс:

$$ZrOSO_4 + 4KF + 2HF = K_2[ZrF_6] + H_2O + K_2SO_4$$

#### Восстановление:

$$K_2[ZrF_6] + 4Na = Zr + 4NaF + 2KF$$
  
 $ZrCI_4 + 2Mg = 2MgCI_2 + Zr$ 

#### Очистка:

$$Zr + 2I_2 \Leftrightarrow ZrI_4$$



## 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<sub>2</sub>) и покрытий (TiN)

#### Zr:

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

#### Hf:

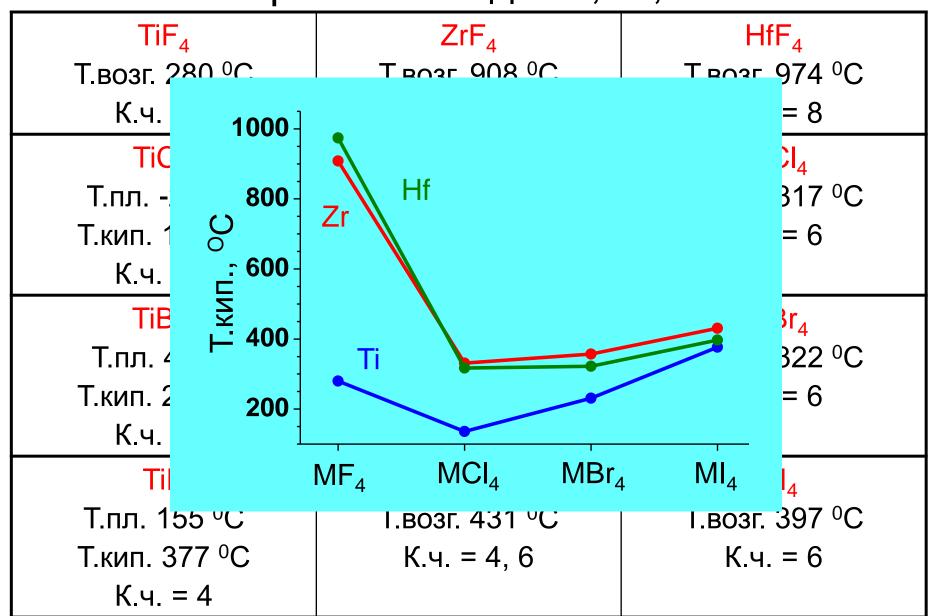
•Как поглотитель нейтронов



## Тетрагалогениды Ti, Zr, Hf

ТіF <sub>4</sub> Т.возг. 280 °С К.ч. = 6	ZrF <sub>4</sub> Т.возг. 908 °С К.ч. = 8	HfF₄ Т.возг. 974 <sup>о</sup> С К.ч. = 8
TiCl <sub>4</sub> Т.пл23 <sup>0</sup> С Т.кип. 136 <sup>0</sup> С К.ч. = 4	ZrCl <sub>4</sub> Т.возг. 331 <sup>о</sup> С К.ч. = 6	HfCl <sub>4</sub> Т.возг. 317 <sup>о</sup> С К.ч. = 6
TiBr <sub>4</sub> Т.пл. 40 <sup>о</sup> С Т.кип. 231 <sup>о</sup> С К.ч. = 4	ZrBr <sub>4</sub> Т.возг. 357 <sup>о</sup> С К.ч. = 6	HfBr <sub>4</sub> Т.возг. 322 <sup>0</sup> С К.ч. = 6
Til <sub>4</sub> Т.пл. 155 <sup>0</sup> С Т.кип. 377 <sup>0</sup> С К.ч. = 4	<mark>Zrl<sub>4</sub></mark> Т.возг. 431 <sup>о</sup> С К.ч. = 4, 6	HfI <sub>4</sub> Т.возг. 397 <sup>о</sup> С К.ч. = 6

## Тетрагалогениды Ti, Zr, Hf



## Получение и свойства МХ<sub>4</sub>

1. Получают взаимодействием элементов или из оксидов  $Ti + 2Br_2 = TiBr_4$   $ZrO_2 + C + Cl_2 = ZrCl_4$ 

#### 2. Все МХ₄ гигроскопичны

$$TiBr_4 + 2H_2O = TiO_2 + 4HBr$$
  
 $ZrCl_4 + H_2O = ZrOCl_2 + 2HCl$   
 $ZrOCl_2 + H_2O = ZrO_2 + 2HCl$ 

3. Образуют комплексы

$$ZrF_4 + 2KF \xrightarrow{HF} K_2[ZrF_6]$$
  $ZrF_4 + 3KF \xrightarrow{HF} K_3[ZrF_7]$   $TiCl_4 + 2HCl = H_2[TiCl_6]$  гексахлоротитановая кислота

4.  $TiX_4$  – кислоты Льюиса, растворимы в неполярных растворителях (кроме  $TiF_4$ )  $TiCl_4 + PCl_3 = TiCl_4 \cdot PCl_3$ 

## Низшие галогениды Ti, Zr, Hf

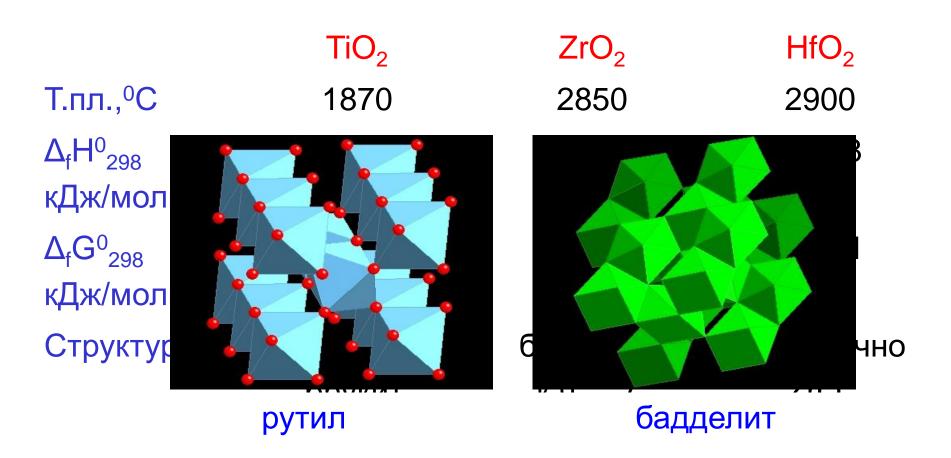
TiF <sub>3</sub>	TiCl <sub>3</sub>	TiBr <sub>3</sub>	Til <sub>3</sub>
	TiCl <sub>2</sub>	TiBr <sub>2</sub>	TiBr <sub>2</sub>
	ZrCl <sub>3</sub>	ZrBr <sub>3</sub>	Zrl <sub>3</sub>
	ZrCl <sub>2</sub>	ZrBr <sub>2</sub>	Zrl <sub>2</sub>
	ZrCl	ZrBr	ZrI
	HfCl <sub>3</sub>	$HfBr_3$	Hfl <sub>3</sub>
TiCl <sub>2</sub>	HfCl <sub>2</sub> (?)		
	HfCI		

$$2\text{TiCl}_4 + \text{H}_2 \xrightarrow{400 \text{ °C}} 2\text{TiCl}_3 + 2\text{HCl}$$
 $2\text{TrCl}_4 + 3\text{Zr} \xrightarrow{850 \text{ °C}} 4\text{ZrCl}$ 

## Диоксиды Ti, Zr, Hf

	TiO <sub>2</sub>	$ZrO_2$	HfO <sub>2</sub>
Т.пл.,0С	1870	2850	2900
$\Delta_{\mathrm{f}}H^{0}_{298}$	<b>-944</b>	-1100	<b>–1118</b>
кДж/моль			
$\Delta_{f}G^{0}_{298}$	-889	-1043	-1061
кДж/моль			
Структура	рутил,	бадделит,	аналогично
	брукит,	к.ч. = 7;	$ZrO_2$
	анатаз,	флюорит,	
	к.ч. = 6	к.ч. = 8	

## Диоксиды Ti, Zr, Hf



## Диоксид Ті

1. Получение *рутила* сульфатным методом

$$TiO_2 + H_2SO_4$$
 (конц) =  $TiOSO_4 + H_2O$   
 $TiOSO_4 + H_2O$  (пар) =  $TiO_2 + H_2SO_4$   
рутил

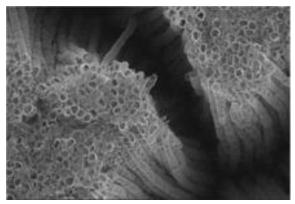
2. Получение анатаза хлоридным методом

$$TiO_2 + 2C + 2CI_2 = TiCI_4 + 2CO$$
  
 $TiCI_4 + O_2 = TiO_2 + 2CI_2$  (1300 °C)

анатаз

3. Производство  $TiO_2$ :

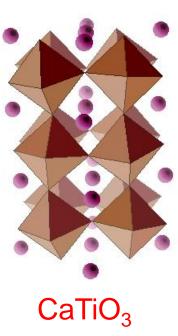
~ 6,5 млн тонн ежегодно в виде рутила, анатаза и наноматериалов



Нанотрубки ТіО2

#### 1. Оксиды химически инертны

$$CaO + TiO_2 = CaTiO_3$$
 (1200 °C) перовскит  $K_2CO_3 + TiO_2 = K_2TiO_3$  (900 °C)  $2K_2S_2O_7 + TiO_2 = Ti(SO_4)_2 + 2K_2SO_4$  (600 °C) аналогично для  $Zr$ ,  $Hf$ 



3

перовскит

#### 2. Титановая кислота

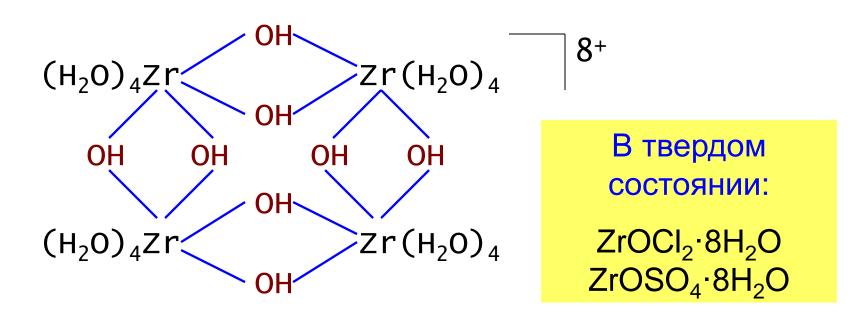
$$H_2[TiCl_6] + 6KOH = TiO_2 \cdot 2H_2O + 6KCI + 2H_2O$$
  
 $TiO_2 \cdot xH_2O; x = 1, 2, ..., 8$  титановая кислота

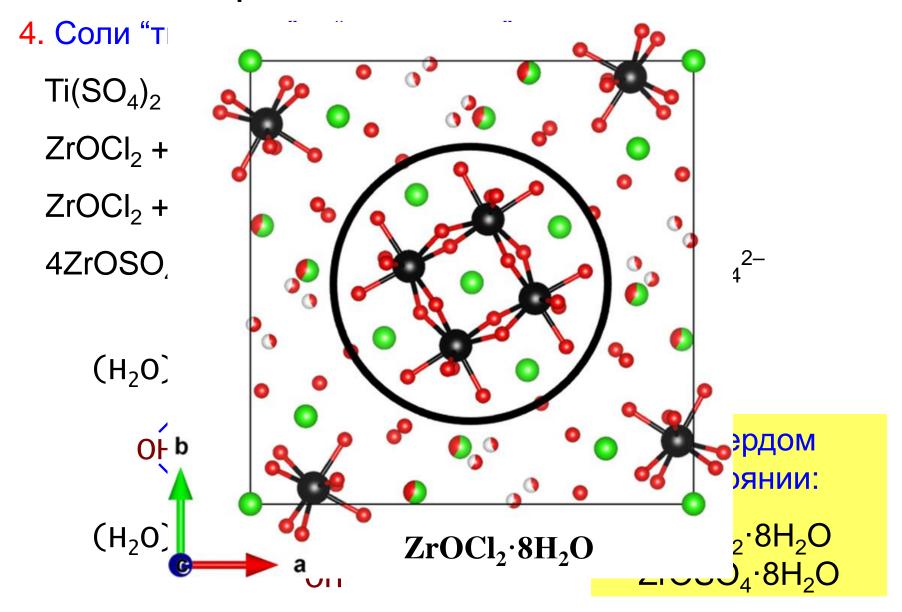
#### 3. Две формы существования титановой кислоты

$$α$$
-TiO $_2$ ·2H $_2$ O + H $_2$ SO $_4$  = TiOSO $_4$  + 3H $_2$ O  $α$ -TiO $_2$ ·2H $_2$ O + 2KOH = K $_2$ [Ti(OH) $_6$ ] (100 °C)  $β$ -TiO $_2$ ·H $_2$ O + H $_2$ SO $_4$  ≠  $β$ -TiO $_2$ ·H $_2$ O + KOH ≠  $α$ -TiO $_2$ ·2H $_2$ O =  $β$ -TiO $_2$ ·2H $_2$ O (τ) «старение»  $β$ -TiO $_2$ ·H $_2$ O = TiO $_2$  + H $_2$ O (t°)

#### 4. Соли "титанила" и "цирконила"

Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O 
$$\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$$
 TiOSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
ZrOCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = ZrOSO<sub>4</sub> + 2HCl  
ZrOCl<sub>2</sub> + 2H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> = Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 2HCl + H<sub>2</sub>O  
4ZrOSO<sub>4</sub> + 20H<sub>2</sub>O  $\Leftrightarrow$  [Zr<sub>4</sub>(OH)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>16</sub>]<sup>8+</sup> + 4SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>





#### 5. Пероксиды Ті

#### В кислой среде:

$$TiOSO_4 + H_2SO_4 + H_2O_2 = H_2[Ti(O_2)(SO_4)_2] + H_2O$$

$$H_2TiCl_6 + H_2O_2 = H_2[Ti(O_2)Cl_4] + 2HCl$$

#### В щелочной среде:

$$H_2[Ti(O)_2(SO_4)_2] + 8KOH + 3H_2O_2 = K_4[Ti(O_2)_4] + 8H_2O + 2K_2SO_4$$

 $TiO_2 \cdot H_2O$ 

 $ZrO_2 \cdot H_2O$ 

 $HfO_2 \cdot H_2O$ 

Увеличение радиуса металла

Усиление основных свойств

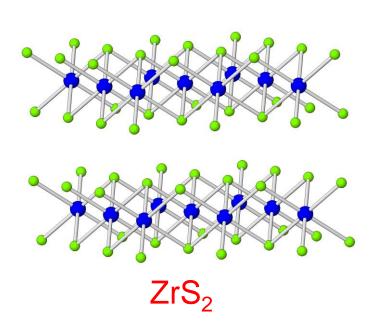
Уменьшение способности к восстановлению

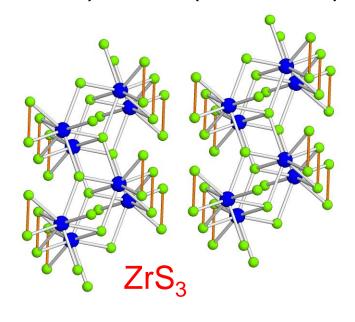
## Халькогениды Ti, Zr, Hf

1. Известны все халькогениды МҮ2

(M = Ti, Zr, Hf; Y = S, Se, Te): структура типа  $Cdl_2$ 

- 2. MY<sub>2</sub> металлические проводники
- 3.  $TiS_2 + 4H_2O = TiO_2 + 2H_2S$  (T ~100 °C)
- 4. Известны MS<sub>3</sub> (полупроводники) и MS (металлы).



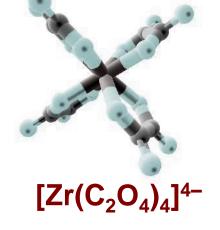


## Комплексы Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV)

- 1. Ті не образует устойчивых комплексов в с.о. 4, ЭСКП = 0
- 2. Комплексы Zr(IV), Hf(IV) устойчивы, если донорный атом O, F

$$ZrOCl_2 + 2H_3PO_4 = H_2[Zr(PO_4)_2] + 2HCl + H_2O$$
  
 $\kappa.4. = 6$ 

$$ZrOCl_2 + 2HF + 5KF = K_3[ZrF_7] + 2KCl + H_2O$$
  
 $\kappa.4. = 7$ 



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

$$ZrOCl_2 + 4SrC_2O_4 + H_2O = Sr_2[Zr(C_2O_4)_4] + SrCl_2 + Sr(OH)_2$$
  
 $\kappa. 4. = 8$ 

## Соединения Ti(III)

1. Получение в растворе восстановлением Ti(IV)

$$2H_2TiCl_6 + Zn = 2TiCl_3 + ZnCl_2 + 4HCl$$
  
 $2TiOSO_4 + 2H_2SO_4 + Zn = Ti_2(SO_4)_3 + ZnSO_4 + 2H_2O$ 

2. Получение в твердой фазе восстановлением Ti(IV)

$$2TiO_2 + H_2 \xrightarrow{1100 \text{ °C}} Ti_2O_3 + H_2O$$
 структура корунда

2TiCl<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> <sup>400 °</sup>С 2TiCl<sub>3</sub> + 2HCl сопропорционированием

 $3\text{Til}_4 + \text{Ti} \xrightarrow{400 \, ^\circ\text{C}} 4\text{Til}_3$ 



## Соединения Ti(III)

#### 4. Комплексы Ti(III)

# Почти всегда октаэдрические: $[TiF_6]^{3-}$ , $[TiCl_6]^{3-}$ , $[Ti(CN)_6]^{3-}$ , $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ $t_{2g}^{-1}$ ЭСКП = $2/5\Delta_O$

 $\begin{array}{c|c}
\hline
& -- & e_g \\
& +-- & t_{2g} \\
& d^1
\end{array}$ 

типичная окраска: синяя, фиолетовая

$$Ti_2(SO_4)_3 + 6H_2O \Leftrightarrow 2[Ti(H_2O)_6]^{3+} + 3SO_4^{2-}$$

#### **5**. Окисление Ti(III)

$$5\text{Ti}_2(SO_4)_3 + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 10\text{TiOSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$$

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

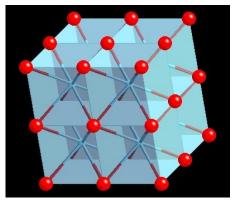
$$4\text{TiCl}_3 + 12\text{KOH} + O_2 = 4\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 12\text{KCI}$$

## Соединения Ti(II)

#### 1. Получение Ti(II)

$$2\text{TiCl}_3 + \text{H}_2 \xrightarrow{850 \text{ °C}} \text{TiCl}_2 + 2\text{HCl}$$

$$TiO_2 + Ti \xrightarrow{1000 \text{ °C}} 2TiO$$

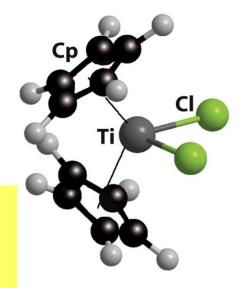


**TiO** 

#### 2. Окисление

$$2\text{TiCl}_2 + 2\text{HCI (p-p)} = 2\text{TiCl}_3 + \text{H}_2$$
  
 $\text{TiCl}_2 + 2\text{cp} = [\text{TiCl}_2(\text{cp})_2] \quad (\text{Ti}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+})$ 

$$TiO^{2+} \xrightarrow{+0.10} Ti^{3+} \xrightarrow{-0.37} Ti^{2+} \xrightarrow{-1.63} Ti^{0}$$



## Сравнение Ti—Si

Τi

4 валентных е<sup>-</sup>: 3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup>

тугоплавок

растворим в конц. кислотах

растворим в щелочах (to)

основная с.о. = 4

TіСІ₄ гигроскопичен, мономер

 $TiO_2 \cdot xH_2O$  не растворим в воде

устойчивы комплексы  $[TiX_6]^{2-}$ 

легко восстановить до Ti<sup>3+</sup>

нет отрицательных с.о.

Si

4 валентных e<sup>-</sup>: 4s<sup>2</sup>4p<sup>2</sup>

тугоплавок

растворим в окислителях

растворим в щелочах (to)

основная с.о. = 4

SiCl<sub>4</sub> гигроскопичен, мономер

SiO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O не растворим в воде

устойчивы комплексы  $[SiX_6]^{2-}$ 

Si<sup>3+</sup> не образуется

образует силициды

## Тенденции в 4 группе

- 1. Свойства Ті 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 М–М
- 5. Наиболее устойчивы комплексы с донорными атомами О, F, вниз по группе увеличиваются характерные к.ч. от 6 до 9