

# Элементы 4й группы

Лекция 5

# Подгруппа титана

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

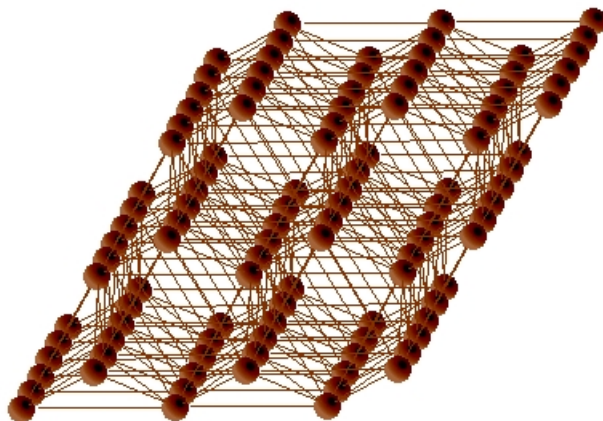
Ti – титан, Zr – цирконий, Hf – гафний

# 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
$\chi$ (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	1800	1857	2227
Т.кип., °С	3330	4340	4625
d, г/см <sup>3</sup>	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

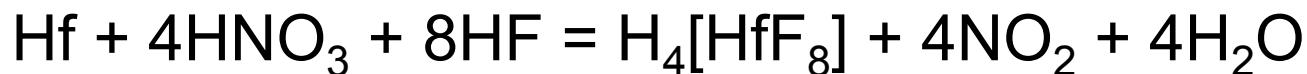
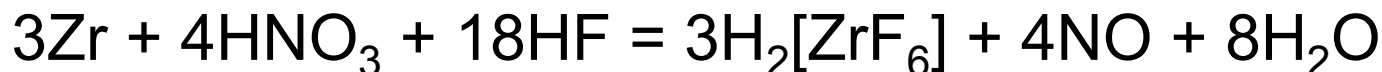
1. Металлы устойчивы к коррозии – покрыты оксидной пленкой

2. Пассивируются в  $\text{HNO}_3$  (конц)

3. Растворяются в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц) при  $100\text{ }^\circ\text{C}$ :

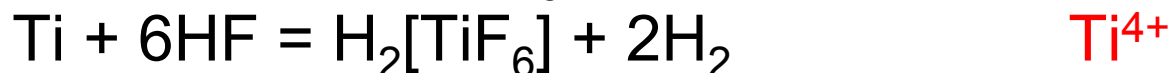
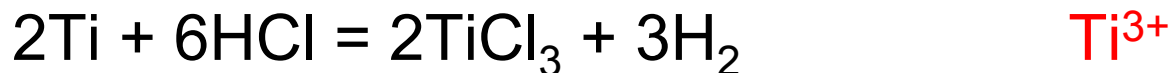


4. Растворяются в кислотах-окислителях в присутствии  $\text{F}^-$



# Химические свойства

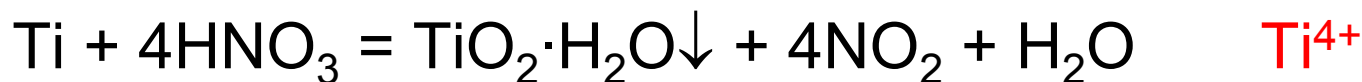
5. Только Ti растворим в HCl и HF



6. Только Ti растворим в щелочах при нагревании

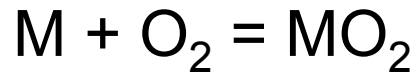


7. Только Ti реагирует с HNO<sub>3</sub> (конц) при нагревании

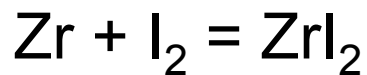
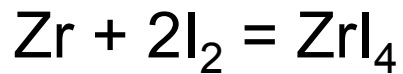
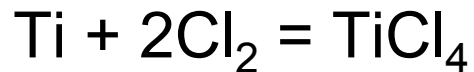


# Химические свойства

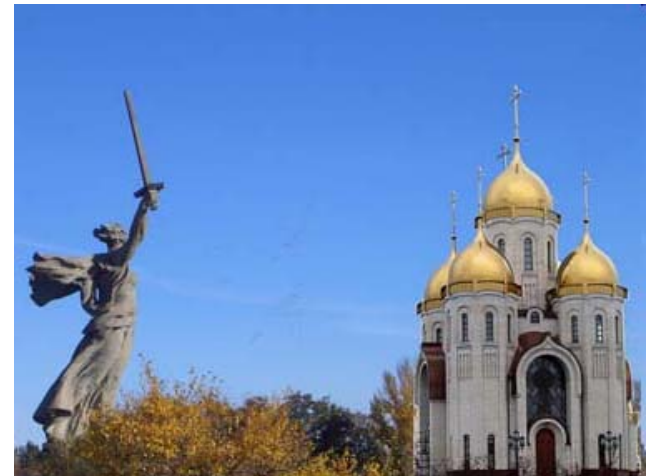
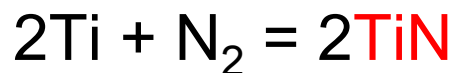
8. Ti, Zr, Hf окисляются кислородом при высокой температуре



9. Ti, Zr, Hf окисляются галогенами



10. Ti, Zr, Hf реагируют с неметаллами



# Минералы Ti, Zr, Hf

Распространенность (мас.%):

Ti 0.63; Zr 0.02; Hf 0.0004

Основные минералы:

$\text{TiO}_2$  рутил

$\text{FeTiO}_3$  ильменит

$\text{CaTiO}_3$  перовскит



$\text{ZrO}_2$  бадделит

$\text{ZrSiO}_4$  циркон

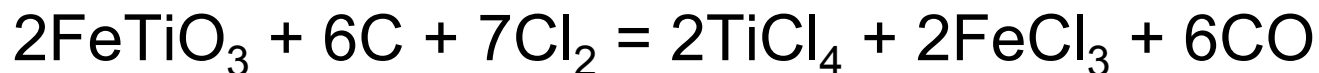


Hf не образует собственных минералов

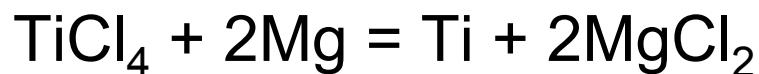


# Получение Ti

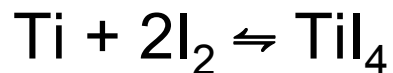
Вскрытие руды:



Выделение металла:



Очистка:

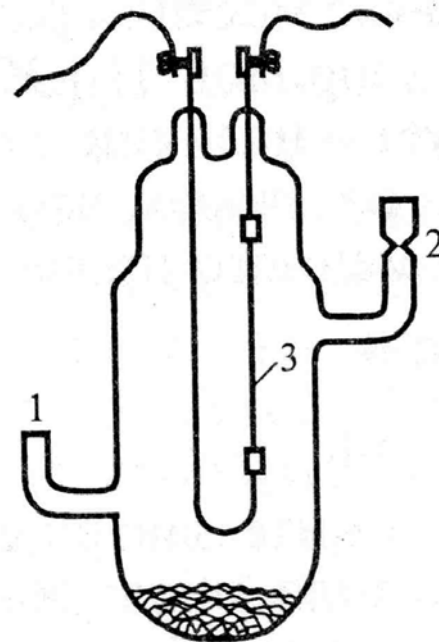


Химическая  
транспортная реакция

синтез: 200 °C

перенос: 370 °C

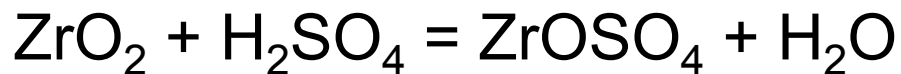
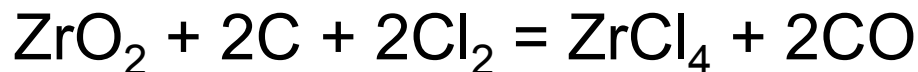
разложение: 1000 °C



Метод Ван Аркеля – Де Бура

# Получение Zr

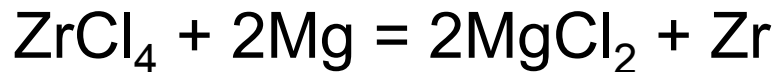
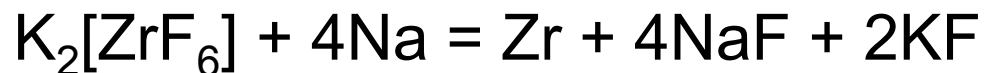
Хлорное или сернокислое вскрытие минералов:



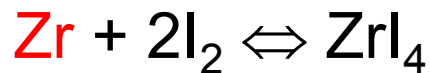
Перевод во фторидный комплекс:



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 ( $\text{TiO}_2$ ) и покрытий ( $\text{TiN}$ )



**Zr:**

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

**Hf:**

- Как поглотитель нейтронов



# Тетрагалогениды Ti, Zr, Hf

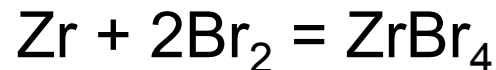
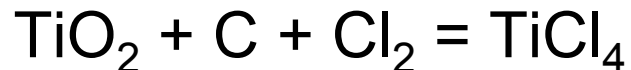
$\text{TiF}_4$ Т.возг. 280 °С К.ч. = 6	$\text{ZrF}_4$ Т.возг. 908 °С К.ч. = 8	$\text{HfF}_4$ Т.возг. 974 °С К.ч. = 8
$\text{TiCl}_4$ Т.пл. -23 °С Т.кип. 136 °С К.ч. = 4	$\text{ZrCl}_4$ Т.возг. 331 °С К.ч. = 6	$\text{HfCl}_4$ Т.возг. 317 °С К.ч. = 6
$\text{TiBr}_4$ Т.пл. 40 °С Т.кип. 231 °С К.ч. = 4	$\text{ZrBr}_4$ Т.возг. 357 °С К.ч. = 6	$\text{HfBr}_4$ Т.возг. 322 °С К.ч. = 6
$\text{TiI}_4$ Т.пл. 155 °С Т.кип. 377 °С К.ч. = 4	$\text{ZrI}_4$ Т.возг. 431 °С К.ч. = 4, 6	$\text{HfI}_4$ Т.возг. 397 °С К.ч. = 6

# Тетрагалогениды Ti, Zr, Hf

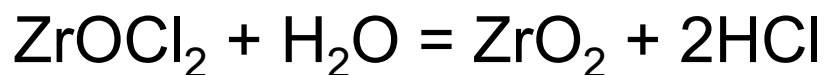
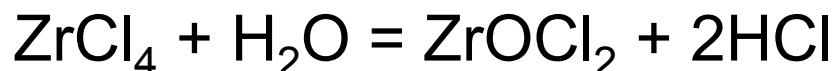
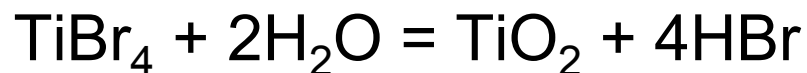
<p><b>TiF<sub>4</sub></b>                  Т.возг. 280 °С                  К.ч.</p>	<p><b>ZrF<sub>4</sub></b>                  Т.возг. 908 °С</p>	<p><b>HfF<sub>4</sub></b>                  Т.возг. 974 °С                  = 8</p>																				
<p><b>TiCl<sub>4</sub></b>                  Т.пл. -                  Т.кип. 136 °С                  К.ч.</p>	<table border="1"> <caption>Boiling Points of Tetrahalogenides (from graph)</caption> <thead> <tr> <th>Halogenide</th> <th>Ti (°C)</th> <th>Zr (°C)</th> <th>Hf (°C)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>MF<sub>4</sub></td> <td>~280</td> <td>~900</td> <td>~970</td> </tr> <tr> <td>MCl<sub>4</sub></td> <td>~136</td> <td>~330</td> <td>~310</td> </tr> <tr> <td>MBr<sub>4</sub></td> <td>~220</td> <td>~360</td> <td>~320</td> </tr> <tr> <td>MI<sub>4</sub></td> <td>~377</td> <td>~430</td> <td>~390</td> </tr> </tbody> </table>		Halogenide	Ti (°C)	Zr (°C)	Hf (°C)	MF <sub>4</sub>	~280	~900	~970	MCl <sub>4</sub>	~136	~330	~310	MBr <sub>4</sub>	~220	~360	~320	MI <sub>4</sub>	~377	~430	~390
Halogenide	Ti (°C)	Zr (°C)	Hf (°C)																			
MF <sub>4</sub>	~280	~900	~970																			
MCl <sub>4</sub>	~136	~330	~310																			
MBr <sub>4</sub>	~220	~360	~320																			
MI <sub>4</sub>	~377	~430	~390																			
<p><b>TiBr<sub>4</sub></b>                  Т.пл. 4                  Т.кип. 238 °С                  К.ч.</p>	<p><b>ZrCl<sub>4</sub></b>                  Т.пл. 317 °С                  = 6</p>																					
<p><b>TiI<sub>4</sub></b>                  Т.пл. 155 °С                  Т.кип. 377 °С                  К.ч. = 4</p>	<p><b>ZrI<sub>4</sub></b>                  Т.возг. 431 °С                  К.ч. = 4, 6</p>	<p><b>HfI<sub>4</sub></b>                  Т.возг. 397 °С                  К.ч. = 6</p>																				

# Получение и свойства $\text{MX}_4$

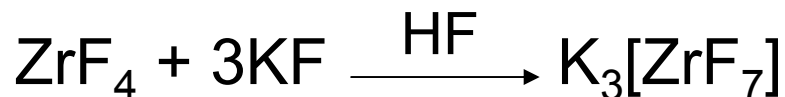
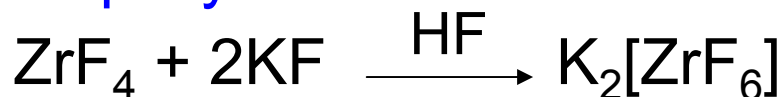
1. Получают взаимодействием элементов или из оксидов



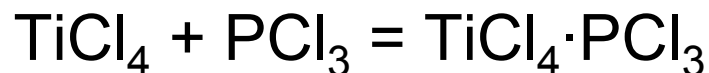
2. Все  $\text{MX}_4$  гигроскопичны



3. Образуют комплексы

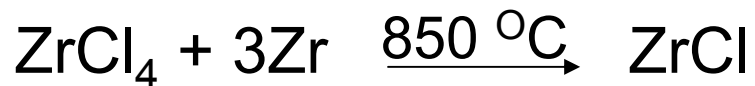
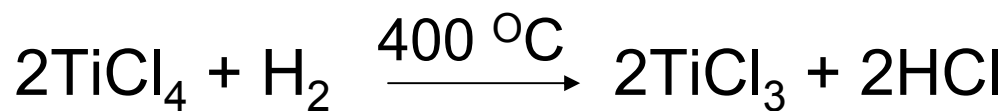
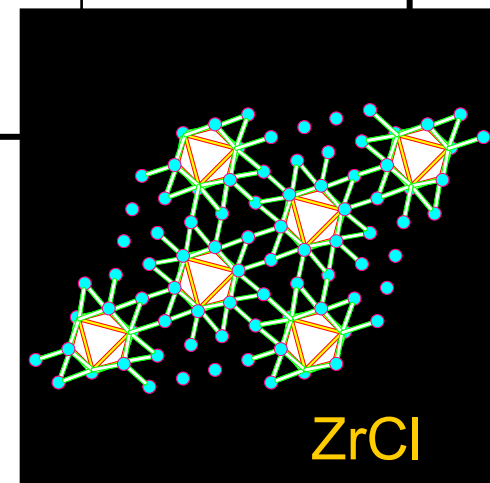
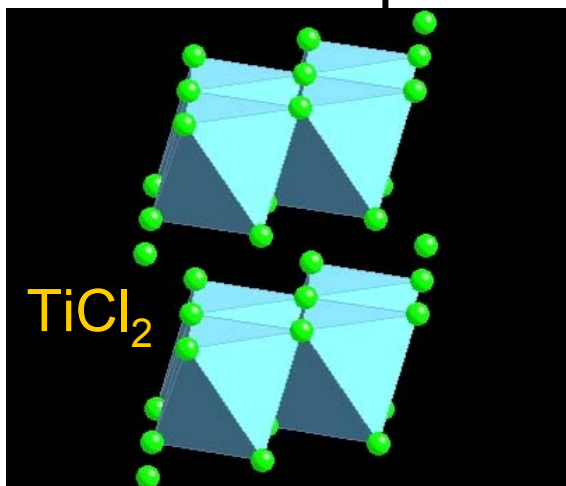


4.  $\text{TiX}_4$  – кислоты Льюиса, растворимы в неполярных растворителях (кроме  $\text{TiF}_4$ )



# Низшие галогениды Ti, Zr, Hf

TiF <sub>3</sub>	TiCl <sub>3</sub> TiCl <sub>2</sub>	TiBr <sub>3</sub> TiBr <sub>2</sub>	TiI <sub>3</sub> TiBr <sub>2</sub>
	ZrCl <sub>3</sub> ZrCl <sub>2</sub> ZrCl	ZrBr <sub>3</sub> ZrBr <sub>2</sub> ZrBr	ZrI <sub>3</sub> ZrI <sub>2</sub> ZrI
	HfCl <sub>3</sub> HfCl <sub>2</sub> (?) HfCl	HfBr <sub>3</sub>	HfI <sub>3</sub>



# Диоксиды Ti, Zr, Hf



Т.пл., °С

1870

2850

2900

$\Delta_f H^0_{298}$

−944

−1100

−1118

кДж/моль

$\Delta_f G^0_{298}$

−889

−1043

−1061

кДж/моль

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

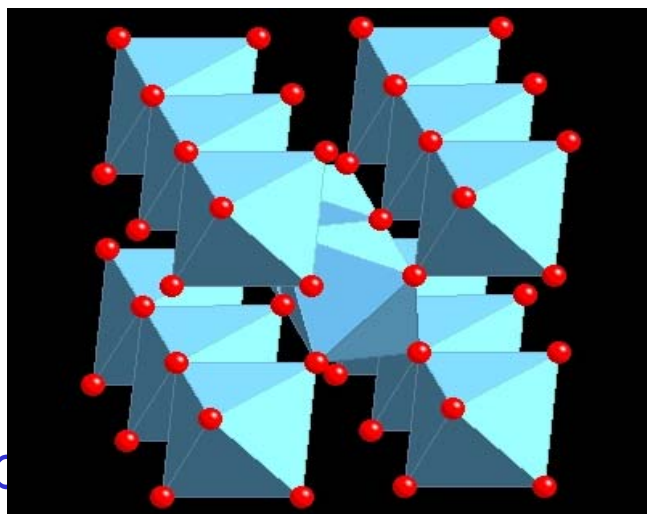
$\Delta_f H^0_{298}$

кДж/мол

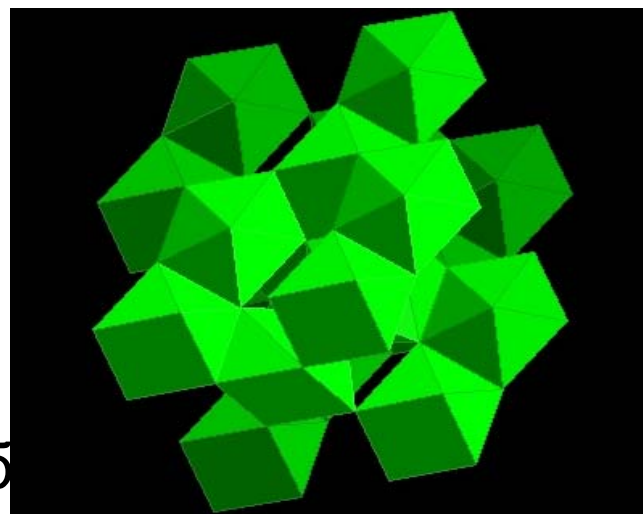
$\Delta_f G^0_{298}$

кДж/мол

Структур



рутил



бадделит

б ЧНО

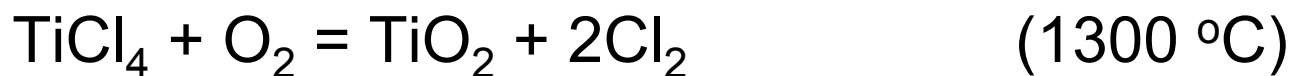
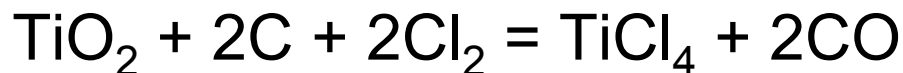
# Диоксид Тi

## 1. Получение рутила сульфатным методом



рутил

## 2. Получение анатаза хлоридным методом

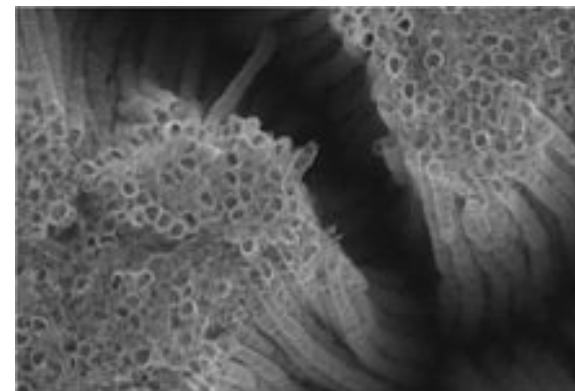


анатаз

## 3. Производство $\text{TiO}_2$ :

6,5 млн тонн ежегодно в виде

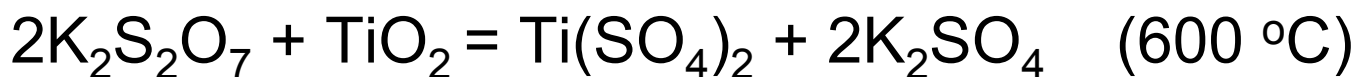
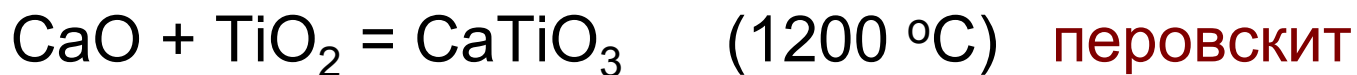
рутила, анатаза и наноматериалов



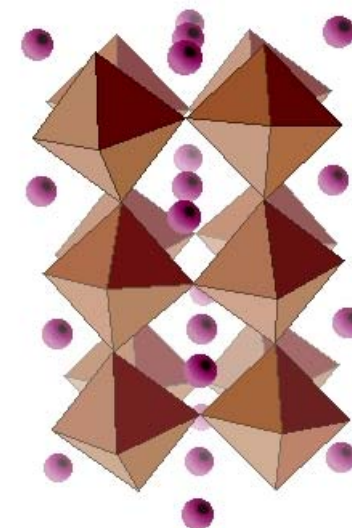
Нанотрубки  $\text{TiO}_2$

# Кислородные соединения Ti, Zr, Hf

## 1. Оксиды химически инертны



аналогично для Zr, Hf



$\text{CaTiO}_3$

перовскит

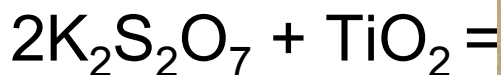
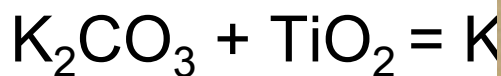
## 2. Титановая кислота



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

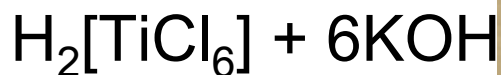
# Кислородные соединения Ti, Zr, Hf

## 1. Оксиды химически инертны



аналогично

## 2. Титановая кислота

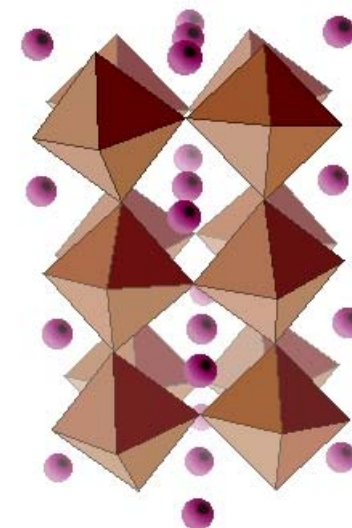


$\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ;  $x = 1, 2, \dots, 8$  титановая кислота



ПЕРОВСКИТ

(500 °C)



$\text{CaTiO}_3$

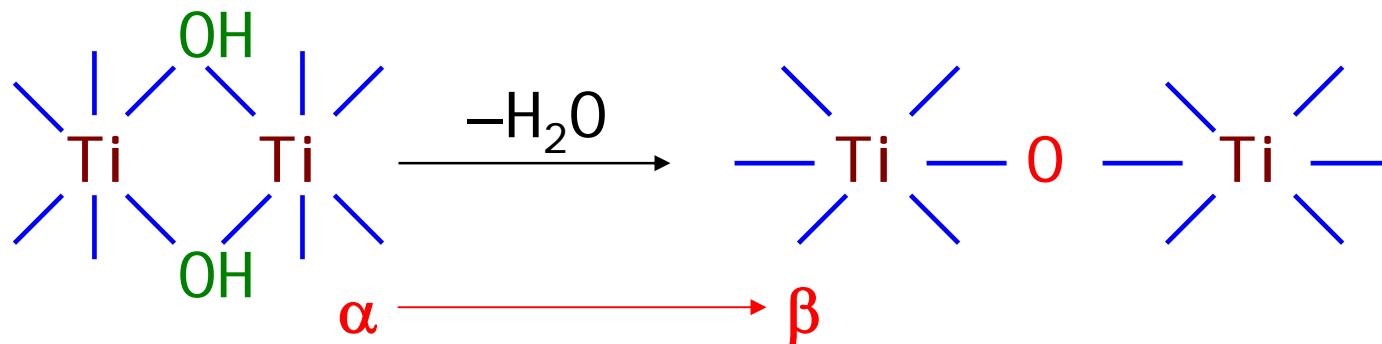
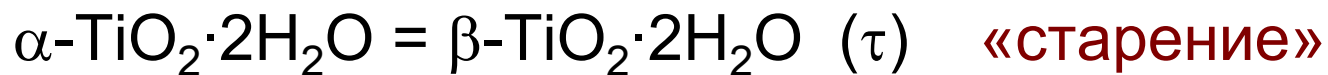
перовскит



$2\text{H}_2\text{O}$

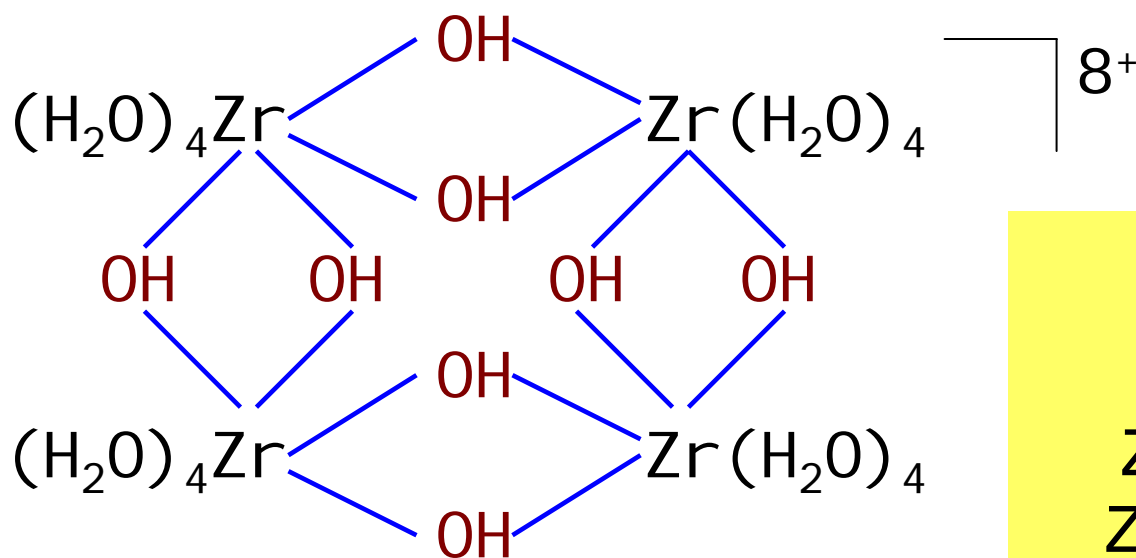
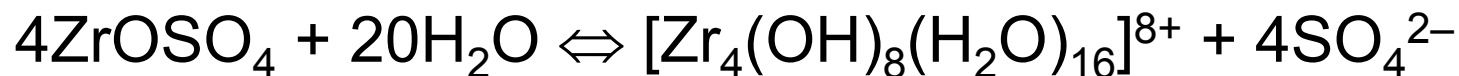
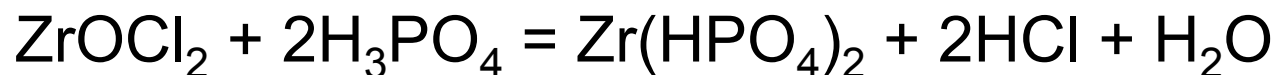
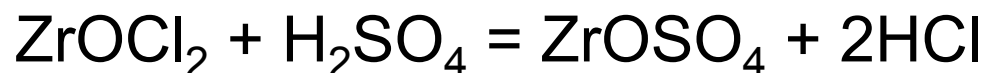
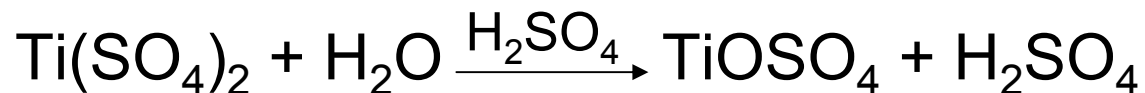
# Кислородные соединения Ti, Zr, Hf

## 3. Две формы существования титановой кислоты

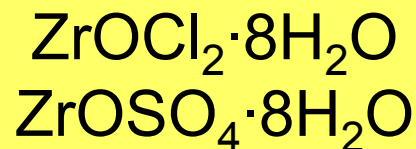


# Кислородные соединения Ti, Zr, Hf

## 4. Соли “титанила” и “цирконила”



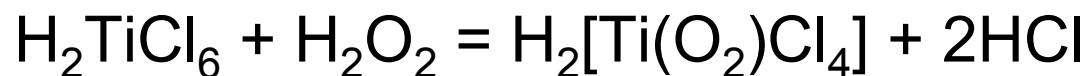
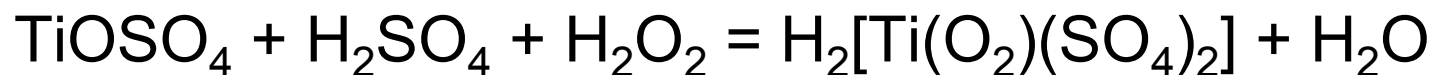
В твердом  
состоянии:



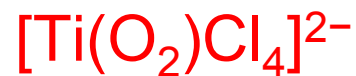
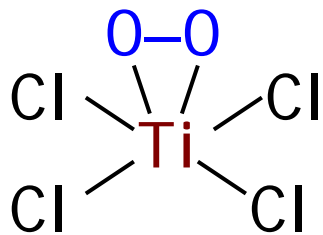
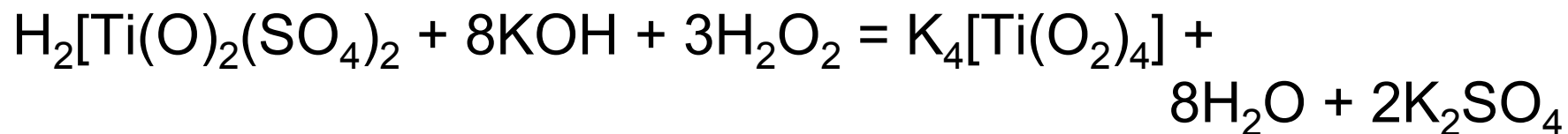
# Кислородные соединения Ti, Zr, Hf

## 5. Пероксиды Ti

В кислой среде:

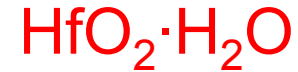
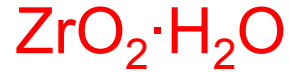
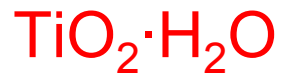


В щелочной среде:



оранжевый

# Кислородные соединения Ti, Zr, Hf



Увеличение радиуса металла

Усиление основных свойств

Уменьшение способности к восстановлению



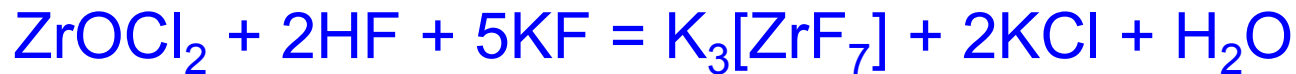
# Комплексы Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV)

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

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



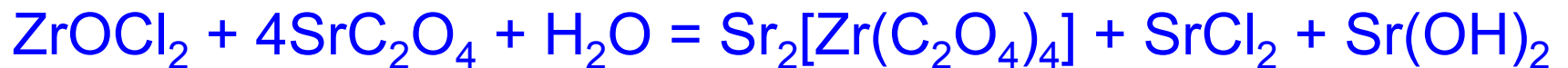
к.ч. = 6



к.ч. = 7



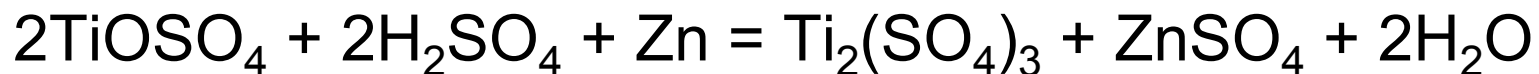
3. Наиболее устойчивы комплексы Zr(IV), Hf(IV) с хелатирующими лигандами



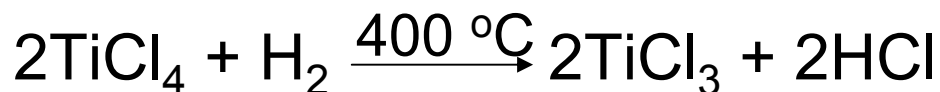
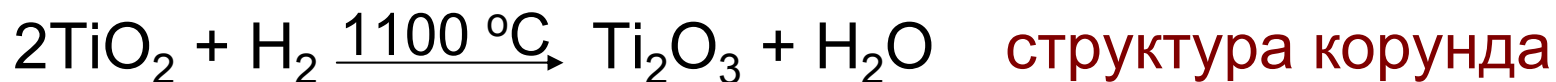
к.ч. = 8

# Соединения Ti(III)

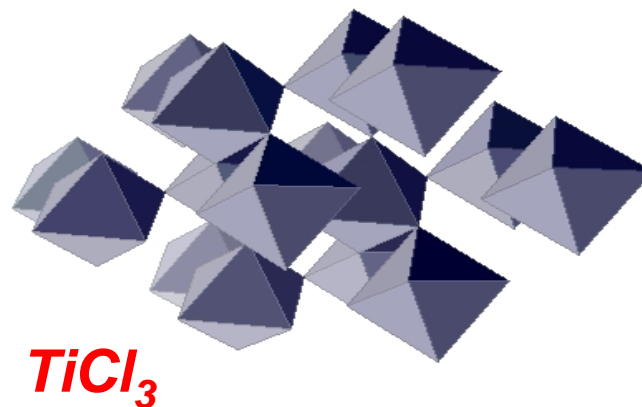
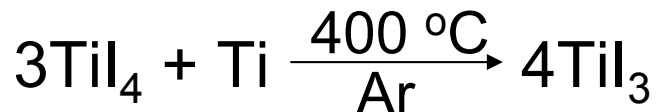
## 1. Получение в растворе восстановлением Ti(IV)



## 2. Получение в твердой фазе восстановлением Ti(IV)



сопропорционированием



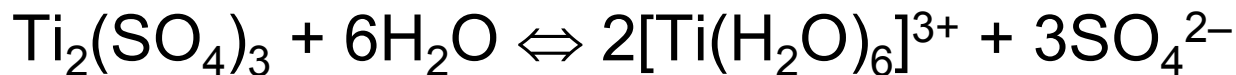
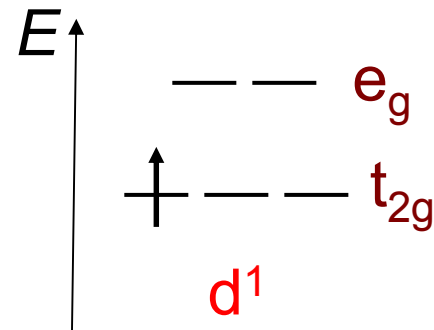
# Соединения Ti(III)

## 4. Комплексы Ti(III)

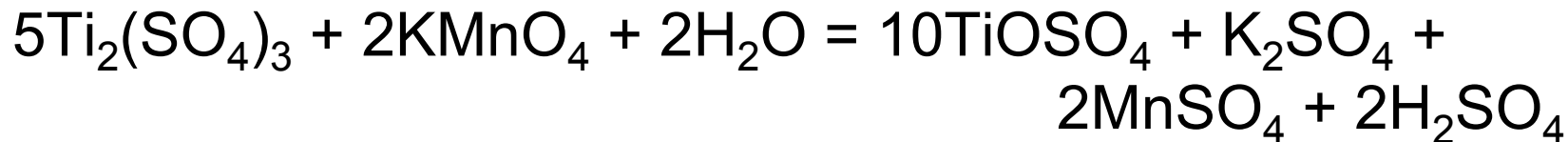
Почти всегда октаэдрические:



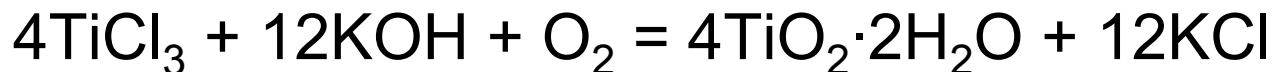
типичная окраска: синяя, фиолетовая



## 5. Окисление Ti(III)

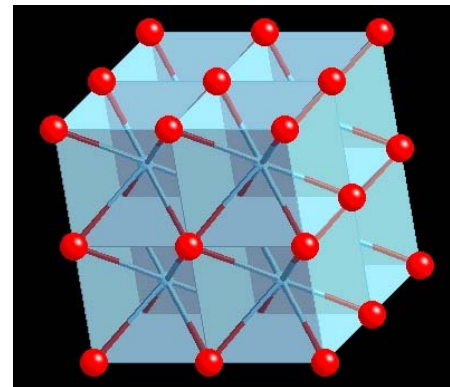
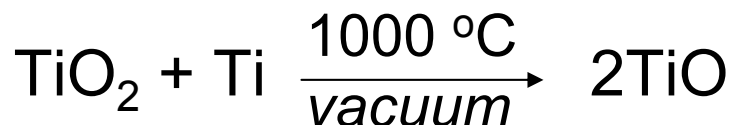
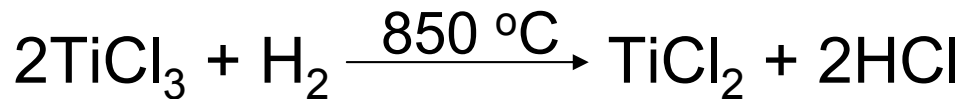


$$E^0(\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}) = +0.1 \text{ V}$$



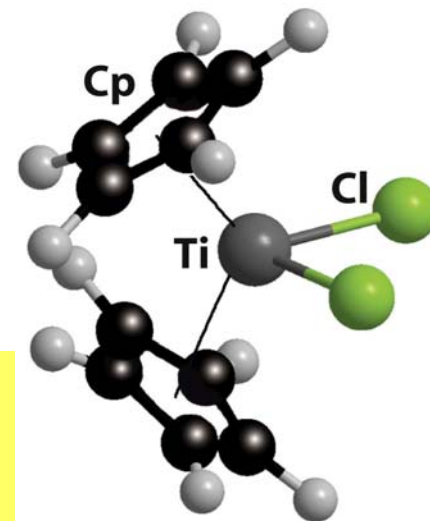
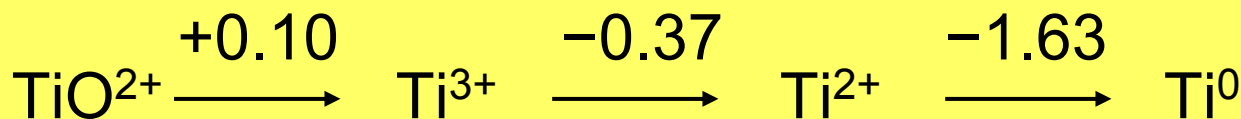
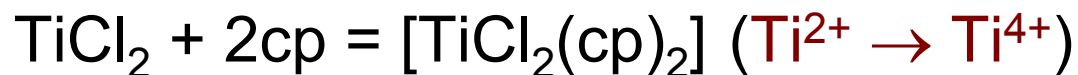
# Соединения Ti(II)

## 1. Получение Ti(II)



TiO

## 2. Окисление



[TiCl<sub>2</sub>(cp)<sub>2</sub>]

# 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