

4 Група (Ti, Zr, Hf, Rf)

проф. В'юник І. М.

Хімічний факультет
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

Кафедра неорганічної хімії

26 лютого 2011 р.

Будова атомів Ti, Zr, Hf, Rf

- Ti, Zr, Hf, Rf,
1791' 1789' 1923' 1964'
 $(n - 1)d^2ns^2$ — конфігурація валентних електронів
- В ряду Ti — Zr — Hf — Rf збільшуються I_1 (6.82 — 6.84 — 7.5 еВ).
- Радіуси атомів і іонів змінюються не монотонно (1.46 — 1.60 — 1.61Å) внаслідок лантаноїдного стиснення.
У зв'язку з цим властивості Zr і Hf близькі, а їх розділення є дуже складною задачею.

Будова атомів Ti, Zr, Hf, Rf

- На відміну від підгрупи Ge в групі Ti зі зростанням Z підвищується стабільність характерного для 4-ої групи ступеню окиснення.
- Для Ti і його аналогів найбільш характерним ступенем окиснення є (+4), при цьому відомі сполуки Ti(+3), Ti(+2). Атоми елементів групи Ti не бувають в негативних ступенях окиснення.
- Для Ti характерне КЧ = 6, 4, для Zr і Hf крім того 7, 8.
- Ti і Zr мають по 5 стабільних ізотопів, у Hf їх — 6. Rf — синтезований в лабораторії.

Розповсюдженість у природі

- Розповсюдженість у природі: Ti — 0.25% мол.,
Zr — $4 \cdot 10^{-3}$ % мол., Hf — $5 \cdot 10^{-5}$ % мол.
- Рутил (TiO_2), ільменит (FeTiO_3), перовскит (CaTiO_3).
- Циркон (ZrSiO_4), бадделеїт (ZrO_2).
- Гафній завжди попутній цирконію.

Структура і фізичні характеристики простих речовин

- Прості речовини: Ti, Zr, Hf — сріблясто-білі метали ($\rho = 4.51, 6.51, 13.3 \text{ г/см}^3$), тугоплавкі ($1668^\circ\text{C}, 1852^\circ\text{C}, 2230^\circ\text{C}$).
 E^0 , вольт (Ti³⁺/Ti)(-1.75), (Zr⁴⁺/Zr)(-1.43), (Hf⁴⁺/Hf)(-1.57).
- Вони мають по дві модифікації: α — гексагональна ґратка, стійка при звичайних умовах; β — ОЦКГ, стійка при високих температурах.
- Температура переходу $\alpha - E \longrightarrow \beta - E$ ($882^\circ\text{C}, 865^\circ\text{C}, 1400^\circ\text{C}$)

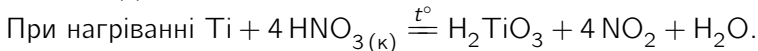
Хімічні властивості простих речовин

- За звичайної температури метали корозійно стійкі на повітрі і в H_2O , що пояснюється наявністю на їх поверхні захисної плівки EO_2 .
- При температурі червоного каління згоряють у O_2 , утворюючи EO_2 . Пірофорні Me.
- $2\text{E} + \text{N}_2 \xrightarrow{800^\circ} 2\text{EN}$
- $\text{E} + \text{C} \xrightarrow{t^\circ} \text{EC}$
- $\text{E} + 2\text{Hal}_2 \xrightarrow{150-400^\circ} \text{EHal}_4$

Хімічні властивості простих речовин

- Ti, Zr, Hf — стійкі в багатьох агресивних середовищах (сульфати, хлориди, морська H_2O). Як і в групах Mn, Cr, V активність зростає знизу вгору.

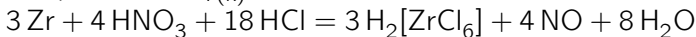
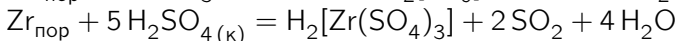
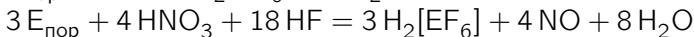
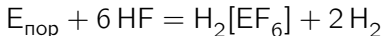
- В $HNO_{3(k)}$ пасивуються.



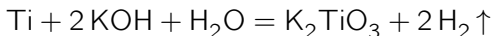
- На відміну від Zr і Hf Ti при нагріванні розчиняється в HCl:
 $2 Ti + 6 H_3O^+ + 6 H_2O \xrightarrow{t^{\circ}} 2 [Ti(H_2O)_6]^{3+} + 3 H_2 \uparrow$

Хімічні властивості простих речовин

- Zr і Hf взаємодіють з кислотами тоді, коли створюються умови їх окиснення та утворення аніонних комплексів E(+4).



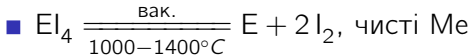
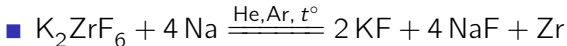
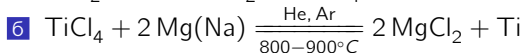
- У розчинах лугів Zr і Hf стійкі, а Ti розчиняється:



Одержання простих речовин

- Одержання: Оскільки Ti, Zr, Hf при високих температурах є активними Me, їх вилучення у вільному стані складає значну трудність.

Звичайно їх одержують Mg— або Na— термічним відновленням в інертній атмосфері (He, Ar).



Одержання простих речовин

- Для потреб металургії звичайно виплавляють сплави з залізом — феротитан, фероцирконій, в яких міститься від 15 до 50% Ti або Zr.

Ці сплави одержують шляхом сумісного відновлення вугіллям мінералів Ti або Zr і залізних руд.

- Феросплави застосовуються як розкиснювачі сталей.
- ${}_{94}^{242}\text{Pu} + {}_{10}^{22}\text{Ne} = {}_{104}^{260}\text{Rf} + 4 {}_0^1\text{n}$ в 1964 р., Флеров

Застосування

Застосування металів групи Ті:

- Ті — в металургії, у виробництві мінеральних фарб, важливий конструкційний термічно і корозійно стійкий матеріал (в літакобудуванні, будуванні підводних човнів, лопастей турбін, дисків компресорів, стекольної промисловості, протезуванні кісток, серцевих клапанів).
- Zr — в атомній техніці як конструкційний матеріал, що відбиває нейтрони, ZrO_2 — вогнетривкий матеріал, фарби, виробництво скла; нітриди, карбіди і силіциди як абразивні матеріали.
- Hf — в атомній техніці як поглинач нейтронів, в електронній техніці (катоди телевізійних трубок).

Сполуки Ti, Zr, Hf з металічним зв'язком

- Сполуки Ti, Zr, Hf з металічним зв'язком: Порошки Ti, Zr, Hf поглинають H_2 , O_2 , N_2 . Розчинені неметали переходять в атомарний стан і приймають участь в утворенні хімічних зв'язків.

Поряд з сильно нелокалізованим (металічним) зв'язком виникає локалізований (ковалентний) зв'язок. Це відбивається на властивостях. Наприклад, підвищується твердість, хрупкість і т. інше.

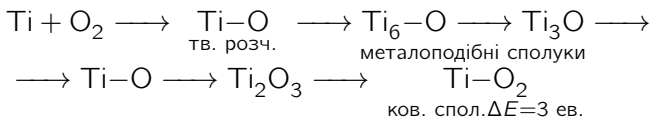
- Здатність Ti, Zr, Hf поглинати гази використовують для одержання високого вакууму, видалення газів із сплавів і т. ін.

Сполуки Ti, Zr, Hf з металічним зв'язком

- Гідриди EH_2 : Розкладання останніх використовують для одержання металів у вигляді порошків і для нанесення Me на поверхню відповідних виробів.

Гідриди Ti, Zr, Hf є проміжними між твердими розчинами і солеподібними (іонними) гідридами типу CaH_2 .

- Послідовність стадії окиснення Ti киснем можна виразити



По мірі збільшення вмісту O_2 доля металічного зв'язку падає, а ковалентного зростає.

Сполуки Ti, Zr, Hf з металічним зв'язком

- Карбіди і нітриди: EC, EN одержують безпосередньою взаємодією при високих температурах. Це кристалічні речовини змінного складу, дуже тверді, тугоплавкі (3000–4000°C), добре проводять електричний струм, хімічно інертні.
- Аналогічні властивості мають ESi₂, EB, EB₂.
- Важливі фізико–хімічні властивості металоподібних сполук визначають їх велике значення для техніки (сплав 20% HfC і 80% TiC має $T_{пл.} = 4200^{\circ}C$).

Сполуки Ti, Zr, Hf з металічним зв'язком

- Титан і його аналоги взаємодіють з Me, характер взаємодії залежить від положення останніх в Період. системі.
- З близькими за властивостями Me (Cr, V) Ti утворює безперервний ряд твердих розчинів заміщення.
В ряді Mn — Fe — Co — Ni можливість утворення твердих розчинів заміщення з Ti зменшується, але збільшується схильність до утворення інтерметалічних сполук (Fe_3Ti , $FeTi$, Co_3Ti , Cu_3Ti , Ni_3Ti і т. ін.).
- Введення Ti і Zr в сплави надає їм цінні властивості: рельси, вагонні осі, колеса, броня (Zr) — твердість і в'язкість.

Сполуки Ti, Zr, Hf (+4)

- Сполуки Ti, Zr, Hf (+4): $E\text{Hal}_4$, EO_2 , ES_2 , $\text{E}(\text{SO}_4)_2$
- Титанати, цирконати, гафнати: $E\text{Hal}_6^{2-}$, EO_4^{4-} , ES_4^{4-} , $\text{E}(\text{SO}_4)_3^{2-}$
 ZrF_7^{3-} , HfF_7^{3-} , EO_3^{2-} , ZrF_8^{4-} , HfF_8^{4-}
- КЧ: Ti(+4) — 6, рідше — 4, Zr(+4), Hf(+4) — 4, 6, 7, 8
- $\text{TiCl}_{4(\text{пара})} + 2\text{H}_2\text{S} \xrightarrow{t^\circ} \text{TiS}_2 + 4\text{HCl}$
- $\text{TiS}_2 + 6\text{KOH} \xrightarrow{\text{кип'ятіння}} \text{K}_2\text{TiO}_3 + 2\text{K}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$

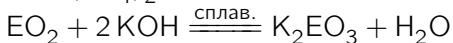
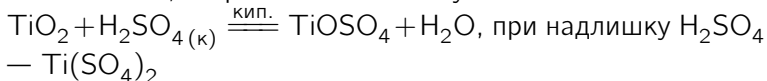
Сполуки Ti, Zr, Hf (+4)

Оксиди

- Діоксиди: EO_2 — мають координаційні кристалічні ґратки

	TiO_2	ZrO_2	HfO_2
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	1870	2850	2900
КЧ	6	7,8	7,8
фіз. хім. властивості	білі порошки, хімічно інертні		

- У H_2O , холодних розбавлених кислотах (крім HF) і лугах не розчиняються. Лише при довгому нагріванні взаємодіють з кислотами, а при сплавлянні з лугами:



Сполуки Ti, Zr, Hf (+4)

Оксиди

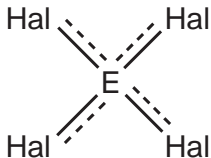
- Застосування: TiO_2 — титанові білила, наповнювач у виробництві пластмас, резини, фарб, ZrO_2 — для виготовлення вогнетривких тиглів, плит і т. ін.

Прозорі зразки ZrO_2 з домішками HfO_2 — фіоніти, тверді, хімічно стійкі, прикраси.

Сполуки Ti, Zr, Hf (+4)

Галогеніди

- $E\text{Hal}_4$: ECl_4 , EBr_4 , EI_4 в твердому стані мають молекулярні ґратки. π - зв'язок обусловлює стійкість.

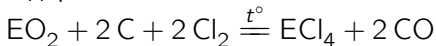


- TiCl_4 — рідина, інші тверді безбарвні порошки.
- EF_4 — полімерні кристали: TiF_4 утворені із октаедрів TiF_6 ; структурною одиницею ZrF_4 і HfF_4 є ZrF_8 і HfF_8 — квадратна антипризма (восьмивершинник).

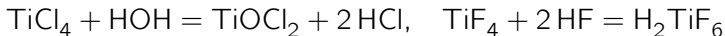
Сполуки Ti, Zr, Hf (+4)

Галогеніди

- Одержання:



- Леткі, хімічно активні, гідролізуються, кислотний характер



- Широко використовується TiCl_4 для одержання Ti.

- Йодиди E(+4) також використовуються для одержання Ос. Ч.
Ti, Zr, Hf.

Сполуки Ti, Zr, Hf (+4)

Гідроксиди

- Гідроксиди E(+4): $\text{EO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ — холодцевидні осадки змінного складу.

Свіжоодержані (α -форма) мають відносно більше число OH — груп. Вони більш реакційноздатні, чим застаріла β -форма.

Гідратів Ti(+4) і Zr(+4) відомо декілька: H_4EO_4 — ортокислоти, H_2EO_3 — метакислоти.

- Політитанові кислоти з меншим вмістом H_2O , чим в метатитановій кислоті.
- H_4TiO_4 — амфотерна з перевагою кислотних властивостей, розчиняється в концентрованих розчинах лугів, H_4ZrO_4 і $\text{HfO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ — не розчинні в розчинах лугів.

Сполуки Ti, Zr, Hf (+4)

Гідроксиди

- $\text{H}_4\text{TiO}_4 \xrightarrow{t^\circ} \text{H}_2\text{TiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ H_2TiO_3 не розчиняється в кислотах, крім $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$ при нагріванні.
- $\text{Ti} + 4\text{HNO}_3 \xrightarrow{t^\circ} \text{H}_2\text{TiO}_3 + 4\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_2\text{TiO}_3 \xrightarrow{t^\circ} \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- Гідратовані іони Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} внаслідок великого заряду не можуть існувати в розчинах, їх розчинні похідні легко гідролізуються з утворенням багатоядерних комплексів.

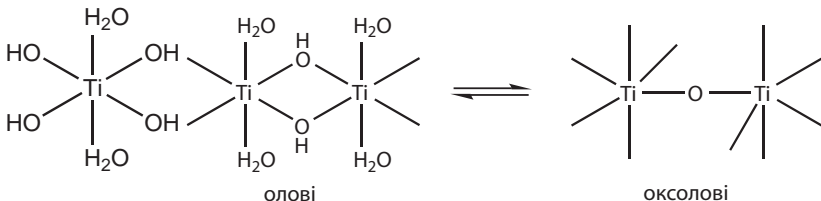
Сполуки Ti, Zr, Hf (+4)

Гідроксиди

- Перша стадія гідролізу — утворення продукту приєднання:

$$\text{TiCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \quad (\text{КЧ} = 6)$$

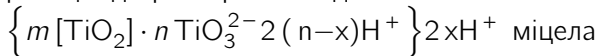
$$\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2 + 4 \text{HCl}$$
- На послідовних стадіях утворюються полімерні олові— і оксоліві— комплекси (поліядерні)



Сполуки Ti, Zr, Hf (+4)

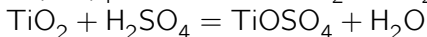
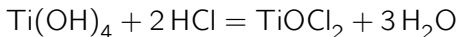
Гідроксиди

- Нагрівання, лужне середовище, довге стояння розчину сприяють полімеризації. При цьому можлива подальша полімеризація до розмірів колоїдних частинок:



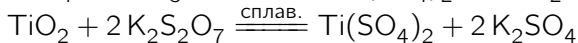
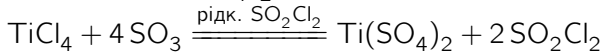
- В багатоядерних комплексах молекули H_2O і OH — групи можуть заміщуватися на аніони, які присутні в розчині.

Цим і пояснюється складний склад сполук у водних розчинах. Наприклад, утворюються EOX_2 ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , NO_3^- , $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$)

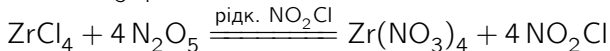


Сполуки Ti, Zr, Hf (+4)

- Сполуки простого типу одержують лише у неводних розчинах. Так $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ одержують



- а $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$:

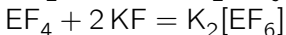
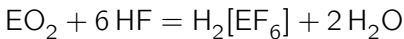


Сполуки Ti, Zr, Hf (+4)

Аніонні комплекси E(IV)

- Аніонні комплекси E(IV). Більш прості за складом та структурою галогенопохідні.

Найбільш стійкі в розчинах і легко утворюються фторокомплекси:

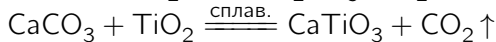
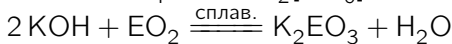
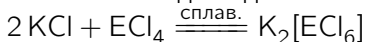


- Поряд з цими комплексами утворюються фтороциркони та і фторогафнати складу $M_3[ZrF_7]$, $M_4[ZrF_8]$, $M_3[HfF_7]$, $M_4[HfF_8]$, якщо M — катіон s- елементів I групи, то вони добре розчинні у H_2O .
- ZrF_6^{2-} — багатоядерний комплекс, утворений ZrF_8 .

Сполуки Ti, Zr, Hf (+4)

Аніонні комплекси E(IV)

- Похідні других аніонних комплексів E(IV) утворюються при сплавленні відповідних сполук:



- Склад оксопохідних різноманітний. Найпростіші серед них: MEO_3 , M_2EO_3 , M_2EO_4 .

Більшість оксопохідних представляє собою змішані оксиди.

Сполуки Ti, Zr, Hf (+4)

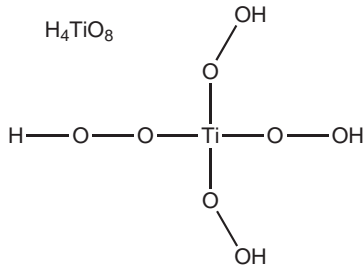
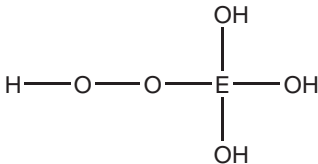
Пероксопохідні

- Для Ti і його аналогів характерні аніонні комплекси з лігандом O_2^{2-} (1 – 4).
- Пероксотитанати, пероксоцирконати утворюються при дії $H_2O_2 + E(SO_4)_2 = H_2[EO_2(SO_4)_2]$.
При цьому сполуки Ti(+4) набувають жовто–оранжового кольору. На цьому засновано один із методів відкриття сполук Ti(+4) або пероксиду гідрогену.
- В ряду Mn(+7) – Cr(+6) – V(+5) – Ti(+4) окиснювальна здатність різко падає.
Відновлення сполук Ti(+4) можливе лише в жорстких умовах.

Сполуки Ti, Zr, Hf (+4)

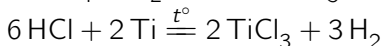
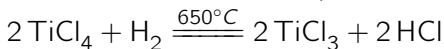
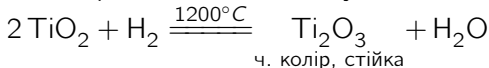
Пероксопохідні

- У вільному стані виділені гідропероксиди H_4TiO_5 (червоно-кор. колір) і H_4ZrO_5 (білий колір) — це надкислоти



Сполуки Ti, Zr і Hf (+3)

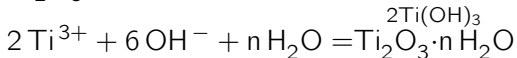
- Сполуки Ti, Zr і Hf (+3): Ступінь окиснення (+3) найбільш чітко проявляється лише у Ti:



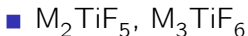
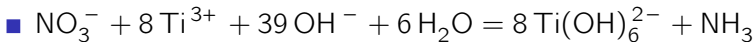
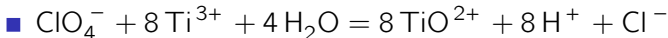
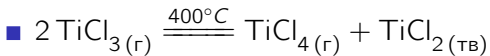
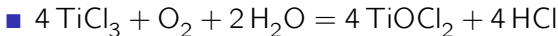
- При електрохімічному або хімічному відновленні сполук Ti^{4+} у водних розчинах утворюється фіолетовий аквокомплекс $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Стабільне КЧ = 6.

Сполуки Ti, Zr і Hf (+3)

- Ti_2O_3 у воді не розчиняється:



- $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — основний гідроксид, в надлишку лугу не розчиняється. Ti^{3+} — відновник (відновлює Ag^+ , Hg^{2+} , Au^+).



Сполуки Ti (+2)

- $2 \text{TiCl}_{2(\text{тв})} = \text{Ti}_{(\text{тв})} + \text{TiCl}_{4(\text{г})}$
- Сполуки Ti^{2+} не стійкі (TiO , TiCl_2 , TiS).
- TiCl_2 — сильний відновник.
- $2 \text{TiO}_2 \xrightarrow{1700^\circ} 2 \text{TiO} + \text{O}_2$
- $\text{TiCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2$
- $\text{TiS}_2 + \text{H}_2 = \text{TiS} + \text{H}_2\text{S}$

Сполуки Тi (+2)

- Сполуки легко гідролізуються і окиснюються:
 $3 \text{ZrCl}_4 + \text{Zr} = 4 \text{ZrCl}_3$; $2 \text{ZrCl}_3 = \text{ZrCl}_4 + \text{ZrCl}_2$ чорн. кор.
- Сполуки Zr (III) ще менш стійкі чим сполуки Тi.

Будова
ooo

Прості речовини
oooooo

Сполуки
oooooooooooooooooooo