

Элементы 4й группы

Лекция 5

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

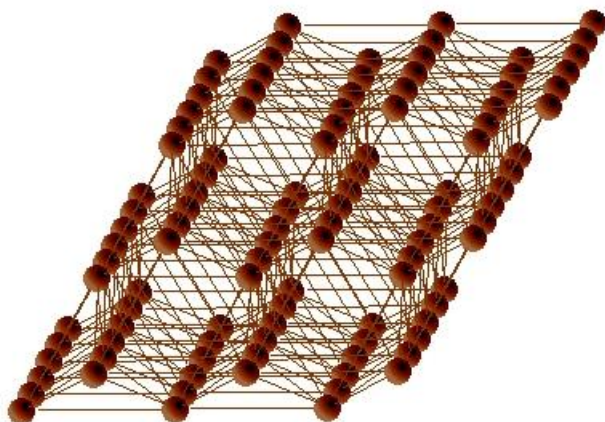
Ti – титан, Zr – цирконий, Hf – гафний

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

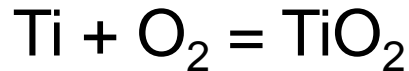
	Ti	Zr	Hf
Т.пл., °С	1800	1857	2227
Т.кип., °С	3330	4340	4625
d, г/см ³	4.51	6.50	13.09
E ⁰ (MO ²⁺ /M ⁰), В	-0.88	-1.57	-1.70



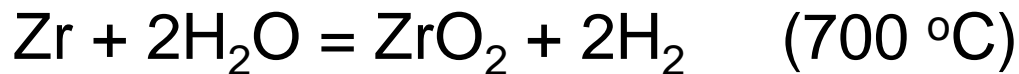
Плотнейшая
гексагональная упаковка,
структура типа Mg

Химические свойства

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

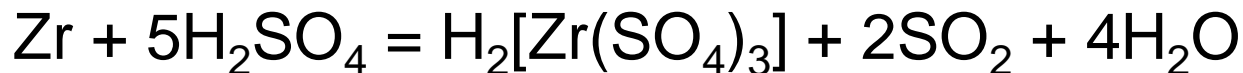


3. Пассивируются в HNO_3 (конц)
4. Не реагируют с растворами щелочей
5. Реагируют с водяным паром при нагревании

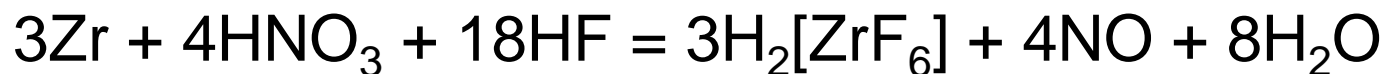


Химические свойства

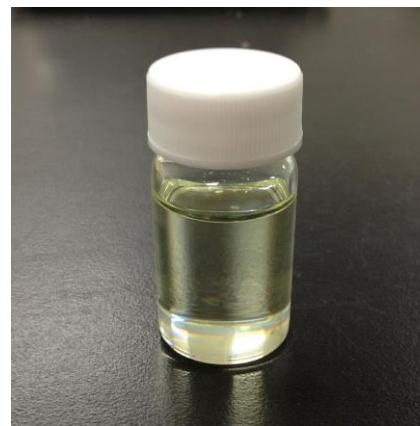
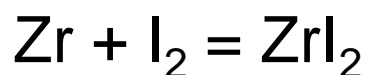
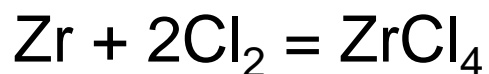
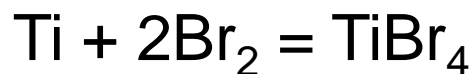
6. Растворяются в H_2SO_4 (конц) при $100\text{ }^\circ\text{C}$:



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



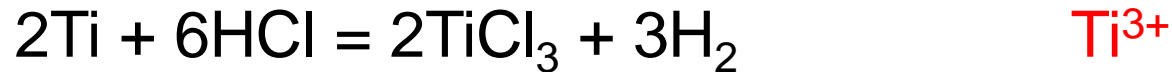
8. Ti, Zr, Hf окисляются галогенами



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

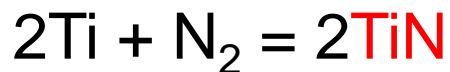
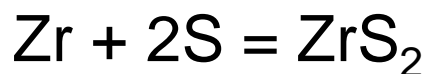


11. Только Ti реагирует с HNO₃ (конц) при нагревании

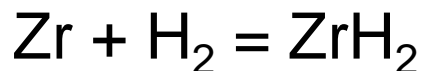
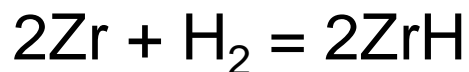


Химические свойства

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

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



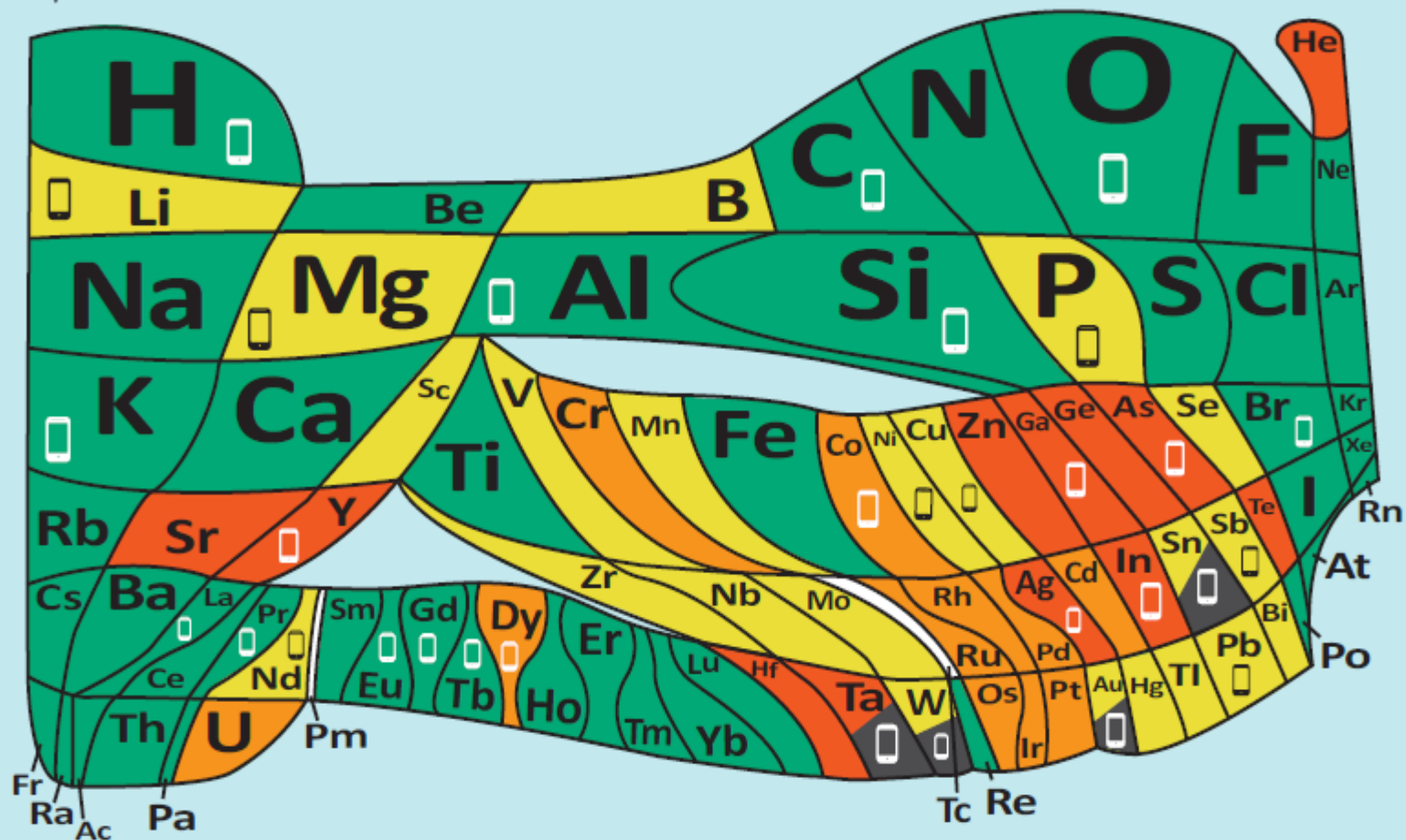
United Nations
Educational, Scientific and
Cultural Organization



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

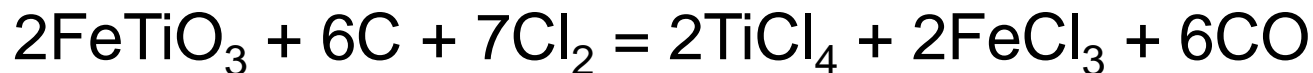
Read more and play the video game <http://bit.ly/euchems-pt>



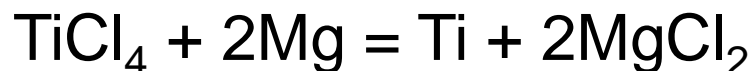
This work is licensed under the Creative Commons Attribution-NoDerivs CC-BY-ND

Получение Ti

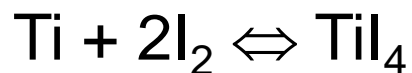
Вскрытие руды:



Выделение металла:



Очистка:

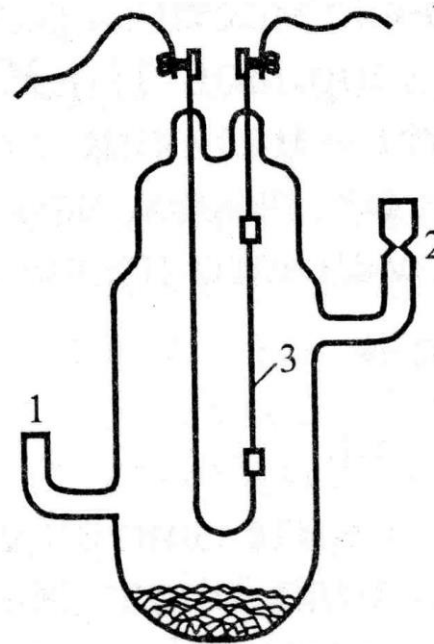


Химическая
транспортная реакция

синтез: 200 °С

перенос: 370 °С

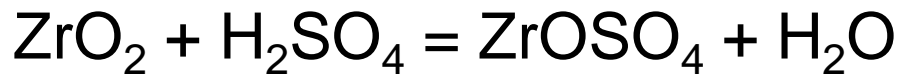
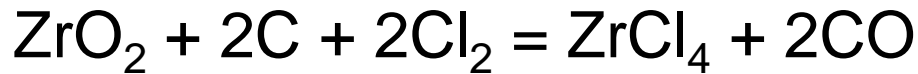
разложение: 1000 °С



Метод Ван Аркеля – Де Бура

Получение Zr

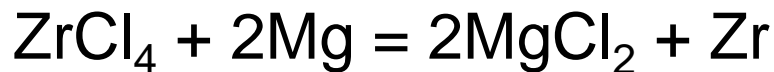
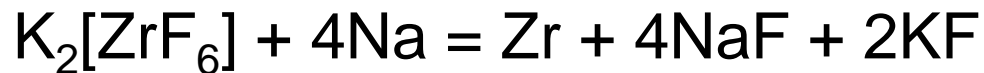
Хлорное или сернокислое вскрытие минералов:



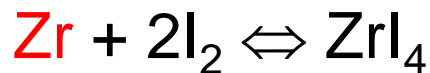
Перевод во фторидный комплекс:



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



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

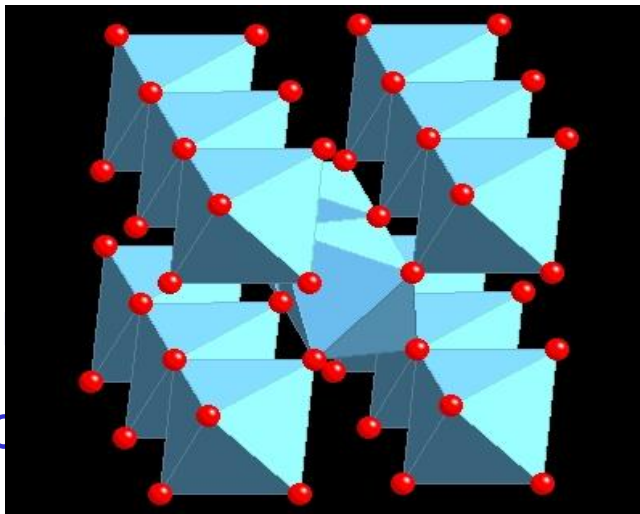
$\Delta_f H^0_{298}$

кДж/мол

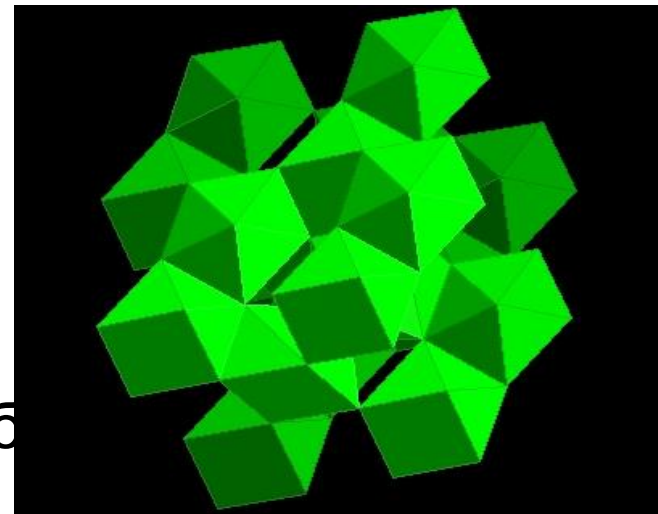
$\Delta_f G^0_{298}$

кДж/мол

Структура



рутил



бадделит

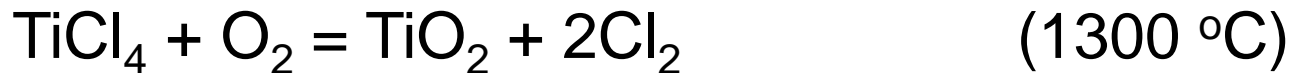
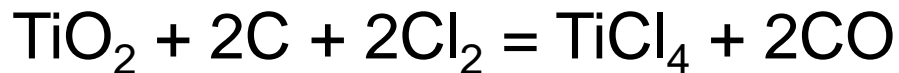
Диоксид Тi

1. Получение рутила сульфатным методом



рутил

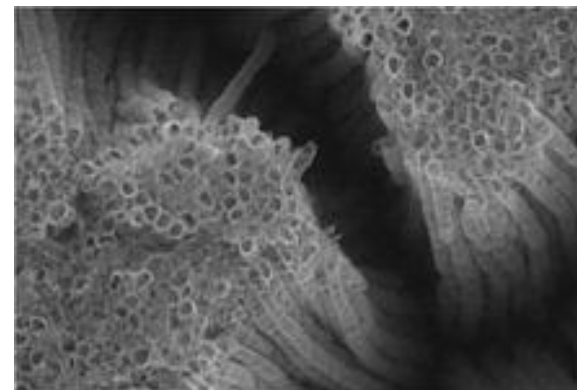
2. Получение анатаза хлоридным методом



анатаз

3. Производство TiO_2 :

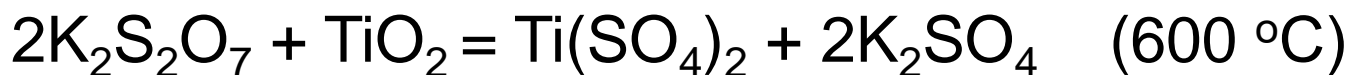
~ 6,5 млн тонн ежегодно в виде
рутила, анатаза и наноматериалов



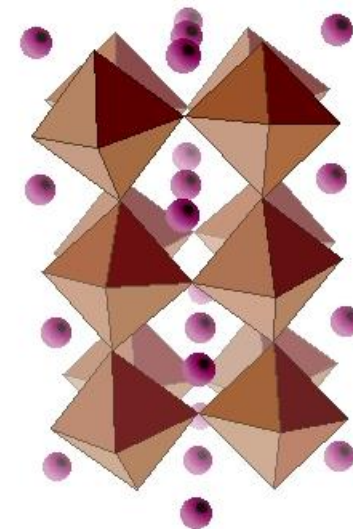
Нанотрубки TiO_2

Кислородные соединения Ti, Zr, Hf

1. Оксиды химически инертны



аналогично для Zr, Hf



CaTiO_3

перовскит

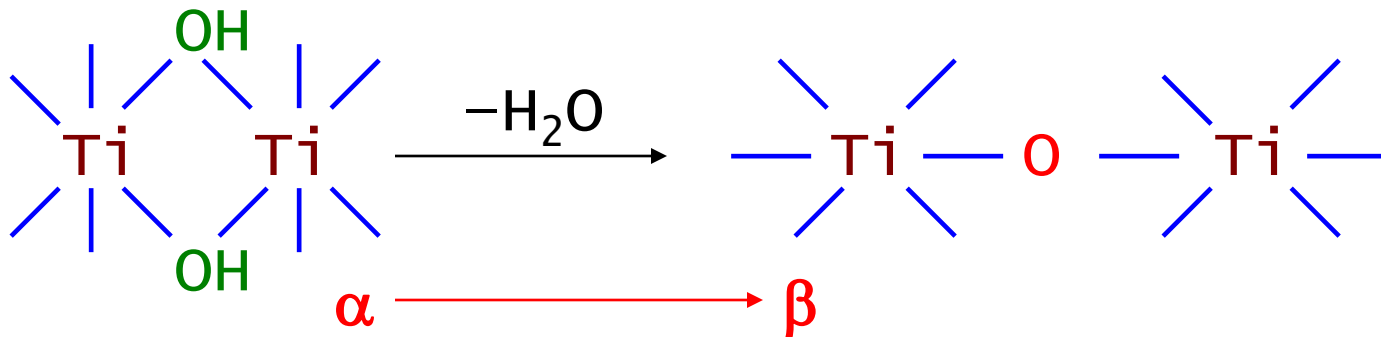
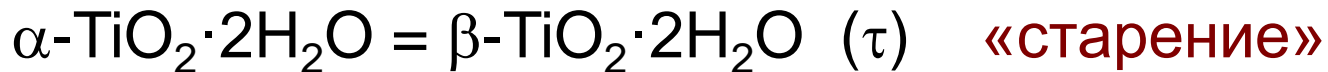
2. Титановая кислота



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

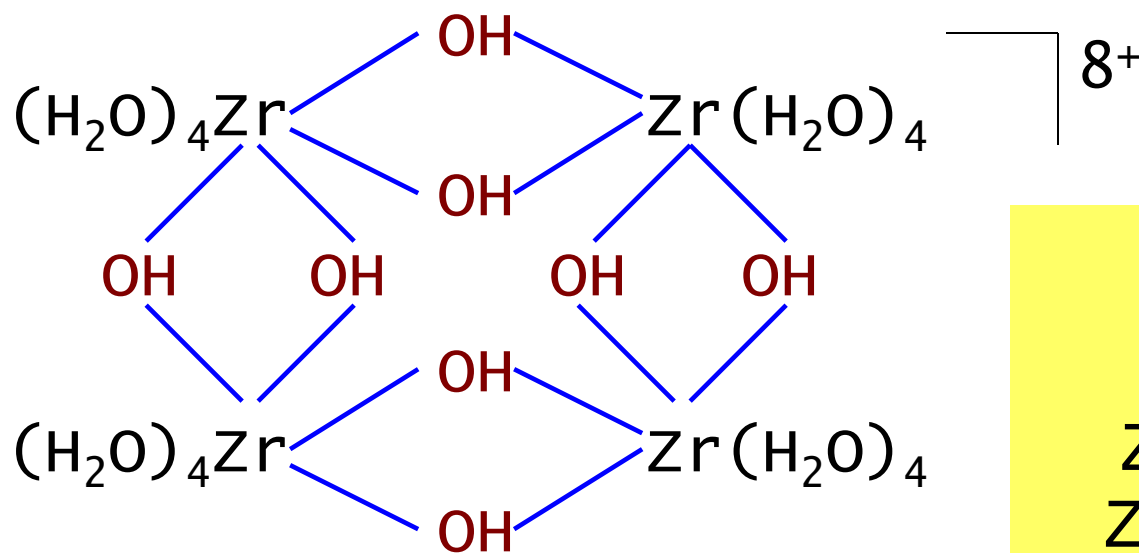
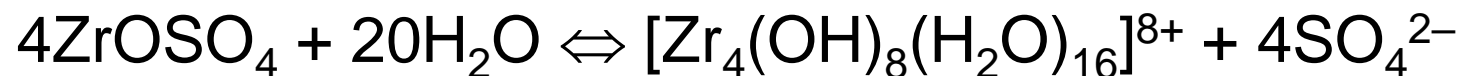
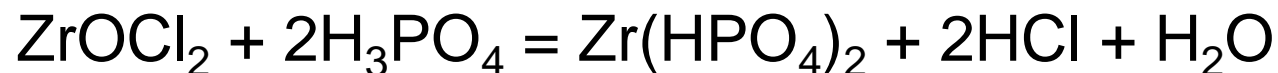
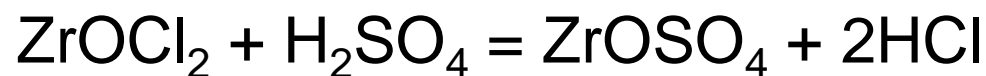
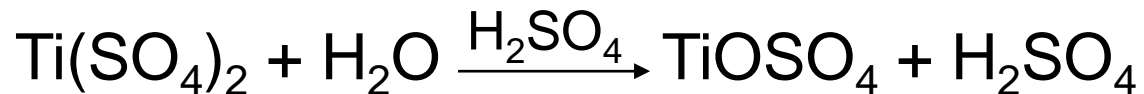
Кислородные соединения Ti, Zr, Hf

3. Две формы существования титановой кислоты

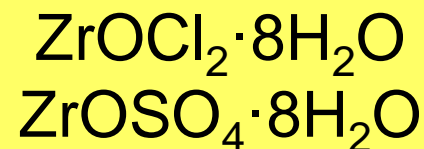


Кислородные соединения Ti, Zr, Hf

4. Соли “титанила” и “цирконила”



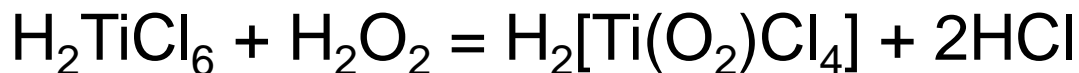
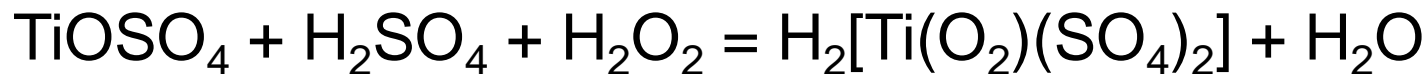
В твердом
состоянии:



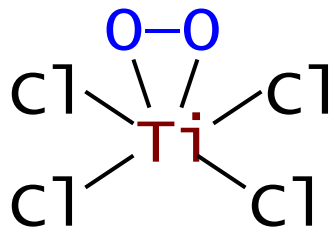
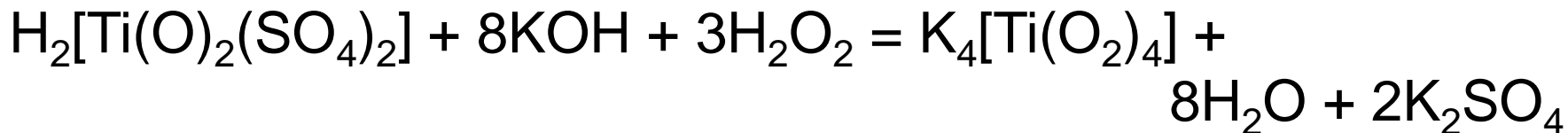
Кислородные соединения Ti, Zr, Hf

5. Пероксиды Ti

В кислой среде:

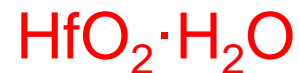
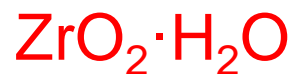
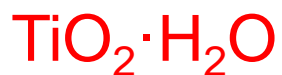


В щелочной среде:



оранжевый

Кислородные соединения Ti, Zr, Hf



Увеличение радиуса металла



Усиление основных свойств



Уменьшение способности к восстановлению



Тетрагалогениды Ti, Zr, Hf

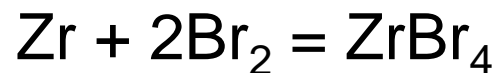
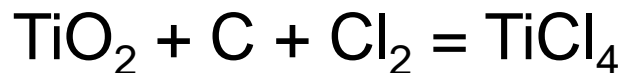
TiF_4 Т.возг. 280 °С К.ч. = 6	ZrF_4 Т.возг. 908 °С К.ч. = 8	HfF_4 Т.возг. 974 °С К.ч. = 8
TiCl_4 Т.пл. -23 °С Т.кип. 136 °С К.ч. = 4	ZrCl_4 Т.возг. 331 °С К.ч. = 6	HfCl_4 Т.возг. 317 °С К.ч. = 6
TiBr_4 Т.пл. 40 °С Т.кип. 231 °С К.ч. = 4	ZrBr_4 Т.возг. 357 °С К.ч. = 6	HfBr_4 Т.возг. 322 °С К.ч. = 6
TiI_4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

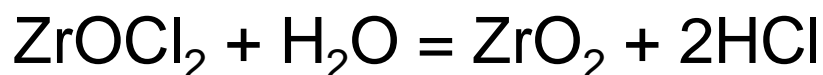
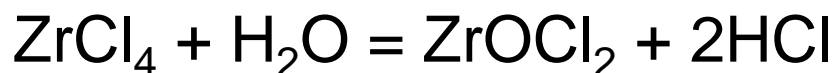
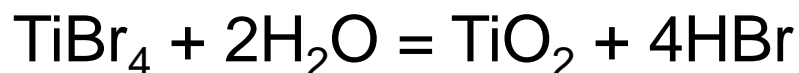
<p>TiF₄ Т.возг. 280 °С К.ч.</p>	<p>ZrF₄ Т.возг. 908 °С</p>	<p>HfF₄ Т.возг. 974 °С = 8</p>																				
<p>TiCl₄ Т.пл. - Т.кип. 1 К.ч.</p>	<table border="1"> <caption>Boiling Points (T.кип., °C) of Tetrahalogenides</caption> <thead> <tr> <th>Halogenide</th> <th>Ti</th> <th>Zr</th> <th>Hf</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>MF₄</td> <td>~280</td> <td>~900</td> <td>~970</td> </tr> <tr> <td>MCl₄</td> <td>~130</td> <td>~330</td> <td>~310</td> </tr> <tr> <td>MBr₄</td> <td>~220</td> <td>~350</td> <td>~320</td> </tr> <tr> <td>MI₄</td> <td>~380</td> <td>~430</td> <td>~400</td> </tr> </tbody> </table>		Halogenide	Ti	Zr	Hf	MF ₄	~280	~900	~970	MCl ₄	~130	~330	~310	MBr ₄	~220	~350	~320	MI ₄	~380	~430	~400
Halogenide	Ti	Zr	Hf																			
MF ₄	~280	~900	~970																			
MCl ₄	~130	~330	~310																			
MBr ₄	~220	~350	~320																			
MI ₄	~380	~430	~400																			
<p>TiBr₄ Т.пл. 4 Т.кип. 2 К.ч.</p>	<p>Cl₄ 317 °С = 6</p>																					
<p>TiI₄ Т.пл. 155 °С Т.кип. 377 °С К.ч. = 4</p>	<p>MCl₄ Т.возг. 431 °С К.ч. = 4, 6</p>	<p>Br₄ 322 °С = 6</p> <p>I₄ Т.возг. 397 °С К.ч. = 6</p>																				

Получение и свойства MX_4

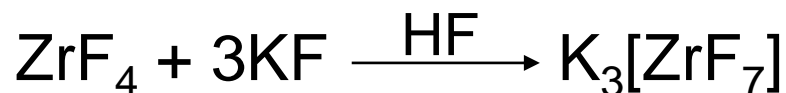
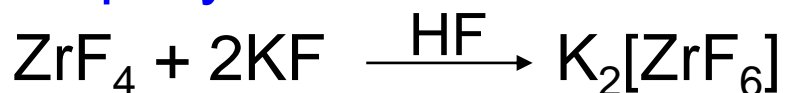
1. Получают взаимодействием элементов или из оксидов



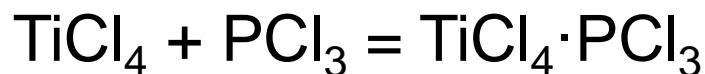
2. Все MX_4 гигроскопичны



3. Образуют комплексы

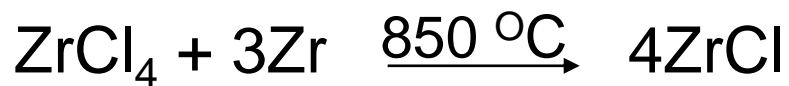
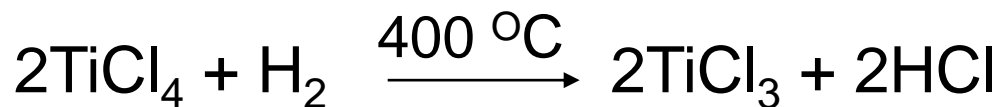
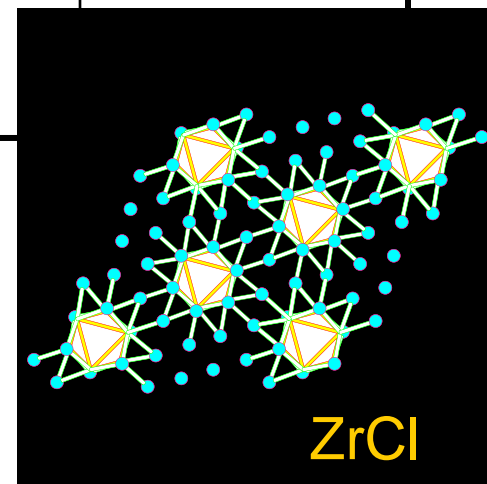
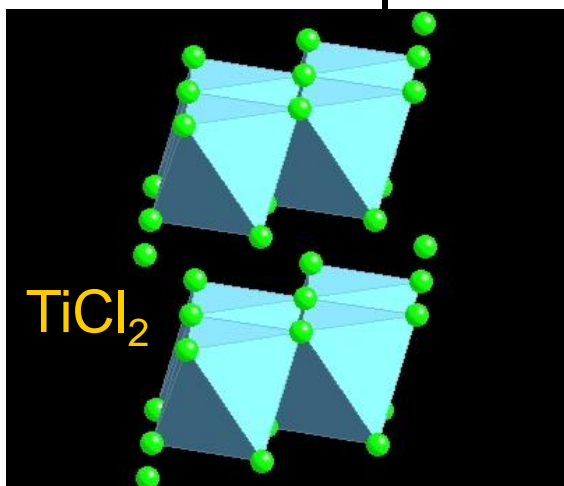


4. TiX_4 – кислоты Льюиса, растворимы в неполярных растворителях (кроме TiF_4)



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



Халькогениды Ti, Zr, Hf

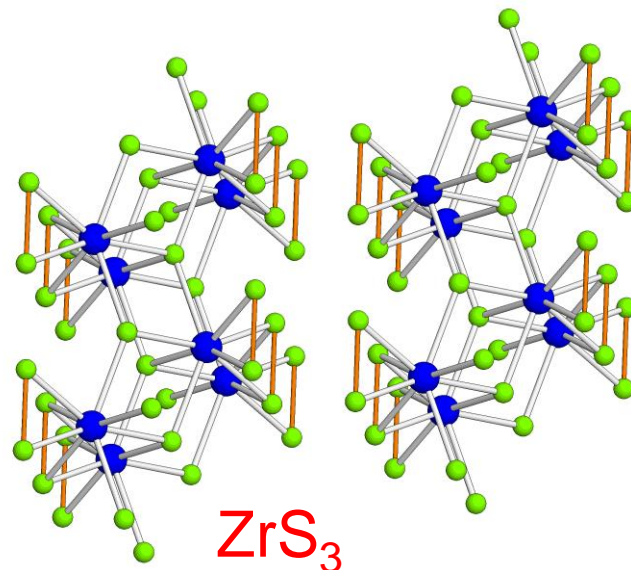
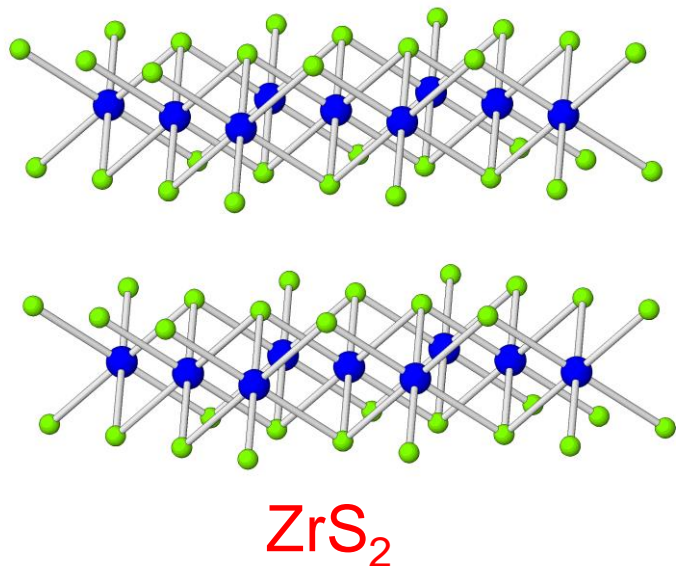
1. Известны все халькогениды MY_2

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

2. MY_2 – металлические проводники

3. $TiS_2 + 4H_2O = TiO_2 + 2H_2S$ (T ~100 °C)

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

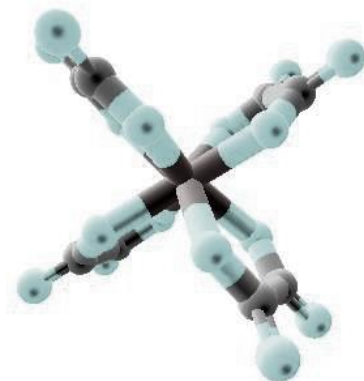
2. Комплексы Zr(IV), Hf(IV) устойчивы, если донорный атом – O, F



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



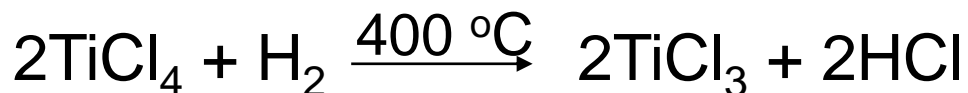
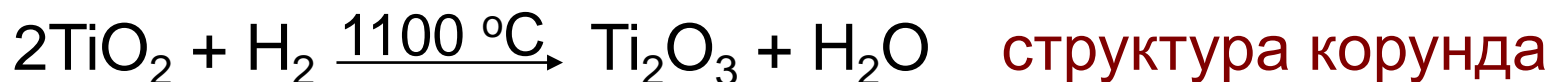
к.ч. = 8

Соединения Ti(III)

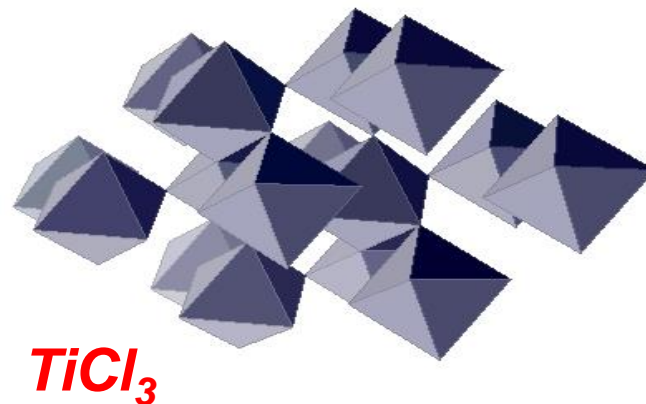
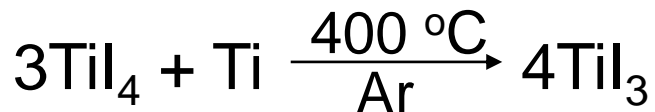
1. Получение в растворе восстановлением Ti(IV)



2. Получение в твердой фазе восстановлением Ti(IV)



сопропорционированием



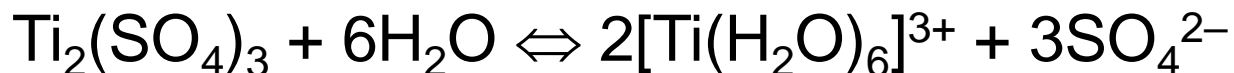
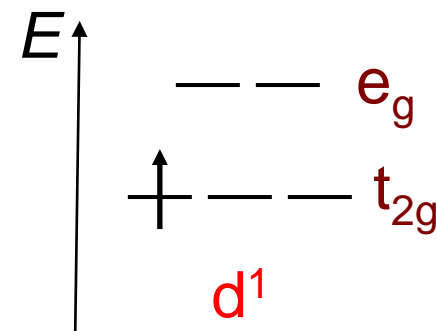
Соединения Ti(III)

4. Комплексы Ti(III)

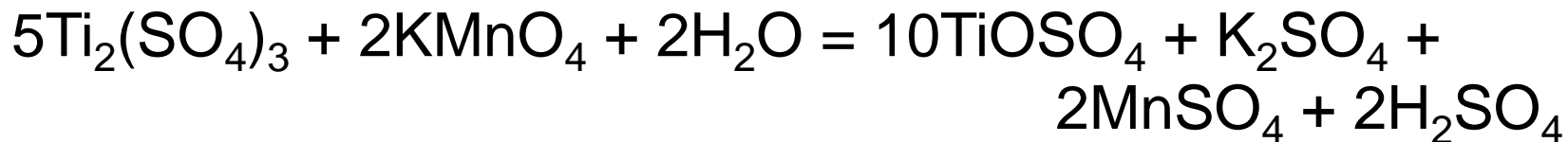
Почти всегда октаэдрические:



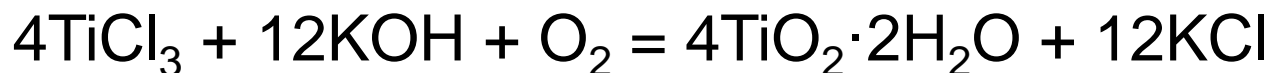
типичная окраска: синяя, фиолетовая



5. Окисление Ti(III)

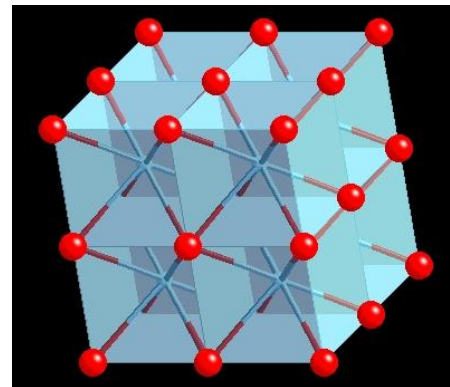
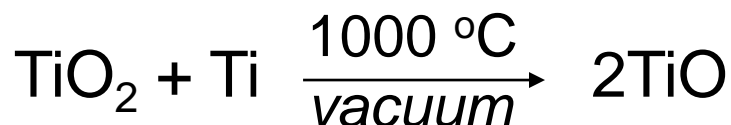
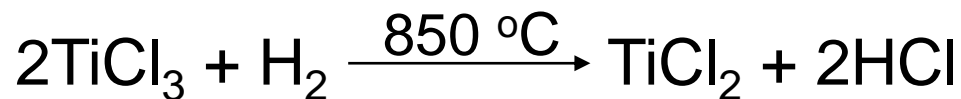


$$E^0(\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}) = +0.1 \text{ V}$$



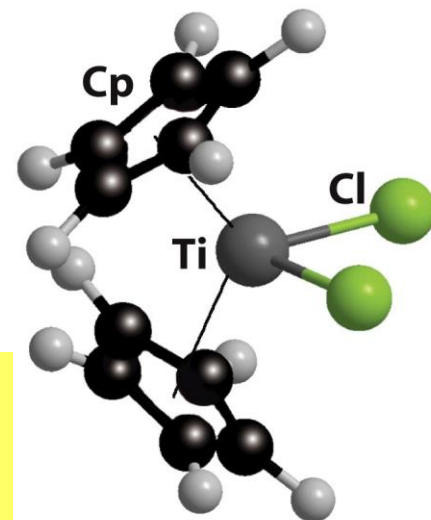
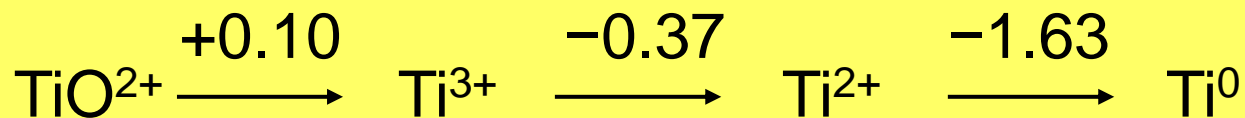
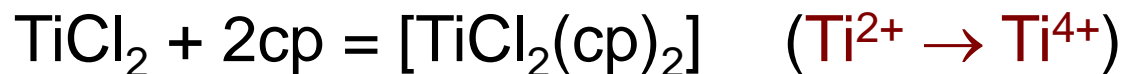
Соединения Ti(II)

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