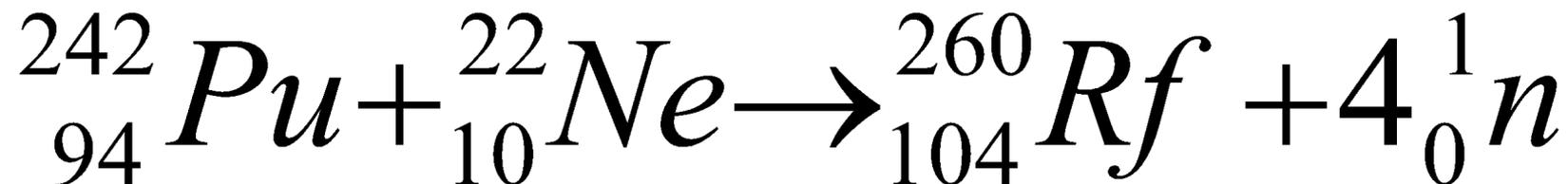


Химия элементов IV группы ДПВПС

(побочная подгруппа КПВПС)



Ti, Zr, Hf, Rf (Th)



Радиоактивные изотопы, Звара – отделение Rf от Ac
Ti, Zr, Hf с большим периодом полураспада от 10^{15} до
 10^{17} лет



	Ti	Zr	Hf
Число стабильных изотопов	5	5	6
Электронная конфигурация атома	[Ar]3d²4s²	[Kr] 4d²5s²	[Xe]4f¹⁴5d²6s²
Сечение захвата тепловых нейтронов	4	0.18	105
Металлический радиус	0.146	0.160	0.159
ЭО	1.54	1.33	1.30
СО	(-1), 0, (2), 3, 4	(-1), 0, (1), (2), (3), 4	(-1), 0, (1), (2), (3), 4

Природа сходства Zr и Hf (лантанидное сжатие)

Устойчивость высших степеней окисления



TiO, Ti₂O₃, TiO₂, но только ZrO₂, HfO₂

TiF₂, TiF₃, TiF₄, но только ZrF₄, HfF₄

Координационные числа у Ti (6, реже 4),

у Zr и Hf (6, 7, 8, 9)



CO	ЭК	КЧ	соединения	
			Ti	Zr, Hf
-1	d^5	6	$[M(bipy)_3]^-$	
0	d^4	6	$Ti(CO)_6$	
+2	d^2	6	$TiO, TiCl_2$	
+3	d^1	6	$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$	ZrI_3
+4	d^0	4	$TiCl_4$	$ZrCl_4$ (г)



Природные формы, получение

- **Ti** (0.6 %), 10-й элемент по распространённости (7-ой среди металлов)

FeTiO_3 – ильменит

TiO_2 – рутил, анатаз, брукит

CaTiO_3 – перовскит



Природные формы, получение

- **Zr** (0.02%), 21-й элемент по распространённости

ZrSiO_4 – циркон

ZrO_2 – бадделит



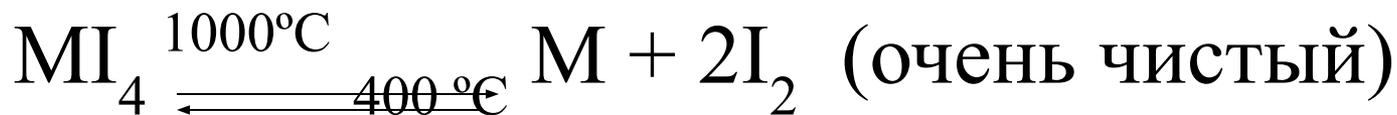
Природные формы, получение

- **Hf** ($4 \cdot 10^{-4}$ %, сопутствует Zr), 52-й элемент по распространенности
- **Th** ($2 \cdot 10^{-3}$ %), ^{232}Th имеет период полураспада ~ 14 млрд лет





Дистилляция TiCl_4 (283°C) – FeCl_3 (317 °C)

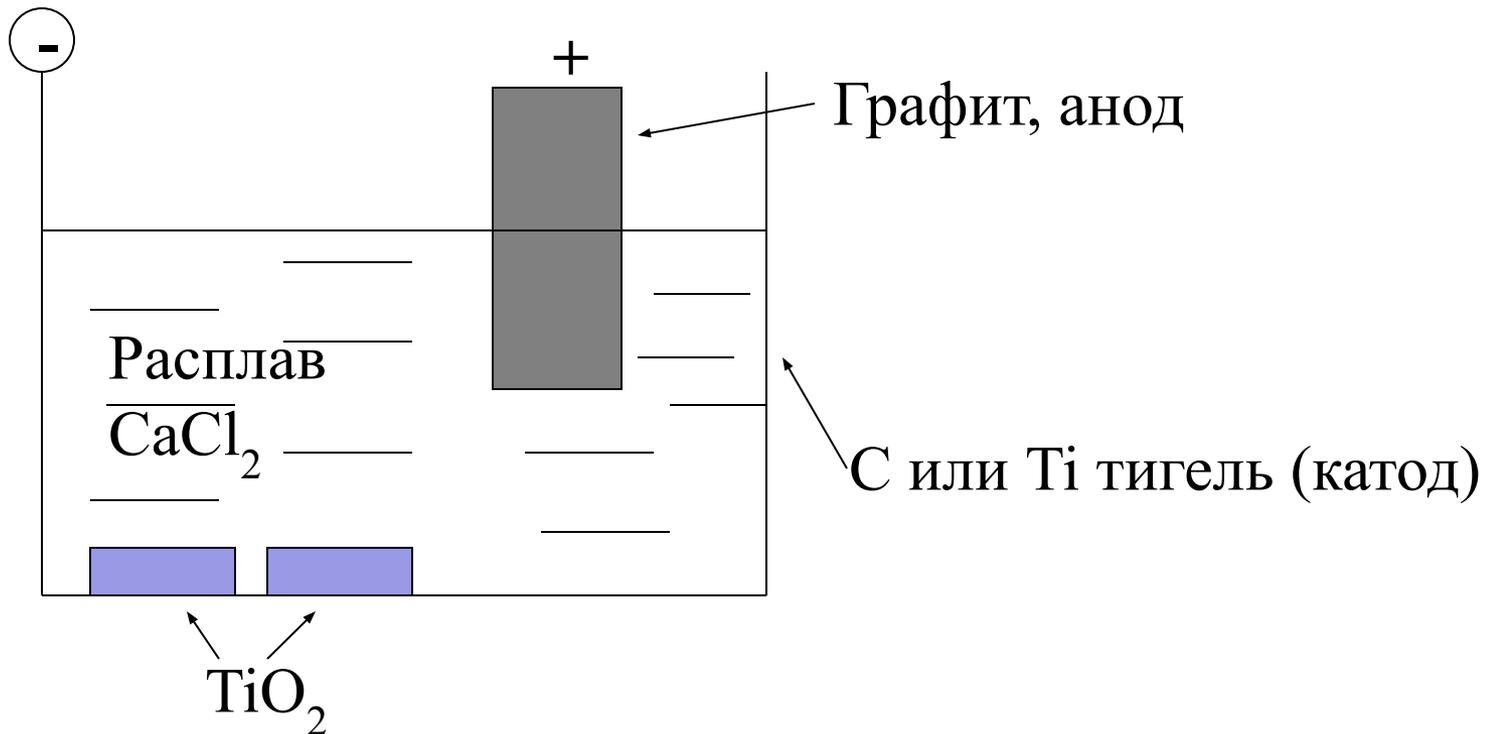


ХТР

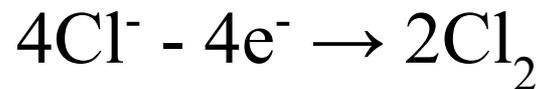


Производство $10^5/\text{т}$

Запасы $5 \cdot 10^8/\text{т}$



Chen (Nature)



Ti открыт в рутиле 200 лет назад Клапротом

Zr открыт более 150 лет назад в цирконе

Hf – открыт 75 лет назад, X-ray спектры

Zr – малое сечение захвата нейтронов

ТВЭЛы, контейнеры для U

Hf – большое сечение захвата нейтронов

	Ti	Zr	Hf	Th
$T_{пл} \text{ } ^\circ\text{C}$	1668	1857	2227	1845



Механические свойства Ti чистого и загрязненного (Ti – роза и лопата)

Удельный вес Ti → Zr → Hf
 4.5 г/см³ 6.5 г/см³ 13.2 г/см³

Коррозийная стойкость, немагнитность

E (Э⁴⁺/Э), В -1.17 -1.53 -1.70

α Ti $\xrightarrow{882\text{ }^\circ\text{C}}$ β Ti (тоже для Zr и Hf)

ГПУ ОЦК



Ti

- легкий конструкционный материал (в 3-5 раз прочнее Al и Mg)
- ферротитан (0,1% Ti к стали - эластичность)
- Ti – Al сплавы (интерметаллиды TiAl и TiAl₃)
- подлодки – немагнитность (коррозия 20 мкм за 1000 лет)
- NiTi – nitinol – NiTi Navel Ordnance Lab.

Zr

- сплавы, отражатель нейтронов

Hf

- поглотитель нейтронов



Химические свойства

- Восстановители, пассивация
- С водородом МНх (обратимость, аккумуляторы, $1 \text{ г Ti} \rightarrow 2 \text{ л H}_2$)



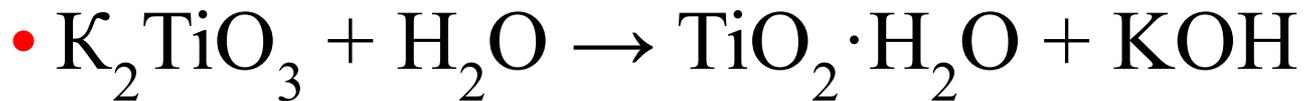
- с кислородом ЭО₂ – **фианиты**



- ΔH_f кДж/моль 944 1080 1136 1190

- T_{пл}, °С 1825 2680 2812 3050

- Химическая инертность, Ti – белила, не взаимодействуют с H₂O, HNO_{3(p)}, NaOH_(p)



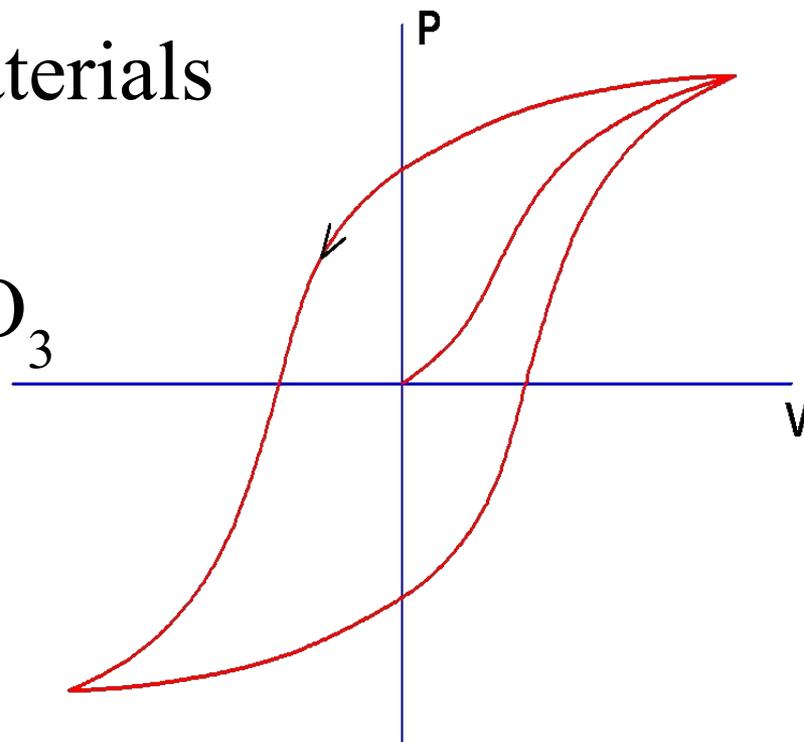
BaTiO_3 – Вул, сегнетоэлектрик – спонтанная
асимметрия структуры перовскита

PbTiO_3 – PbZrO_3 – ЦТС

“smart”, “intelligent” materials

Пьезо-, пироэлектрики

BaZrO_3 , BaHfO_3 , BaThO_3





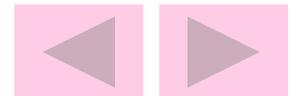
—



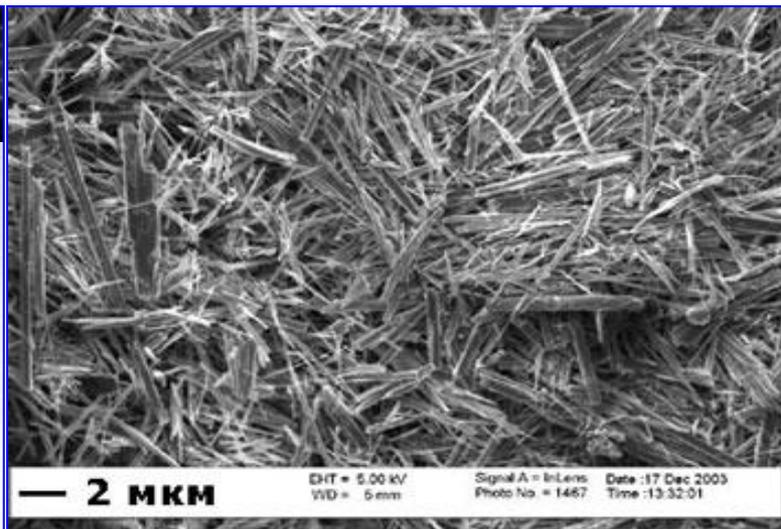
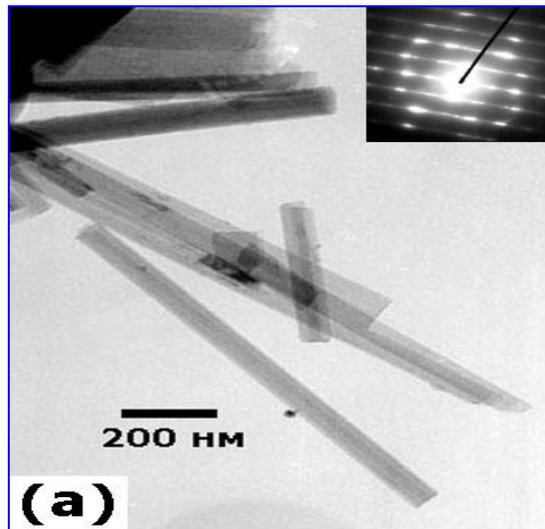
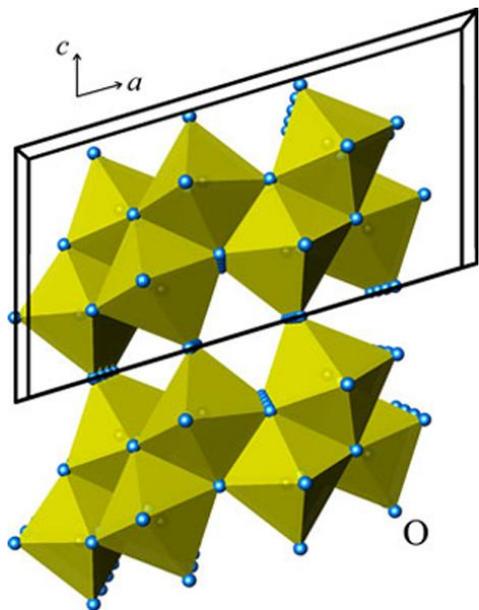
или



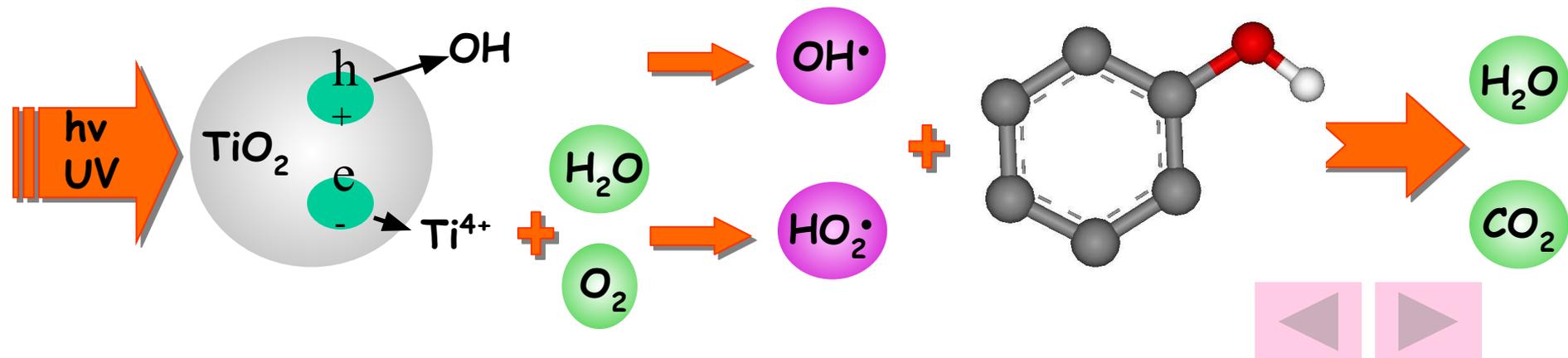
- $M + 2\Gamma_2 \rightarrow M\Gamma_4$
- $MO_2 + 2\Gamma_2 = M\Gamma_4 + O_2 (\Delta G > 0)$
- $2C + O_2 = 2CO (\Delta G \ll 0)$
- $MO_2 + 2C + 2Cl_2 \rightarrow MCl_4 + 2CO (\Delta G < 0)$



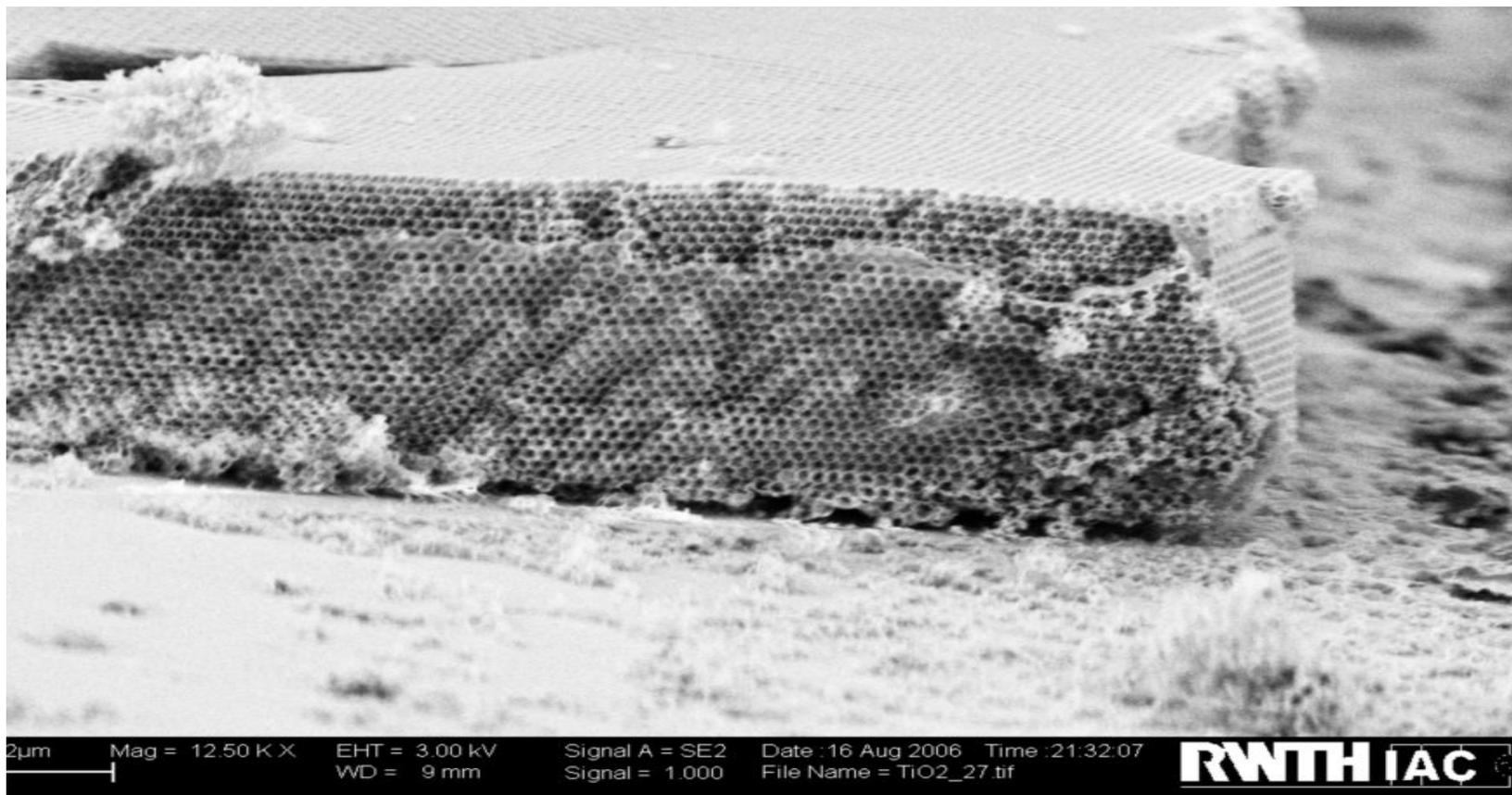
Фотокатализ (нанопроволока TiO_2)



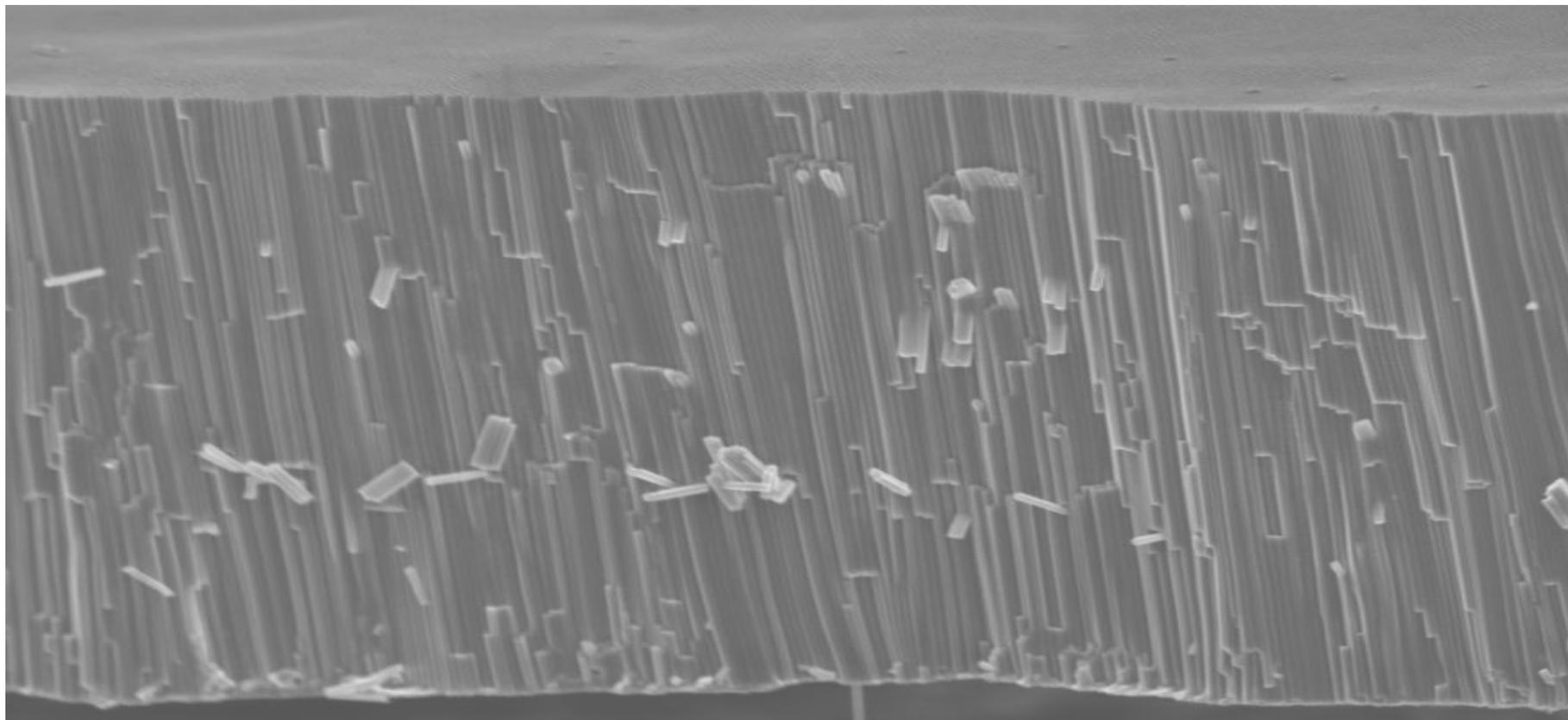
Гидротермальная обработка геля $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($T = 110 - 250 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 20 \text{ ч}$)



Фотонный кристалл TiO_2



Мезопористая структура на основе анодированного титана



Mag = 10.00 K X

2 μ m
|-----|

EHT = 5.00 kV
WD = 6 mm

Signal A = InLens
Photo No. = 2194

MSU HSMS
Date :16 Mar 2007



Наноолимпиада

- С 12 апреля 2008 г.
- Сайт
www.nanometer.ru
- Конкурс эмблем

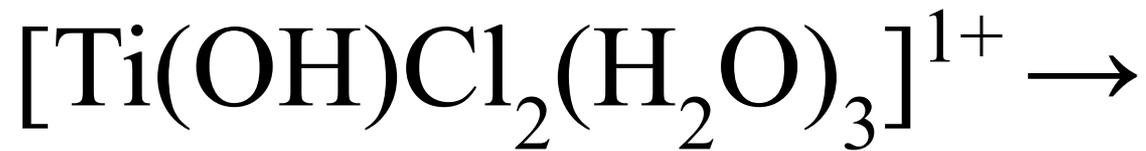
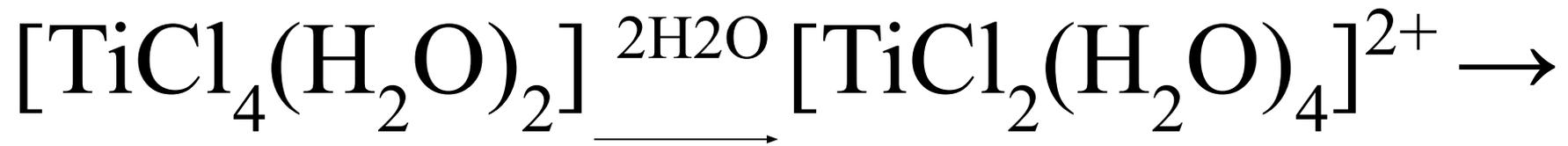


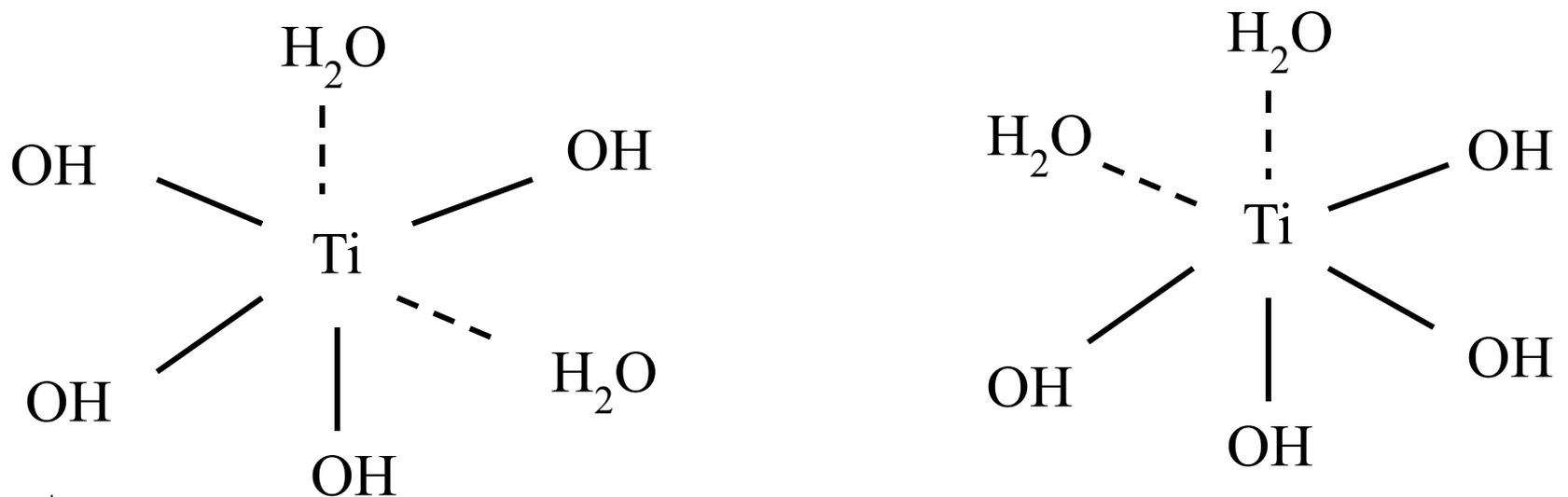
- $MГ_4$ – бесцветные, твердые вещества (исключение $TiCl_4$)
- Молекулярные решетки $TiCl_4$ $ZrCl_4$ $HfCl_4$ $ThCl_4$
- $t_{пл} \text{ } ^\circ C$ -23 437 432 770
- Устойчивость в парах, КЧ = 4, ковалентная связь, в кристаллическом состоянии – бесконечные цепи октаэдров $ЭХ_6$
- π – связывание: вакантные d-АО металла + неподеленные электронные пары галогена
- Катализаторы Циглера – Натта (гигроскопичность)



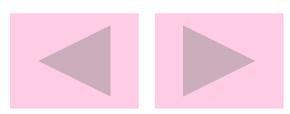
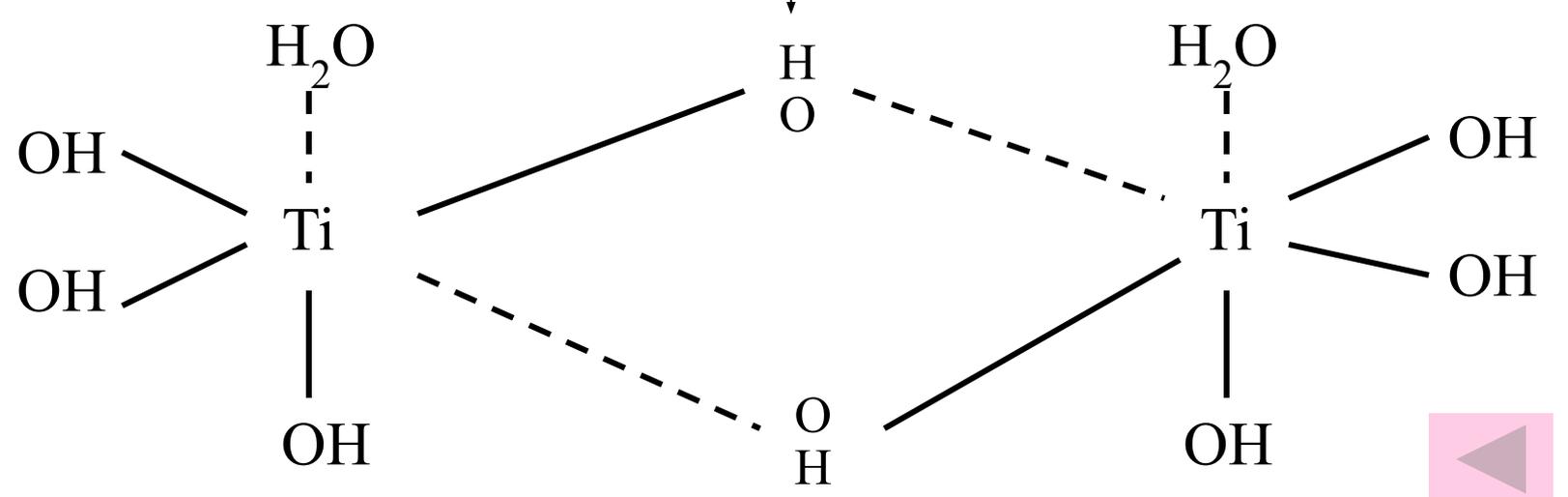
аэрозоль



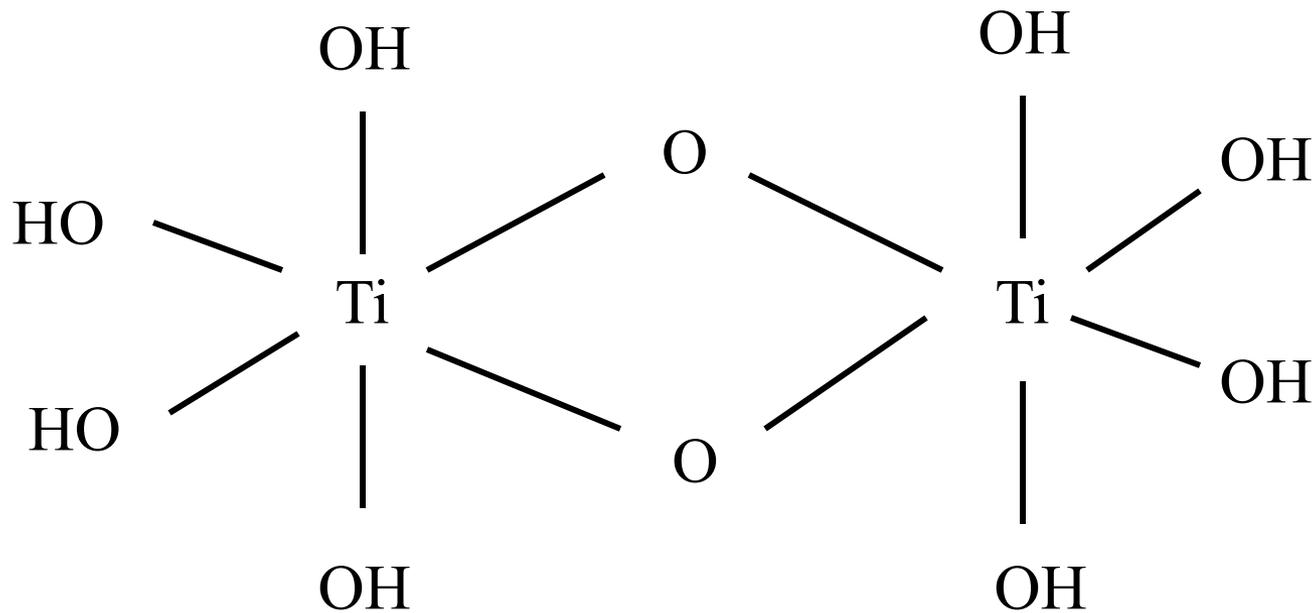
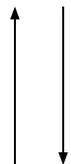




-2H₂O

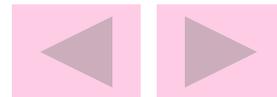


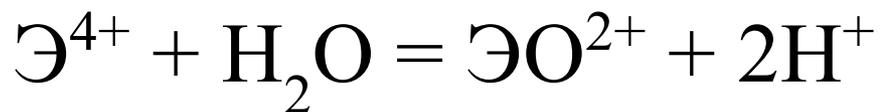
Оловые мостики



+ 2H⁺

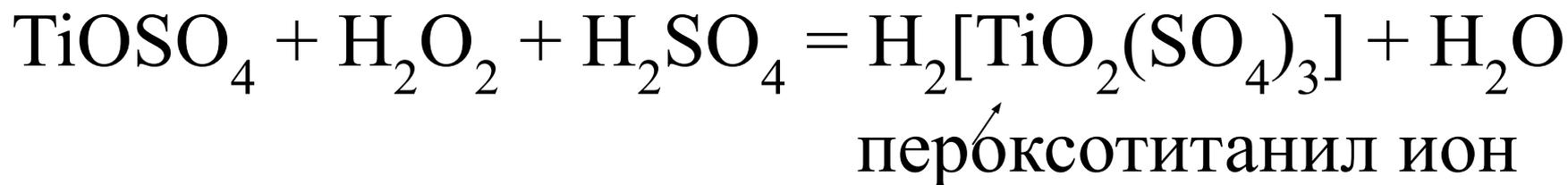
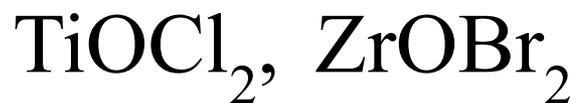
Оксоловые мостики



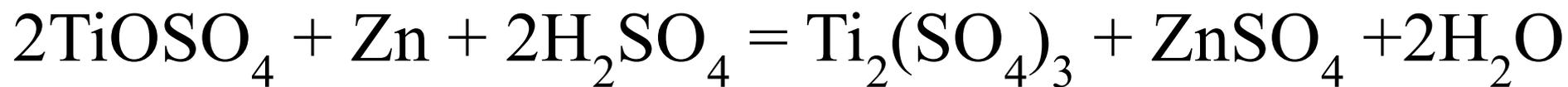


Солеобразующий характер MOГ_2 , $\text{MO}(\text{NO}_3)_2$

Соли титанила, цирконила



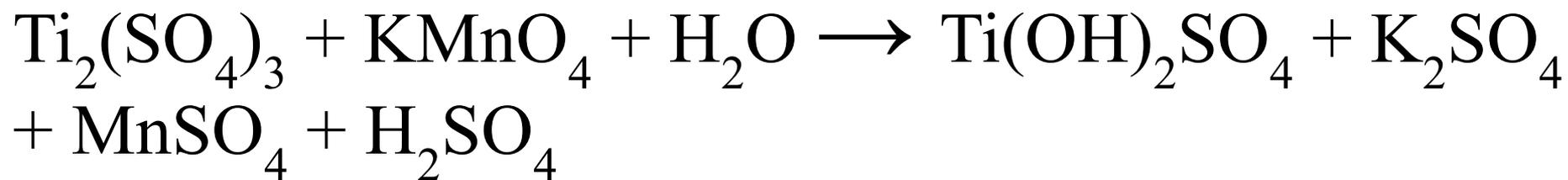
Соединения М (+3)

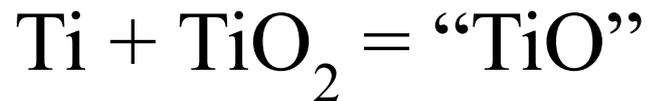


$\Delta = 17 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ сиреневый



$\Delta = 21 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ фиолетовый





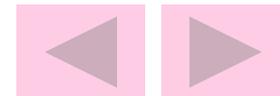
Ti_3O , Ti_6O – связи М-М кластеры

Для Zr, а тем более для Hf – не характерны

НИЗШИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ



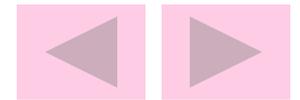
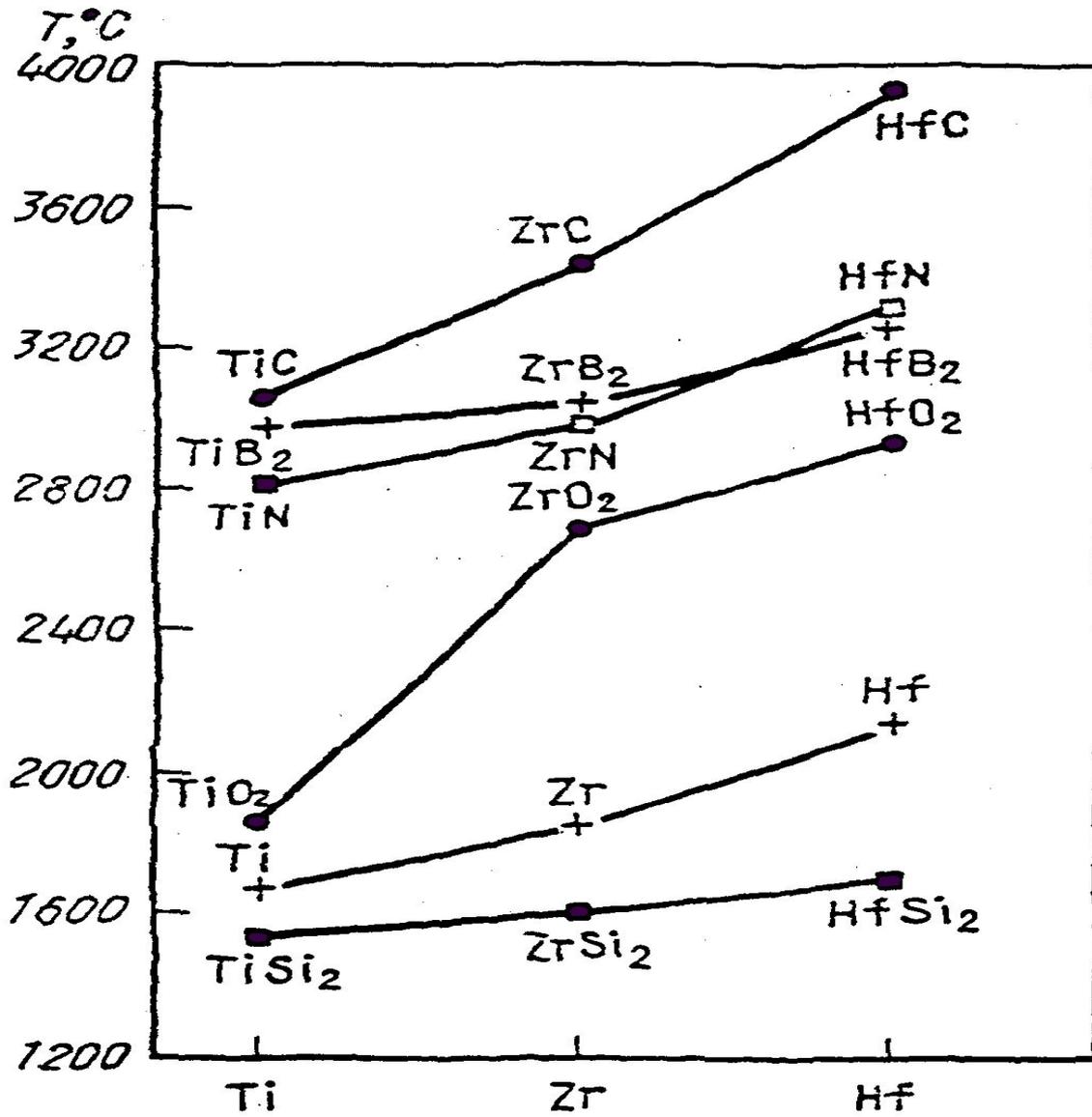
от $\text{Ti}_{0.9}\text{O}$ до $\text{TiO}_{0.9}$

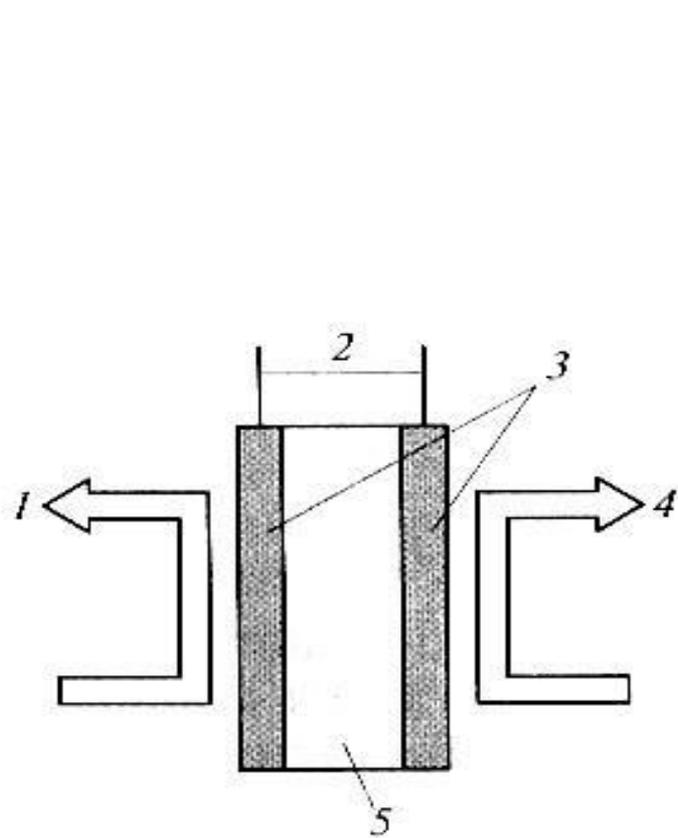


Комплекс	K_2TiF_6	K_2ZrF_6	K_2HfF_6
Растворимость, моль/л	0.05	0.07	0.10

- Дробная кристаллизация
- Экстракция трибутилфосфатом (ТБФ)
- Из нитратных растворов $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$
- Фракционная дистилляция







a

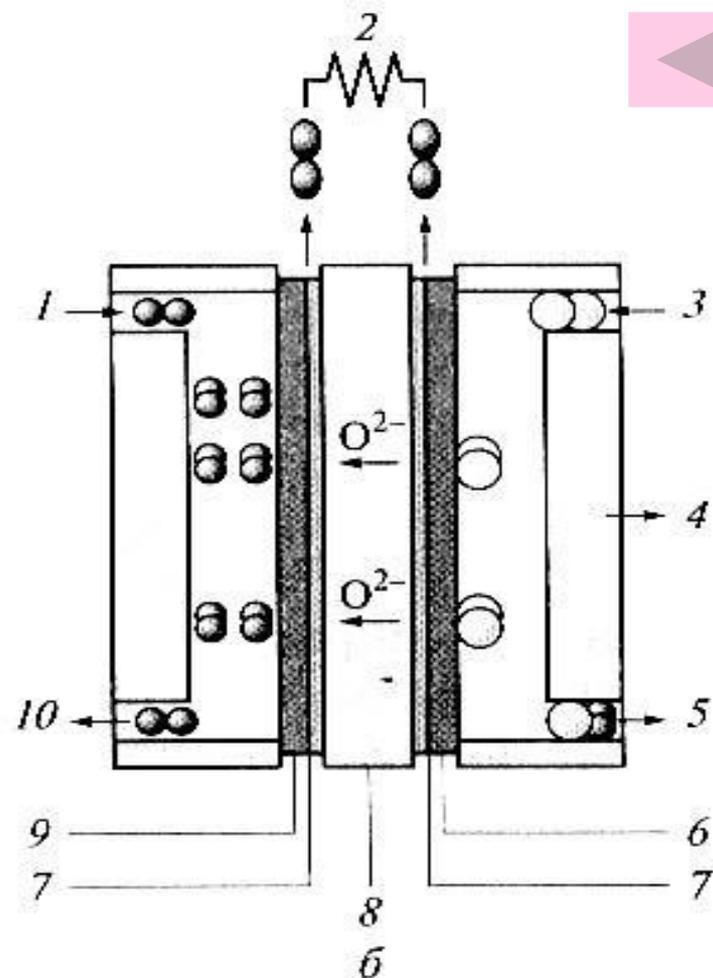
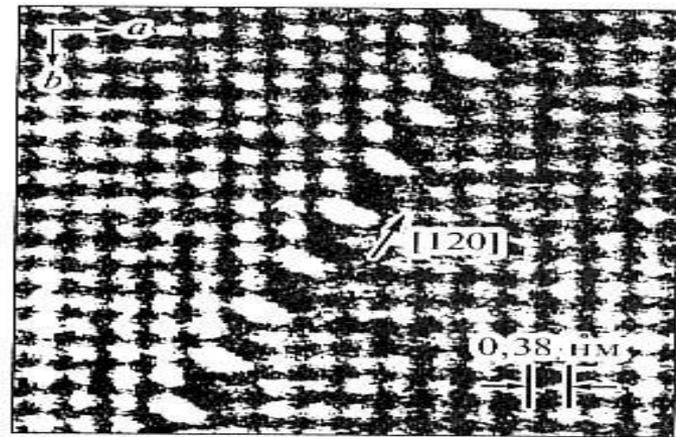
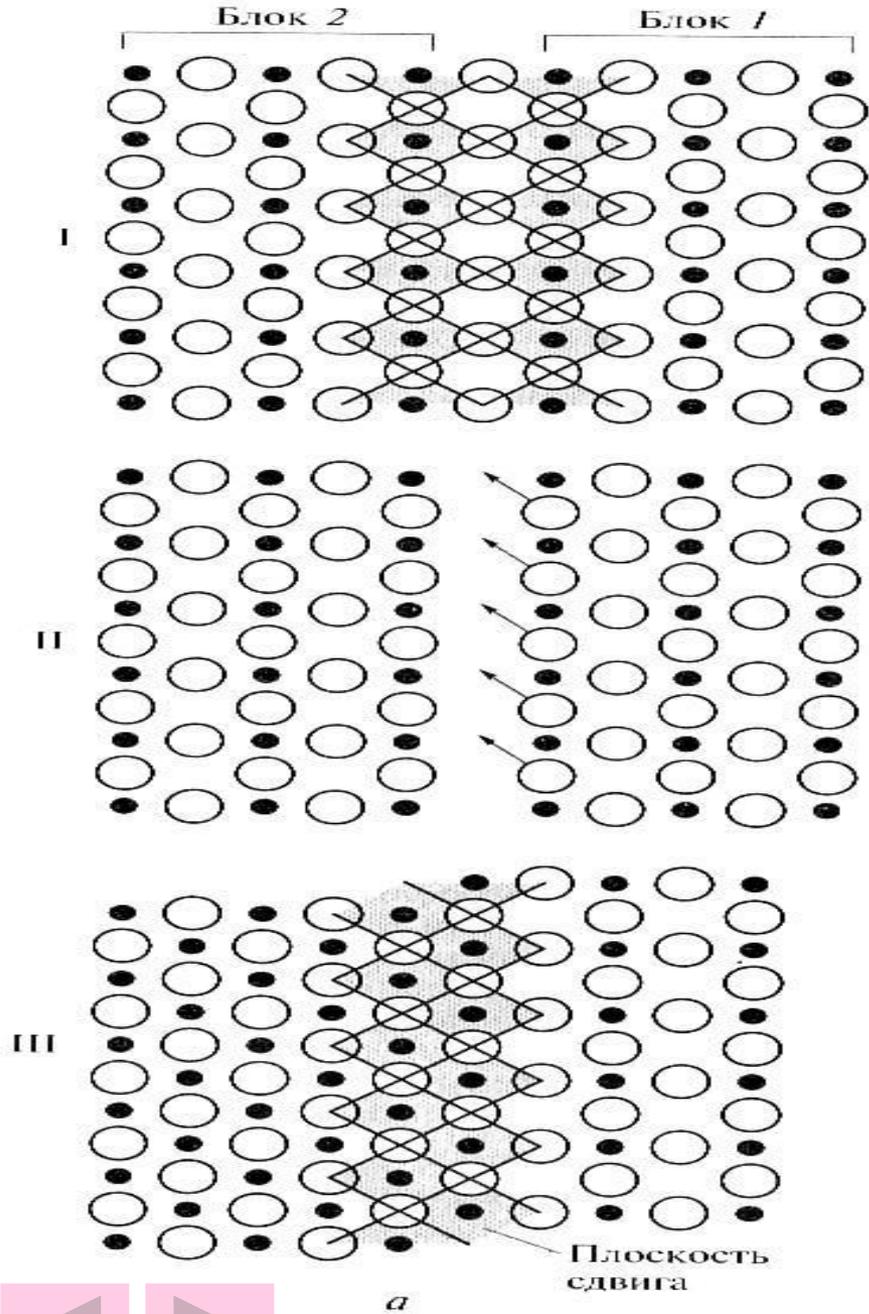
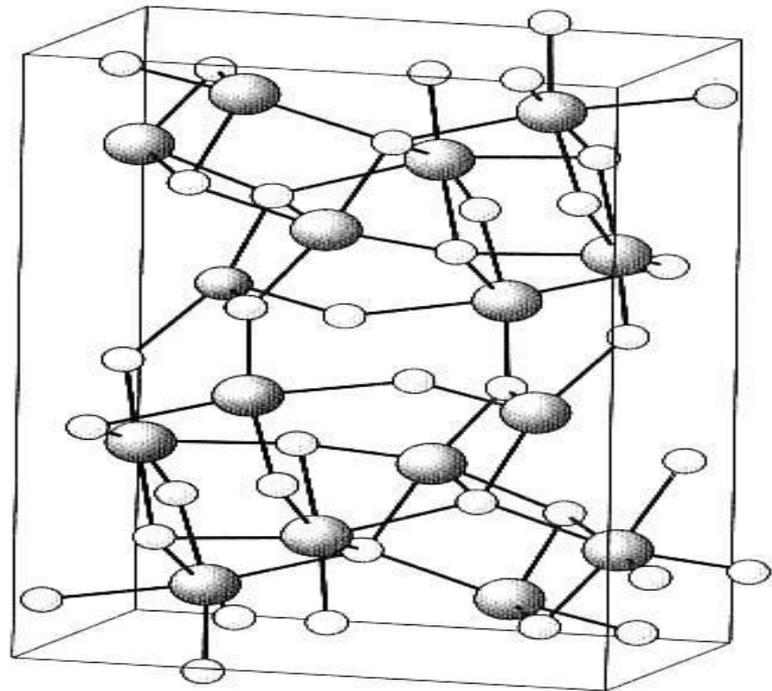


Рис. 2.8. Схема датчика и топливного элемента:

a — датчик для определения парциального давления кислорода (*1* — кислород в исследуемом газе; *2* — ЭДС ячейки; *3* — пористый платиновый электрод; *4* — воздух (стандартное p_{O_2}); *5* — твердый электролит ZrO_2/CaO); *б* — топливный элемент (*1* — топливо (H_2); *2* — электрический ток; *3* — окислитель (O_2) из воздуха; *4* — тепло ($85^\circ C$), водяное или воздушное охлаждение; *5* — водяной пар и воздух; *6* — катод; *7* — катализатор; *8* — твердый электролит ZrO_2/CaO ; *9* — анод; *10* — рециркуляция топлива)



б



в

Рис. 2.9. Строение фазы Магнели:
 а — стадии I—III возникновения фазы в результате кристаллографического сдвига; б — микрофотография фазы; в — фаза Ti_4O_7



Низшие галогениды титана



Соединение	Окраска	Структура	Стандартная энтальпия образования, кДж/моль	Поведение при нагревании
TiF ₃	Фиолетовая	Типа VF ₃	-1319	$4\text{TiF}_3 \xrightarrow{950^\circ\text{C}} 3\text{TiF}_4 + \text{Ti}$
α -TiCl ₃	»	Типа VCl ₃	-691	$2\text{TiCl}_3 \xrightarrow{475^\circ\text{C}} \text{TiCl}_4 + \text{TiCl}_2$
β -TiCl ₃	Коричневая	Октаэдры, соединенные ребрами	-691	$\beta\text{-TiCl}_3 \xrightarrow{300^\circ\text{C}} \alpha\text{-TiCl}_3$
TiBr ₃	Фиолетовая	Типа VBr ₃	-553	$2\text{TiBr}_3 \xrightarrow{400^\circ\text{C}} \text{TiBr}_4 + \text{TiBr}_2$
TiI ₃	»	Типа NbI ₃	-335	$2\text{TiI}_3 \xrightarrow{350^\circ\text{C}} \text{TiI}_4 + \text{TiI}_2$
TiCl ₂	Черная	Типа CdI ₂	-477	Плавится при 1035 °C
TiBr ₂	»	»	-398	$\text{TiBr}_2 \xrightarrow{>400^\circ\text{C}} \text{Ti} + \text{Br}_2$
TiI ₂	»	»	-255	$\text{TiI}_2 \xrightarrow{>400^\circ\text{C}} \text{Ti} + \text{I}_2$

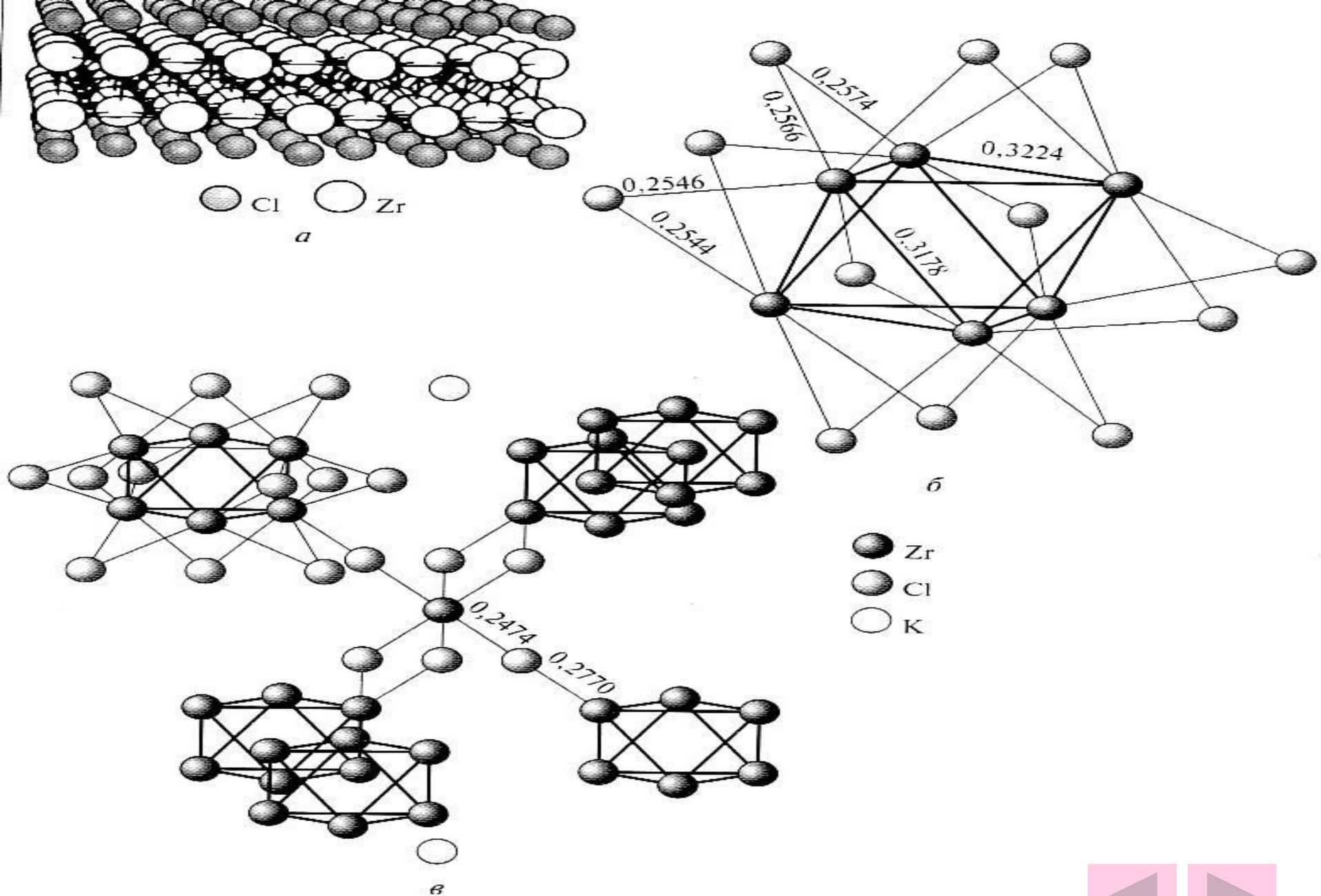
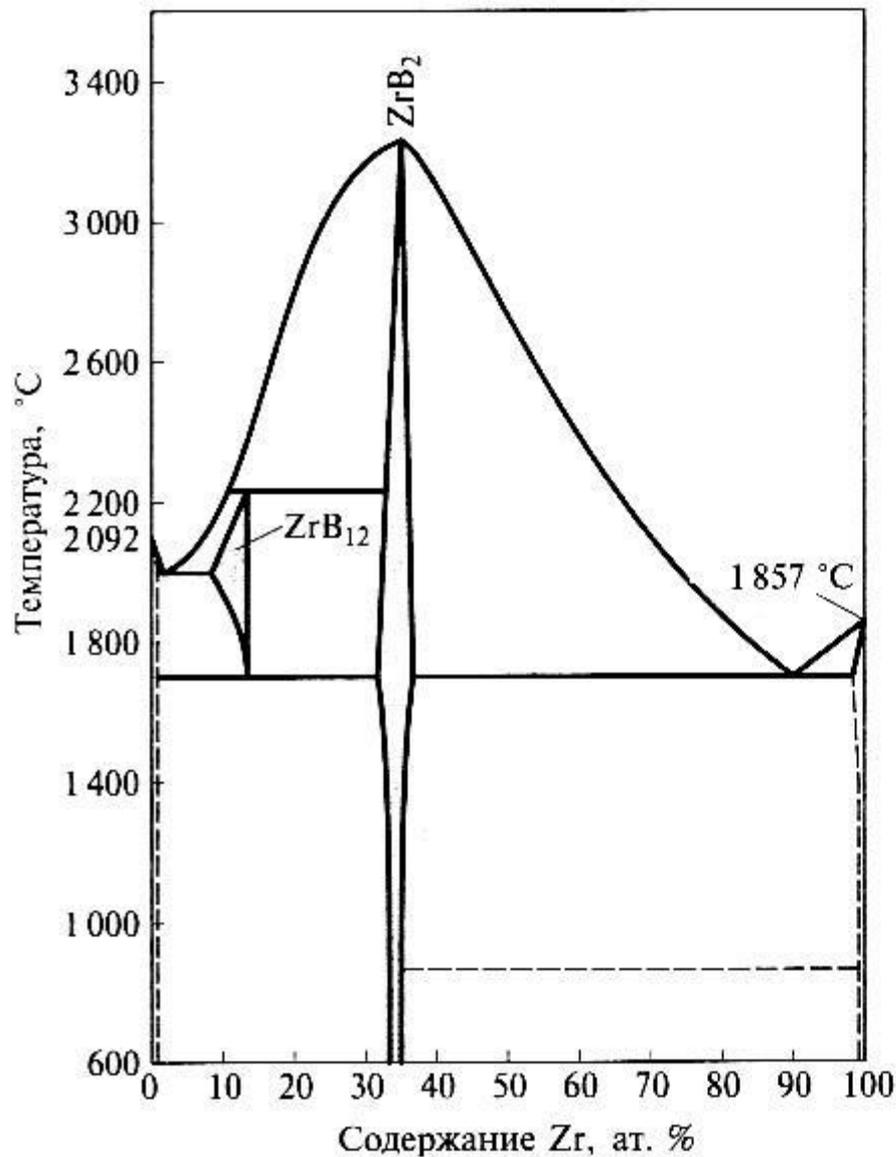
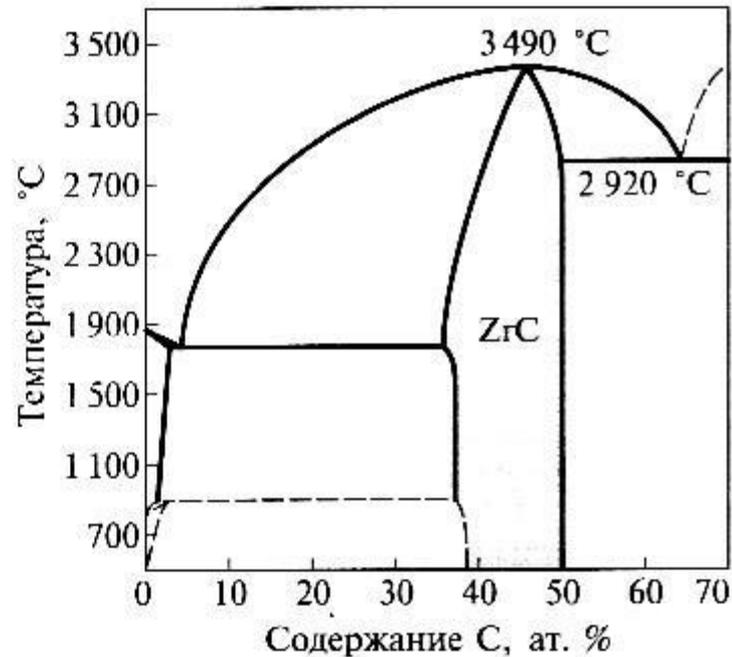


Рис. 2.19. Кластерные галогениды циркония:
 а — $ZrCl_2$; б — $[Zr_6Cl_{12}Z]$; в — $K_2Zr_7Cl_{18}$





a



б

Рис. 2.21 Фазовые диаграммы:
a — система цирконий — бор; *б* — цирконий — углерод

