

**IV группа
(побочная подгруппа)**

- **Титан**
- **Цирконий**
- **Гафний**

- Элементы побочной подгруппы типичные металлы, наиболее активный титан, проявляет амфотерные свойства. Цирконий и гафний менее активны, но металлические свойства выражены более отчетливо, особенно у гафния.
- В природе встречаются в виде минералов: FeTiO_3 - ильменит, TiO_2 - рутил, ZrSiO_4 - циркон, Hf- своих руд не имеет, встречается в рудах циркония, железа, марганца.

Ильменит



Рутил



Циркон



ТИТАН

- Открытие TiO_2 сделали практически одновременно и независимо друг от друга англичанин У. Грегор и немецкий химик М. Г. Клапрот. У. Грегор, исследуя состав магнитного железистого песка в 1789 году, выделил новую «землю» (окись) неизвестного металла, которую назвал менакеновой. В 1795 г. немецкий химик Клапрот открыл в минерале рутиле новый элемент и назвал его титаном. Спустя два года Клапрот установил, что рутил и менакеновая земля — окислы одного и того же элемента, за которым и осталось название «титан», предложенное Клапротом.
- Первый образец металлического титана получил в 1825 году Й. Я. Берцелиус. Из-за высокой химической активности титана и сложности его очистки чистый образец Ti получили голландцы А. ван Аркел и И. де Бур в 1925 термическим разложением паров иодида титана TiI_4 .

Происхождение названия

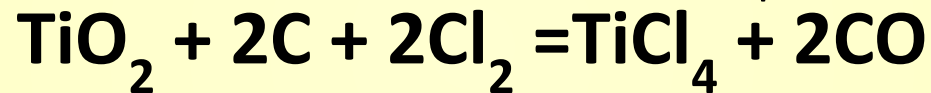
- Металл получил своё название в честь титанов, персонажей древнегреческой мифологии, детей Геи. Название элементу дал Мартин Клапрот, в соответствии со своими взглядами на химическую номенклатуру в противовес французской химической школе, где элемент старались называть по его химическим свойствам. Поскольку немецкий исследователь сам отметил невозможность определения свойств нового элемента только по его оксиду, он подобрал для него имя из мифологии, по аналогии с открытым им ранее ураном.
- Однако согласно другой версии, публиковавшейся в журнале «Техника-Молодежи» в конце 80-х, новооткрытый металл обязан своим именем не могучим титанам из древнегреческих мифов, а Титании — королеве фей в германской мифологии (жена Оберона в шекспировском «Сне в летнюю ночь»). Такое название связано с необычайной «лёгкостью» (малой плотностью) металла.

Нахождение в природе

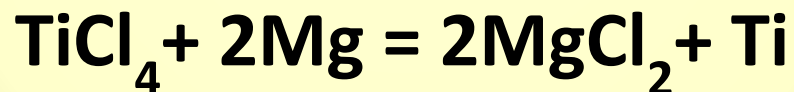
- Содержание в земной коре 0,57 % по массе. В свободном виде не встречается. Известно более 100 минералов, содержащих титан.
- 90 % добываемого титана используется для производства диоксида титана TiO_2 (4,5 млн т. в год). Подтвержденные запасы диоксида титана (без России) составляют около 800 млн т. При нынешних темпах добычи мировых разведанных запасов титана (без учёта России) хватит более чем на 150 лет.
- Россия обладает вторыми в мире, после Китая, запасами титана. Минерально-сырьевую базу титана России 20 месторождений (из них 11 коренных и 9 россыпных), достаточно равномерно рассредоточенных по территории страны. Самое крупное из разведанных месторождений находится в 25 км от города Ухта (Республика Коми). Запасы

Получение

- Концентрат титановых руд подвергают сернокислотной или пирометаллургической переработке. Продукт сернокислотной обработки — порошок диоксида титана TiO_2 . Пирометаллургическим методом руду спекают с коксом и обрабатывают хлором, получая пары тетрахлорида титана TiCl_4 :



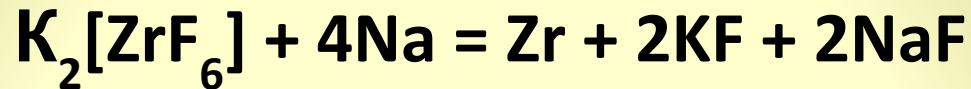
Образующиеся пары TiCl_4 при 850°C восстанавливают Mg:



- Полученную титановую «губку» переплавляют и очищают. Очистка от примесей проводится с помощью транспортных реакций:



- Через 35 лет после опытов Клапрота известнейшему шведскому химику Йенсу Якобу Берцелиусу удалось получить металлический цирконий. Берцелиус восстановил фторцирконат калия металлическим натрием:



и получил серебристо-серый металл с примесью.

- Лишь в 20-х годах нашего столетия (через 100 лет после того, как Берцелиус получил первые образцы циркония!) был разработан первый промышленный способ получения этого металла.
- Это метод «наращивания», разработанный голландскими учеными ван Аркелем и де Буром. Суть его заключается в том, что летучее соединение (тетрайодид циркония ZrI_4) подвергается термическому распаду в вакууме и на раскаленной нити вольфрама откладывается чистый металл.

Физические свойства

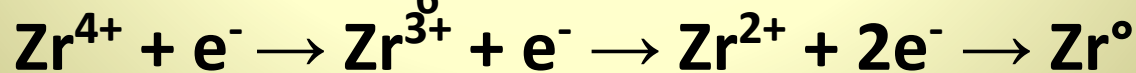
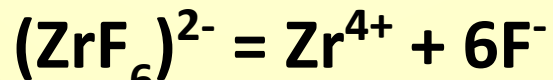
- Титан — легкий серебристо-белый металл. Пластичен, сваривается в инертной атмосфере.
- Имеет высокую вязкость, при механической обработке склонен к налипанию на режущий инструмент, и поэтому требуется нанесение специальных покрытий на инструмент, различных смазок.
- При обычной температуре покрывается защитной пассивирующей пленкой оксида TiO_2 , благодаря этому коррозионностоек в большинстве сред (кроме щелочной).
- Титановая пыль имеет свойство взрываться. Температура вспышки $400^{\circ}C$.
- Ti относится к легким металлам, плотность $4,5г/см^3$.
- Температура плавления Ti - $1700^{\circ}C$.

ЦИРКОНИЙ

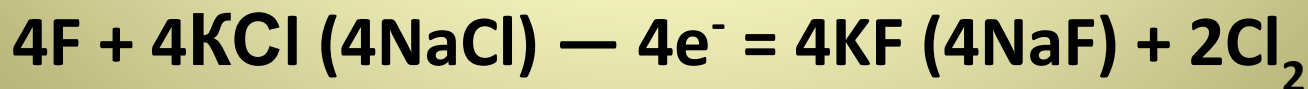
- Цирко́ний — светло-серый, блестящий металл, устойчивый к коррозии.
- Цирко́ний в виде двуокиси впервые был выделен в 1789 году немецким химиком М. Г. Клапротом в результате анализа минерала циркона.
- Происхождение самого слова циркон неясно. Возможно, оно происходит от арабского *zarkûn* (киноварь) или от персидского *zargun* (золотистый цвет).

Получение

- Цирконий может быть получен электролизом галогенидов циркония в солевом расплаве. Электролиз проводят в ваннах состава: 20 % K_2ZrF_6 + 80 % NaCl или 25-30 % K_2ZrF_6 + 70+75 % KCl. Вторым электролит имеет преимущества: напряжение разложения KCl выше, чем NaCl, анодный эффект наступает при более высоких плотностях тока, температура плавления ниже, чем электролита с NaCl, что позволяет проводить электролиз при 750—800 °С. Приблизительно процессы на катоде можно представить состоящими из диссоциации анионов $(ZrF_6)^{2-}$ (в прикатодном пространстве) и последующего ступенчатого разряда катионов Zr^{4+} :



- На аноде разряжаются ионы Cl^- :



ГАФНИЙ

- Гафний — тяжёлый тугоплавкий серебристо-белый металл.
- Открыт в 1923 г. Дирк Костер и Дьёрдь де Хевеши систематически проанализировали рентгеноспектральным методом норвежские и гренландские цирконы. Совпадение линий рентгенограмм остатков после выщелачивания циркона кипящими растворами кислот с вычисленными по закону Мозли для 72-го элемента позволило исследователям объявить об открытии элемента, который они назвали гафнием в честь города, где было сделано открытие (*Hafnia* — латинское название Копенгагена). В 1949 г. название элемента «гафний» было утверждено Международной комиссией.

Получение

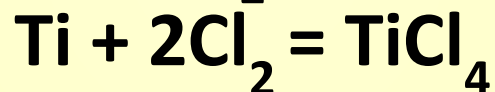
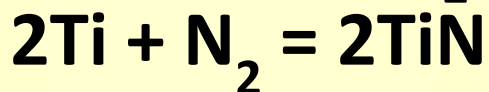
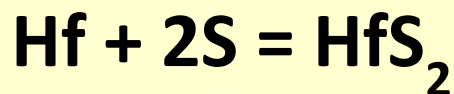
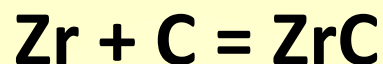
- Ввиду отсутствия у гафния собственных минералов и постоянного сопутствия его цирконию, его получение производят путем переработки циркониевых руд (где он содержится в виде примеси 2,5 % от веса циркония). В мире в год в среднем добывается около 70 тонн гафния, и объёмы его добычи пропорциональны объёмам добычи циркония. Интересна особенность скандиевого минерала — тортвейтита: в нём содержится гафния в процентном отношении гораздо больше, чем циркония, и это обстоятельство очень важно при переработке тортвейтита на скандий и концентрировании гафния из него.
- Получают гафний электролизом расплава галогенидов.

Тортвейтит $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$



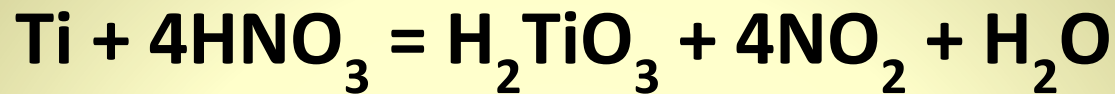
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- Характерные степени окисления в соединениях для Ti +4,+3; для Zr и Hf +4. При нагревании все три элемента образуют соединения нестехиометрического состава:

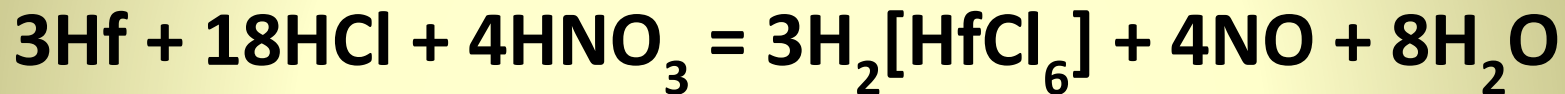


- Нитриды циркония очень твердые вещества с высокой температурой плавления, используются в качестве покрытия бурильных коронок. Карбиды (TiC, ZrC, HfC) - сталеподобные вещества, устойчивые к химическим воздействиям.

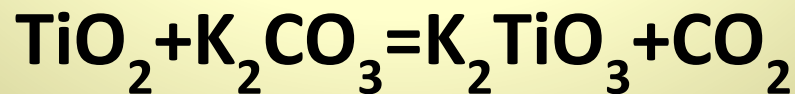
- С кислотами взаимодействуют плохо, лишь титан растворяется в азотной кислоте:



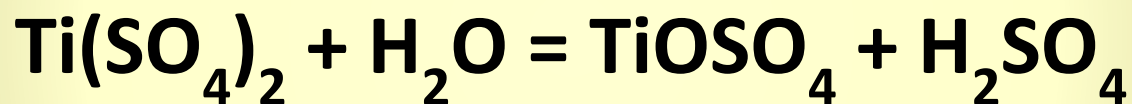
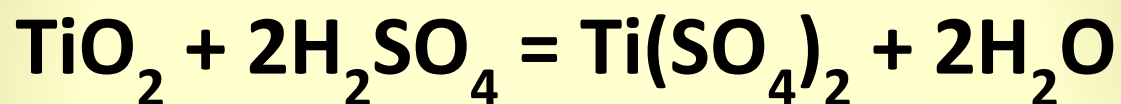
- Цирконий и гафний взаимодействуют только с "царской водкой":



- С кислородом образуются оксиды TiO_2 - амфотерный, ZrO_2 - слабоамфотерный, HfO_2 - основной. Тугоплавкие белые порошки, при сплавлении со щелочью образуют соли анионного типа титанаты и цирконаты, для гафния аналогичная соль не получена:

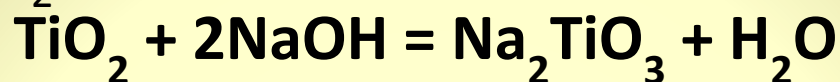


- При взаимодействии с серной кислотой оксиды образует соответствующие сульфаты, которые быстро гидролизуются до сульфата титанила, цирконила, гафнила:

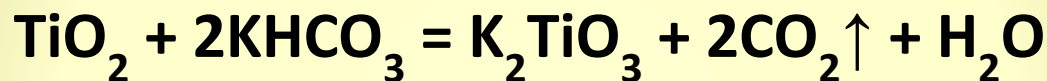


- Для TiO_2 характерна более кислотная функция, соответствующая кислота - метатитановая H_2TiO_3 , существует в двух модификациях α и β . Общая формула титановых кислот $x\text{TiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

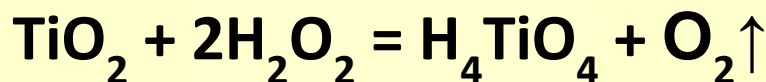
- В концентрированных растворах щелочей или при сплавлении с ними образуются титанаты — соли титановой кислоты (амфотерного гидроксида титана $\text{TiO}(\text{OH})_2$)



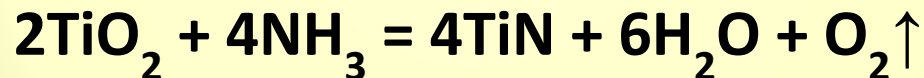
- То же происходит и в концентрированных растворах карбонатов или гидрокарбонатов:



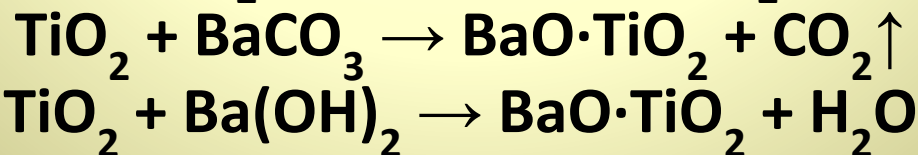
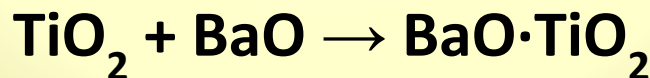
- С перекисью водорода даёт ортотитановую кислоту:



- При нагревании с аммиаком образуется нитрид титана:



- При сплавлении с оксидами, гидроксидами и карбонатами образуются титанаты и двойные оксиды:



Анализ рынков потребления

- В 2008 компания *Titanium Corporation* опубликовала следующую оценку потребления титана в мире:
 - 60 % — краска;
 - 20 % — пластик;
 - 13 % — бумага;
 - 7 % — машиностроение.

Важнейшие химические соединения

- **Соединения двухвалентного гафния**

- $HfBr_2$ — твёрдое вещество чёрного цвета, самовоспламеняющееся на воздухе. Разлагается при температуре 400 °С на гафний и тетрабромид гафния. Получают диспропорционированием трибромида гафния в вакууме при нагревании.

- $Hf(HPO_4)_2$ — белый осадок, растворимый в серной и фтороводородной кислотах. Получают обработкой растворов солей гафния (II) ортофосфорной кислотой.

- **Соединения трёхвалентного гафния**

- $HfBr_3$ — чёрно-синее твёрдое вещество. Диспропорционирует при 400 °С на дибромид и тетрабромид гафния. Получают восстановлением тетрабромида гафния при нагревании в атмосфере водорода или с металлическим алюминием.

Соединения четырёхвалентного гафния

- HfO_2 — бесцветные моноклинные кристаллы, малорастворимы в воде, диамагнитны, обладают более основным характером, чем ZrO_2 и обнаруживают каталитические свойства. Получают нагреванием металлического гафния в кислороде или прокаливанием гидроксида, диоксалата, дисульфата гафния.
- $Hf(OH)_4$ — белый осадок, растворяющийся при добавлении щёлочей и пероксида водорода с образованием пероксогафниатов. Получают глубоким гидролизом солей четырёхвалентного гафния при нагревании или обработкой растворов солей гафния (IV) щёлочами.
- HfF_4 — бесцветные кристаллы. $t_{пл}$ 1025 °С, плотность — 7,13 г/см³. Растворим в воде. Получают термическим разложением соединения $(NH_4)_2[HfF_6]$ в токе азота при 300 °С.
- $HfCl_4$ — белый порошок, сублимирующийся при 317 °С. $t_{пл}$ 432 °С. Получают действием хлора на металлический гафний, карбид гафния или смесь оксида гафния (II) с углем.
- $HfBr_4$ — бесцветные кристаллы. Сублимируются при 322 °С. $t_{пл}$ 420 °С. Получают действием паров брома на нагретую до 500 °С смесь оксида гафния (II) с углем.
- HfI_4 — жёлтые кристаллы. Сублимирует при 427 °С и термически диссоциирует при 1400 °С. Получается взаимодействием гафния с иодом при 300 °С.

Применение



Купол Соборного храма во имя Богоявления
Господня Ниловой пустыни, покрытый нитридом титана



