

Ti, Zr, Hf

	Эл. конф.	r, M^0	r, M^{4+}	χ_p	Ст.ок.
Ti	$3d^2 4s^2$	1,45	0,60	1,32	+4,+3,(+2), 0
Zr	$4d^2 5s^2$	1,60	0,72	1,22	+4, (+3), 0
Hf	$5d^2 6s^2$	1,59	0,71	1,23	+4, (+3), 0

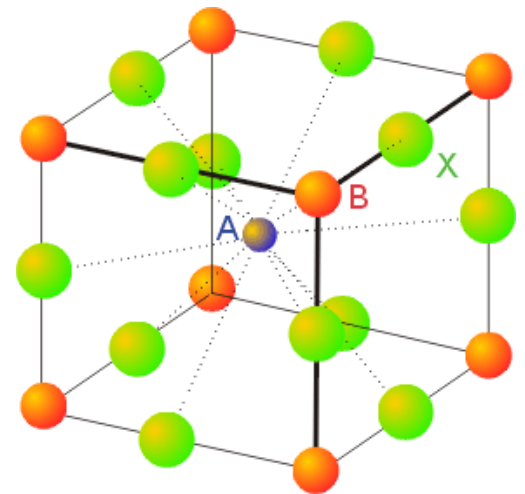
Свойства Zr и Hf очень похожи.

Характерны высшие степени окисления.

Восстановленные формы более характерны для Ti

Содержание в земной коре и минералы

- **Ti** – 10 место, TiO_2 (рутил), FeTiO_3 (ильменит), CaTiO_3 (перовскит – рисунок)
- **Zr** – 21 место, рассеян и редкий, ZrO_2 (бадделейт), ZrSiO_4 (циркон)
- **Hf** – 52 место, нет собственных минералов, 2% в минералах Zr



Открытие элементов

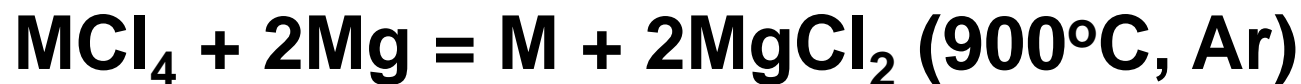
- **Ti** – 1789 г., англ. Грегор, 1795 г., нем. Клапрот. Титаны – в гр. мифологии дети богини Земли Геи и бога неба Зевса
- **Zr** – 1789г. нем. Клапрот из полудрагоценного камня циркон, золотистый (персидский)
- **Hf** – 1922 г. В Копенгагене Костерн и Хевеши, лат. «Hafnia» - название столицы Дании.

Простые вещества

	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$D, \text{г/см}^3$
Ti	1800	3330	4,5
Zr	1857	4340	6,5
Hf	2227	4620	13,1

Получение сложное,

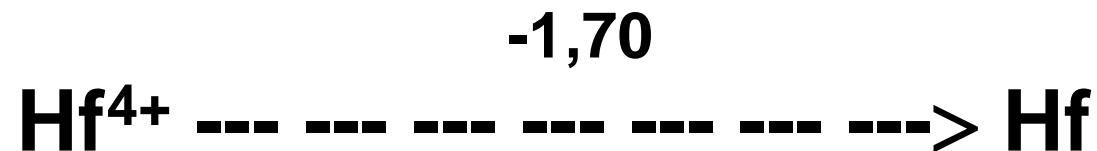
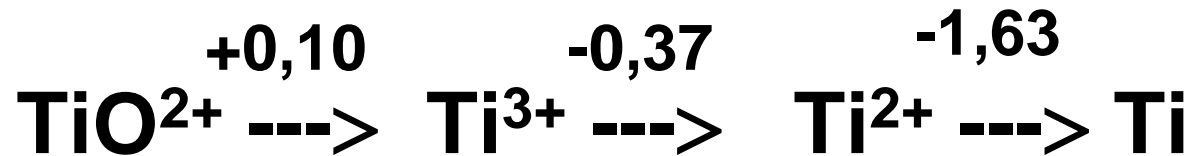
проблема разделения Zr и Hf



Сплавы, покрытия, конструкционные материалы

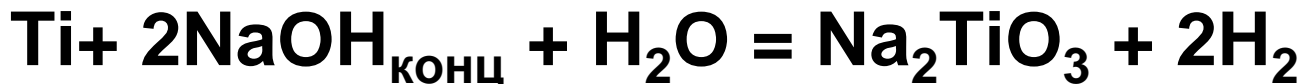


Ох-red свойства



**Ti-Zr-Hf повышение устойчивости ст.
окисления +4**

Свойства простых веществ



мелкораздробленный порошок медленно растворяется при нагревании

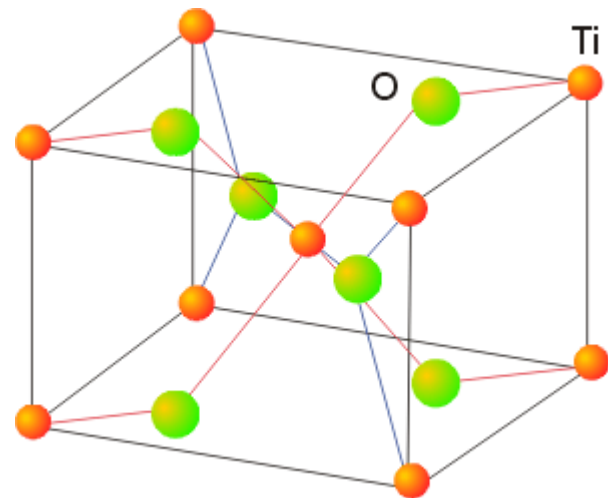
Оксиды M^{4+}

MO_2 – бесцветные, тугоплавкие, нерастворимые в воде, хим. инертные

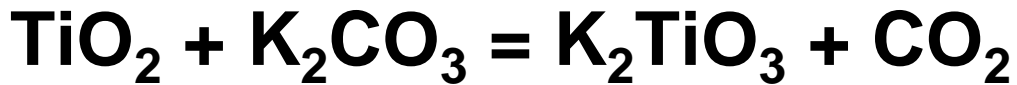
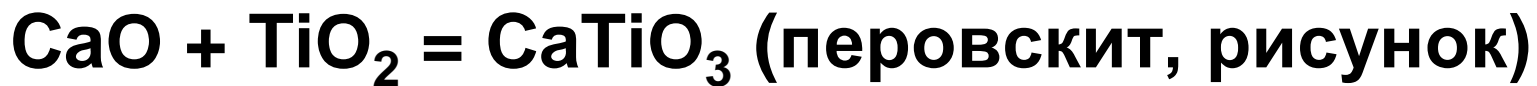
TiO_2 – титановые белила

ZrO_2 - имитатор бриллиантов (фианит)

TiO_2 - рутил (рисунок), анатаз и бруксит.



«Кислоты» и «соли» M^{4+}



Титанаты, цирконаты, гафнаты:

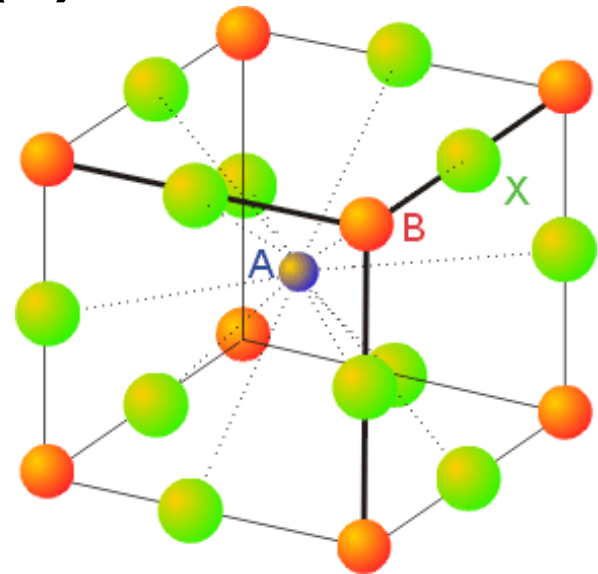
$M^I_2\text{ЭO}_3$, $M^I_4\text{ЭO}_4$ имеют сложное полимерное строение



$\alpha \rightarrow \beta$ (при стоянии, при T)

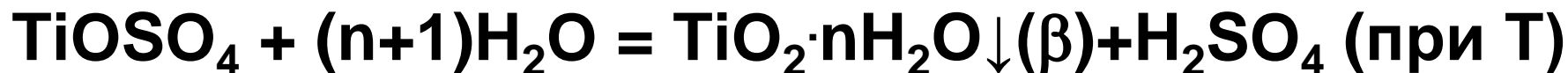
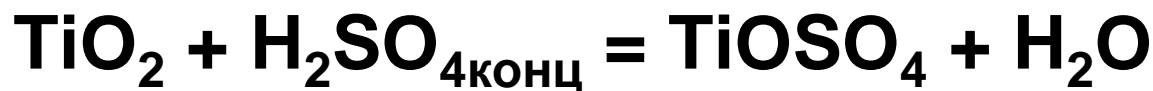
α -форма растворима в кислотах (???)

плохо в щелочах

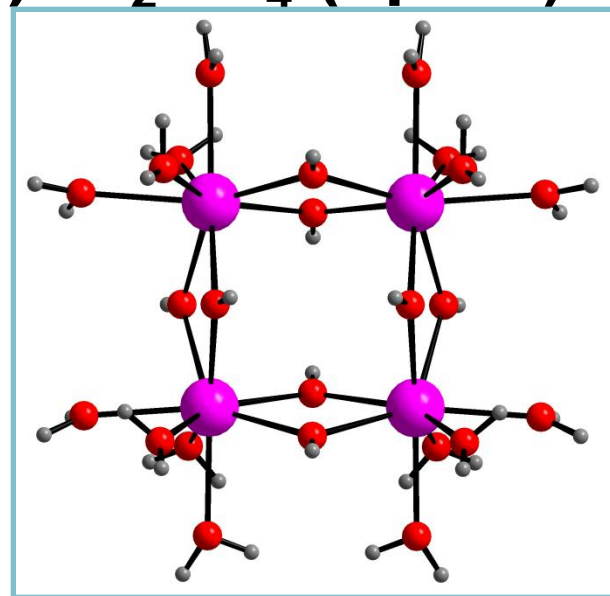


Поведение в водных р-рах M^{4+}

Гидролиз соединений M^{4+} , но очень редко $[Ti=O]^{2+}$ или нет примеров $[M(H_2O)_6]^{4+}$ в кристаллах и в растворе



$[M_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ в кристаллах и в растворе



Пероксосоединения

Получаются при действии H_2O_2 на титановые кислоты, окраска и состав зависят от pH

Ti^{4+} : pH < 2 $[\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ (оранжевый) и $[\text{Ti}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_x]$ (б/цв)

pH > 7: $[\text{Ti}(\text{O}_2)_4]^{4-}$ (красный)

$\text{K}_4[\text{M}(\text{O}_2)_4]$ (M = Zr, Hf) - б/цв, сильные окислители

Галогениды

$M + 2X_2 = MX_4$ ($M = Ti, Zr, Hf$; $X = F, Cl, Br, I$) –
молекулярные структуры (кроме фторидов),
поэтому легко летучи

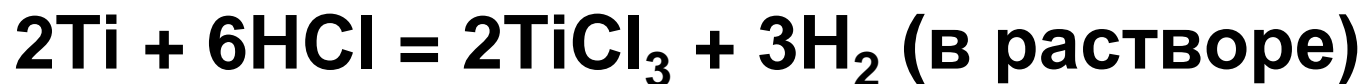
$TiCl_4 + 2H_2O = TiO_2 + 4HCl$ (устойчивые
аэрозоли)

$TiCl_4 + 2HCl_{\text{конц}} = H_2[TiCl_6]$

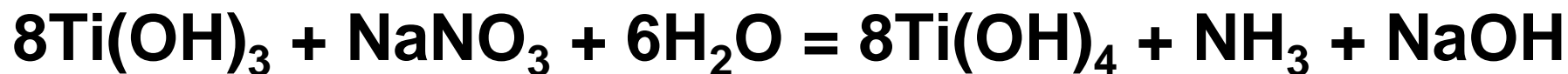
$2 TiCl_4 + H_2 = 2 TiCl_3 + 2HCl$ (при T)



Степени окисления M^{2+} и M^{3+}



$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ - фиолетовый цвет, сильный
восстановитель



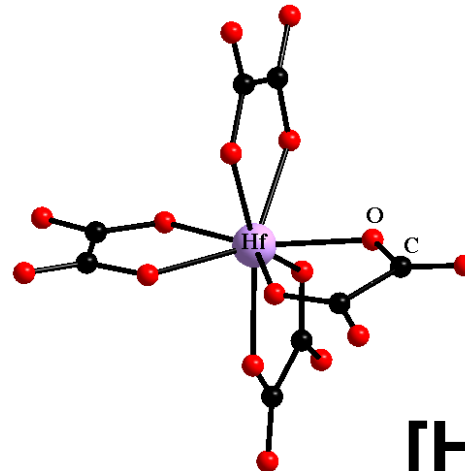
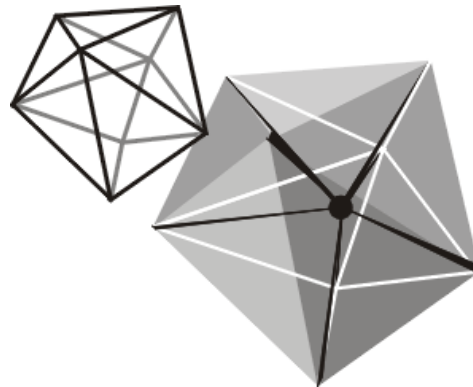
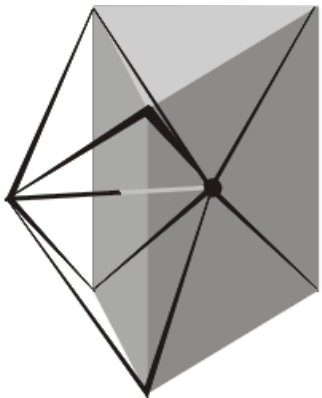
НЕТ ХИМИИ Ti^{2+} в водных растворах!

Химия M^{2+} и M^{3+} (кроме Ti^{3+}) изучена ПЛОХО

Комплексы

Фторидные комплексы: $[MF_6]^{2-}$, $[MF_7]^{3-}$, $[MF_8]^{4-}$

$[M(\text{асас})_4]$ – летучие соединения (МО CVD)



$[Hf(\text{ox})_4]^{4-}$

Катализатор Циглера-Натта

