

**Побочная
подгруппа
IV группы
периодической
системы**

Содержание в земной коре и минералы

- **Ti** – 9 место, TiO_2 (рутил), $FeTiO_3$ (ильменит), $CaTiO_3$ (перовскит)
- **Zr** – 21 место, рассеян и редкий, ZrO_2 (бадделейт), $ZrSiO_4$ (циркони́л)
- **Hf** – 52 место, нет собственных минералов, 2% в минералах Zr



Свойства Zr и Hf очень похожи.

Rf(Ku) – два периода полураспада - 0,1
и 3,5 с

Открытие элементов

- **Ti** – 1791 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



Свойства простых веществ



- устойчивы



Сплав $(HfC \cdot 4TiC)_n$ самое тугоплавкое в-во
(т. пл. $4215\text{ }^\circ\text{C}$)



Свойства простых веществ

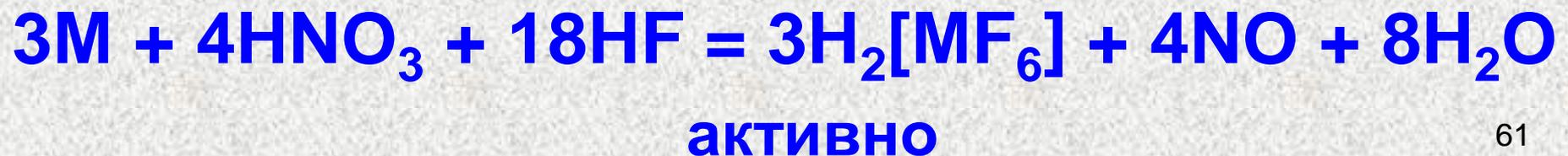


медленно

β -титановые кислоты, не растворимы в
кислотах и щелочах

Свойства простых веществ (Zr и Hf)

(комплексобразование)



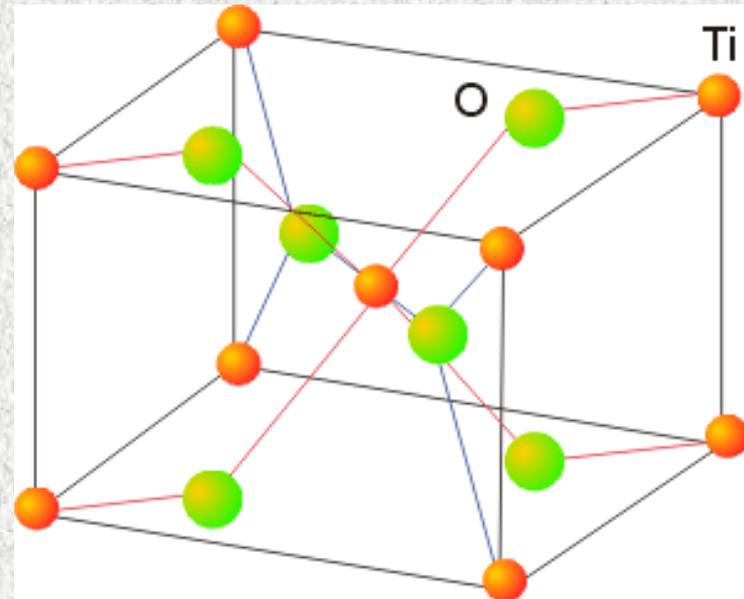
Оксиды M^{4+}

MO_2 – бесцветные, тугоплавкие, не растворимые в воде, хим. инертные

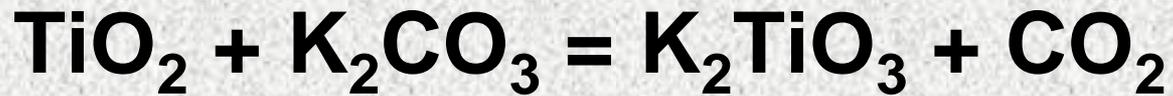
ZrO_2 - имитатор бриллиантов (фианит)

TiO_2 – титановые белила

TiO_2 - рутил (красноватый),
анатаз и брукит



«Кислоты» и «соли» M^{4+}



Титанаты, цирконаты, гафнаты:

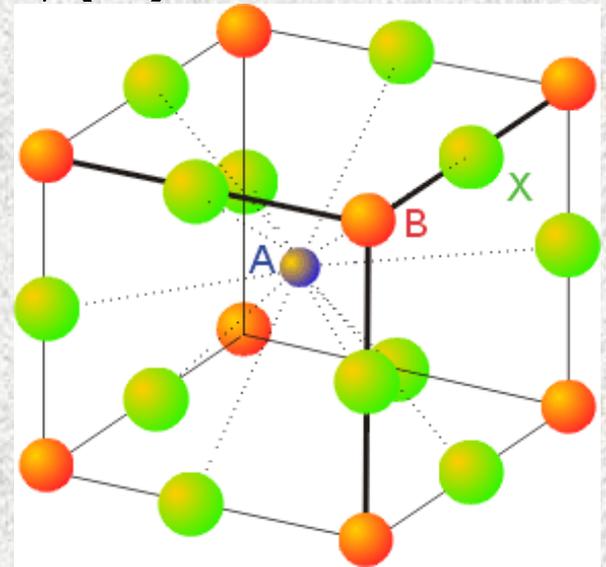


Титанаты полностью гидролизуются:

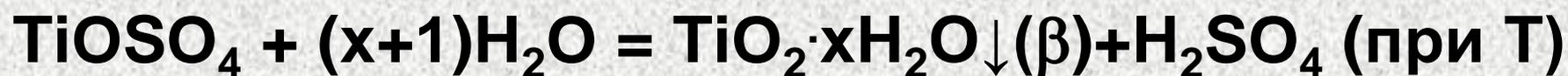


$\alpha \rightleftharpoons \beta$ (при стоянии, при T)

α - форма растворима в
кислотах и в щелочах



Поведение в водных р-рах M^{4+}



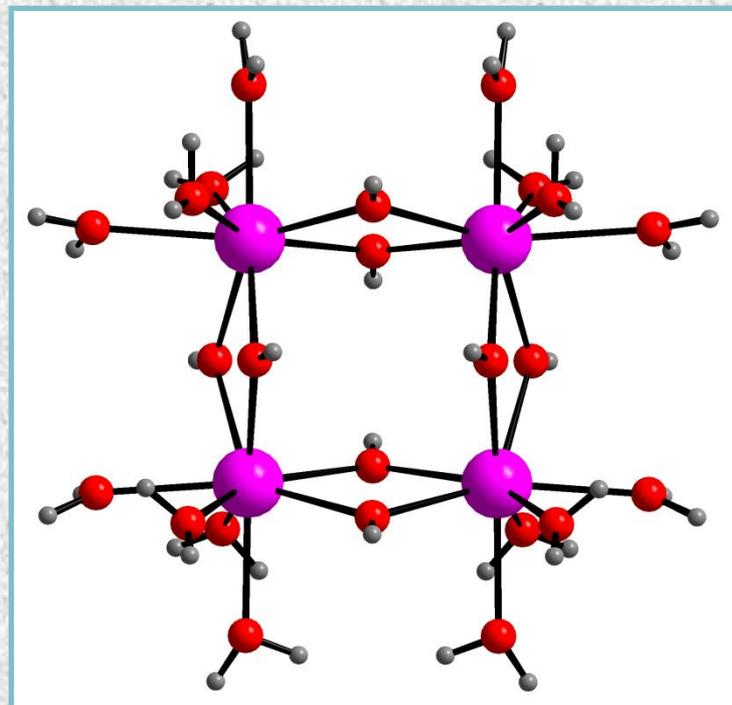
Соли титанила (TiO^{2+}).



содержат



кристаллах и в растворе



Пероксосоединения

Получаются при действии H_2O_2

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

и $[\text{Ti}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_x]$ (б/цв)

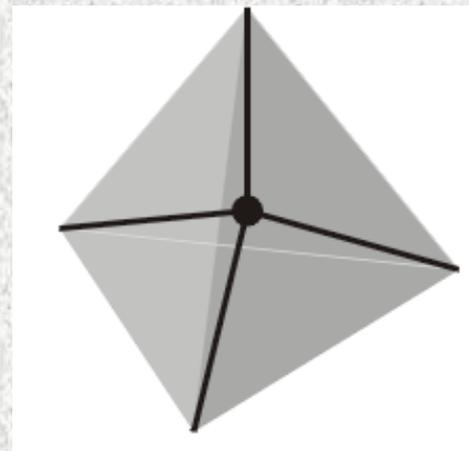
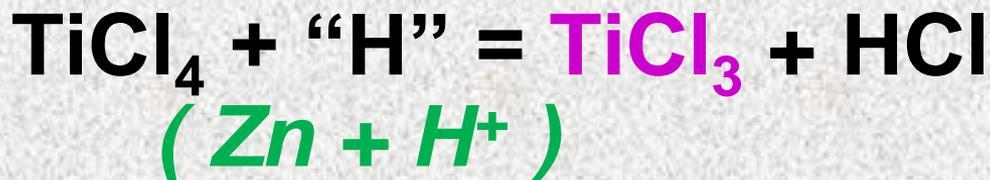
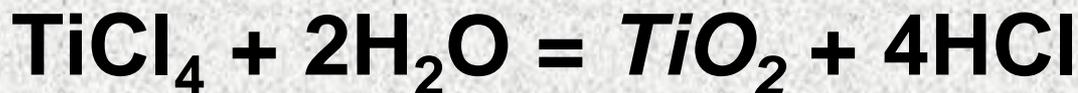
$\text{pH} > 7$: $[\text{Ti}(\text{O}_2)_4]^{4-}$ (красный)

$\text{K}_4[\text{M}(\text{O}_2)_4]$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) - 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

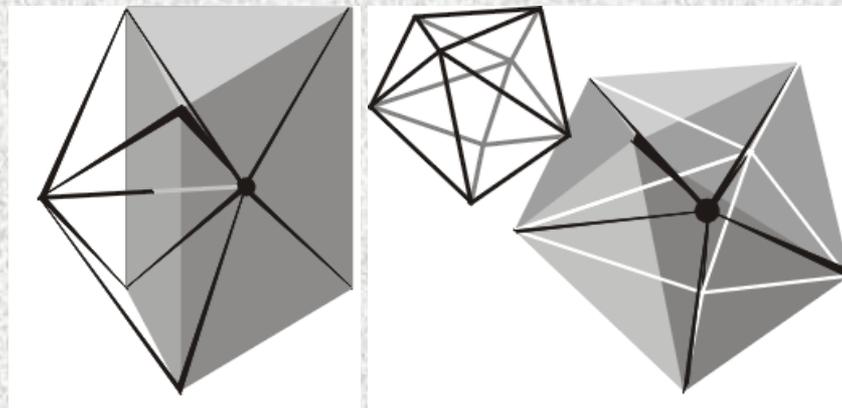
TiCl₄ образует устойчивые аэрозоли



Комплексы

Фторидные комплексы: $[\text{MF}_6]^{2-}$

$[\text{MF}_7]^{3-}$, $[\text{MF}_8]^{4-}$ для Zr и Hf



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

$[\text{Hf}(\text{ох})_4]^{4-}$

