

d²-елементи

Ti, Zr, Hf

Загальні положення

➤ Електронна конфігурація $(n - 1)d^2ns^2$

➤ Ступінь окиснення:

Ti: +2, +3, +4

Zr, Hf : (+3), +4

➤ Схожість цирконію і гафнію:

атомні радіуси 0,160 (Zr) та 0,159 нм (Hf)

іонні радіуси 0,089 нм у Zr та Hf

складно розділити

Прості речовини



Ti



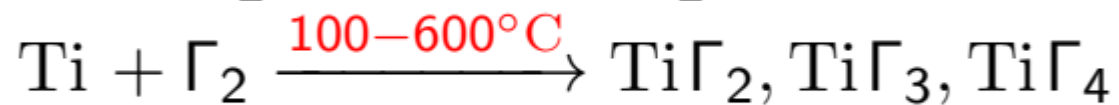
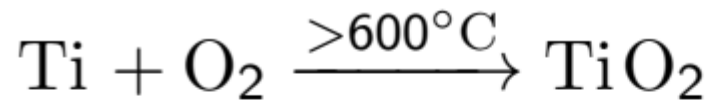
Zr



Hf

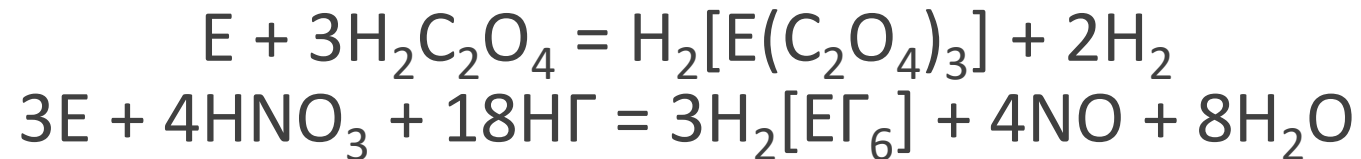
	Ti	Zr	Hf
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	1660	1852	2230
$E^\circ(\text{M}^{4+}/\text{M}), \text{V}$	(-1,63)	-1,53	-1,7

➤ Хімічно активні при нагріванні (губка, порошок)

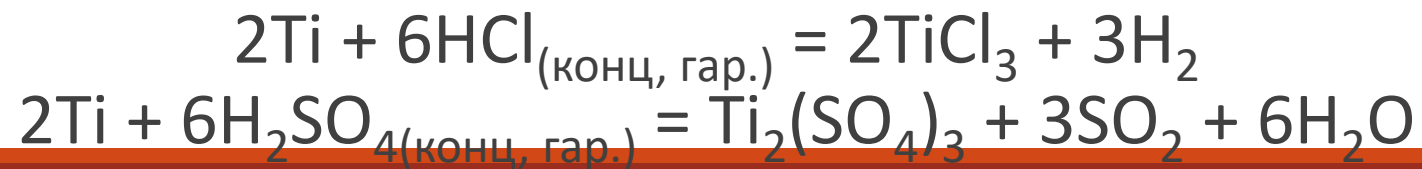


Прості речовини

- Стандартні електродні потенціали низькі – висока хімічна активність
- На поверхні – захисна плівка вищого оксиду
- У кислотах–окисниках не розчиняються, у кислотах–неокисниках – з утворенням комплексів

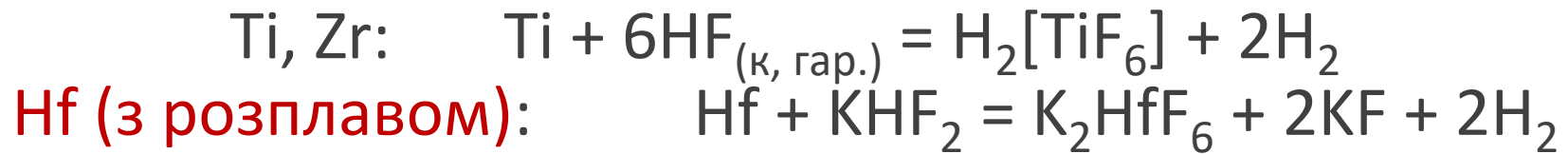


- Тi у концентрованих HCl и H₂SO₄

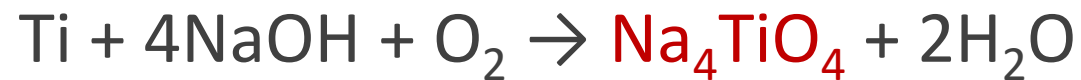


Прості речовини

- З фторидами



- З лугами – розплав у присутності окисника



- При нагріванні сильно поглинають азот і водень – зварювання аргонно-дугове

Одержання

➤ Схема переробки - багатостадійна:

➤ 1 етап – розчинення мінералів у концентрованій (80 – 95%) сульфатній кислоті:



➤ 2 етап – осадження $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, після прожарювання - TiO_2 :



➤ 3 етап – відновлення TiO_2 кальцієм, **магнієм** або алюмінієм:



перовскіт (CaTiO_3)



сфен ($\text{CaTi}[\text{SiO}_4]$)

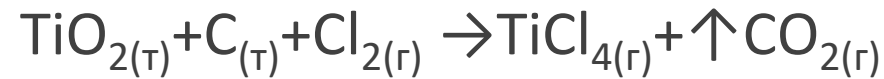
Одержання

- В Україні – з ільменіту, відновна плавка

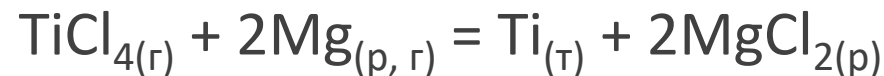


шихта *чугун* *шлак*

- Наступна стадія – хлорування



- Завершальна операція – відновлення магнієм



- Дуже чистий Ti одержують йодидним методом:



- Zr та Hf отримують комплексною переробкою сировини

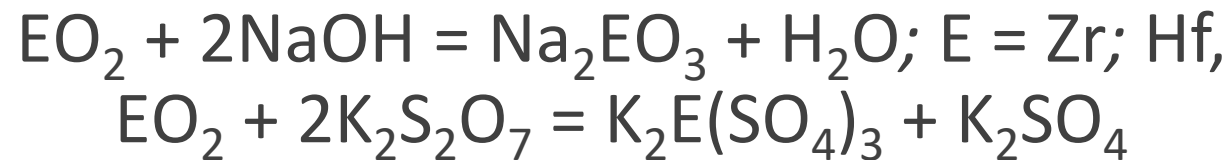
- Остання стадія: $\text{K}_2[\text{EF}_4] + 4\text{Na} = 4\text{NaF} + 2\text{KF} + \text{E}$, або електроліз



Ільменіт
 $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$

Оксиди та гідроксиди

- Оксиди відомі для всіх металів
- Склад EO_2 (TiO_x , де $x = 1,98 - 2,0$)
- Одержання – прожарювання H_2EO_3 ($EO_2 \cdot xH_2O$)
- TiO_2 - амфотерний, ZrO_2 - слабкоамфотерний, HfO_2 – основний
- У воді практично нерозчинні, тому для переведення у розчин:



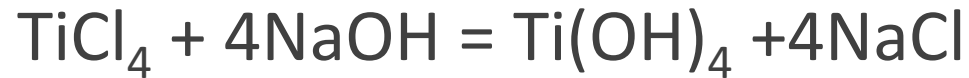
- Добре розчиняються у фторидній – утворення комплексних фторидів:



Оксиди та гідроксиди

➤ Гідроксиди – білі драгли змінного складу $\text{EO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

➤ Одержання:



➤ Це амфотерні сполуки:



➤ Титанові (+4) кислоти (формально):

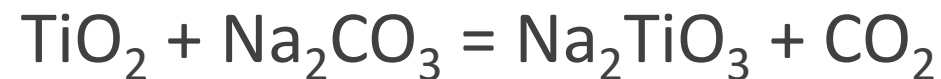
➤ ортотитанова H_4TiO_4

➤ метатитанова H_2TiO_3

➤ $\text{H}_4\text{TiO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{TiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (нагрівання або стояння)

Солі

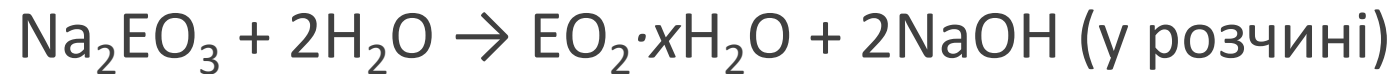
- Похідні титанових кислот називають титанатами
- Назва не відповідає природі – змішані оксиди
- $\text{Na}_2\text{TiO}_3 = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$, $\text{Na}_4\text{TiO}_4 = 2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$
- Єдине виключення – титанат барію Ba_2TiO_4
- Отримують спіканням або сплавленням TiO_2 з оксидами чи карбонатами лужних металів:



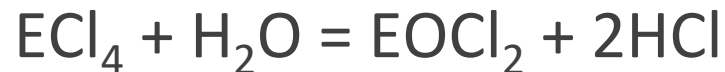
Солі

➤ Водою титанати гідролізуються повністю

➤ Похідні типу Na_2EO_3 гідролізуються націло

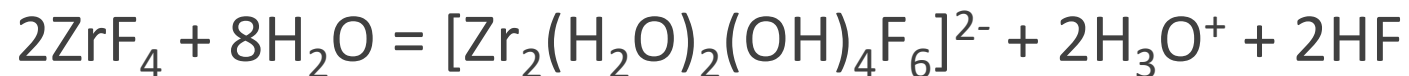


➤ Катіонні похідні (солі E^{+4}) також сильно гідролізовані (за катіоном)



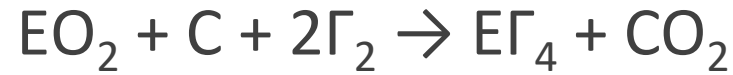
➤ Продукти гідролізу – оксосолі (TiO^{2+} – титаніл, ZrO^{2+} – цирконіл, HfO^{2+} – гафніл), а також $\text{Zr}_2\text{O}_3^{2+}$, $[\text{TiO}]_n^{2n+}$

➤ Продукти гідролізу ZrF_4 залежать від умов:

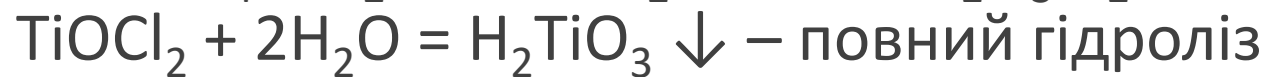


Галогеніди металів

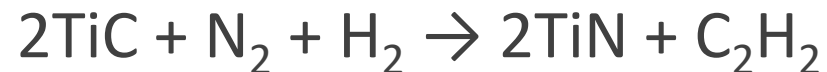
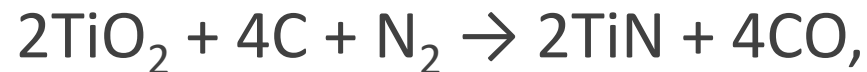
- Одержують за схемами, що характерні для неметалів:



- У водних розчинах сильно гідролізовані



- Карбіди, сульфіди та нітриди мають змінний склад.
- Отримують прямими або непрямими методами за високих температур:



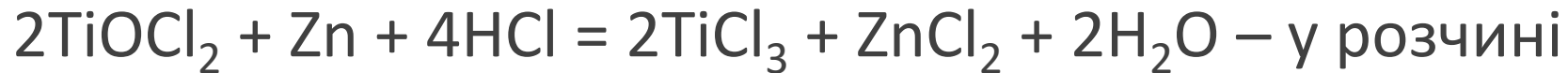
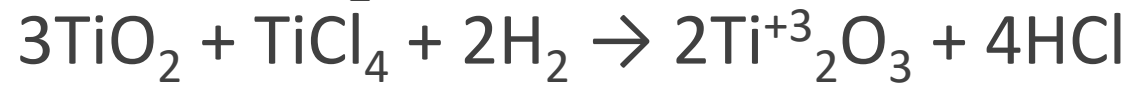
ZrC, HfC – найбільш тугоплавкі речовини

Сполуки E(+3) та E(+2)

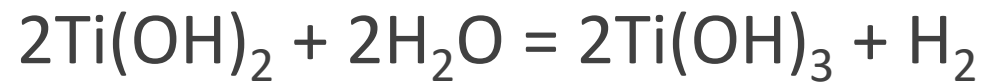
- Сполуки E(+3) та E(+2) нестійкі. Для Zr та Hf необхідний сильний відновник (високі температури)



- Для Ti можливі альтернативні способи за нагрівання

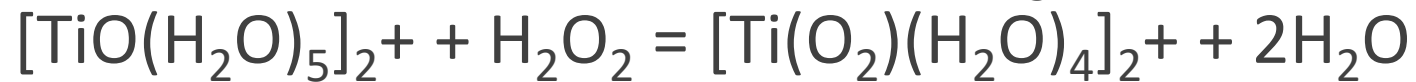
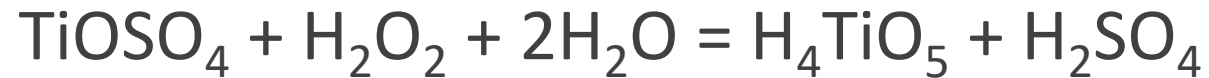


- Сполуки Ti^{+3} та Ti^{+2} – сильні відновники



Комплексні сполуки

➤ Пероксидні комплекси



комплекс забарвлений у **Ті (жовто-помаранчевий)**

та **безбарвний** у Zr та Hf. Використання – визначення Ті та H_2O_2

➤ Для елементів більш характерні аніонні комплекси: $[\text{E}\Gamma_6]^{2-}$, $[\text{EO}_3]^{2-}$, $[\text{ES}_3]^{2-}$, $[\text{E}(\text{SO}_4)_3]^{2-}$

➤ Аквакомплекси $[\text{E}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ **безбарвні**, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – **фіолетовий** (аналічне визначення!)

➤ Характерні координаційні числа: Ті – 6, рідше 4; Zr, Hf – 6, рідше 7 та 8

Використання сполук елементів

Титан.

- Титан є легким і корозійно стійким (навіть у морській воді) конструкційним матеріалом.
- Інертність титану дозволяє використовувати його для протезування (імплантування).
- TiO_2 – каталізатор та пігмент білої фарби.
- TiCl_4 – каталізатор синтезу поліетилену (Циглер-Натт).

Цирконій.

- Металічний цирконій не захоплює нейтрони, тому знаходить використання як конструкційний матеріал ядерних реакторів.
- ZrO_2 – високовогнетривкий матеріал.

Гафній.

- На відміну від цирконію, гафній захоплює нейтрони і тому входить у матеріал регулюючих стрижнів в ядерних реакторах.
- Сплав 80% TaC і 20% HfC найбільш тугоплавкий серед речовин ($4215\text{ }^\circ\text{C}$)