

ФГБОУВПО

Воронежский Государственный Университет Инженерных
Технологий

Кафедра неорганической химии и химической технологии

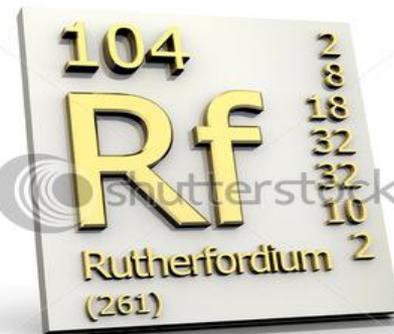
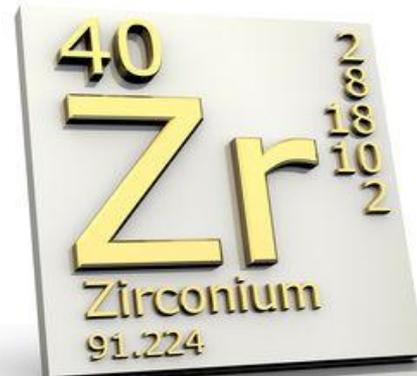
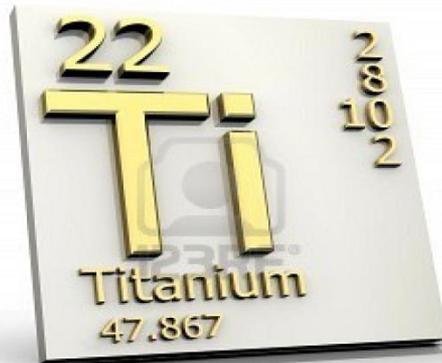
IV группа побочная подгруппа

Выполнила: студентка I курса
факультета ЭХТ группы х113

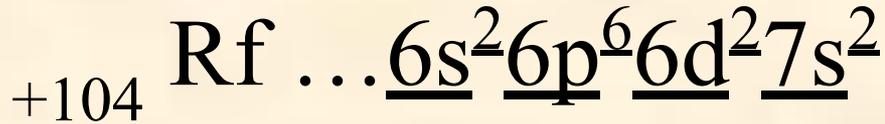
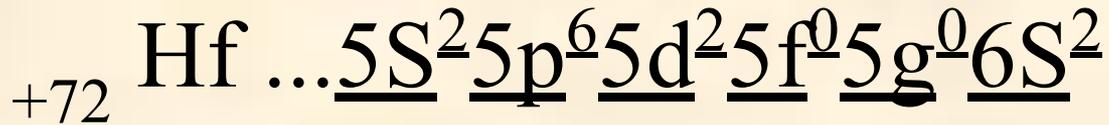
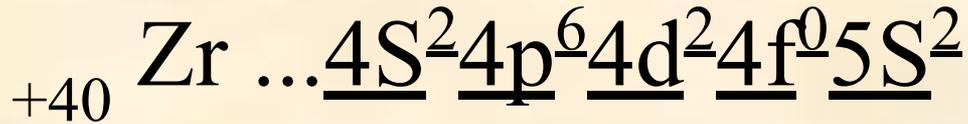
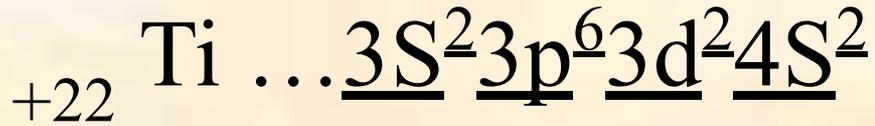
Зарытовских О. А.

Руководитель: к.х.н., доц. НХ и ХТ
Перегудов Ю.С.

Элементы побочной подгруппы IV группы образуют подгруппу титана.

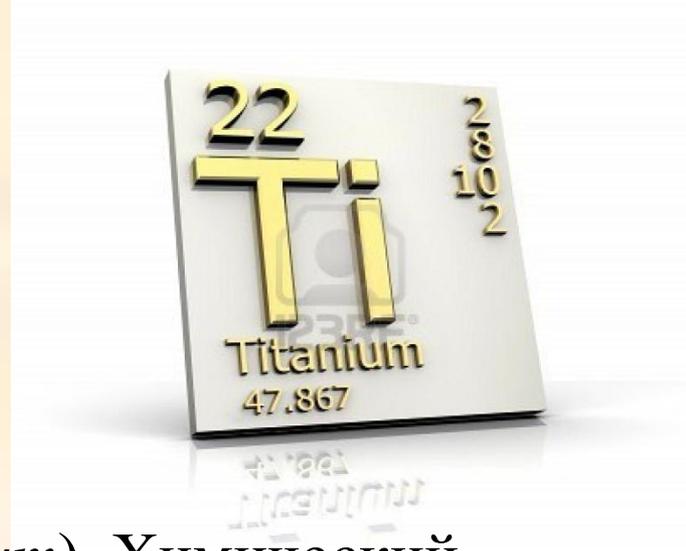


Электронное строение



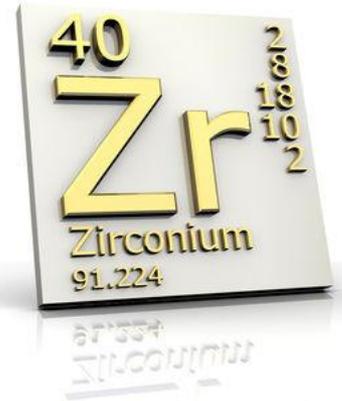
- Атомы элементов подгруппы титана имеют **в наружном слое по два электрона**, а во втором снаружи слое—по 10 электронов, из которых **два—на d-подуровне**.

Титан



Титан (лат. *Titanium*) Химический элемент с порядковым номером 22, атомный вес 47,88. Твердый серебристый металл. Титан - химически активный элемент, в соединениях имеет степени окисления +4, реже +3 и +2. При обычной температуре и вплоть до 500-550 °С коррозионно устойчив, что объясняется наличием на его поверхности тонкой, но прочной оксидной пленки.

Цирконий



Цирко́ний (лат. *Zirconium*; обозначается символом **Zr**) — элемент с атомным номером 40. Для циркония характерна степень окисления +4. Более низкие степени окисления +2 и +3 известны для циркония только в его соединениях с хлором, бромом и иодом.

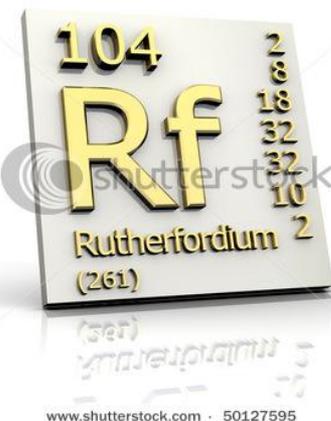
Гафний



Гафний (лат. Hafnium), Hf ,
химический элемент с
атомным номером 72,
атомная масса 178,49.
Природный гафний состоит
из шести изотопов. Наиболее
характерна степень
окисления гафния +4
(валентность IV).
Соединения в степенях
окисления +3 и +2
малоустойчивы.



Резерфордий



Резерфордий (лат. *Rutherfordium*, **Rf**, до 1997 года также **Курчатовий**, **Ku**) — химический элемент номер 104 в периодической системе. Резерфордий — высокорadioактивный искусственно синтезированный элемент. Этот элемент не может где-либо использоваться и про него мало что известно, поскольку он никогда не был получен в макроскопических количествах. Резерфордий — первый трансактиноидный элемент, его предсказанные химические свойства близки к гафнию.

Титан. История открытия.

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, 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. Через 10 лет открытие титана состоялось в третий раз. Французский учёный Л. Воклен обнаружил титан в анатазе и доказал, что рутил и анатаз – идентичные окислы титана.

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 Аркель и И. де Бур в 1925 термическим разложением паров иодида титана TiI_4 .

История и происхождение названия циркония

- **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).

История открытия гафния

- Существование гафния было предсказано Д. И. Менделеевым в 1870. Открыт гафний был в 1923 датчанином Д. Костером и венгром Д. Хевеши в Копенгагене (отсюда и название: от латинского Hafnia — Копенгаген) при изучении цирконийсодержащего образца методом рентгеновской спектроскопии. Металлический гафний приготовлен впервые Хевеши в 1926 восстановлением гафната калия K_2HfO_3 натрием:



Открытие резерфордия

Впервые сто четвёртый элемент периодической системы с массовым числом 260 был синтезирован в 1964 году учёными Объединенного института ядерных исследований в Дубне под руководством Г. Н. Флёрова. Удалось выделить в наблюдаемом, спонтанном делении два периода полураспада - 0,1 и 3,5 с, а также оценить количественно химические свойства элемента - температуру кипения KuCl_4 , равную $450 \pm 50^\circ$. Это достижение было признано как научное открытие и занесено в Государственный реестр открытий СССР под № 37 с приоритетом от 9 июля 1964 г.

Нахождение в природе

Титан

- В свободном виде не встречается. Важнейшие минералы титана: рутил TiO_2 , ильменит FeTiO_3 , титаномагнетит $\text{FeTiO}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$, перовскит CaTiO_3 и титанит (сфен) CaTiOSiO_4 .

Цирконий

- В природе распространены циркон (ZrSiO_4) (67,1 % ZrO_2), бадделеит (ZrO_2) и различные сложные минералы (эвдиалит $(\text{Na, Ca})_5(\text{Zr, Fe, Mn})[\text{O, OH, Cl}][\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ и др.).

Гафний

- Относится к рассеянным элементам. Собственных минералов не образует, встречается в виде примеси к минералам циркония

Характеристика элементов группы IV B

Свойство	Элемент		
	Ti	Zr	Hf
Радиус атома (ковалентный), пм	132	145	144
Содержание в земной коре ω%	0,56	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$
Содержание в организме человека ω%	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	-
Электроотрицательность	1,5	1,3	1,3
Главные СО	+2,+3,+4	+2,+3,+4	+3,+4

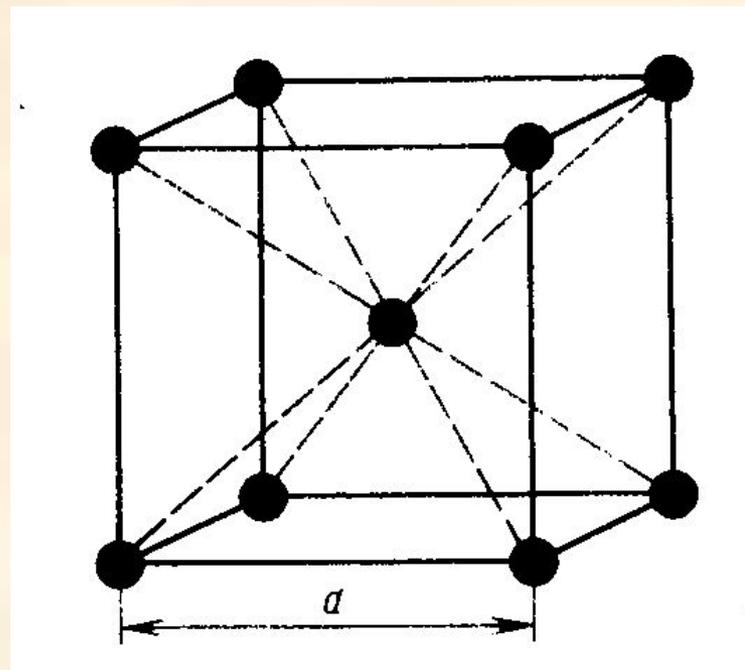
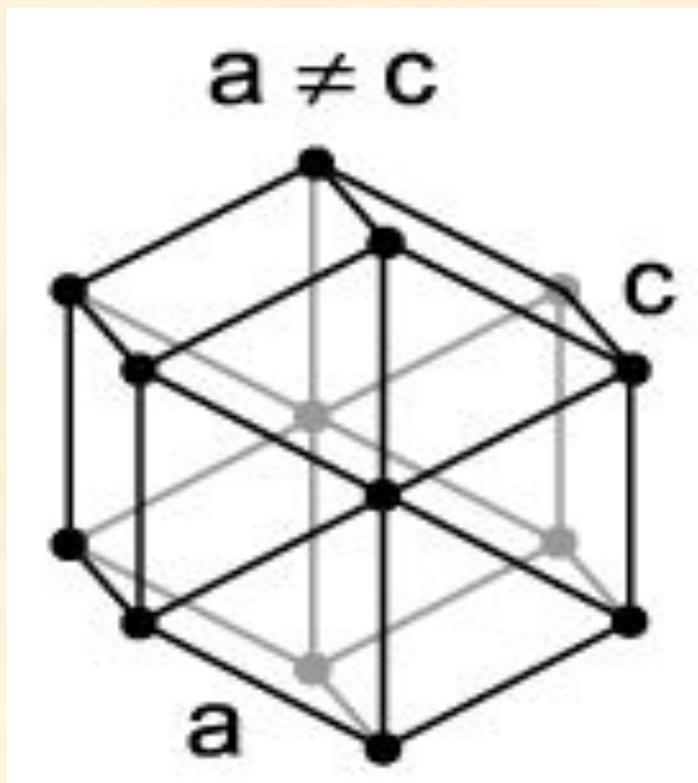
Физические свойства

По физическим свойствам элементы подгруппы титана являются типичными металлами, имеющими вид стали. Чистые металлы хорошо поддаются механической обработке. Но даже незначительные примеси некоторых элементов (H, O, N, C и др.) сообщают им хрупкость. Их характерные константы:

	Ti	Zr	Hf
Плотность, г/см³	4,5	6,5	13,3
Температура плавления, °C	1670	1855	2220
Температура кипения, °C	3170	4330	5690
Электропроводность (Hg=1)	2	2	3

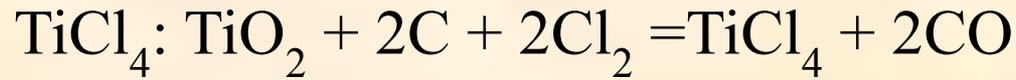
Физические свойства

- Титан, цирконий и гафний существуют в двух кристаллических модификациях: α -формы с гексагональной решёткой и β -формы с кубической объёмноцентрированной.

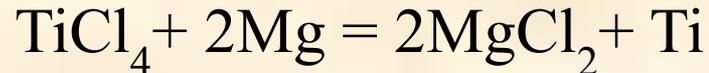


Получение Титана

- 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



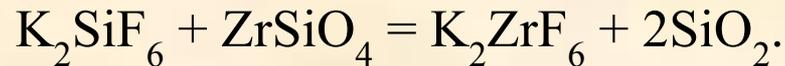
- Образующиеся пары TiCl_4 при 850°C восстанавливают Mg:



- Полученную титановую «губку» переплавляют и очищают. Ильменитовые концентраты восстанавливают в электродуговых печах с последующим хлорированием возникающих титановых шлаков. Рафинируют титан иодидным способом или электролизом, выделяя Ti из TiCl_4 . Для получения титановых слитков применяют дуговую, электроннолучевую или плазменную переработку.

Получение циркония

- Обогащенную циркониевую руду спекают при 600—700°C с фторсиликатом калия K_2SiF_6 (фторидный способ):

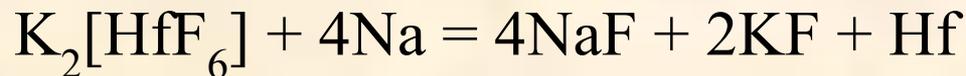


- Далее фторцирконат калия K_2ZrF_6 (вместе с фторцирконатом гафния K_2HfF_6) выщелачивают водой, подвергают дробной кристаллизации (для очистки от примеси гафния). Затем в расплаве цирконий восстанавливают электролизом.
- При хлоридном способе руду хлорируют в присутствии кокса, полученный тетрахлорид циркония $ZrCl_4$ очищают сублимационно-десублимационным методом, затем восстанавливают магнием:
$$ZrCl_4 + 2Mg = Zr + 2MgCl_2.$$
- При использовании щелочного способа руду спекают с гидроксидом натрия $NaOH$, содой Na_2CO_3 или смесью карбоната кальция $CaCO_3$ и хлорида кальция. Затем проводят кислотное выщелачивание Na_2ZrO_3 или $CaZrO_3$. Чистый Zr получают термическим разложением тетраиодида ZrI_4 в парах.

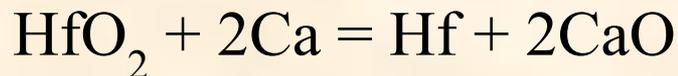
Получение гафния

- Получают попутно с цирконием. Отделить гафний от всегда сопутствующего ему в природе элемента-аналога циркония очень трудно из-за близости их химического поведения, что объясняется близостью ионных радиусов Hf^{4+} и Zr^{4+} . Разделение проводят с помощью ионного обмена и экстракцией растворителями.

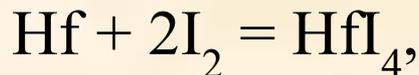
- После отделения методом экстракции и дробной кристаллизации получают комплексный фторид $\text{K}_2[\text{HfF}_6]$. Далее проводят магний-, кальций- или натрийтермию в атмосфере Ar или He:



- Гафний получают также восстановлением HfO_2 кальцием при $1300\text{ }^\circ\text{C}$:

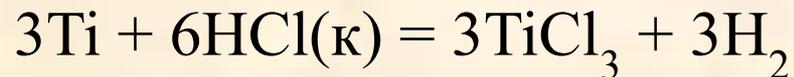


- Глубокую очистку получаемого таким образом гафния проводят в химическом реакторе при $600\text{ }^\circ\text{C}$:



Химические свойства титана

- При нагревании на воздухе до 1200°С Ti загорается с образованием оксидных фаз переменного состава TiO_x.
- При нагревании Ti взаимодействует с галогенами.
- Соляная, плавиковая, концентрированная серная, а также горячие органические кислоты: щавелевая, муравьиная (НСООН) и трихлоруксусная (ССl₃СООН) реагируют с титаном.



Химические свойства титана

- Диоксид титана амфотерен, то есть проявляет как основные, так и кислотные свойства (хотя реагирует главным образом с концентрированными кислотами).
- Медленно растворяется в концентрированной серной кислоте, образуя соответствующие соли четырёхвалентного титана:



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

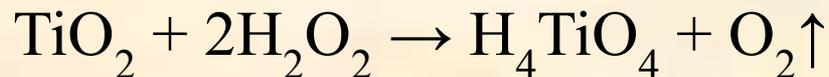


- То же происходит и в концентрированных растворах карбонатов или гидрокарбонатов:

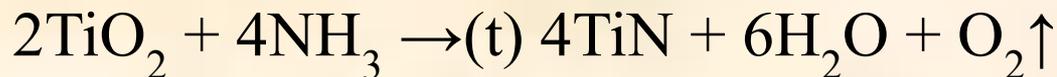


Химические свойства титана

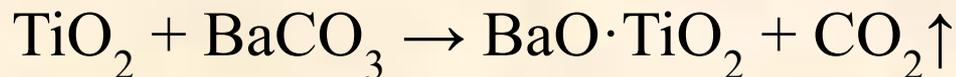
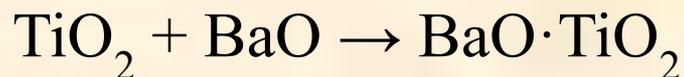
- С перекисью водорода даёт ортотитановую кислоту:



- При нагревании с аммиаком даёт нитрид титана:



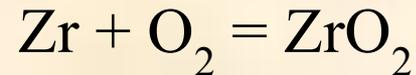
- При сплавлении с оксидами, гидроксидами и карбонатами образуются титанаты и двойные оксиды:



- При нагревании восстанавливается углеродом и активными металлами (Mg, Ca, Na) до низших оксидов.
- При нагревании с хлором в присутствии восстановителей (углерода) образует тетрахлорид титана.

Химические свойства циркония

- Цирконий выше 800 °С энергично взаимодействует с кислородом воздуха.



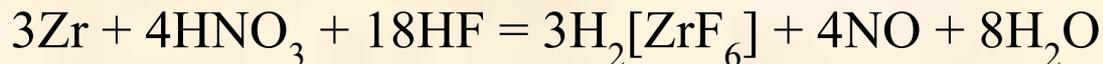
- Цирконий активно поглощает водород уже при 300 °С, образуя твердый раствор и гидриды ZrH и ZrH_2 .
- С азотом цирконий образует при 700-800 °С нитрид ZrN .
- Цирконий взаимодействует с углеродом при температуре выше 900 °С с образованием карбида ZrC .
- Цирконий вступает в реакцию с фтором при обычной температуре, а с хлором, бромом и иодом при температуре выше 200 °С, образуя высшие галогениды ZrX_4 (где X - галоген).

Химические свойства циркония

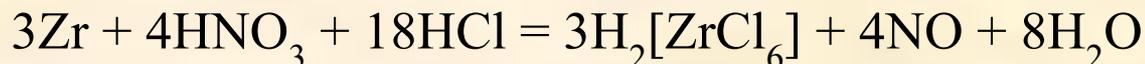
- Цирконий взаимодействует с кислотами, если возможно образование его анионных комплексов. Так, мелко раздробленный цирконий растворяется в плавиковой кислоте:



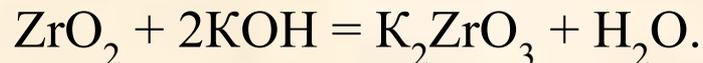
- в смеси азотной и плавиковой кислот:



- в царской водке:



- Цирконий устойчив к растворам щелочей.
- Диоксид ZrO_2 не реагирует с водой, концентрированными соляной HCl и азотной HNO_3 кислотами. Взаимодействует с концентрированной плавиковой и серной кислотами. С расплавленными щелочами ZrO_2 реагирует с образованием солей — цирконатов:

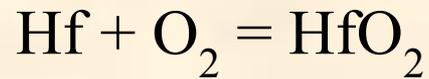


- При подкислении растворов цирконатов выделяется гидратированный гелеобразный оксид $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (гидроксид циркония):

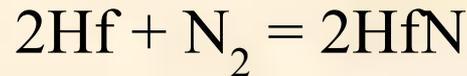


Химические свойства гафния

- По химическим свойствам гафний подобен цирконию.
- При нормальных условиях устойчив к коррозии из-за образования оксидной пленки HfO_2 . При нагревании химическая активность гафния возрастает. При температурах выше $700\text{ }^\circ\text{C}$ он реагирует с кислородом воздуха:



- С азотом при $700\text{—}800\text{ }^\circ\text{C}$ образуется нитрид гафния HfN

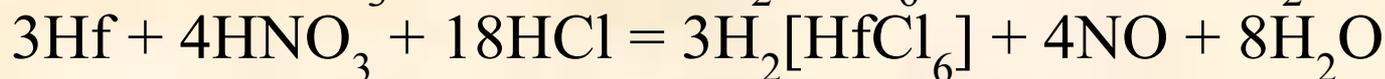
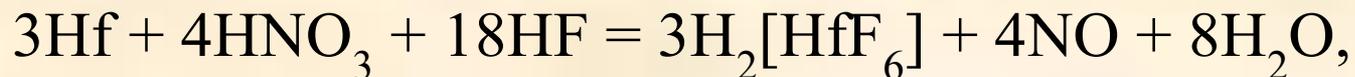


- При $350\text{—}400\text{ }^\circ\text{C}$ металлический гафний поглощает водород с образованием гидрида HfH_2 , выше $400\text{ }^\circ\text{C}$ гидрид отдает водород.
- Гафний взаимодействует с кислотами, только если создаются условия окисления и образования анионных комплексов Hf(IV) . Мелко раздробленный гафний растворяется в плавиковой кислоте:



Химические свойства гафния

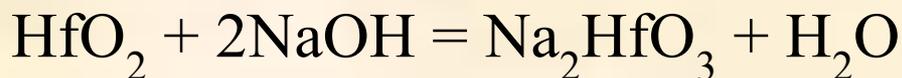
- В смеси азотной и плавиковой кислот и в царской водке идут реакции:



- С концентрированной серной кислотой гафний взаимодействует только при кипячении:

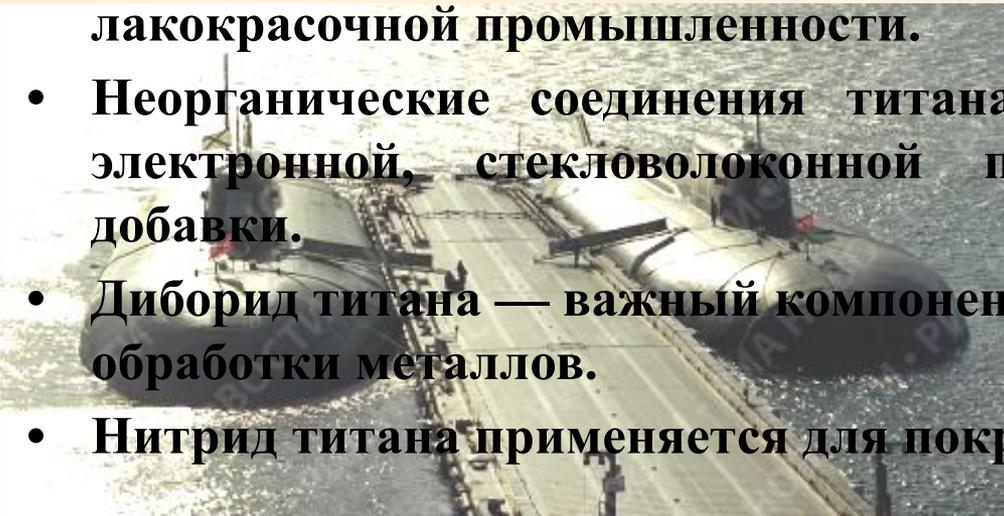
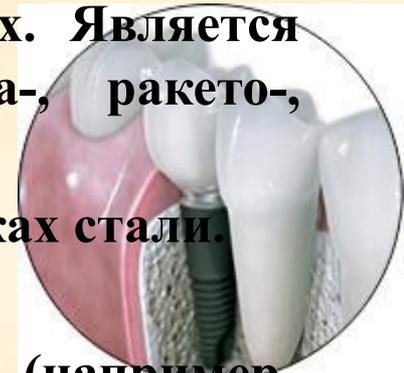


- Гафний устойчив к растворам щелочей.
- Диоксид HfO_2 не растворяется в воде, концентрированных соляной и азотной кислотах, но взаимодействует с концентрированной плавиковой и серной кислотами. С расплавленными щелочами HfO_2 реагирует с образованием солей — гафнатов:



Применение титана

- **В виде сплавов**
- Металл применяется в химической промышленности (реакторы, трубопроводы, насосы), лёгких сплавах, ортопротезах. Является важнейшим конструкционным материалом в авиа-, ракето-, кораблестроении.
- Титан является легирующей добавкой в некоторых марках стали.
- **В виде соединений**
- Белый диоксид титана (TiO_2) используется в красках (например, титановые белила), а также при производстве бумаги и пластика.
- Титанорганические соединения (напр. тетрабутоксититан) применяются в качестве катализатора и отвердителя в химической и лакокрасочной промышленности.
- Неорганические соединения титана применяются в химической, электронной, стекловолоконной промышленности в качестве добавки.
- Диборид титана — важный компонент сверхтвёрдых материалов для обработки металлов.
- Нитрид титана применяется для покрытия инструментов.



Применение циркония

- **Металлический цирконий, не содержащий гафния, и его сплавы применяются в атомной энергетике для изготовления конструкций ядерных реакторов.**
- **В металлургии применяется в качестве лигатуры. Хороший раскислитель и деазотатор. Легирование сталей цирконием (до 0,8 %) повышает их механические свойства и обрабатываемость. Делает также более прочными и жаростойкими сплавы меди при незначительной потере электропроводности.**
- **Цирконий используется очень широко в пиротехнике (производство салютов и фейерверков), производстве химических источников света, (факелы, осветительные ракеты, осветительные бомбы, ФОТАБ — фотоавиабомбы; широко применялся в фотографии в составе одноразовых ламп-вспышек).**
- **В виде конструкционного материала идет на изготовление кислотостойких химических реакторов, арматуры, насосов.**
- **Цирконий применяется для создания костных, суставных и зубных протезов, а также хирургического инструмента.**



Применение гафния

- Основная часть производимого гафния в виде HfO_2 применяется для изготовления регулирующих стержней ядерных реакторов и защитных экранов.
- Применяется в качестве материала для катодных трубок и электродов в выпрямителях и газоразрядных трубках высокого давления.
- Жаропрочные сплавы гафния с танталом, молибденом и вольфрамом используются для изготовления камер сгорания реактивных двигателей.



Спасибо за
внимание.