

Лекція. 26.

Тема. Елементи IVB групи Періодичної системи.

Мета. Розглянути електронну будову атомів хімічних елементів IVB групи, способи отримання простих речовин, типові фізичні та хімічні властивості хімічних елементів, їх оксидів, гідроксидів та солей, а також основні області використання простих речовин та їх сполук.

Вступ.

Четверта група Періодичної системи елементів складається з двох підгруп: А-підгрупи – Карбон, Силіцій, Германій, Станум, Плюмбум, і В-підгрупи – Титан, Цирконій, Гафній. IVA група містить неметали та метали. Елементи В-підгрупи IV групи є металами. Важливість знань про ці елементи для хіміка зумовлена їх практичною значущістю, а також тих матеріалів, що виготовляються з їх сполук.

План.

1. Загальна характеристика елементів В-підгрупи IV групи.
2. Хімічні властивості елементів підгрупи Скандію.
3. Фізичні властивості.
4. Хімічні властивості елементів підгрупи Титану.
5. Застосування сполук елементів підгрупи Титану.

Зміст лекції.

1. Загальна характеристика елементів В-підгрупи IV групи

До побічної підгрупи IV групи належать елементи Титан Ti, Цирконій Zr, Гафній Hf і Резерфордій Rf. Всі вони повні електронні аналоги. Атоми елементів підгрупи Титану мають незавершений передостанній електронний шар, де міститься по два *d*-електрони. На зовнішньому електронному рівні у них розташовано по два *s*-електрони. Основними для цих елементів є позитивні ступені окиснення: +4 і рідше +2 або +3.

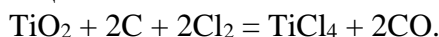
При переході від Титану до Цирконію атомні та іонні радіуси елементів дещо збільшуються, а від Цирконію до Гафнію внаслідок лантаноїдного стиснення майже однакові. Тому за властивостями Цирконій і Гафній дуже подібні.

На відміну від елементів підгрупи Германію, в підгрупі Титану із зростанням протонного числа атомів стійкість вищих ступенів окиснення збільшується. Для Титану та його аналогів найхарактерніший ступінь окиснення +4, відомі також сполуки Ti (III) і Ti (II). Цирконій і Гафній майже не виявляють здатності до утворення сполук з нижчими ступенями окиснення елементів.

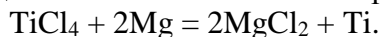
2. Поширення в природі та добування.

Вміст Титану у земній корі становить 0,63, Цирконію – $2,5 \cdot 10^{-2}$, Гафнію – $2 \cdot 10^{-2}$ %. Елементи підгрупи Титану знаходяться в природі лише у вигляді сполук. Основні мінерали Титану це *рутил* TiO₂, *ільменіт* FeTiO₃, *титаномагнетит* FeTiO₃ · nFe₃O₄. Найпоширеніші мінерали Цирконію: *циркон* ZrSiO₄ та *баддалейт* ZrO₂. Гафній своїх мінералів не утворює, а буває супутником Цирконію в його мінералах.

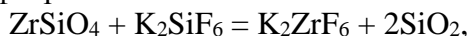
Для добування титану руду спочатку збагачують і виділяють з неї TiO₂, який перетворюється на TiCl₄ за реакцією:



З тетрахлориду титан відновлюють магнієм або натрієм:



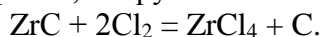
Для добування цирконію і гафнію концентрати силікатів відповідних елементів розкладають, спікаючи їх з фторосилікатом калію:



а також піддаючи карбідизації:

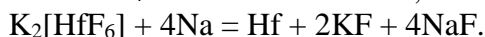
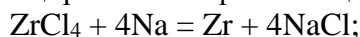


Карбід цирконію, що утворився, хлорують:



Для розділення цирконію та гафнію застосовують порційну кристалізацію K_2ZrF_6 і K_2HfF_6 , ректифікацію летких сполук (MeCl_4), іонний обмін, селективну екстракцію.

Для добування металічних цирконію і гафнію їх відновлюють із сполук натрієм:



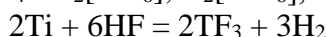
3. Фізичні властивості.

Титан, цирконій і гафній – сріблясто-білі метали, пластичні, тугоплавкі. При забрудненні домішками (понад 0,01%) стають крихкими. При нагріванні Ti , Zr і Hf можуть сильно вбирати водень і азот, утворюючи при цьому гідриди і нітриди. Тому зварювати ці метали можна лише аргоно-дуговим полум'ям. За звичайних умов стійкі до дії повітря і води.

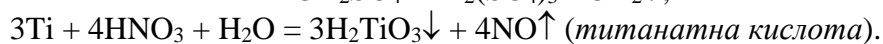
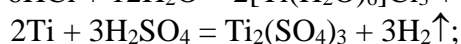
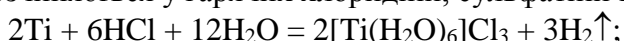
4. Хімічні властивості елементів підгрупи Титану

Найхарактернішим ступенем окиснення для всіх елементів підгрупи Титану є +4. Сполуки, в яких ці елементи виявляють ступені окиснення +2, нестійкі і окиснюються на повітрі. Відомі сполуки Титану (III).

Титан, Цирконій і Гафній на холоді хімічно малоактивні, стійкі проти корозії на повітрі завдяки наявності на поверхні металу захисної плівки оксидів EO_2 . За кімнатної температури ці метали повільно розчиняються у концентрованій фторидній кислоті з утворенням сполук TiF_3 , ZrF_4 , HfF_4 і $\text{H}_2[\text{ZrF}_6]$, $\text{H}_2[\text{HfF}_6]$, а також у суміші HNO_3 і HF :



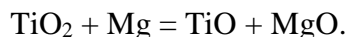
Активність цих металів помітно зростає при нагріванні. Титан, на відміну від Цирконію і Гафнію, розчиняється у гарячих хлоридній, сульфатній і нітратній кислотах:



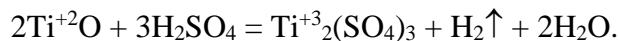
При нагріванні до температури червоного жару Ti , Zr і Hf згоряють у кисні до оксидів EO_2 . У порошкоподібному стані ці метали пірофорні.

За температури $800\text{ }^\circ\text{C}$ вони взаємодіють з азотом з утворенням нітридів EN , за температури $150\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ – з галогенами з утворенням галогенідів EG_4 , а при нагріванні з воднем – гідриди EH_2 . При нагріванні сірки з вільними металами можна добути сульфідів TiS_2 і ZrS_2 . Високотемпературним синтезом або взаємодією EO_2 з вуглецем добувають карбіди EC . Карбіди, нітриди, силіциди (ESi_2) і бориди (EB і EB_2) елементів підгрупи Титану дуже тверді, тугоплавкі ($3000\text{--}4000\text{ }^\circ\text{C}$), добре проводять електричний струм, хімічно інертні.

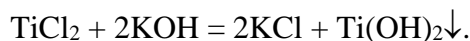
Оксид титану (II) золотистого кольору утворюється при відновленні TiO_2 під дією Mg , Zn , C або Ti :



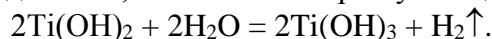
Оксид титану (II) має основні властивості і добре розчиняється у H_2SO_4 , при цьому утворюється сульфат Ti (III):



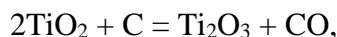
При взаємодії галогенідів титану (II) з лугами випадає в осад чорний гідроксид титану (II):



$\text{Ti}(\text{OH})_2$ – сильний відновник, який повільно реагує з водою:



Оксид титану (III) можна добути високотемпературним відновленням TiO_2 вуглецем:

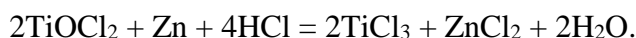


або за реакцією:

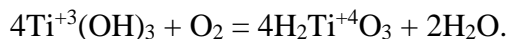


Під час нагрівання на повітрі і кип'ятіння з HNO_3 оксид титану (III) переходить в TiO_2 . Оксиди Zr_2O_3 і Hf_2O_3 не добути.

Солі титану (III) отримують при дії водню на кристалічні сполуки титану (IV) при нагріванні; в розчині їх добувають відновленням активними металами в кислому середовищі:



При дії лугів на розчини солей титану (III) утворюється темно-червоний осад $\text{Ti}(\text{OH})_3$, який легко окиснюється:

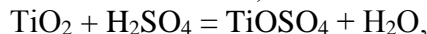


Оксид та гідроксид титану (III) мають основні властивості.

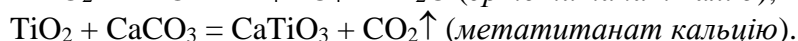
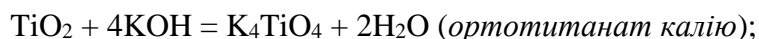
Сполуки елементів підгрупи Титану із ступенем окиснення +4 найстійкіші і мають найбільше практичне значення. Оксиди EO_2 мають амфотерні властивості, їх кислотна функція посилюється зі зменшенням протонного числа елементів, тобто від Hf до Ti. Так, TiO_2 виявляє переважно кислотні властивості, а HfO_2 – основні.

У межах підгрупи посилюються основні властивості оксидів EO_2 і послаблюється їх окиснювальна активність. Внаслідок координаційної насиченості атомів металів реакційна здатність оксидів EO_2 невелика.

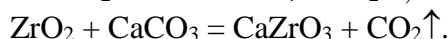
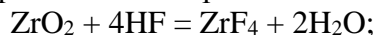
Оксид титану (IV) розчиняється у концентрованій H_2SO_4 з утворенням сульфату титанілу TiOSO_4 (TiO^{2+} називається титаніл-іон):



а у розплавах лугів і карбонатів лужних і лужноземельних металів – з утворенням мета- й ортотитанатів:



Оксиди ZrO_2 і HfO_2 здатні розчинятися у концентрованій HF з утворенням тетрафторидів цих металів, а також у розплавах лугів і карбонатів лужних і лужноземельних металів з утворенням метацирконатів і метагафнатів:



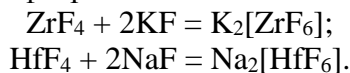
Кислотні властивості сполук EO_2 і $\text{E}(\text{OH})_4$ виражені слабо, тому розчинні титанати, цирконати і гафнати у воді сильно гідролізують з утворенням відповідних гідроксидів. Гідроксиди $\text{E}(\text{OH})_4$ – білі, погано розчинні у воді сполуки, здатні до утворення колоїдних розчинів.

Титан, подібно до Стануму, може утворювати гідроксиди двох форм: α - і β -. α -Гідроксиду титану (IV) відповідає формула H_4TiO_4 або $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (α -титанатна кислота); β -титанатну кислоту можна записати як H_2TiO_3 або $\text{TiO}(\text{OH})_2$, вона інертніша, ніж H_4TiO_4 , погано розчиняється у лугах і кислотах, розчиняється тільки у фторидній, а при нагріванні – у концентрованій сульфатній кислоті. У разі тривалого зберігання α -титанатна кислота перетворюється на β -титанатну кислоту.

Оскільки гідроксиди $\text{E}(\text{OH})_4$ амфотерні, вони можуть розчинятися у сильних кислотах з утворенням розчинних солей $\text{E}(\text{SO}_4)_2$, $\text{E}(\text{NO}_3)_4$, $\text{E}(\text{ClO}_4)_4$. Ці солі у водних розчинах сильно гідролізують з утворенням основних солей $\text{E}(\text{OH})_2\text{SO}_4$, $\text{E}(\text{OH})_3\text{NO}_3$,

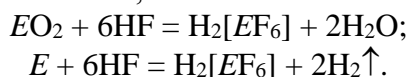
$E(\text{OH})_2(\text{ClO}_4)_2$, які часто записують як солі титанілу TiOSO_4 , цирконілу $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, гафнілу HfOSO_4 .

Тетрагалогеніди титану та його аналогів можуть сполучатися з галогеноводневими кислотами і відповідними галогенідами з утворенням комплексних сполук ($\text{KЧ} = 6, 8$). Найлегше утворюються розчинні фториди:



Одночасно утворюються фтороцирконати і фторогафнати складу $\text{Me}_3[\text{EF}_7]$ і $\text{Me}_4[\text{EF}_8]$.

Саме утворенням міцних фторидних комплексів пояснюється розчинність оксидів і гідроксидів титану (IV) та його аналогів, а також вільних металів у фторидній кислоті:



5. Застосування сполук елементів підгрупи Титану.

Завдяки високій корозійній стійкості, легкості і жароміцності ці метали застосовують як матеріал для будування літаків, морських суден, космічних ракет і кораблів. За міцністю титан переважає усі легкі сплави, крім того його сплави жаростійкі. Стійкість титану проти корозії та його міцність не знижуються навіть при нагріванні до 700°C .

Властивість порошкоподібного титану вбирати гази використовують для створення глибокого вакууму в складних приладах для дослідження плазми.

Цирконій використовують для легування сталей, у ракетобудуванні як конструкційний матеріал в атомній техніці. Цирконій не зазнає нейтронної корозії.

Гафній має високу здатність вбирати теплові нейтрони, тому застосовується для виготовлення аварійних стержнів для ядерних реакторів.

Надзвичайно тверді матеріали на основі TiC , що містять WC , використовуються для отримання твердих сплавів, з яких виготовляють свердла, різці, TiC також застосовують для видалення кисню із сталі під час виплавляння, TiN – для шліфування коштовних каменів, із TiB_2 виготовляють деталі турбін, турбогенераторів і ракет. TiO_2 використовується як каталізатор в органічному синтезі. Біліло на основі TiO_2 має високу кислото- і світлостійкість.

Карбід цирконію ZrC використовують для різання скла і шліфування, ZrO_2 додають у шихту для виготовлення тугоплавкого скла, емалей та поливи. Великі прозорі кристали ZrO_2 з домішками HfO_2 – це фіаніти, які мають великий показник заломлення світла, високу твердість, міцність і хімічну стійкість. Їх застосовують у техніці і для виготовлення прикрас.

Література.

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов. – 4-е изд., испр. – Москва: Высш. шк., Изд. центр «Академия», 2001. – 743 с., ил.
2. Березан О.В. Збірник задач з хімії. – Тернопіль: Підручники і посібники, 2009. – 320 с.
3. Неділько С.А., Попель П.П. Загальна й неорганічна хімія: задачі та вправи. Навч. посібник. – К.: Либідь, 2001. – 400 с.
4. Лидин Р.А. и др. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. 3-е изд., испр. / Р.А.Лидин, В.А.Молочко, Л.Л.Андрева; Под ред. Р.А.Лидина. – М.: Химия, 2000. – 480 с.: ил. ISBN -724-1163-0
5. Лидин Р.А. и др. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. 3-е изд., испр. / Р.А.Лидин, В.А.Молочко, Л.Л.Андрева; Под ред. Р.А.Лидина. – М.: Химия, 2000. – 480 с.: ил. ISBN -724-1163-0

6. Кириченко В.І. Загальна хімія: Навчальний посібник. [для студ. інженер.–техн. спец. вищ. навч. закл.] / Віктор Іванович Кириченко; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №14/18.2–1285 від 03.06.2005]. – Київ: Вища шк., 2005. –639с.: іл., 83 рис., 80 табл. – Інформаційне середовище: на поч. розд. – Контрол. запитання: після розд. – Структурно-логічні схеми: після розд. – Бібліогр.: с. 635 (22 назви). – ISBN 966-642-182-8.
7. Михалічко Б.М. Курс загальної хімії. Теоретичні основи: Навчальний посібник / Михалічко Борис Миронович; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 1.4/18-Г-1180 від 22.11.2006]. – Київ: Знання, 2009. – 548 с. - Бібліогр.: с. 511 (21 назва). – Предм. покажч.: с. 543–548. – ISBN 978-966-346-712-2.
8. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.2: Химия непереходных элементов: Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2004.-368 с. ISBN 5-7695-1436-9.
9. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн.1 : Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2007.-352 с. ISBN 5-7695-2532-0.
10. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн.2 : Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2007.-400 с. ISBN 5-7695-2533-9.
11. Загальна та неорганічна хімія у двох частинах: Підручник. Частина II [для студ. вищ. навч. закл.] / О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Ледовських, С.В. Іванов; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 212 від 03.06.1999]. – Київ: Пед. преса, 2000. – 784с.: іл., 125 рис., 63 табл. – Бібліогр.: с. 771 (28 назв). – Імен. покажч.: с.772–773. – Предметн. покажч.: с.774–783. – ISBN 955-7320-13-8.
12. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія: Підручник [для студ. вищ. навч. закл.] / Неоніла Володимирівна Романова; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №13710594 від 30.06.1995]. – Київ: Ірпінь: ВТФ «Перун», 2004. – 480с.: 54 рис., 30 табл. – Бібліогр.: с. 465 (25 назв). – Імен. покажч.: с. 466–467. – Предм. покажч.: с. 468–477. – ISBN 966-569-106-6.
13. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. – Москва: Высш. шк., 1997. – 527 с.
14. Самостійна робота студентів при вивченні хімії: навч. посіб. / Ю.В. Ліцман, Л.І. Марченко, С.Ю. Лебедев.– Суми: Сумський державний університет, 2011. – 349 с. ISBN 978-966-657-338-7.
15. Методичні вказівки до практичних робіт з загальної хімії (для студентів усіх спеціальностей) (Уклад.: Т.М.Волох, Н.М.Максименко, В.В.Приседський, Л.І.Рубльова, С.Г.Шейко; Під ред. В.В.Приседського. – Донецьк: ДонНТУ, 2005. – 183 с.
16. Буря О.І., Повхан М.Ф., Чигвінцева О.П., Антрапцева Н.М. Загальна хімія: Навчальний посібник. – Дніпропетровськ: Наука і освіта, 2002. – 306 с.

Запитання для самоперевірки.

1. Будова атомів. Зміна атомних радіусів і енергії йонізації по групі. Валентність і ступінь оксидації атомів. Причини схожості властивостей Цирконію і Гафнію.
2. Розповсюдженість та форми знаходження у природі.
3. Отримання металів.
4. Фізичні властивості.
5. Хімічні властивості. Відношення до неметалів, води, кислот і лугів.
6. Оксиди Тітану (II, III, IV). Оксиди Цирконію і Гафнію (IV). Тугоплавкість діоксидів. Їх відношення до води, кислот, лугів. Сильні відновні властивості TiO.
7. Гідроксиди Тітану (II, III, IV). Їх кислотно-основні властивості. Відношення до води,

кислот, лугів. Титанати, цирконати, гафнати, отримані "сухим" способом і у водних розчинах. Будова титаніл-йону і відповідних похідних Цирконію і Гафнію.

8. Галогеніди елементів. Гідроліз галогенідів. Оксогалогеніди.
9. Застосування титану, цирконію, гафнію та їх сполук. Стопи титану. Діоксид титану в якості пігменту (тітанові білила). Безводний $TiCl_4$ – каталізатор полімеризації олефінів (каталізатор Циглера-Натти). Датчики та паливні елементи на основі ZrO_2 .