

ФГБОУВПО

Воронежский Государственный Университет Инженерных  
Технологий

Кафедра неорганической химии и химической технологии

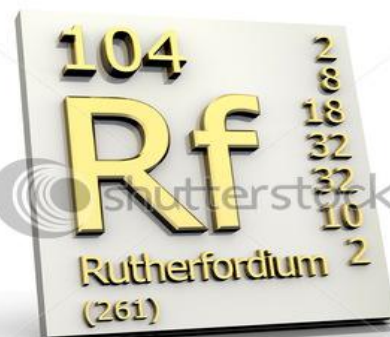
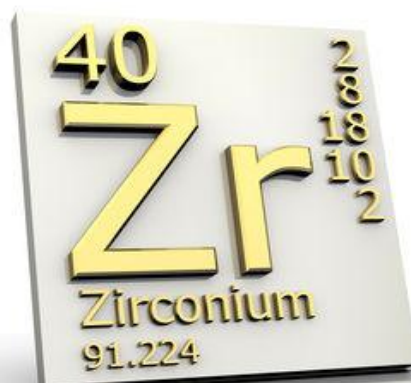
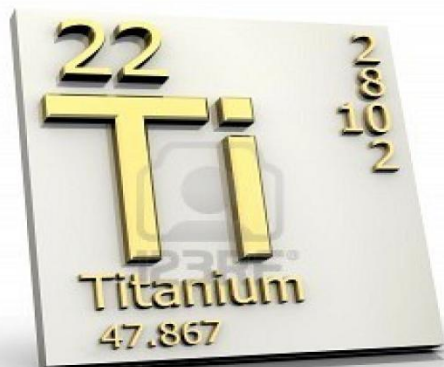
# IV группа побочная подгруппа

Выполнила: студентка I курса  
факультета ЭХТ группы х113

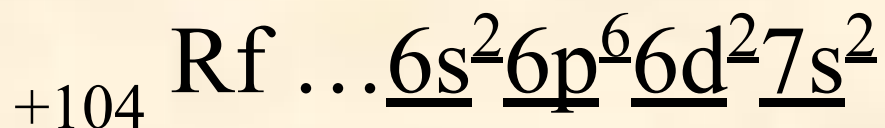
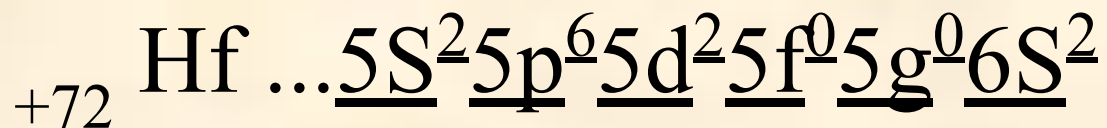
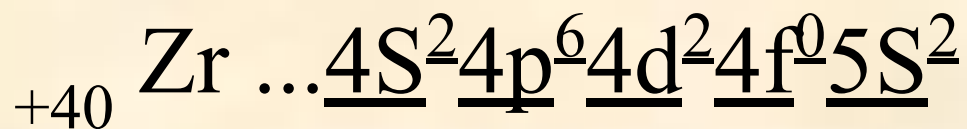
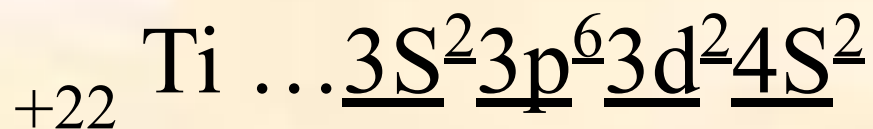
Зарытовских О. А.

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

Элементы побочной подгруппы IV группы образуют подгруппу титана.

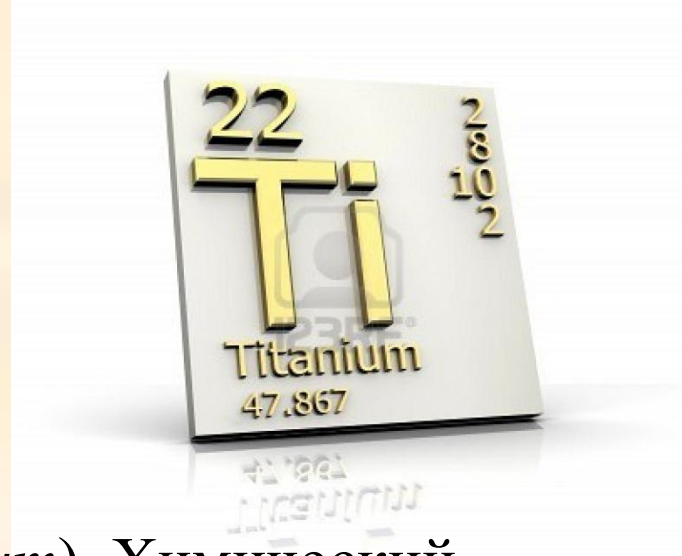


# Электронное строение



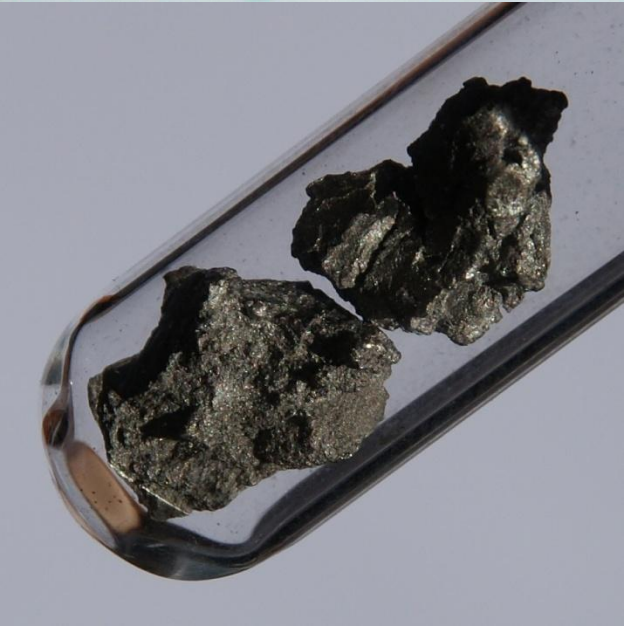
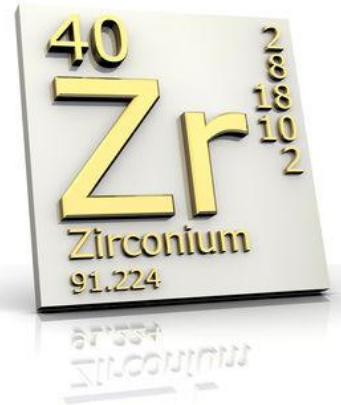
- Атомы элементов подгруппы титана имеют **в наружном слое по два электрона**, а во втором снаружи слое—по 10 электронов, из которых **два—на d-подуровне**.

# 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.



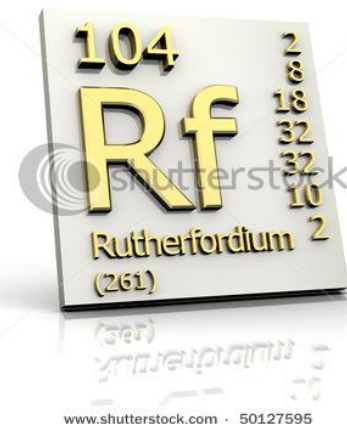
# Гафний



**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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{Ti}$  получили голландцы А. ван Аркель и И. де Бур в 1925 термическим разложением паров иодида титана  $\text{TiI}_4$ .



# 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  $\text{KuCl}_4$ , 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  $\text{TiO}_2$ , ильменит  $\text{FeTiO}_3$ , титаномагнетит  $\text{FeTiO}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ , перовскит  $\text{CaTiO}_3$  и титанит (сфен)  $\text{CaTiOSiO}_4$ .

## Цирконий

- В природе распространены циркон  $(\text{ZrSiO}_4)$  (67,1 %  $\text{ZrO}_2$ ), бадделеит  $(\text{ZrO}_2)$  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 В

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

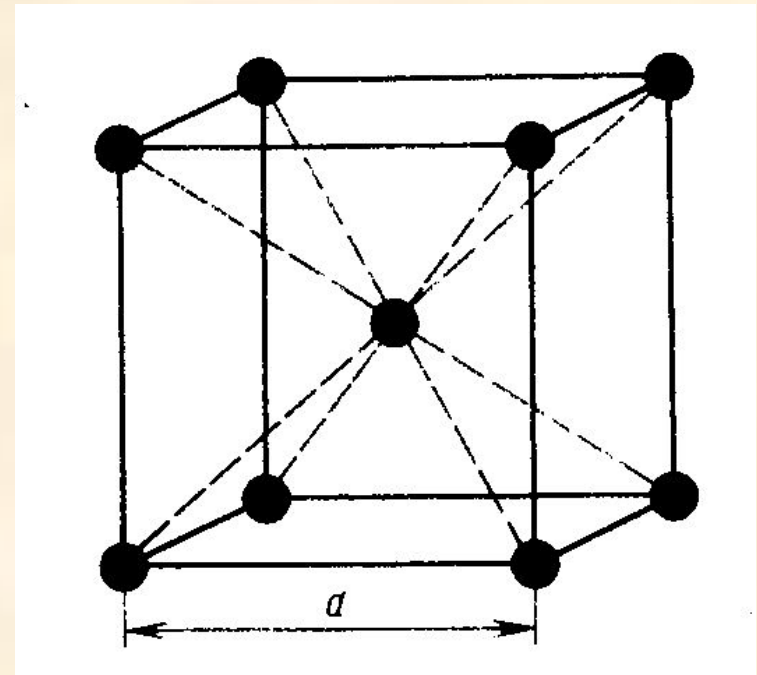
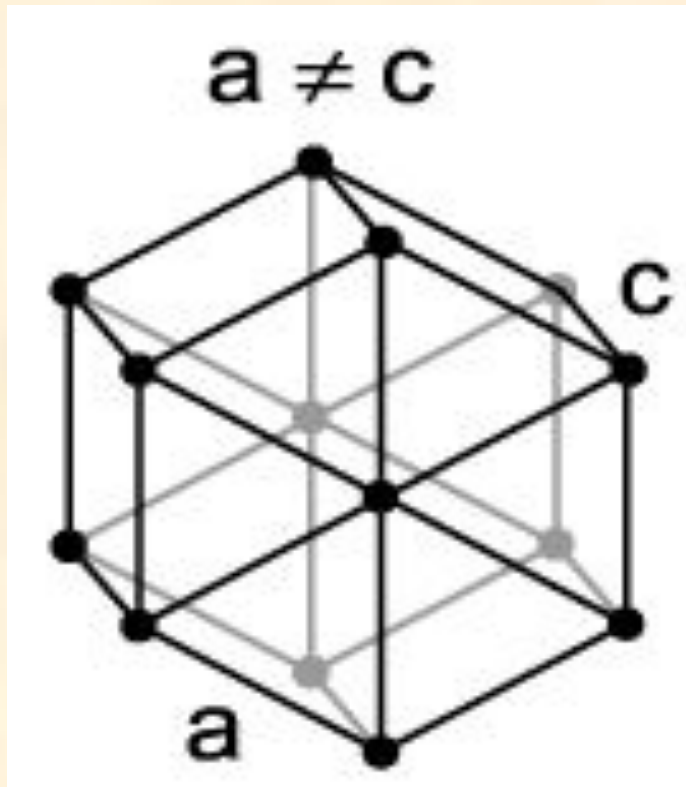
# Физические свойства

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:

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

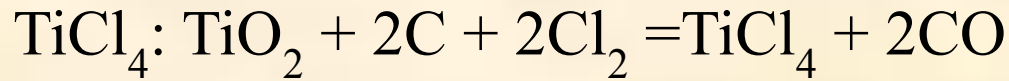
# Физические свойства

- Титан, цирконий и гафний существуют в двух кристаллических модификациях:  $\alpha$ -формы с гексагональной решёткой и  $\beta$ -формы с кубической объёмноцентрированной.

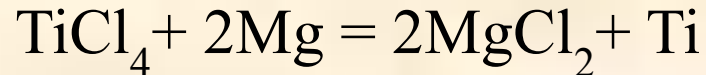


# Получение Титана

- Концентрат титановых руд подвергают сернокислотной или пирометаллургической переработке. Продукт сернокислотной обработки — порошок диоксида титана  $\text{TiO}_2$ . Пирометаллургическим методом руду спекают с коксом и обрабатывают хлором, получая пары тетрахлорида титана



- Образующиеся пары  $\text{TiCl}_4$  при  $850^\circ\text{C}$  восстанавливают Mg:

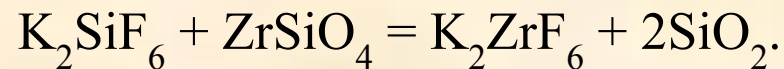


- Полученную титановую «губку» переплавляют и очищают. Ильменитовые концентраты восстанавливают в электродуговых печах с последующим хлорированием возникающих титановых шлаков. Рафинируют титан иодидным способом или электролизом, выделяя Ti из  $\text{TiCl}_4$ . Для получения титановых слитков применяют дуговую, электроннолучевую или плазменную переработку.



# Получение циркония

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

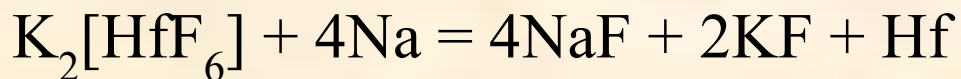


- Далее фторцирконат калия  $K_2ZrF_6$  (вместе с фторцирконатом гафния  $K_2HfF_6$ ) выщелачивают водой, подвергают дробной кристаллизации (для очистки от примеси гафния). Затем в расплаве цирконий восстанавливают электролизом.
- При хлоридном способе руду хлорируют в присутствии кокса, полученный тетрахлорид 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.

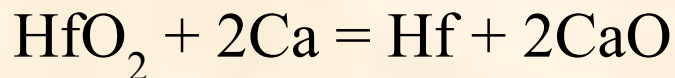
# Получение гафния

- 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  $\text{Hf}^{4+}$  и  $\text{Zr}^{4+}$ . Разделение проводят с помощью ионного обмена и экстракцией растворителями.

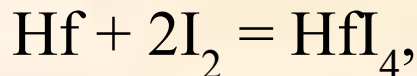
- После отделения методом экстракции и дробной кристаллизации получают комплексный фторид  $\text{K}_2[\text{HfF}_6]$ . Далее проводят магний-, кальций- или натрийтермию в атмосфере Ar или He:



- Гафний получают также восстановлением  $\text{HfO}_2$  кальцием при  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ :

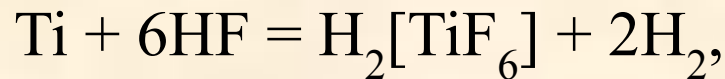
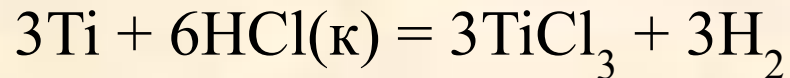


- Глубокую очистку получаемого таким образом гафния проводят в химическом реакторе при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ :



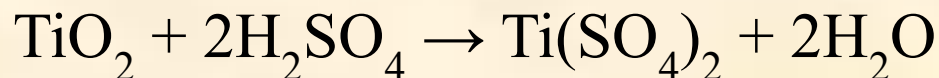
# Химические свойства титана

- При нагревании на воздухе до 1200°С Ti загорается с образованием оксидных фаз переменного состава TiO<sub>x</sub>.
- При нагревании Ti взаимодействует с галогенами.
- Соляная, плавиковая, концентрированная серная, а также горячие органические кислоты: щавелевая, муравьиная (НСООН) и трихлоруксусная (ССl<sub>3</sub>СООН) реагируют с титаном.

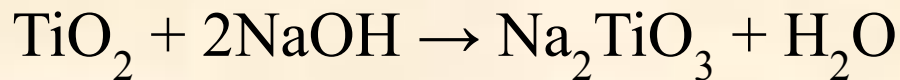


# Химические свойства титана

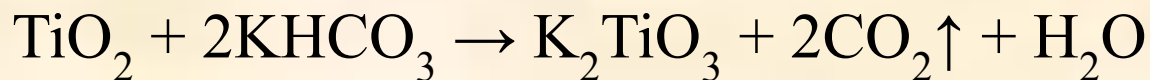
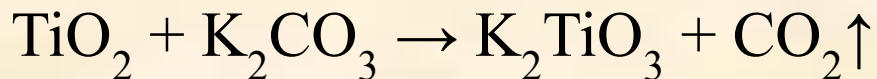
- Диоксид титана амфотерен, то есть проявляет как основные, так и кислотные свойства (хотя реагирует главным образом с концентрированными кислотами).
- Медленно растворяется в концентрированной серной кислоте, образуя соответствующие соли четырёхвалентного титана:



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



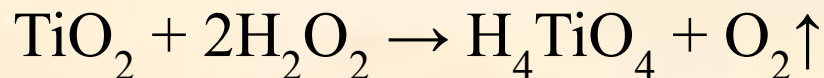
- То же происходит и в концентрированных растворах карбонатов или гидрокарбонатов:



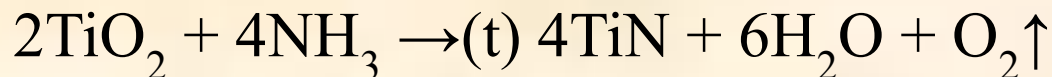


# Химические свойства титана

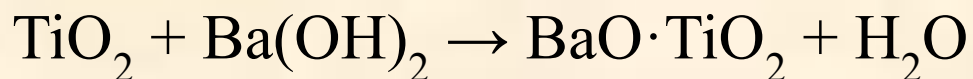
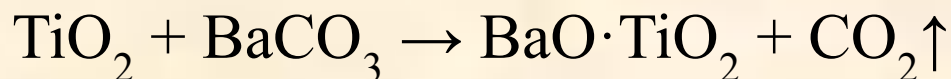
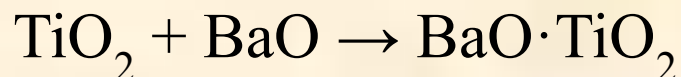
- С перекисью водорода даёт ортотитановую кислоту:



- При нагревании с аммиаком даёт нитрид титана:



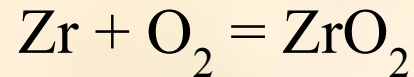
- При сплавлении с оксидами, гидроксидами и карбонатами образуются титанаты и двойные оксиды:



- 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.



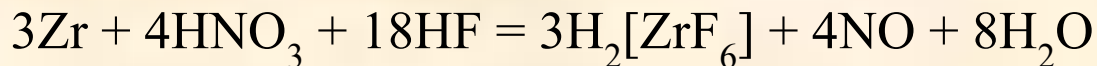
- Цирконий активно поглощает водород уже при 300 °С, образуя твердый раствор и гидриды  $\text{ZrH}$  и  $\text{ZrH}_2$ .
- С азотом цирконий образует при 700-800 °С нитрид  $\text{ZrN}$ .
- Цирконий взаимодействует с углеродом при температуре выше 900 °С с образованием карбида  $\text{ZrC}$ .
- Цирконий вступает в реакцию с фтором при обычной температуре, а с хлором, бромом и иодом при температуре выше 200 °С, образуя высшие галогениды  $\text{ZrX}_4$  (где X - галоген).

# Химические свойства циркония

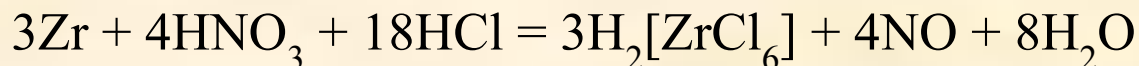
- Цирконий взаимодействует с кислотами, если возможно образование его анионных комплексов. Так, мелко раздробленный цирконий растворяется в плавиковой кислоте:



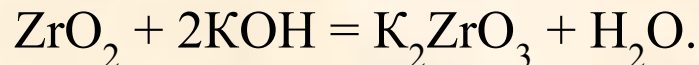
- в смеси азотной и плавиковой кислот:



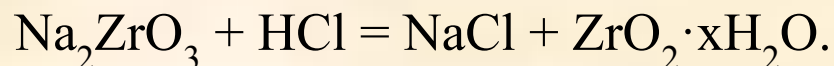
- в царской водке:



- Цирконий устойчив к растворам щелочей.
- Диоксид  $\text{ZrO}_2$  не реагирует с водой, концентрированными соляной  $\text{HCl}$  и азотной  $\text{HNO}_3$  кислотами. Взаимодействует с концентрированной плавиковой и серной кислотами. С расплавленными щелочами  $\text{ZrO}_2$  реагирует с образованием солей — цирконатов:

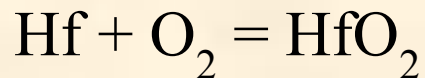


- При подкислении растворов цирконатов выделяется гидратированный гелеобразный оксид  $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (гидроксид циркония):

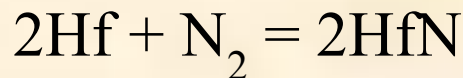


# Химические свойства гафния

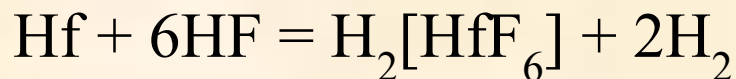
- По химическим свойствам гафний подобен цирконию.
- При нормальных условиях устойчив к коррозии из-за образования оксидной пленки  $\text{HfO}_2$ . При нагревании химическая активность гафния возрастает. При температурах выше  $700\text{ }^\circ\text{C}$  он реагирует с кислородом воздуха:



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

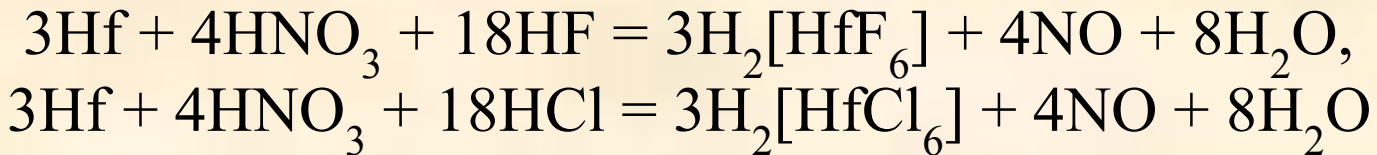


- При  $350\text{—}400\text{ }^\circ\text{C}$  металлический гафний поглощает водород с образованием гидрида  $\text{HfH}_2$ , выше  $400\text{ }^\circ\text{C}$  гидрид отдает водород.
- Гафний взаимодействует с кислотами, только если создаются условия окисления и образования анионных комплексов  $\text{Hf(IV)}$ . Мелко раздробленный гафний растворяется в плавиковой кислоте:



# Химические свойства гафния

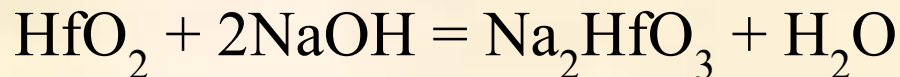
- В смеси азотной и плавиковой кислот и в царской водке идут реакции:



- С концентрированной серной кислотой гафний взаимодействует только при кипячении:

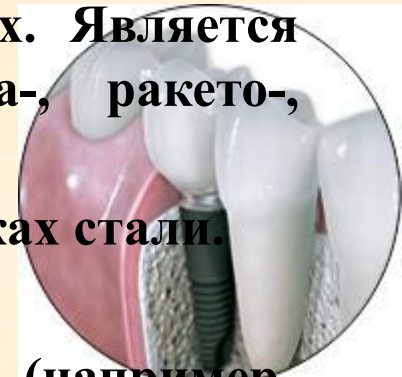


- Гафний устойчив к растворам щелочей.
- Диоксид  $\text{HfO}_2$  не растворяется в воде, концентрированных соляной и азотной кислотах, но взаимодействует с концентрированной плавиковой и серной кислотами. С расплавленными щелочами  $\text{HfO}_2$  реагирует с образованием солей — гафнатов:



# Применение титана

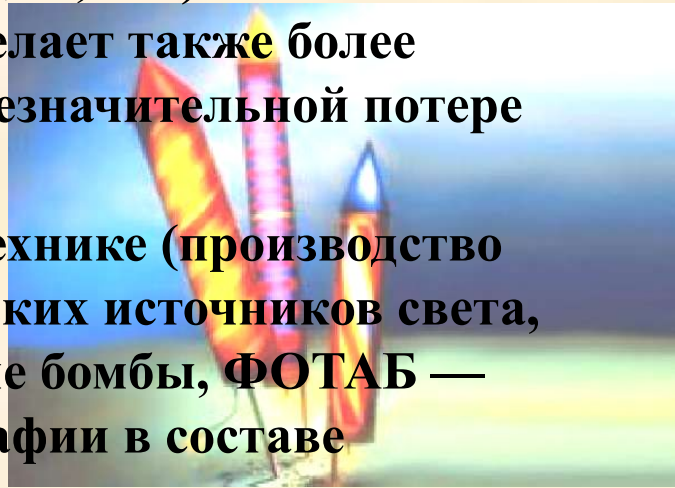
- **В виде сплавов**
- Металл применяется в химической промышленности (реакторы, трубопроводы, насосы), лёгких сплавах, ортопротезах. Является важнейшим конструкционным материалом в авиа-, ракето-, кораблестроении.
- Титан является легирующей добавкой в некоторых марках стали.
- **В виде соединений**
- Белый диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) 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  $\text{HfO}_2$  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.