

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

УТВЕРЖДАЮ
Проректор-директор ФТИ

_____ О.Ю. Долматов
« __ » _____ 2018 г.

ЧАСТНЫЕ РЕАКЦИИ ТИТАНА

Методические указания к выполнению лабораторной работы
по курсу «Химия редких элементов» для студентов III курса,
обучающихся по специальности 18.05.02 «Химическая технология
материалов современной энергетики»

Составители Г.Н. Амелина, И.И. Жерин

Издательство
Томского политехнического университета
2018

УДК 000000
ББК 00000
М00

Частные реакции титана: методические указания к М00 выполнению лабораторных работ по курсу «Химия редких элементов» для студентов III курса, обучающихся по специальности 18.05.02 «Химическая технология материалов современной энергетики». / сост.: Г.Н. Амелина, И.И. Жерин; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2018. – 21 с.

УДК 000000
ББК 00000

Методические указания рассмотрены и рекомендованы
к изданию методическим семинаром кафедры
ХТРЭ ФТИ
«_____» _____ 2018 г.

Зав. кафедрой ХТРЭ
доктор технических наук,
профессор

_____ *А.Н. Дьяченко*

Председатель
учебно-методической комиссии

_____ *А.В. Вильнина*

Рецензент

Кандидат химических наук
доцент кафедры ХТРЭ ФТИ
Р.В. Оствальд

© Составление. ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2018
© Амелина Г.Н., Жерин И.И.
составление, 2018

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

1.1. История открытия

Титан – элемент IV группы периодической системы Д.И. Менделеева, его атомный номер 22 и атомный вес 47,90.

В виде диоксида титан был открыт английским любителем-минералогом У. Грегором в 1791 г. в магнитных железистых песках местечка Менакан (Англия). В 1795 г. немецкий химик М.Г. Клапрот установил, что минерал рутил представляет собой природный оксид этого же металла, названного им "титаном"*.

Выделить элемент в чистом виде долго не удавалось, лишь в 1910 г. американский учёный М.А. Хантер получил металлический титан нагреванием его хлорида с натрием в герметичной стальной бомбе; полученный им металл был пластичен только при повышенных температурах и хрупок при комнатной из-за высокого содержания примесей. Металл высокой чистоты, пластичный при низких температурах, был получен только в 1925 голландскими учёными А. Ван-Аркелем и И. де Буром методом термической диссоциации иодида титана TiI_3 .

Содержание титана в земной коре 0,57% масс. По распространенности в природе занимает 9-е место, среди конструкционных металлов – 4-е место после железа, алюминия и магния. В свободном виде не встречается, практически всегда находится в кислородных соединениях. Известно 67 минералов титана, в основном магматического происхождения. Наиболее важные минералы: рутил – TiO_2 , ильменит – $FeTiO_3$, анатаз – TiO_2 , брукит – TiO_2 и др.

Природный титан состоит из смеси 5 стабильных изотопов: Ti^{46} (7,99 %), Ti^{47} (7,32 %), Ti^{48} (73,99 %), Ti^{49} (5,46 %), Ti^{50} (5,25 %). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для природной смеси изотопов составляет $5,6 \cdot 10^{-4}$ барн.

Известны несколько радиоактивных искусственных изотопов: ^{45}Ti ($T_{1/2}=3,09$ ч.), ^{51}Ti ($T_{1/2}=5,79$ мин.) и др.

1.2. Применение титана

Металлический титан обладает рядом преимуществ перед другими конструкционными металлами – это сочетание лёгкости, прочности и коррозионной стойкости. Титановые сплавы по абсолютной, а тем более

* В греческой мифологии титаны – дети Урана (Неба) и Геи (Земли).

по удельной прочности (то есть прочности, отнесённой к плотности) превосходят большинство сплавов на основе других металлов (например, железа или никеля) при температурах от -50 до 550 °С, а по коррозионной стойкости они сравнимы со сплавами благородных металлов. Основная часть титана расходуется на нужды авиационной и ракетной техники и морского судостроения, в основном для подводного флота. Сплавы титана с железом с содержанием Ti 20–50 % (ферротитан) в металлургии качественных сталей и специальных сплавов служат легирующей добавкой и раскислителем.

Технический титан идёт на изготовление ёмкостей, химических реакторов, трубопроводов, арматуры, насосов и др. изделий, работающих в агрессивных средах, например в химическом машиностроении. В гидрометаллургии цветных металлов применяется аппаратура из титана. Он служит для покрытия изделий из стали (титанирование). Использование титана даёт во многих случаях большой технико-экономический эффект не только благодаря повышению срока службы оборудования, но и возможности интенсификации процессов (как, например, в гидрометаллургии никеля).

Биологическая безвредность титана делает его превосходным материалом для изготовления оборудования для пищевой и винодельческой промышленности, в восстановительной хирургии.

В условиях глубокого холода прочность титана повышается при сохранении хорошей пластичности, что позволяет применять его как конструкционный материал для криогенной техники.

Титан хорошо поддаётся полировке, цветному анодированию и другим методам отделки поверхности и поэтому идёт на изготовление различных художественных изделий, в том числе и монументальной скульптуры. Примером может служить памятник в Москве, сооружённый в честь запуска первого искусственного спутника Земли.

Из соединений титана практическое значение имеют оксиды, галогениды, а также силициды, используемые в технике высоких температур.

Большие количества TiO_2 потребляет лакокрасочная промышленность. Мировое производство этого соединения составляет около двух миллионов тонн в год. Эмали на основе диоксида титана широко используют в качестве защитных и декоративных покрытий по металлу и дереву в судостроении, строительстве и машиностроении. Срок службы сооружений и деталей при этом значительно повышается. Титановыми белилами окрашивают ткани, кожу и другие материалы.

Диоксид титана и титанат бария служат основой титановой керамики, а титанат бария – важнейший сегнетоэлектрик.

Бориды титана и их сплавы применяются в качестве замедлителей в ядерных энергетических установках благодаря их тугоплавкости и большому сечению захвата нейтронов. Карбид титана, обладающий высокой твёрдостью, входит в состав инструментальных твёрдых сплавов, используемых для изготовления режущих инструментов и в качестве абразивного материала.

2. СВОЙСТВА ТИТАНА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

2.1. Физическо-химические свойства титана

Компактный титана – бледно-серого («стального») цвета, порошкообразный – серого цвета. Некоторые свойства титана приведены в таблице 1.

Таблица 1

Некоторые свойства титана

свойства	Ti
1. Атомный номер Z	22
2. Атомная масса	47,9
3. Атомный объем, см ³ /г-атом	10,7
4. Стабильные изотопы	46, 47, 48, 9, 50
5. Распространенность в земной коре, % масс.	0,63
5. Плотность, г/см ³	4,51
6. Температура плавления, °C	1668±10
7. Температура α↔β, °C	885
8. Температура кипения, °C	3300
9. Атомный радиус, Å	1,46
10. Электродный потенциал E ₂₉₈ , В	Ti ³⁺ /Ti ⁰ = -1,63; Ti ⁴⁺ /Ti ³⁺ = -0,20
11. Сечение захвата тепловых нейтронов, барн	5,6·10 ⁻⁴

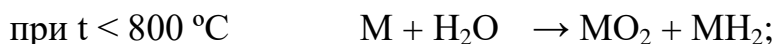
Титан характеризуется довольно высокой химической активностью, однако в виде компактного металла он ведет себя несколько необычно. На его поверхности образуются тонкие оксидные пленки, которые защищают металл и коренным образом изменяют их взаимодействие с различными реагентами.

При обычной температуре титан исключительно устойчив к воздействию атмосферы, его поверхность неограниченное время остается блестящей. Взаимодействие компактного металла с кислородом начинается при 200–250 °С, но реакция быстро затухает вследствие образования плотной оксидной пленки, обладающей высокой адгезией к металлу. Защитные свойства пленки сохраняются до 500–600 °С.

Стружка и особенно тонкие порошки титана обладают пирофорными свойствами, легко загораются. При горении порошков развиваются исключительно высокие температуры. С азотом титан взаимодействует при нагревании выше 100 °С с образованием нитрида TiN. В виде порошка и тонкой стружки горит в атмосфере азота. Применяется нитрид титана при изготовлении твердых инструментальных сплавов и для шлифовки драгоценностей (вместо алмаза).

Кислород, азот, водород и углерод образуют с титаном твердые растворы, что сильно снижает пластичность, а при достаточно высоком содержании их превращают его в хрупкий металл, непригодный для практического использования. Поэтому все высокотемпературные процессы в технологии титана должны осуществляться в атмосфере инертного газа или в вакууме. В жидком состоянии титан реагирует со всеми оксидными огнеупорами и с углеродом, плавка его возможна в медных водоохлаждаемых тиглях-кристаллизаторах и в печах гарниссажного типа.

С водой титан взаимодействует только при высокой температуре:



Титан имеет отрицательные значения нормального потенциала и должен растворяться в разбавленных кислотах с выделением водорода. Однако вследствие образования защитной пленки металл пассивируется и потенциал сдвигается в сторону положительных значений, как у благородных металлов. Поэтому металл легко растворяется только в плавиковой кислоте и растворах фторидов, которые разрушают оксидную пленку.

Азотная кислота повышает его коррозионную стойкость, т.к. способствует образованию защитной пассивационной пленки. Титан не растворяется в азотной* и ортофосфорной кислотах любых концентраций, со смесями концентрированных HNO_3 и H_2SO_4 , HNO_3 и HCl , с органическими кислотами, растворами солей.

Титан коррозионностоек во многих агрессивных средах, в частности, в морской воде и в морской атмосфере. Он устойчив по отношению к CCl_4 , хлороформу, трифторэтилену ($\text{CF}_2=\text{CFH}$), формальдегиду ($\text{CH}_2=\text{O}$). При комнатной температуре на металл не действуют разбавленные растворы щелочей, влажный хлор, хлорная вода, растворы хлористых солей всех концентраций.

Титан растворяется в плавиковой кислоте, в любых кислотах в присутствии F^- , в концентрированных серной и соляной кислотах, в расплавах солей. Концентрированные растворы NaOH при температуре выше $80\text{ }^\circ\text{C}$, и особенно расплавы NaOH и Na_2CO_3 , разрушают титан.

При комнатной температуре 1 г порошкообразного титана поглощает 407 см^3 водорода, максимальная скорость поглощения наблюдается при $300\text{ }^\circ\text{C}$. Гидрид титана TiH_2 получен восстановлением TiO_2 гидридом кальция – это серый порошок, устойчивый на воздухе при обычной температуре. Он используется для получения очень чистого H_2 , силицидов, боридов и нитридов титана, а также в качестве катализатора в органическом синтезе.

При быстром нагревании до $1800\text{ }^\circ\text{C}$ ($1800\text{--}2200\text{ }^\circ\text{C}$ для циркония; $1900\text{--}2300\text{ }^\circ\text{C}$ для гафния) порошкообразных металлов с углеродом образуются монокарбиды (TiC); они могут быть получены также восстановлением диоксидов углеродом в атмосфере водорода. Процесс ускоряется добавками различных хлорсодержащих соединений: HCl , CCl_4 , CHCl_3 . Карбиды титана, циркония и гафния относятся к числу самых тугоплавких из всех неорганических веществ ($t_{\text{пл}} = 3140, 3420$ и $3928\text{ }^\circ\text{C}$ для TiC , ZrC и HfC соответственно). Карбид титана устойчив на воздухе до $800\text{ }^\circ\text{C}$. Устойчив в HCl и H_2SO_4 , растворяется в смеси HNO_3 и HF , разлагается расплавленными щелочами. Применяется для изготовления углей дуговых ламп, в качестве шлифовального материала, для производства особо твердых сплавов для изготовления инструментов.

* Титан взаимодействует только с красной дымящей азотной кислотой, вызывающей его коррозионное растрескивание, причем реакция может идти со взрывом.

Бориды титана TiB, Ti₂B₅, TiB₂ получают спеканием смесей порошков титана и бора в атмосфере аргона при 2000 °С и электролизом расплавленных оксидов В, Ti, Mg и MgF₂ при 1000 °С. Они используются в качестве поглотителей нейтронов. Бориды циркония и гафния получают теми же способами, что и бориды титана.

Титан образует также силициды, сульфиды, селениды, теллуриды.

2.2. СОЕДИНЕНИЯ ТИТАНА

Титан относится к IV группе периодической системы. В соединениях он проявляет переменную валентность от 2+ до 4+. Соединения двухвалентного титана неустойчивы и являются сильными восстановителями. Трехвалентный титан более устойчив, но при хранении его соединений на воздухе постепенно окисляется до Ti(IV).

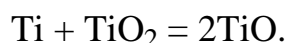
Соединения с кислородом

Система титан–кислород является очень сложной, в ней образуется большое количество фаз переменного состава, некоторые из них стабильны только в определенном температурном интервале. Кроме того, образуются твердые растворы кислорода в титане (до 30 % ат.). Существуют три основных оксида титана: TiO, Ti₂O₃, TiO₂.

Закись титана TiO – оксид с областью гомогенности TiO_{0,6–1,26}, тип кристаллической решетки – ГЦК. Это порошок медно-золотистого цвета с металлическим блеском, температура плавления 2020 °С, ΔH₂₉₈⁰ = –129 ккал/моль. Оксид титана TiO, как и твердый раствор кислорода в титане, относится к фазам внедрения. В нем сохраняются связи металл–металл, связи металл – кислород имеют значительную ковалентную составляющую. Он сохраняет многие свойства металла: металлический блеск, электропроводность, легко взаимодействует с разбавленными H₂SO₄, HCl с выделением водорода, образуя фиолетовые растворы Ti³⁺:



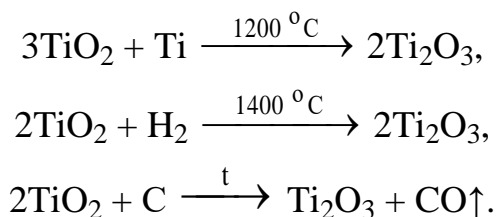
TiO образуется при восстановлении диоксида титана металлом при 1500–1600 °С в вакууме:



При действии щелочей на растворы Ti²⁺ образуется Ti(OH)₂ – вещество черного цвета, которое неустойчиво и легко окисляется,

образуя во влажном воздухе $Ti(OH)_3$ фиолетового цвета, переходящий затем в $Ti(OH)_4$ белого цвета.

Полуторный оксид титана Ti_2O_3 имеет область гомогенности $TiO_{1,42-1,57}$, кристаллическая решетка типа NaCl. Это темно-фиолетовые кристаллы, $t_{пл}=1900 - 2130$ °С, $\Delta H_{298}^0 = -363$ ккал/моль. Получается при нагревании (восстановлении) в вакууме:



Устойчив к действию различных реагентов, не растворяется в HCl и HNO₃. Растворяется в концентрированной H₂SO₄ при нагревании.

При растворении Ti_2O_3 образуются растворы солей Ti^{3+} .

При действии на соли Ti^{3+} щелочей образуется неустойчивый гидроксид $Ti(OH)_3$, переходящий в $Ti(OH)_4$.

Диоксид титана TiO_2 . Область гомогенности этого оксида невелика, возможно существование фазы только с недостатком кислорода: $TiO_{1,98-2,0}$, кристаллическая решетка гексагональная; плотность 4,53 г/см³, температура плавления 1800 °С, $\Delta H_{298}^0 = -225$ ккал/моль. Стехиометрический TiO_2 – белый порошок, он может терять кислород при интенсивном облучении солнечным светом или при нагревании, становясь серо-голубым. После прекращения действия света или при охлаждении кислород снова поглощается и оксид становится белым.

Диоксид титана имеет три полиморфных модификации: брукит с ромбической, анатаз и рутил – с тетрагональной кристаллической решеткой. Из них термодинамически стабилен только рутил. Брукит и анатаз при 850–900 °С монотропно превращаются в рутил.

Химически TiO_2 инертен и устойчив к воздействию органических и разбавленных минеральных кислот, H₂S, SO₂. В растворах щелочей растворим незначительно. Рутил растворяется только в плавиковой кислоте, анатаз – в горячей концентрированной H₂SO₄; TiO_2 можно перевести в растворимое соединение сплавлением с гидросульфатом калия:

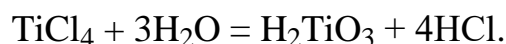




TiO_2 применяется в производстве пластмасс, в бумажной, резиновой, кожевенной, текстильной, металлургической и др. отраслях промышленности. 50-60 % производимой TiO_2 расходуется в лакокрасочной промышленности для производства белил, которые благодаря инертности оксида обладают преимуществами по сравнению со свинцовыми или цинковыми белилами.

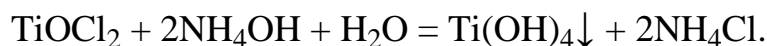
Гидраты диоксида титана

Титановые кислоты в зависимости от условий получения могут содержать различное количество воды. Водные растворы солей Ti^{4+} при нагревании легко гидролизуются с образованием мелкокристаллического гидрата мета-титановой кислоты H_2TiO_3 или $\text{TiO}(\text{OH})_2$:



H_2TiO_3 нерастворима в разбавленных минеральных кислотах и с трудом растворяется при нагревании с концентрированной H_2SO_4 .

Обработка на холоду солей Ti^{4+} водными растворами аммиака или щелочей приводит к выделению белого объемистого осадка $\text{Ti}(\text{OH})_4$ или H_4TiO_4 :

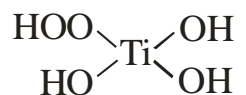


Свежеосажденный осадок $\text{Ti}(\text{OH})_4$ растворим на холоду в минеральных кислотах. При продолжительном нахождении растворов на холоду или быстрее при нагревании орто-кислота переходит в мета-кислоту:



При сплавлении TiO_2 со щелочами образуются титанаты.

Для титана характерно образование пероксидных кислот при действии H_2O_2 на кислые соли Ti^{4+} . Растворы окрашиваются в оранжево-красный цвет, что используется в колориметрии. Пероксотитановые кислоты имеют состав H_4TiO_5 или H_4TiO_8 :



Титанаты

Соли титановых кислот разделяются на метатитанаты M_2TiO_3 , $MTiO_3$ и ортитанаты M_2TiO_4 . Кроме того, известны полититанаты $M_2Ti_2O_5$, M_3TiO_5 .

Большинство титанатов обладает значительной величиной диэлектрической проницаемости (табл. 4.3), что способствует их широкому практическому применению.

В общем случае титанаты получают сплавлением TiO_2 с соответствующими оксидами металлов, а также с гидроксидами и карбонатами металлов; с сильными основаниями KOH и $Ca(OH)_2$ реакция может быть осуществлена в водной среде. Титанаты нерастворимы в воде и в разбавленных кислотах. Растворимы в кипящей концентрированной H_2SO_4 .

Соединения титана с галогенами

Известны галогениды Ti^{2+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} ; устойчивы соединения в высшей степени окисления. Физические и химические свойства хлоридов, бромидов и иодидов весьма сходны между собой: имеют близкие температуры кипения, легко гидролизуются, образуют комплексные соединения и т.д. Фториды же обнаруживают несколько отличные свойства – почти не гидролизуются вследствие прочности связи $Ti - F$. В галогенидах Ti^{4+} связь преимущественно ковалентная, в галогенидах низших степеней окисления доля ионной связи величивается. По значимости галогениды титана можно расположить в следующем порядке: хлориды, иодиды, бромиды и фториды.

Фториды титана

Фториды титана имеют относительно высокие температуры плавления и кипения, в водных растворах гидролизуются меньше остальных галогенидов титана.

Тетрафторид титана TiF_4 – твердое белое гигроскопичное вещество с температурой плавления $322\text{ }^\circ\text{C}$, при $288\text{ }^\circ\text{C}$ сублимирует, $\Delta H_{298}^0 = -393,8$ ккал/моль. Образуется при взаимодействии фтора с гидридом, диоксидом и карбидом титана, а также по обменной реакции между тетрахлоридом титана и фтороводородом.

Тетрафторид титана хорошо растворяется в спиртах, пиридине, воде, плавиковой кислоте и расплавах фторидов щелочных металлов. При растворении в плавиковой кислоте образуется

комплексная гексафтортитановая кислота H_2TiF_6 . Ион TiF_6^{2-} весьма прочен. Из водных растворов выделяется моногидрат оксофторида $\text{TiOF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При высокой концентрации плавиковой кислоты возможно образование ионов $[\text{TiF}_5]^-$, $[\text{TiF}_6]^{2-}$. Фторидные комплексы титана очень прочные. При добавлении фторидов щелочных и щелочноземельных металлов из растворов кристаллизуются соли типа $\text{M}_2^+[\text{TiF}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $\text{M}^{2+}[\text{TiF}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0-3$). Большинство гексафтортитанатов плохо растворимо в воде. При нагревании на воздухе с водяным паром при $400-500^\circ\text{C}$ они превращаются в оксофториды (K_2TiOF_4).

Трифторид титана TiF_3 – фиолетовое кристаллическое вещество с температурой плавления $\sim 1040^\circ\text{C}$ и температурой кипения $\sim 1230^\circ\text{C}$. Образуется при взаимодействии фтороводорода с гидридом титана. Устойчив к действию воды и разбавленных кислот, на воздухе не окисляется.

Дифторид титана TiF_2 образуется при нагревании K_2TiF_6 в токе водорода, в чистом виде не получен. Из водных растворов можно выделить соли M_2^+TiF_5 и M_3^+TiF_6 .

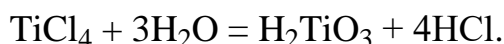
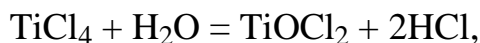
Хлориды титана

Тетрахлорид титана TiCl_4 при комнатной температуре – прозрачная легко подвижная жидкость с резким запахом, $d=1,727 \text{ г/см}^3$ (20°C), $t_{\text{пл}} = -23,2^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 136,5^\circ\text{C}$, $\Delta H_{298}^0 = -176,7 \text{ ккал/моль}$. Температурная зависимость упругости пара в интервале температур $20-135^\circ\text{C}$ описывается уравнением:

$$\lg P = 7,64433 - 1947,6/T,$$

нормальная температура кипения равна 136°C .

В молекуле TiCl_4 все связи титан – хлор равноценны и имеют ковалентный характер, дипольный момент ее равен нулю. При кипении и при дальнейшем перегреве его паров TiCl_4 не диссоциирует, лишь при 2000°C отмечается незначительная его диссоциация. В воде гидролизуется с образованием оксохлорида или H_2TiO_3 :

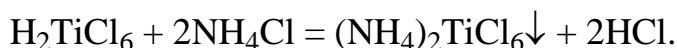


Реакцией гидролиза обусловлено сильное дымообразование при контактировании паров TiCl_4 с влажным воздухом. При $300\text{ }^\circ\text{C}$ TiOCl_2 распадается на TiO_2 и TiCl_4 .

TiCl_4 способен реагировать с NH_3 , PCl_3 , PCl_5 , POCl_3 с образованием продуктов присоединения: $\text{TiCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{TiCl}_4 \cdot 8\text{NH}_3$, $\text{TiCl}_4 \cdot \text{PCl}_3$, $\text{TiCl}_4 \cdot \text{PCl}_5$, $\text{TiCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$. В концентрированных солянокислых растворах титан входит в состав комплексных анионов с общей формулой $[\text{Ti}(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$. При растворении в безводном фтороводороде образуется гексахлортитановая кислота:

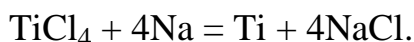


а при добавлении к ней NH_4Cl образуется осадок хлоротитаната аммония:



С хлоридами щелочных металлов (кроме лития и натрия) и аммония TiCl_4 также образуются гексахлоротитанаты M_2TiCl_6 , хорошо растворимые в воде и разбавленной соляной кислоте.

TiCl_4 получают в крупных промышленных масштабах, он служит исходным соединением для получения титана металлического и TiO_2 . Металлический титан получают металлотермическим восстановлением с применением Mg или Na :



TiCl_4 производится методом хлорирования рутиловых и ильменитовых концентратов, титановых шламов. Возможно хлорирование в неподвижном слое, в расплаве и кипящем слое. Обычно готовят брикеты тонкоизмельченного титанового сырья с углем и далее хлорируют в шахтной печи при $800\text{ }^\circ\text{C}$:



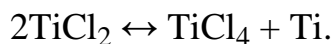
Три- и дихлориды титана TiCl_2 и TiCl_3 – малоустойчивые соединения, существуют только в равновесии с продуктами диспропорционирования.

TiCl_3 – фиолетовый порошок, $t_{\text{пл}} = 730\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 750\text{ }^\circ\text{C}$. TiCl_2 – черный порошок, $t_{\text{пл}} = 1025\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} \sim 1650\text{ }^\circ\text{C}$. На воздухе эти хлориды

легко окисляются, меняя свой цвет. Они гигроскопичны, причем TiCl_2 окисляется:



При нагревании хлориды диспропорционируют:



TiCl_3 и TiCl_2 взаимно нерастворимы и нерастворимы в TiCl_4 ; растворимы в расплавленных хлоридах щелочных и щелочноземельных металлов. Получаются восстановлением TiCl_4 при 700–1000 °С водородом, металлическими цинком, алюминием, титаном.

В последнее время выявилась возможность использования этих хлоридов в металлургической и химической промышленности как катализаторов, а также при электролитическом получении и рафинировании титана.

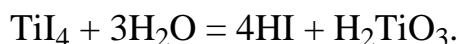
Бромиды титана TiBr_4 , TiBr_3 , TiBr_2 при нормальных условиях (н.у.) – твердые вещества, их температуры плавления равны соответственно 38,4; 794 и ~927 °С; температура кипения TiBr_4 составляет 231 °С. По своим свойствам бромиды титана близки к хлоридам

TiBr_4 – кристаллическое вещество, очень гигроскопично, легко гидролизуется. Получают его действием брома на титан, его сплавы, а также на TiO_2 в присутствии углерода.

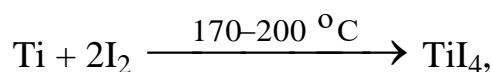
Низшие бромиды TiBr_3 и TiBr_2 получают по реакциям восстановления и диспропорционирования, температура которых ниже аналогичных реакций для хлоридов титана. Бромиды титана легче подвергаются термической диссоциации с образованием металлического титана.

Иодиды титана TiI_4 , TiI_3 , TiI_2 при н.у. – твердые вещества, их температуры плавления равны соответственно 150; 897; 847 °С, температуры кипения – 379; 327 и ~1087 °С. Иодиды наименее устойчивы среди галогенидов титана, легко подвергаются термической диссоциации с выделением титана.

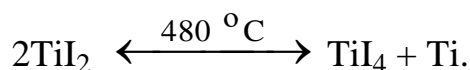
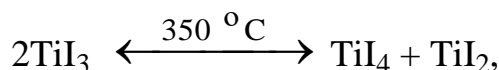
TiI_4 – красно-бурое кристаллическое вещество, в воде гидролизуется:



Иодиды образуются при взаимодействии иода с титаном, его сплавами (но из материалов, содержащих кислород, иодиды получить нельзя, т.к. кислород более электроотрицателен):



а также диспропорционированием низших иодидов в вакууме:



Тетраиодид титана применяется для иодидного метода получения титана высокой чистоты (методом транспортных реакций).

Соединения титана с неметаллами

Сульфиды титана

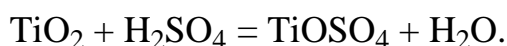
Сульфид титана(III) Ti_2S_3 . Черно-зеленый порошок, напоминающий металлический. Мало растворим в воде, в щелочах и разбавленных кислотах. Получают при нагревании сульфида титана(IV) и токе водорода, азота или диоксида углерода, а также действием сероуглерода на диоксид титана.

Сульфид титана(IV) TiS_2 . Желтые кристаллы с металлическим блеском. При обычных условиях устойчив на воздухе, в воде и разбавленных кислотах. Взаимодействует с расплавленным едким кали или с диоксидом углерода при нагревании. Под действием азотной или концентрированной серной кислот разлагается с выделением серы. Получают взаимодействием элементов, а также взаимодействием хлорида титана(IV) с сероводородом.

Соли титана

Сульфаты титана

При действии концентрированной кипящей серной кислоты на TiO_2 выпадает осадок титанилсульфата:



Это белые гигроскопические кристаллы, растворяются в холодной воде, при этом протекает гидролиз, горячей водой разлагаются на исходные вещества. В присутствии сульфатов щелочных металлов

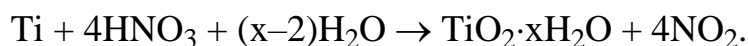
образуются комплексы типа $M_2[TiO(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$ и $M_2[Ti(SO_4)_3] \cdot 3H_2O$. Эти соединения плохо растворяются в концентрированной серной кислоте, водой разлагаются с выделением гидроксида титанила.

Нейтральный сульфат получается и сохраняется с большим трудом – это белый очень гигроскопичный порошок, переходящий в основной сульфат и сульфат титанила.

При электролитическом восстановлении $TiOSO_4$, а также при растворении металлического титана в серной кислоте получается черно-фиолетовый раствор Ti^{3+} . Из восстановленного раствора легко может быть выделен мелкокристаллический фиолетовый порошок $3Ti_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 25H_2O$. Соль устойчива на воздухе, при нагревании теряет сначала воду, затем H_2SO_4 и при $t > 800^\circ C$ – SO_3 , превращаясь в TiO_2 .

Нитраты титана

Слабость металлических свойств титана особенно ярко проявляется при взаимодействии его азотной кислотой: из водных растворов нитраты титана или титанила не выделяются:



Безводный $Ti(NO_3)_4$ образуется при длительном взаимодействии N_2O_4 с $TiCl_4$, охлажденным до $-60^\circ C$, в виде желтого порошка, устойчивого при комнатной температуре только в запаянной ампуле. Разлагается водой с выделением гидроксида титана, диоксида азота и кислорода.

3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Цель работы – познакомиться с химическими свойствами титана и его соединений

Порядок выполнения работы:

- 1) подготовить отчет, в котором записать химические реакции по ходу работы, расставить коэффициенты в уравнениях реакций;
- 2) ознакомиться с правилами безопасного выполнения работы;
- 3) получить у преподавателя допуск к работе;
- 4) выполнить химические реакции, соблюдая указания к работе; в отчете записать наблюдения;
- 5) сдать отчет преподавателю;
- 6) убрать за собой рабочее место.

Реактивы:

- 1) Ti – титан металлич. порошок;
- 2) $Ti_2(SO_4)_3$ – раствор 0,5%;
- 3) TiO_2 – порошок;
- 4) H_2SO_4 – кислота серная: 1М, 2М, 70%, конц.;
- 5) HCl – кислота соляная конц.;
- 6) HNO_3 – кислота азотная конц.;
- 7) KOH – гидроксида калия раствор: 2М, 6М;
- 8) Zn – металлич. гранулы,
- 9) $K_2Cr_2O_7$ – калия перманганат раствор 2%,
- 10) H_2O_2 – пероксид водорода раствор 3%;
- 11) CH_3COONa – натрий уксуснокислый раствор.

Оборудование:

- 1) водяная баня,
- 2) плитка электрическая,
- 3) спиртовка, стаканы,
- 4) 50 – 100 мл,
- 5) штатив с пробирками

Ход работы

1. Взаимодействие титана с кислотами и щелочами.

В 4 пробирки поместите немного (на кончике микрошпателя) порошка титана.

В первую добавьте 3 мл серной кислоты 1М; затем поместите пробирку в кипящую водяную баню и нагревайте до тех пор, пока раствор не станет светло-фиолетовым.

Во вторую пробирку добавьте 3-4 мл азотной кислоты и нагрейте на водяной бане до 70 °С, наблюдайте изменение окраски (белый или бледно-желтый цвет).

В третью пробирку налейте 2 мл концентрированной соляной кислоты, нагрейте на водяной бане до изменения окраски.

В четвертую пробирку к порошку титана добавьте 2 мл. раствора гидроксида калия.

2. Взаимодействие оксида титана(IV) с концентрированными кислотами и щелочами.

Проверить растворимость оксида титана(IV) в концентрированных кислотах и щелочах.

В 3 пробирки поместите немного (на кончике микрошпателя) порошка диоксида титана. В первую добавьте 3 мл серной кислоты конц.; во вторую – 3 мл соляной кислоты конц., в третью – 3 мл раствора гидроксида калия. Наблюдения запишите через час.

5. Получение и кислотно-основные свойства гидроксида титана (III).

К раствору соли титана (III) (пробирки №1 и №2, опыт 4) добавьте 0,5 мл 6М раствора КОН и наблюдайте выпадение осадка.

К полученному осадку $Ti(OH)_3$ в пробирке №1 добавьте 1,5–2 мл 2М раствора серной кислоты.

К осадку $Ti(OH)_3$ в пробирке №2 добавьте избыток (3–5 мл) 6М раствора КОН.

6. Окислительно-восстановительные свойства соединений Ti (III).

Получите в пробирке №3 осадок $Ti(OH)_3$ и оставьте его на воздухе на 30 минут.

В пробирку №4 с солью Ti (III) добавьте 2 мл 2М раствора H_2SO_4 и 2–3 капли раствора $KMnO_4$ и перемешайте. Запишите наблюдения.

7. В стакан ёмкостью 50 мл налейте 10мл $TiCl_4$ и добавьте раствор $KOH_{конц}$ до выпадения белого осадка.

Возьмите две пробирки, в одну добавьте 3 мл 70% H_2SO_4 , во вторую – 3 мл 2М раствора КОН. Внесите в каждую небольшое количество полученного $Ti(OH)_4$. Содержимое тщательно размешайте, наблюдения запишите.

8. *Качественная реакция на Ti (IV).*

Налейте в пробирку 2–3 капли подкисленного раствора $TiCl_4$. Для создания кислой среды добавьте 1 мл 1М H_2SO_4 . Внесите в пробирку по каплям примерно 1 мл 3% раствора H_2O_2 . Наблюдайте изменение окраски до оранжево-красной.

9. *Качественная реакция на Ti (III).*

В пробирку №5 с солью Ti (III) (опыт 4) добавьте раствор ацетата натрия до изменения окраски на темно-зеленую (серовато-голубую).

1. ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

I. К любой работе можно приступать только в том случае, если все ее этапы понятны и не вызывают никаких сомнений. При возникновении каких-либо неясностей следует немедленно обратиться к руководителю.

II. В учебных лабораторных помещениях нужно соблюдать следующие правила:

1. Работать только в халате и на отведенном для этой работы месте.

2. Строго выполнять требования инструкции по работе с агрессивными химическими веществами.

3. Отработанные растворы сливать только в специально предназначенные емкости.

4. Для отбора всех видов растворов необходимо использовать стеклянные пипетки с резиновой грушей, автоматические пипетки-дозаторы, либо специально предназначенную для этого мерную посуду.

5. Пользоваться плиткой только с закрытой спиралью.

6. Категорически запрещается выбрасывать в раковину несмешивающиеся с водой жидкости и твердые вещества, а также сильные яды.

7. Категорически запрещается пользоваться реактивами без этикеток или сомнительными.

8. Все работы с пылящими и летучими реактивами следует проводить в вытяжных шкафах.

9. При работе с ядовитыми химическими веществами необходимо обращаться очень аккуратно. Пролитые реактивы следует немедленно и тщательно убрать.

10. Категорически запрещается работать с огнеопасными веществами вблизи включенных горелок, спиртовок или электрических приборов.
11. Категорически запрещается использовать посуду, имеющую трещины.
12. В лаборатории запрещается курить, принимать пищу, пить.
13. В учебных химических лабораториях нельзя шуметь, громко разговаривать, производить резкие движения.
14. При выполнении работ с использованием химических реактивов необходимо соблюдать правила личной гигиены. По окончании работ необходимо тщательно вымыть руки с моющими средствами.

Лица, нарушающие данные требования, несут дисциплинарную и административную ответственность.

Список литературы

1. Химия титана. Лучинский Г.П. М.: Издательство "Химия", 1971. – 471 с.
2. Металлургия редких металлов Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. – М., 1973., 431с.,
3. Справочник по редким металлам Гемпель К.А. –М.: Мир, 1965. – 931с.
4. Металлургия титана Сергеев В.В., Галицкий Н.В., Киселев В.П., Козлов В.М. Учебное пособие. - М.: Металлургия, 1971. - 320 с, 14-22
5. Химия и технология редких и рассеянных элементов :Учебное пособие для вузов Большакова К.А.. Изд. 2-е, перераб. и доп. –М.: Высшая школа, 1976 г. –Ч.1.–360 с.

Учебное издание

ЧАСТНЫЕ РЕАКЦИИ ТИТАНА

Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Химия редких элементов» для студентов III курса, обучающихся по специальности 240501 «Химическая технология материалов современной энергетики»

Составители

АМЕЛИНА Галина Николаевна
ЖЕРИН Иван Игнатьевич


**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 00.00.2013. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. . Уч.-изд. л.
Заказ 000-13. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru