

Химия редких элементов

Редкие элементы IV гр.

Ti, Zr, Hf

ТИТАН – история открытия

- **1791** г. – англ. любитель-минералог **У. Грегор** в магнитных железистых песках местечка Менакан (Англия) – **в виде диоксида**.
- **1795** г. – нем. химик **М.Г. Клапрот** установил, что минерал рутил представляет собой природный оксид этого же металла, **назвал «ТИТАНОМ»**.
- **1910** г. – амер. учёный **М.А. Хантер** получил **первый мет. титан** (нагревание его хлорида с натрием в герметичной стальной бомбе) – много примесей.
- **1925** г. – голланд. учёные **А. Ван-Аркел** и **И. де Бур** – получ. **чистый мет. титан** методом термической диссоциации иодида титана TiI_3 .

ТИТАН в природе

- ***Содержание*** в земной коре – 0,57 % масс,
в морской воде – 0,001 гм/л
- ***Распространенность*** в природе – 9-е место,
среди конструкционных мет. – 4-е место (после Fe, Al и Mg).
- В свободном виде не встречается, ***практич. всегда – в кислородных соединениях.***
- ***Известно 67 минералов*** титана (в осн. магматического происхождения).
- ***Наиболее важные минералы:***
 - рутил – TiO_2 ,
 - ильменит – FeTiO_3 ,
 - анатаз – TiO_2 ,
 - брукит – TiO_2 и др.

Изотопный состав титана

- *Природные изотопы – 5 стабильных:*
 - **Ti⁴⁶** (7,99 %),
 - **Ti⁴⁷** (7,32 %),
 - **Ti⁴⁸** (73,99 %),
 - **Ti⁴⁹** (5,46 %),
 - **Ti⁵⁰** (5,25 %).

Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов природной смеси изотопов $5,6 \cdot 10^{-4}$ барн.

- *Искусственные изотопы – р/а:*
 - **Ti⁴⁵** ($T_{1/2}=3,09$ ч.),
 - **Ti⁵¹** ($T_{1/2}=5,79$ мин.) и др.

ЦИРКОНИЙ – история открытия

- **1789 г.** – М.Г. Клапрот выделил из драгоценного камня циркона (перс. «циркон» – золотистый) **оксид** нового элемента.
- **1829 г.** – швед **И.Я. Берцелиус** получил **элемент (мет.)** цирконий восстановлением фтороцирконата калия K_2ZrF_6 мет. натрием:



Этот цирконий имел много примесей, был хрупким, не поддавался механической обработке, не нашел практич. применения.

- **1925 г.** – А. ван Аркель и И. де Бур получили **чистый мет. цирконий** методом термич. диссоциации тетраиодида циркония ZrI_4 ; он поддавался обработке – ковке, вальцовке, прокатке.

Цирконий в природе

- ***Содержание*** в земной коре – 0,02 % масс,
в морской воде – $5 \cdot 10^{-5}$ мг/л
- ***Распространенность*** в природе – больше чем Cu, Pb, Zn.
- В свободном виде не встречается, ***практич. всегда*** – в ***кислородных соединениях*** (оксиды, соли).
- ***Собственных минералов*** около 40
- ***Наиболее важные минералы:***
 - циркон $ZrSiO_4$,
 - бадделеит ZrO_2
- ***Присутствует в минералах РЗЭ***
- ***Изоморфно замещает*** в минералах Ti, Th и Fe^{2+}
- Характерна ***большая рассеянность***, содержится в подавляющем большинстве горных пород

Циркон $ZrSiO_4$



Изотопный состав циркония

- *Природные изотопы* – 5 стабильных:
 - **Zr⁹⁰** (51,46 %),
 - **Zr⁹¹** (11,23 %),
 - **Zr⁹²** (17,11 %),
 - **Zr⁹⁴** (17,40 %),
 - **Zr⁹⁶** (2,8 %)

Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов природной смеси изотопов 0,18 барн.

- *Искусственные изотопы* – р/а: всего 5,
наиб. важный **Zr⁹⁵** ($T_{1/2}=63$ дня) – р/а индикатор.

ГАФНИЙ – история открытия

- **1911 г.** – **Ж. Урбен** *объявил об открытии* нового элемента «**Кельтий**» (в действительности он получил **смесь Yb, La и небольших количеств Hf**).
- **1923 г.** – **Д. Костер и Г. Хевеши** рентгеноспектральным анализом в остатках выщелачивания циркония **открыли** 72-ой элемент и назвали его «**Гафний**» в честь г. Копенгагена (лат. «Hafnia»).
- **1923 г.** – **Д. Костер и Г. Хевеши** впервые получили **мет. гафний**, отделенный от циркония, 99 %-ной чистоты.

Гафний в природе

- *Содержание* в земной коре – $3,2 \cdot 10^{-4}$ % масс.
- Не образует самостоят. минералов – *изоморфная примесь во всех минералах, содержащих цирконий.*

(В больш-ве циркониевых минералов от 1–2 до 6–7% Hf, во вторичных минералах – иногда до 35%.)

- *Рассеяное состояние!*
- *Наиболее ценный промышл. тип месторождений гафния – морские и аллювиальные россыпи циркона.*

Изотопный состав гафния

- *Природные изотопы* – 6 стабильных:
 - **Hf¹⁷⁴** (0,163 %),
 - **Hf¹⁷⁶** (5,21 %),
 - **Hf¹⁷⁷** (18,5 %),
 - **Hf¹⁷⁸** (27,10 %),
 - **Hf¹⁷⁹** (13,75 %),
 - **Hf¹⁸⁰** (35,22 %).

Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов природной смеси изотопов 105 барн (для Hf¹⁷⁷ – 380 бн).

- *Искусственные изотопы* – р/а, всего 9, наиб. важные:
 - Hf¹⁷⁵ ($T_{1/2} = 70$ дня),
 - Hf¹⁸¹ ($T_{1/2} = 45$ дней).

Применение титана

- *Металлич. Ti* – лёгкий, прочный, коррозионно устойчивый.
- *Основная часть Ti* – авиационная, ракетная техника и морское судостроение (в осн. для подводного флота).
- *Титановые сплавы (ТС)* от -50 до $+550$ °С по абс. и по уд. прочности (относительно плотности) превосходят больш-во сплавов на основе др. металлов (железа, никеля и др.).
- ТС по коррозионной стойкости сравнимы со сплавами благородных мет.
- *Нитинол* (сплав никель-титан) обладает памятью формы – прим. в медицине и технике.
- *Алюминиды титана* оч. стойкие к окислению и жаропрочные – конструкционные материал в авиации и автомобилестроении.
- *Ферротитан* (сплавы титана с железом с содерж. Ti 20-50 %) – *в металлургии* качественных сталей и спец. сплавов как легирующая добавка и раскислитель.

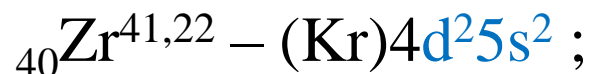
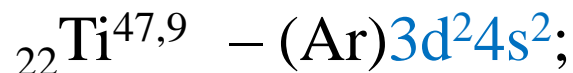
- **Технический Ti** – на изготовление ёмкостей, химич. реакторов, трубопроводов, арматуры, насосов и др. изделий, работающих в агрессивных средах (напр., *в химич. машиностроении*).
- **В гидрометаллургии цвет. мет.** – аппаратура из Ti. (для покрытия изделий из стали – титанирования).
- **Биологически безвреден:**
 - оборудование для пищевой и винодельческой промышл-ти,
 - в восстановительной хирургии (протезы, зубные импланты, мед. инструменты).
- В условиях глубокого холода повышается прочность при сохранении хорошей пластичности – как *конструкционный материал для криогенной техники*.
- **Геттер в высоковакуумных насосах** (титановая губка).
- Хорошо полируется, поддается цветному анодированию и др. методам отделки поверхности – *художественные изделия* (в т. ч. монументальной скульптуры).

- TiO_2 – *белый пигмент* (высокая укрывистость, химич. стойкость):
 - лакокрасочная промышленность (*защитные и декоративные покрытия по мет., дереву в судостроении, строительстве и машиностроении*),
 - окрашивание тканей, кожи и др. материалов,
 - производство бумаги (*покрытие*),
 - пищевой краситель E171 (*конфеты, жеват. резинки, кондит. изделия, лапша и т.д.*)
 - окрашивание лекарств, косметических средств, зубной пасты.

- *Диоксид титана и титанат бария* – основа титановой керамики.
- *Титанат бария* – важнейший сегнетоэлектрик.
- *Бориды титана* и их сплавы (тугоплавкость, большое сечение захвата нейтронов) – как замедлители в ядерных энергетич. установках.
- *Карбид титана* (высокая твердость) входит в состав инструментальных твёрдых сплавов, используемых для изгот. режущих инструментов и в качестве абразивного материала.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА Ti, Zr, Hf

Ti, Zr, Hf – эл-ты IV группы больших периодов периодич. системы Д.И. Менделеева. Относятся к переходным элементам (*идет заполнение d-оболочки предыдущего электронного уровня*):



Наиб. характерная степень окисления +4

Образование Me^{4+} энергетически невыгодно \Rightarrow *в соединениях полярная ковалентная связь преобладает над ионной.*

Свойства Ti, Zr, Hf

Свойства	Ti	Zr	Hf
1. Атомный номер Z	22	40	72
2. Атомная масса	47,9	91,22	178,49
3. Атомный объем, см ³ /г-атом	10,7	14,6	13,43
4. Стабильные изотопы	46, 47, 48, 9, 50	90, 91, 92, 94, 96	174, 176, 177, 178, 179, 180
5. Распространенность в земной коре, % масс.	0,63	0,02	3,4·10 ⁻⁴
5. Плотность, г/см ³	4,51	6,52	13,30
6. Температура плавления, °C	1668±10	1852±10	2230
7. Температура α↔β, °C	885	862	1740
8. Температура кипения, °C	3300	3600	5400
9. Атомный радиус, Å	1,46	1,60	1,59
10. Ионный радиус, Å:			
Me ²⁺	1,00	–	–
Me ³⁺	0,81	–	–
Me ⁴⁺	0,75	0,86	0,82
11. Энергия ионизации, эВ:			
Me ⁰ →Me ⁺ + e	6,82	6,84	7,00
Me ⁺ →Me ²⁺ + e	13,58	13,13	14,90
Me ²⁺ →Me ³⁺ + e	27,49	22,99	24,8
Me ³⁺ →Me ⁴⁺ + e	43,26	34,36	36,2
Σ	91,15	77,32	82,90
12. Электродный потенциал E ₂₉₈ , В	Ti ³⁺ /Ti ⁰ = -1,63; Ti ⁴⁺ /Ti ³⁺ = -0,20	Zr ⁴⁺ /Zr ⁰ = -1,56	Hf ⁴⁺ /Hf ⁰ = -1,70
13. Сечение захвата тепловых нейтронов, барн	5,6·10 ⁻⁴	0,18	105 ¹⁷

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

d-уровень не заполнен – это определяет их химическое поведение: помимо связей с участием d- и s-электронов, они **способны образовывать донорно-акцепторные связи** ⇒

- прочные оксокатионы MeO^{2+}

- гидратированные ионы:



В водных р-рах суц-ют также *комплексные ионы*, в состав кот. входит анион, напр. $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$:



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Из растворов осаждаются *соли*, как правило, *в гидратированном состоянии.*

При действии щелочей на р-ры соединений Ti, Zr, Hf гидроксиды состава $Me(OH)_4$ не образуются, *осаждаются гидратированные диоксиды ($ZrO_2 \cdot H_2O$).*

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

У Me преобладают основные свойства.

Соединения Ti^{4+} имеют более сильные основные свойства, чем Zr и Hf.

рН начала осаждения соединений Ti, Zr, Hf
при действии щелочей на растворы солей

Элемент	Ti	Zr	Hf
рН осаждения	1,4	1,9	2,1

Ti, Zr, Hf занимают промежуточное положение между типичными металлами и неметаллами.

Свойства Ti, Zr, Hf

Свойства	Ti	Zr	Hf
1. Атомный номер Z	22	40	72
2. Атомная масса	47,9	91,22	178,49
5. Плотность, г/см ³	4,51	6,52	13,30
6. Температура плавления, °C	1668±10	1852±10	2230
7. Температура α↔β, °C	885	862	1740
8. Температура кипения, °C	3300	3600	5400
9. Атомный радиус, Å	1,46	1,60	1,59
10. Ионный радиус, Å:			
Me ²⁺	1,00	–	–
Me ³⁺	0,81	–	–
Me ⁴⁺	0,75	0,86	0,82
11. Энергия ионизации, эВ:			
Me ⁰ →Me ⁺ + e	6,82	6,84	7,00
Me ⁺ →Me ²⁺ + e	13,58	13,13	14,90
Me ²⁺ →Me ³⁺ + e	27,49	22,99	24,8
Me ³⁺ →Me ⁴⁺ + e	43,26	34,36	36,2
Σ	91,15	77,32	82,90
12. Электродный потенциал E ₂₉₈ , В	Ti ³⁺ /Ti ⁰ = –1,63; Ti ⁴⁺ /Ti ³⁺ = –0,20	Zr ⁴⁺ /Zr ⁰ = –1,56	Hf ⁴⁺ /Hf ⁰ = –1,70 ²¹

Физические свойства титана, циркония и гафния

Металлы серебристо-белого цвета.

Титан



Цирконий



Гафний



Физические свойства титана, циркония и гафния

- *Титан – малая плотность* по сравн. с др. металлами, наибольшая уд. механич. прочность среди конструкционных материалов.
- Ti, Zr, Hf имеют по две *аллотропные модификации*:
 - низкотемпературную α
 - высокотемпературную β .

Низкотемпературные модификации чистых мет. отличаются довольно высокой пластичностью, более пластичен титан.

Высокотемпературные β -модификации имеют большую твердость и меньшую пластичность.

- Невысокие значения электро- и теплопроводности.

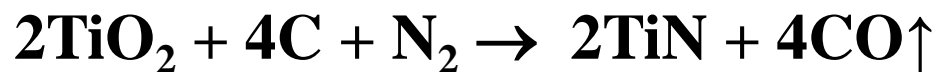
Химические свойства титана, циркония и гафния

- Ti, Zr и Hf — довольно высокая химич. активность,
- **НО тонкие оксидные пленки на поверхности компактных металлов (КМ) защищают** их и изменяют их взаимодействие с различными реагентами:
 - при обычной темп-ре исключит. стойки к воздействию атмосферы (*поверхность неогранич. время остается блестящей*);
 - *КМ с кислородом* — взаимодей-е нач. при 200–250 °С, но реакция быстро затухает, защитные св-ва пленки — до 500–600 °С.
- *Гафний окисляется* медленнее титана и циркония.
- *Стружка и тонкие порошки Ti, Zr и Hf пирофорны*, легко загораются. При горении порошков развиваются исключит. высокие темп-ры; циркониевая пыль на воздухе м. взрываться.

Химические свойства титана, циркония и гафния

- ***С азотом*** – медленнее, при более высокой температуре (Zr нач. реагировать при 900 °С).
- *На воздухе (в смеси кислорода и азота)* коррозия протекает быстрее \Rightarrow *нитриды*.
- *Титан с азотом* взаимодействует при нагревании **>100°С** с образованием нитрида **TiN**.
- *Порошок и тонкая стружка Ti* в азоте горит.
- ***Нитрид титана TiN*** – бронзово окрашенный порошок,
 $t_{пл} = 3200 \text{ }^\circ\text{C}$

Получают TiN при 1250 °С:



и при термич. разложении иодида титана TiI_4 в атмосфере N_2 .

TiN — химич. стоек,

- не раств-м в горячих конц. соляной, серной, азотной к-тах,
- р-рим в кипящей царской водке и плавиковой кислоте в присутствии окислителей,
- разл-ся кипящим р-ром КОН и в перегретом паре:



Применяется TiN:

- при изгот. тв. инструментальных сплавов
- для шлифовки драгоценностей (вместо алмаза).

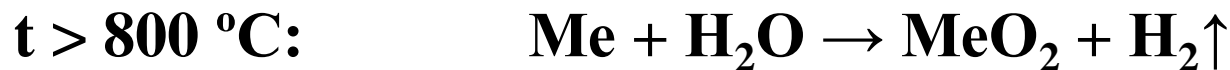
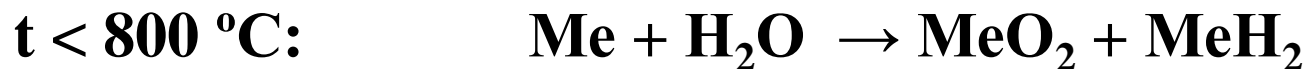
Химические свойства титана, циркония и гафния

- **Ti + (кислород / азот / водород / углерод) = твердые растворы**
⇒ значительное ↓ пластичности (*хрупкий мет. Ti не пригоден для практич. использования*).

! Все высокотемпературные процессы в технологии титана д. проводиться в атм. инертного газа или в вакууме.

- **Расплавленный титан** реагирует со всеми оксидными огнеупорами и с углеродом → *плавка его возможна в медных водоохлаждаемых тиглях-кристаллизаторах.*

- **С водой Ti, Zr и Hf (Me)** – *только при высокой температуре:*



Химические свойства титана, циркония и гафния

- *В разб. кислотах* Ti, Zr и Hf **пассивируются** (образование защитной пленки), потенциал \rightarrow в сторону положительных значений.
- *Легко р-ряются* только в плавиковой кислоте и растворах фторидов, которые разрушают оксидную пленку.
- *Азотная к-та* \uparrow коррозионную стойкость Ti, Zr и Hf (пассивация).
- *Титан* взаимодей. только с *красной дымящей азотной кислотой* \rightarrow коррозионное растрескивание (реакция может идти со взрывом).

Химические свойства титана

- ***Титан не растворяется***
 - в азотной и ортофосфорной к-тах любых конц.,
 - в смесях конц. HNO_3 и H_2SO_4 , HNO_3 и HCl ,
 - в органич. к-тах,
 - в р-рах солей.
- ***Титан коррозионностоек*** в морской воде и в морской атмосфере.
- ***Титан устойчив*** к CCl_4 , хлороформу, трифторэтилену ($\text{CF}_2=\text{CFH}$), формальдегиду ($\text{CH}_2=\text{O}$).
- При комнатной темп-ре ***на титан не действуют***:
 - разб. р-ры щелочей,
 - влажный хлор,
 - хлорная вода,
 - растворы хлористых солей всех концентраций.

Химические свойства титана

- *Титан р-ряется*

- в плавиковой кислоте,
- в любых к-тах в присутствии F^- ,
- в конц. серной и соляной кислотах,
- в расплавах солей.

- *Разрушают титан:*

- конц. р-ры NaOH при $t > 80$ °C,
- расплавы NaOH и Na_2CO_3 .

Химические свойства циркония и гафния

Цирконий и гафний растворяются:

- в плавиковой к-те
- в кипящей серной к-те.
- Растворение *Zr и Hf* в плавиковой к-те:



! Присутствие фторидов щелочных мет. или Al усиливает действие кислот из-за образования комплексных ионов ZrF_6^{2-} .

- *Zr и Hf* (в отличие от Ti) менее устойчивы к действию смесей серной, соляной и азотной кислот.
- *На Zr и Hf* совершенно *не действуют р-ры и расплавы щелочей.*

- *С галогенами Ti, Zr и Hf* реагируют легко при 150–550 °С → тетрагалогениды $MeHal_4$.
- *Титан с водородом*: при комнатной темп-ре 1 г порошка *Ti* поглощает 407 см³ водорода, макс. скорость поглощения – при 300 °С.
- *Гидрид титана TiH₂* получ. восстановлением TiO₂ гидридом кальция – серый порошок, уст-в на воздухе при обычной температуре.
- *TiH₂ используется*:
 - для получ. очень чистого H₂, силицидов, боридов и нитридов титана,
 - для получения порошков активного титана;
 - пенообразователь при изготовлении пенометаллов;
 - как катализатор в органическом синтезе;
 - в пиротехнике (белый цвет).

Химические свойства титана, циркония и гафния

- *Монокарбиды MeC – м.б. получены:*

1) быстрым нагреванием (порошок Me₂O₃ + углерод):

- TiC при 1800 °С,
- ZrC при 1800–2200 °С,
- HfC при 1900–2300 °С.

2) восстановлением (MeO₂ + C) в атм. H₂.

В присутств. хлорсодержащих соединений (HCl, CCl₄, CHCl₃) процесс восст-я ускоряется.

- *TiC, ZrC и HfC – одни из самых тугоплавких* из всех неорганич. в-в:

Карбид Me	TiC	ZrC	HfC
t _{пл} , °С	3140	3420	3928

Химические свойства титана, циркония и гафния

- *TiC:*

- уст. на воздухе до 800 °С
- уст. в HCl и H₂SO₄,
- р-ряется в смеси HNO₃ и HF,
- разл-ся расплавленными щелочами.

- *TiC применяется:*

- для изгот. углей дуговых ламп,
- как шлифовальный материал,
- для произв-ва особо твердых сплавов для изготовления инструментов.

Химические свойства титана, циркония и гафния

- *Бориды титана TiB , Ti_2B_5 , TiB_2* получают
 - спеканием смесей порошков **Ti** и **B** в атм. аргона при 2000 °С,
 - электролизом распл. оксидов В, Ti, Mg и MgF_2 при 1000 °С.
- *Бориды титана прим-ся* в кач-ве поглотителей нейтронов.
- *Бориды циркония* – для изгот. стекол, эмалей с высокими огнеупорными св-вами;
- *Бориды гафния* – для изгот. катодов электронных приборов;
- *Бориды циркония и гафния получ.* теми же способами, что и бориды титана.
- *Титан образует* также *силициды, сульфиды, селениды, теллуриды.*

СОЕДИНЕНИЯ ТИТАНА С КИСЛОРОДОМ

Оксиды титана

Система титан–кислород:

- фазы переменного состава (*некот. из них стабильны только в определенном температурном интервале*),
- твердые р-ры кислорода в титане (до 30 % ат.),
- оксиды: TiO , Ti_2O_3 , TiO_2 .

Закись титана TiO

- область гомогенности $\text{TiO}_{0,6-1,26}$
 - тип крист. решетки – ГЦК
 - порошок медно-золотистого цвета с мет. блеском,
 - темп. плавления 2020 °С,
- ***TiO*** (как и тв. р-р кислорода в титане) *относится к фазам внедрения:*
 - сохраняются связи Me–Me,
 - связи Me–O имеют значит. ковалентную составляющую,
 - сохраняет многие св-ва металла:
 - ✓ мет. блеск,
 - ✓ электропроводность,
 - ✓ легко взаимодей-ет с разб. H_2SO_4 , HCl с выделением H_2 , образуя фиолетовые р-ры Ti^{3+} :



- *TiO* образуется при восстановлении TiO_2 металлом при 1500–1600 °С в вакууме:

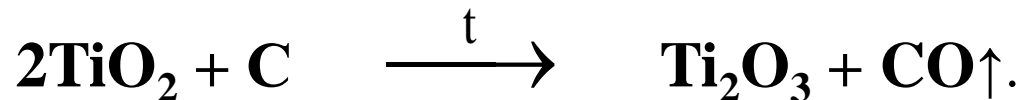
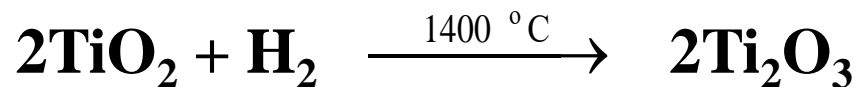
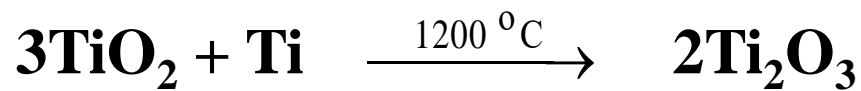


Гидроксид Ti(II)

- *Ti(OH)₂* – в-во черного цвета,
 - неуст., легко окисляется, во влажном воздухе до $Ti(OH)_3$ (фиолетовый) → в $TiO_2 \cdot 2H_2O$ (белый).
 - $Ti(OH)_2$ образуется при действии щелочей на р-ры Ti^{2+}

Полуторный оксид титана Ti_2O_3

- область гомогенности $TiO_{1,42-1,57}$
 - крист. решетка типа NaCl
 - тёмно-фиолетовые кристаллы
 - $t_{пл} = 1900-2130$ °C
- **Получают** восстановлением TiO_2 в вакууме:



- Ti_2O_3 *уст-в* к действию разл. реагентов,
- *Не р-ряется* в HCl и HNO₃.
- *Р-ряется* в конц. H₂SO₄ при нагревании.
- *При растворении* $Ti_2O_3 \rightarrow$ *фиолетовые растворы солей Ti^{3+} .*
- При нагревании на воздухе (1000°C) окисляется до TiO_2

Гидроксид $Ti(III)$

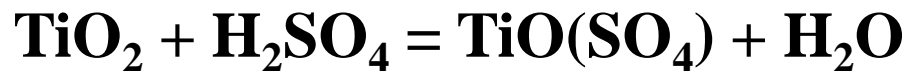
- $Ti(OH)_3$ – коричнево-фиолетовый осадок
 - в воде нерастворим,
 - неустойчив,
 - переходит в белый $TiO_2 \cdot 2H_2O$.
- $Ti(OH)_3$ *образуется* при действии щелочей на соли Ti^{3+}

Диоксид титана TiO_2

- область гомогенности – фазы только с недостатком кислорода $TiO_{1,98-2,0}$
- крист. решетка гексагональная
- плотность $4,53 \text{ г/см}^3$
- температура плавления $1800 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Стехиометрический TiO_2 – белый порошок, при интенсивном облучении солнечным светом или при нагревании может терять кислород → серо-голубой (обратимо).
- *Полиморфные модификации:*
 - *брукит* – ромбическая КР,
 - *анатаз и рутил* – тетрагональная КР.
- Т/динамически *стабилен только рутил*.
- Брукит и анатаз при $850-900 \text{ }^\circ\text{C}$ монотропно превращаются в рутил.

Диоксид титана TiO_2

- TiO_2 химич. инертен и устойчив к:
 - органич. кислотам
 - разб. минеральным к-там
 - H_2S , SO_2 .
- В р-рах щелочей р-рим незначительно.
- Рутил растворяется только в плавиковой кислоте.
- Анатаз р-ряется в горячей конц. H_2SO_4



- TiO_2 можно перевести в р-римое соединение сплавлением с гидросульфатом калия:



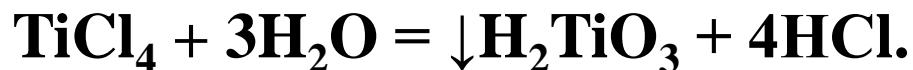
- *TiO₂ применяется*

- в производстве пластмасс,
- в бумажной, резиновой, кожевенной, текстильной, металлургической и др. отраслях пром-ти;
- 50-60 % производимой TiO₂ – в лакокрасочной пром-ти для производства белил.

Гидраты диоксида титана

Титановые кислоты содержат различное колич. воды.

- *Гидрат мета-титановой к-ты* H_2TiO_3 или $TiO(OH)_2$
- *Образ-ся* при нагревании (гидролизе) водных р-ров солей Ti^{4+} :



- H_2TiO_3 нераств-ма в разб. МК,
с трудом р-ряется при нагревании в конц. H_2SO_4 .

- **Гидрат орто-титановой к-ты $TiO_2 \cdot 2H_2O$ или H_4TiO_4**
(белый объемистый осадок)
- **Образ-ся** при обработке на холоду солей Ti^{4+} водными растворами аммиака или щелочей:



- **Свежеосажд.** осадок H_4TiO_4 р-рим на холоду в МК.
- При продолжит. нахождении р-ров на холоду или при нагревании переходит в мета-кислоту:



- При сплавлении TiO_2 со щелочами образуются **титанаты**.
- **Пероксидные кислоты H_4TiO_5 или H_4TiO_8**
- **Образ-ся** при действии H_2O_2 на кислые соли Ti^{4+} .

R-ры окрашиваются в оранжево-красный цвет — используется в колориметрии.



Титанаты

Метатитанаты M_2TiO_3 , $MTiO_3$

Ортитанаты M_4TiO_4 , M_2TiO_4

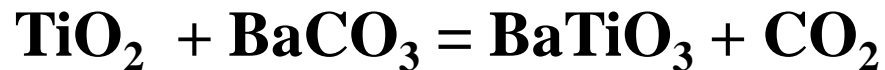
Полититанаты $M_{2n}Ti_mO_{2m+n}$ ($M_2Ti_2O_5$, M_3TiO_5 , MTi_5O_{11}

Некоторые физические свойства титанатов

Соединение	Плотность d , г/см ³	Температура плавления, °С	Диэлектрическая проницаемость
$CaTiO_3$	4,02	1915	140 (21 °С)
$SrTiO_3$	5,11	1910	210 (1350 °С)
$BaTiO_3$	6,0	1705	~10000 (120 °С)
Mg_2TiO_4	3,53	1630	17,5
Zn_2TiO_4	5,29	—	26

- **Получают** титанаты **сплавлением TiO_2**
 - с соответствующими оксидами металлов.
 - с гидроксидами и карбонатами металлов
 - нагреванием совместно осажденных гидроксидов, оксалатов, карбонатов.
- **С сильными основаниями** КОН и $Ba(OH)_2$ м. б. получены **в водном р-ре.**

Титанат бария – спеканием при 1300 °С:



$BaTiO_3$ применяется в произв-ве высокочастотных конденсаторов малых размеров, в гидроакустических устройствах, электронных схемах, ультразвуковой аппаратуре и в звукозаписывающих устройствах

Титанаты

- *Титанаты ЩМ* р-ряются в разб. МК, гидролизуются водой
- *Титанаты Me(II), Me(III)* нерастворимы в воде и в разб. МК.
- *Растворимы* в кипящей конц. H_2SO_4

СОЕДИНЕНИЯ ЦИРКОНИЯ и ГАФНИЯ с КИСЛОРОДОМ

Оксиды циркония и гафния

ZrO₂ (t плавления 2690 °С)

HfO₂ (t плавления 2780 °С)

- *Получают:*
 - окислением металлов
 - прокаливанием солей, термически нестойких соединений (нитратов, гидратов).

Оксиды циркония и гафния

- *Не растворимы*

- в воде,

- в р-рах большинства кислот и щелочей.

- *Р-ряются* в горячей плавиковой и конц. серной кислотах:



- *ZrO₂ в р-римое состояние* м. перевести *сплавлением* при 450 °С с гидросульфатами, гидрофторидами ЩМ:

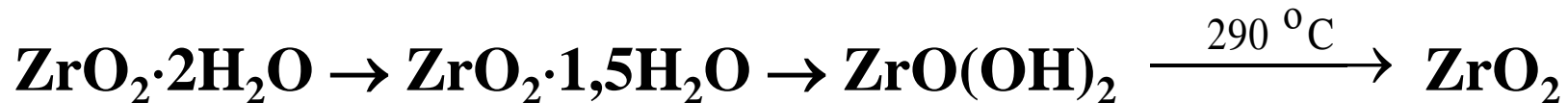


Гидраты оксидов циркония и гафния

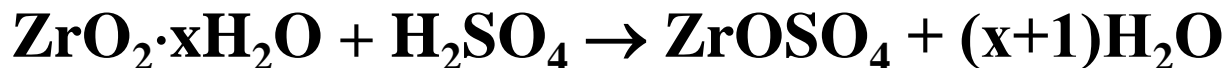
- **$ZrO_2 \cdot xH_2O$ и $HfO_2 \cdot xH_2O$** – гелеобразные осадки переменного состава – *образ-ся* при добавлении р-ров аммиака и щелочей к р-рам солей циркония или гафния.
- *рН полного осаждения:*
 - для Zr рН = 1,88–2,47,
 - для Hf при рН = 2,13–2,87.
- *Для осаждения $ZrO_2 \cdot xH_2O$ и $HfO_2 \cdot xH_2O$ необх. избыток щелочи ≥ 2 г-экв. / 1 г-атом Me.*
- При меньших колич. щелочи образуются осадки, содержащие анион, напр., **$ZrO(OH)_{1,75}Cl_{0,25} \cdot xH_2O$** .

Гидраты оксидов циркония и гафния

- При длительной выдержке или нагревании:



- *Свежеприготовленные* гидроксиды хорошо р-ряются в разб. кислотах:



- *При старении* осадков их р-римось резко ↓.
- Плохо р-ряются в щелочах.

Цирконаты и гафнаты

- $M_2Zr(Hf)O_3$ (ЩМ Me^+) и $MZr(Hf)O_3$ (M^{2+})
- $M_4Zr(Hf)O_4$ и $M_2Zr(Hf)O_4$
- $M_2Zr(Hf)_2O_5$ и $MZr(Hf)_2O_5$
- $M_2Zr_2O_7$ ($M^{3+} = La, Ln$)
- *Образуются* при спекании или сплавлении диоксидов Zr и Hf с гидроксидами, оксидами или карбонатами мет.
- *Наиб. интенсивно* реакции образования идут при (1000–1100) °С.
- *Цирконаты и гафнаты ЩМ быстро гидролизуются* водой с образованием $ZrO_2 \cdot xH_2O$.
- Цирконаты и гафнаты ЩЗМ более устойчивы.

Галогениды титана

- Известны галогениды Ti^{2+} , Ti^{3+} , Ti^{4+}
- Устойчивы соедин. Ti^{4+} .
- *Хлориды, бромиды и иодиды* – сходные физич. и химич. св-ва:
 - близкие темп. кипения,
 - легко гидролизуются,
 - образуют комплексные соедин. и т.д.
- *Фториды* – почти не гидролизуются (прочная связь $Ti-F$).
- В $TiHal_4$ связь преимущ. ковалентная
- В $TiHal_3$, $TiHal_2$ доля ионной связи ↑.
- *Значимость галогенидов титана:*

хлориды > иодиды > бромиды > фториды.

Тетрафторид титана TiF_4

- **TiF_4** – тв. белое вещ-во:
 - гигроскопичен
 - темп. плавления $322^{\circ}C$
 - темп. сублимации $288^{\circ}C$.
- *Образуется*
 - действием F_2 на гидрид, диоксид, карбид титана,
 - по обменной реакции между $TiCl_4$ и HF (газ).
- *Хорошо растворяется*
 - в воде,
 - спиртах, пиридине,
 - плавиковой кислоте
 - расплавах фторидов ЩМ.

- *При р-рении в плавиковой к-те* образуется *комплексная гексафторотитановая кислота* H_2TiF_6 .
- Ион TiF_6^{2-} весьма прочен.
- Из водных р-ров выделяется моногидрат оксофторида $\text{TiOF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- *При высокой конц. плавиковой к-ты* в водн. р-рах возможно образование ионов $[\text{TiF}_5]^-$, $[\text{TiF}_6]^{2-}$.
- *Фторидные комплексы титана очень прочные.*
- *При добавлении фторидов ЩМ и ЩЗМ* из р-ров крист-ся соли типа $\text{M}_2^+[\text{TiF}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $\text{M}^{2+}[\text{TiF}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0-3$).
- Больш-во гексафтортитанатов *плохо р-римы в воде.*
- *При нагрев. на воздухе с водяным паром при 400–500 °С* → оксофториды (K_2TiOF_4).

Трифторид титана

- **TiF₃** – фиолет. крист. вещ-во
 - темп. плавления ~1040 °С
 - темп. кипения ~1230 °С
 - уст. к действию воды и разб. кислот
 - на воздухе не окисляется.
- Образуется TiF₃ при взаимодействии фтороводорода с гидридом титана.
- Из водных р-ров м. выделить соли $M_2^+TiF_5^-$ и $M_3^+TiF_6^-$.

Дифторид титана

- **TiF₂** – черное крист. вещ-во
- Образуется при нагревании K₂TiF₆ в токе водорода или восстановлением TiF₃ + Ti (700-1400 °С, 4-6,5 ГПа).
- При $t \geq 420$ °С диспропорционирует

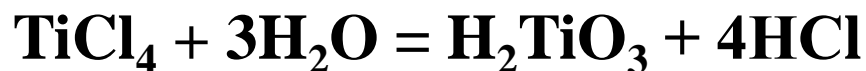
Хлориды титана

Тетрахлорид титана

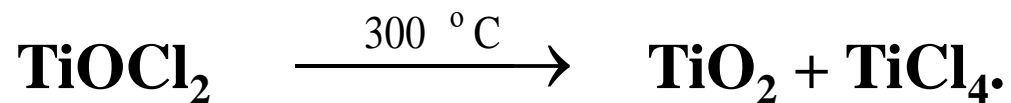
- **TiCl₄** при н. у. – прозрачная легко подвижная жидкость с резким запахом
 - плотность (20°C) 1,727 г/см³,
 - $t_{\text{пл}} = -23,2$ °C
 - $t_{\text{кип}} = 136,5$ °C
- В молекуле TiCl₄ *все связи Ti–Cl равноценны*,
 - имеют *ковалентный хар-р*,
 - *дипольный момент* TiCl₄ равен нулю.
- *При кипении* и при дальнейшем перегреве паров TiCl₄ *не диссоциирует*, при 2000 °C – незначит. диссоциация.

Тетрахлорид титана

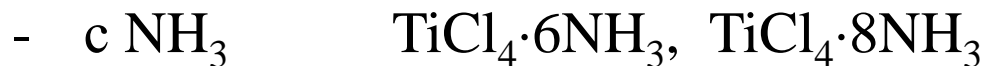
- *В воде* гидролизуется:



- При гидролизе *во влажном воздухе* – сильное дымообразование.
- *При нагревании TiOCl_2*



- Образует *продукты присоединения*:

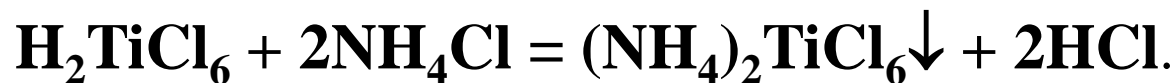


- *В конц. солянокислых р-рах* Ti входит в состав комплексных анионов $[\text{Ti}(\text{OH})_n \text{Cl}_{6-n}]^{2-}$.

- *При р-рении в б/в HCl* → гексахлортитановая кислота:



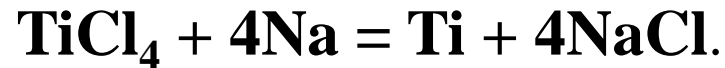
- При добавл. к ней NH_4Cl* ↓ осадок хлоротитаната аммония:



- *С хлоридами ЩМ* (кроме Li и Na) также образуются M_2TiCl_6 (хорошо р-римы в воде и в разб. HCl).

Тетрахлорид титана

- TiCl_4 – *исх. соед. для получения титана мет.* (МТВ с Mg или Na) и TiO_2 :



- TiCl_4 *производится* при хлорирования рутиловых и ильменитовых концентратов, титановых шламов.

Обычно пригот. брикеты тонкоизмельченного титанового сырья с углем, кот. хлорируют в шахтной печи при 800 °С:



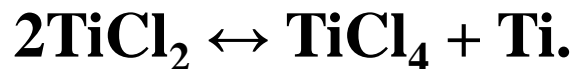
Три- и дихлориды титана

TiCl₂ и **TiCl₃** – малоуст. соедин., *сущ-ют только в равновесии с продуктами диспропорционирования.*

- **TiCl₃** – фиолет. порошок
 - $t_{\text{пл}} = 730 \text{ }^\circ\text{C}$
 - $t_{\text{кип}} = 750 \text{ }^\circ\text{C}$.
- **TiCl₂** – черный порошок
 - $t_{\text{пл}} = 1025 \text{ }^\circ\text{C}$
 - $t_{\text{кип}} \sim 1650 \text{ }^\circ\text{C}$.
- *На воздухе* TiCl₂ и TiCl₃ *легко окисляются*, меняя свой цвет.
- *Гигроскопичны*, TiCl₂ окисляется:



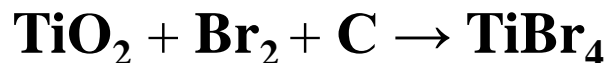
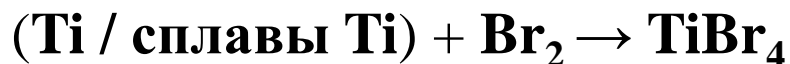
- При нагр. диспропорционируют:



- TiCl_3 и TiCl_2 *взаимно нерастворимы* и нерастворимы в TiCl_4
- TiCl_3 и TiCl_2 р-римы в расплавл. хлоридах ЦМ и ЦЗМ
- *Получают* восст-ем TiCl_4 при 700–1000°C водородом, мет. Zn, Al, Ti.
- *Возможно использовать:*
 - как катализаторы в металлургической и химической промышленности,
 - при электролитическом получении и рафинировании титана.

Бромиды титана $TiBr_4$, $TiBr_3$, $TiBr_2$

- при н.у. – тв. вещества,
- *темп. плавления*: 38,4°C ($TiBr_4$); 794°C ($TiBr_3$) и ~927 °C ($TiBr_2$)
- *темп. кипения $TiBr_4$* 231 °C.
- По свойствам бромиды титана близки к хлоридам
- $TiBr_4$ – крист. в-во, оч. гигроскопичен, легко гидролизуется.
- *$TiBr_4$ получают:*



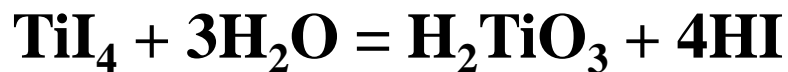
- *$TiBr_3$ и $TiBr_2$ получают по реакциям:*
 - восстановления
 - диспропорционирования
- *Бромиды титана легче подвергаются термич. диссоциации с образ-ем мет. Ti, чем хлориды.*

Иодиды титана TiI_4 , TiI_3 , TiI_2

- при н.у. – тв. вещества,
- *темп. плавления:* 150°C (TiI_4); 627°C (TiI_2)
- *темп. кипения:* 379°C (TiI_4); 1027 (1087) $^\circ\text{C}$ (TiI_2)

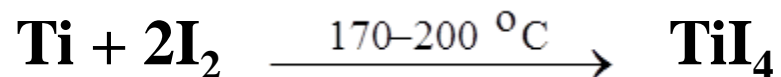
Иодиды наименее уст-вы среди галогенидов Ti, легко подвергаются термической диссоциации с выделением титана.

- TiI_4 – красно-бурое крист. в-во, в воде гидролизуется:



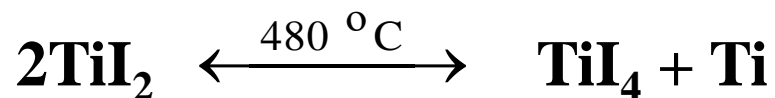
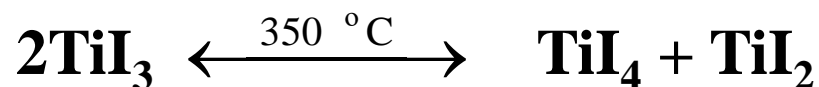
- **Иодиды образуются:**

- при взаимодействии иода с титаном, его сплавами



(НО из мат-лов, содержащих кислород, иодиды получить нельзя!)

- диспропорционированием низших иодидов в вакууме:



TiI₄ применяется для получения титана высокой чистоты (методом транспортных реакций).

Галогениды циркония и гафния

- Тетрагалогениды Zr(Hf)Hal_4
- продукты присоединения к тетрагалогенидам,
- оксогалогениды
- галогениды низших валентностей (Zr(Hf)Hal_3 , Zr(Hf)Hal_2).

Прочность соед. Zr и Hf с галогенами ↓ с ↑ ат. номера Hal.

Свойств тетрагалогенидов циркония и гафния

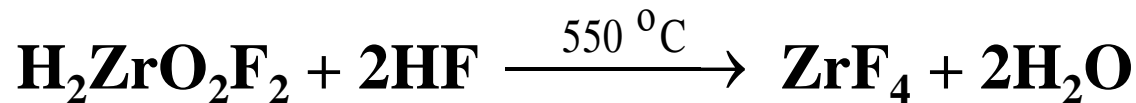
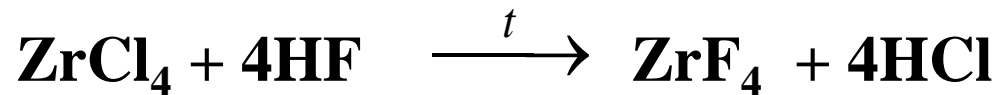
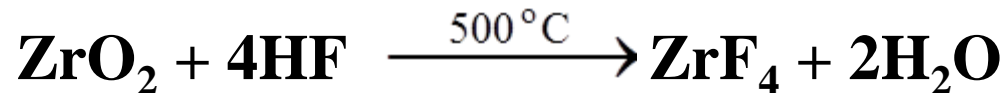
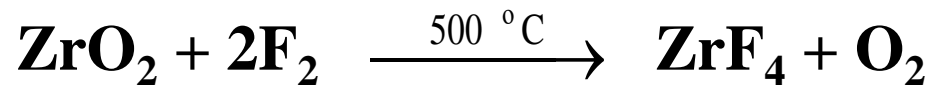
Свойство	Соединение							
	ZrF ₄	HfF ₄	ZrCl ₄	HfCl ₄	ZrBr ₄	HfBr ₄	ZrI ₄	HfI ₄
$-\Delta H_{298}^0$, ккал/моль	456	461	234	236	182	210	116	141
Температура сублимации, °С	904	927	331	317	360	322	431	427
Тройная точка: Температура, °С $P > P_{ат}$	910	1029	437	432	450	420	500	449
Давление, МПа	0,11	0,24	2,23	4,50	—	—	0,91	0,81

Тетрафториды циркония и гафния

ZrF₄ и **HfF₄** – б/цв. вещ-ва,

- плавятся под давлением,
- при атм. давлении сублимируют
- при высоких температурах *не подвергаются термич. диссоциации.*

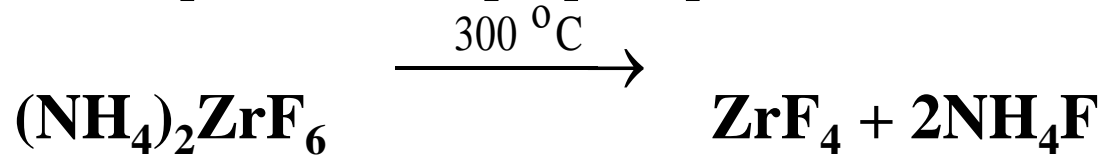
• *ZrF₄ можно получить:*



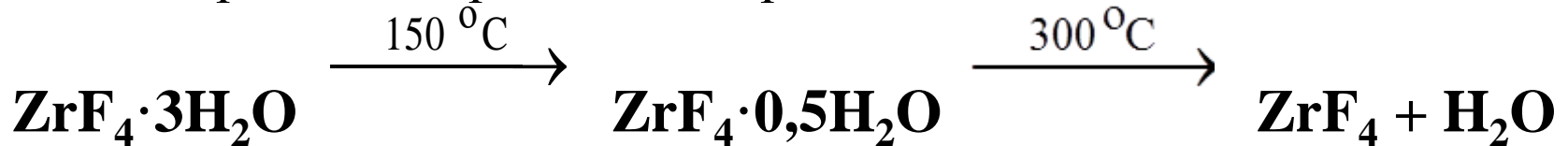
Тетрафториды циркония и гафния

- *На практике ZrF_4 получают:*

- разложением термич. нест. фтороцирконатов аммония:



- дегидратацией кристаллогидратов



! Процесс дегидратации проводят в токе сухого фтороводорода

- HfF_4 получ. аналогичными методами.
- Для всех методов доп. очистку ZrF_4 и HfF_4 от небольших примесей кислородсодержащих соед. проводят вакуумной дистилляцией при 650–850 °С.

Тетрафториды циркония и гафния

- ZrF_4 и HfF_4 плохо р-руются *в воде*,
- *При р-рении в воде* – гидролиз и ↓ осадка гидроксофторидов.
- Р-руются *в водных р-рах плавиковой к-ты и расплавах фторидов* ЦМ.
- *Из водных растворов м. б. выделены* фазы:
 - $ZrOF_2 \cdot 2H_2O$
 - $H_2ZrOF_4 \cdot 2H_2O$ – *оксофтороциркониевая кислота*
 - $ZrF_4 \cdot 3H_2O$
 - $H_2ZrF_6 \cdot H_2O$ – *фтороциркониевая кислота* – образуется только при $[HF] > 31,6 \%$
- Поведение гафния аналогично.

Тетрафториды циркония и гафния

- Фтороциркониевая и фторогафниева к-ты устойчивы, хорошо р-римы в воде и плавиковой кислоте.
- *Фторогафниева к-та* имеют такие же св-ва, но *менее растворимы*:
 - $\text{H}_2\text{ZrOF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 2,34 моль/л HF при 25 °С,
 - $\text{H}_2\text{HfOF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 1,229 моль/л HF при 25 °С.

Фторциркوناتы:

- Me_4ZrF_8 (Li)
- Me_3ZrF_7 (NH_4^+ , K, Na, Pb)
- Me_2ZrF_6 (Li, NH_4^+ , K, Na, Pb, Cs);
- MeZrF_5 (NH_4^+ , K, Cs);
- $\text{Me}_2\text{Zr}_3\text{F}_{14}$ (Cs)

Образуются при взаимодействии MeOH или Me_2CO_3 ($\text{Me}=\text{ЩМ}$) с р-ром циркония **в плавиковой кислоте**.

- **Крист-ся**, как правило, без кристаллизационной воды.
- Хорошо р-римы **в воде и р-рах плавиковой к-ты**.
- **При нагр.** диссоциируют, ZrF_4 и $\text{HfF}_4 \rightarrow$ в газовую фазу.

Подобного типа соед. характерны для хлоридов Zr и Hf.

Тетрахлориды циркония и гафния

ZrCl₄ и **HfCl₄** – белые крист. в-ва

- *оч. гигроскопичны*, поэтому

реакции с ними – в атм. сухого воздуха или в вакууме;

- хорошо р-ряются *в ионных р-рителях*;

- не р-ряются *в ковалентных р-рителях* (в отличие от TiCl₄);

- *т/динамич. довольно уст-вы:*

- плавятся под давлением,

- при атмосферном давлении *сублимируют*,

- при 1500-1700 °С в вакууме *не диссоциируют*.

Тетрахлориды циркония и гафния

- С хлоридами ЩМ – хлороциркوناتы и хлорогафнаты:
 M_2ZrCl_6 , M_2HfCl_6 .

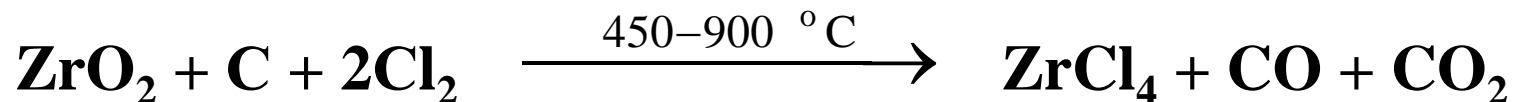
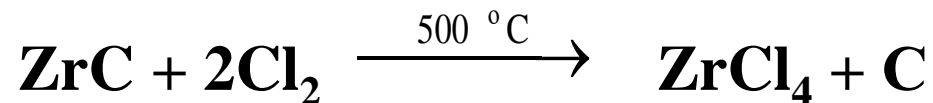
- При $\uparrow t$ – термич. диссоциация.

Гексахлорогафнаты несколько прочнее аналогичных гексахлороцирконатов.

- *При р-рении в воде $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ гидролизуются \rightarrow гидроксохлориды разл. состава ($Zr(OH)_nCl_{4-n}$).*
- *Из р-ров Zr и Hf в соляной к-те \downarrow кристаллогидраты оксохлоридов ($ZrOCl_2 \cdot nH_2O$, $HfOCl_2 \cdot nH_2O$),*
- *при 350–400 °C $ZrOCl_2 \cdot nH_2O$ и $HfOCl_2 \cdot nH_2O \rightarrow ZrO_2$ и HfO_2 .*

Тетрахлориды циркония и гафния

- *Получение $ZrCl_4$ и $HfCl_4$:*



- *Применение:*

- при вскрытии руд
- разделение Zr и Hf (экстракция, возгонка $HfCl_4$)
- получение металлов

Тетрабромиды циркония и гафния

ZrBr₄ и HfBr₄ – тв. крист. в-ва

- гигроскопичны
- термич. менее уст., чем хлориды: в вакууме при $t \geq 1500$ °C разл-ся на элементы.
- Хорошо *р-ряются в полярных р-рителях* и ионных расплавах
- Не р-ряются *в неполярных орг. р-рителях*
- При р-рении *в воде* → *гидролиз*
- *Из водных р-ров* ↓ кристаллогидраты гидроксобромидов.

Получают ZrBr₄ и HfBr₄ бромированием мет. при 400–500 °C или смеси оксидов с углем при 600–900 °C.

Тетраиодиды циркония и гафния

ZrI₄ и HfI₄ – желто-оранж. крист. вещ-ва

- гигроскопичны
- самые неуст. из всех Zr(Hf)Hal₄
- в вакууме при $t \geq 1100$ °С диссоциируют на эл-ты.
- При 1300-1400°С – *термич. диссоциация* на мет. и йод.
- При р-рении в воде *гидролизуются* с образованием гидроксиоидидов

Тетраиодиды циркония и гафния

Получают ZrI_4 и HfI_4 только из материалов, не содержащих кислород — в вакууме действием паров иода

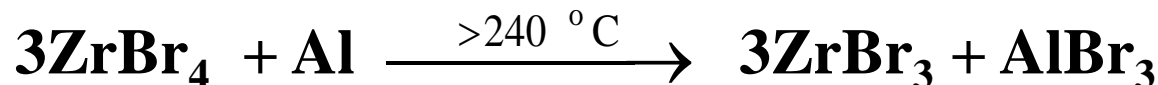
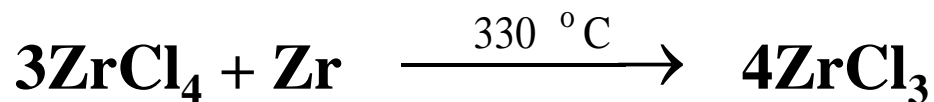
- на металлы (200–400 °С),
- на гидриды (500 °С),
- на карбиды или карбонитриды (800–1100 °С).

Применение: рафинирование Zr и Hf для получения особо чистых мет. м-дом транспортных р-ций.

Галогениды циркония и гафния низших степеней окисления

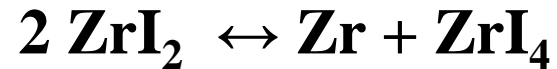
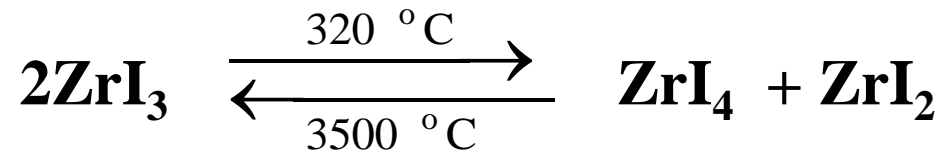
Известны соед. $Zr(Hf)^{3+}$ и $Zr(Hf)^{2+}$ с хлором, бромом и иодом.

- Низшие галогениды:
 - темная окраска (в больш-ве черные)
 - высокодисперсные *порошки* пирофорны
 - *на воздухе* легко окисляются
 - *с водой* – бурное $\uparrow H_2$ ($ZrCl_2$ устойчивее, чем $ZrCl_3$).
- *Образуются* действием восстановителей (мет. Zr, Al, Mg) в вакууме или сухой атмосфере на $ZrHal_4$, $HfHal_4$



Галогениды циркония и гафния низших степеней окисления

- Диспропорционируют:*



Сульфаты титана

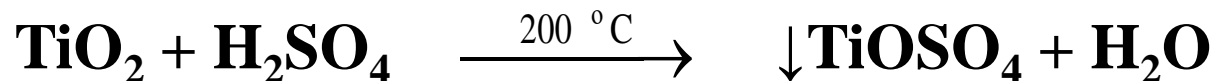
$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ – *средний сульфат* – б/цв. крист. в-во, оч. гигроскопичен

- **Получают** действием SO_3 на TiCl_4 в хлористом сульфурале.
- Неуст., переходит в основной сульфат и сульфат титанила.
- **Водой гидролизуется** до $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{SO}_4$ и TiOSO_4

Сульфаты титана

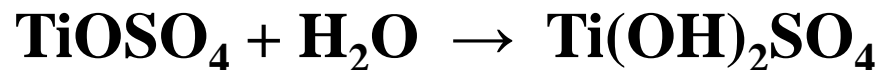
TiOSO₄ – *титанилсульфат* – б/цв. (желтоватое) крист. в-во, гигр-н

- *Образуется* при действии конц. кипящей серной к-ты на TiO₂ или TiO(OH)₂:

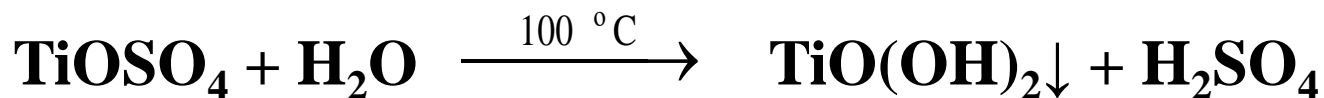


- *При нагревании* до 580 °C → TiO₂
- *В воде* р-рим:

- в хол. воде и с влагой воздуха – гидролиз:



- в горячей воде – разложение:



Сульфаты титана

- *Со щелочами* (р-ция обратима):



- В прис. сульфатов ЦМ – КС типа



- КС плохо р-ряются в конц. серной кислоте,
 - водой разл-ся с выделением TiO(OH)_2 ($\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- $\text{TiOSO}_4 \rightarrow \text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ в водн. р-ре:
 - электролиз
 - (Zn, Fe + H_2SO_4)

Сульфат Ti(III)

$\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ – зеленые крист., кристаллогидраты

$\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – фиолетовые крист.,

$\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – синие крист.

- Не р-ряется

- в воде,
- этаноле, эфире
- конц. серной кислоте.

- *При крист-ции из серной к-ты* ↓ кристаллогидраты кислых солей:

$\text{TiH}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – фиолетовые крист.

$\text{Ti}_2\text{H}_4(\text{SO}_4)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – голубые крист.

- *Из разб. серной кислоты* ↓ сольват $3\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ – мелкокрист. фиолетовый порошок – на воздухе уст-в, при нагрев. теряет сначала воду, затем H_2SO_4 , при $t > 800^\circ\text{C}$ → в TiO_2 .

Сульфат Ti(III)

- *Получают:*

- электролитическое восп-е TiOSO_4 (+ H_2SO_4)

- восп-е TiOSO_4 атомарным водородом



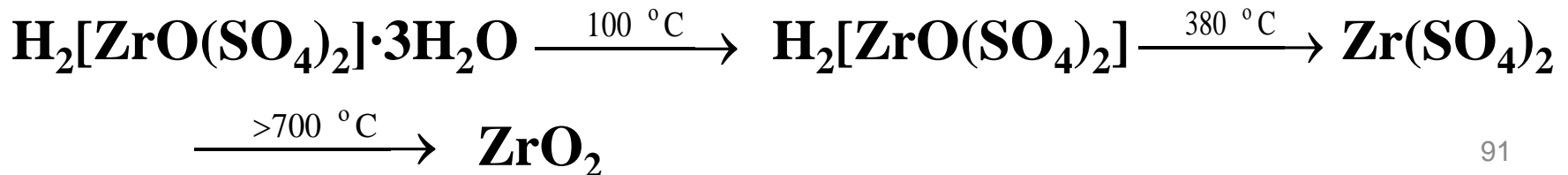
- при р-рении мет. Ti в серной к-те \rightarrow черно-фиолетовый р-р Ti^{3+} .

- *Из восстановленного р-ра* $\downarrow 3\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$.

Сульфаты циркония и гафния

$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ – б/цв. крист., р-рим в воде

- Из водных р-ов ↓ кристаллогидрат $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
($\text{H}_2[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) – *цирконий-серная кислота*
 - хорошо р-рим в воде и разб. р-рах H_2SO_4
 - с ↑ [H_2SO_4] р-римность ↓:
 - мин. р-римность при [SO_3]=40–55 % вес.
- Разб. р-ры $\text{H}_2[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ гидролизуются, при нагревании быстро.
- При достаточном изб. щелочи ↓ $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.
- При нагрев. разлагается:



Нитраты титана

Из водных р-ров нитраты титана или титанила не выделяются (слабость металлич. св-в титана):



- *Б/в $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ образуется при длит. взаимодей. N_2O_5 с TiCl_4 , при $-60\text{ }^\circ\text{C}$ – желт. порошок, *уст-в при комнатной темп-ре только в запаянной ампуле.**
- Разл-ся водой с ↓ гидроксида титана, ↑ диоксида азота и кислорода.

Нитраты циркония и гафния

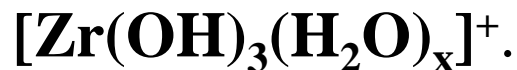
Zr(NO₃)₄ – б/цв. крист., гигр-н, **в воде сильно гидролизуются!**

- М. б. получен:

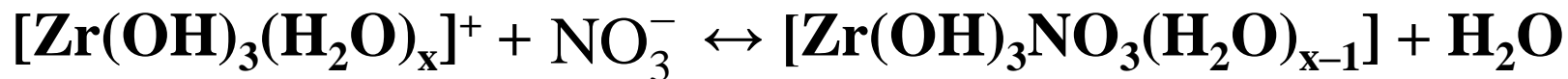


- *В слабых р-рах HNO₃ – интенс. гидролиз ⇒*

- образ-ся ионы типа

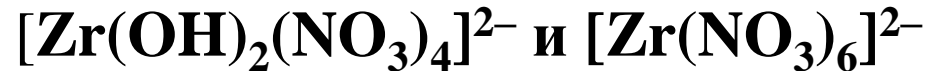


- **При [HNO₃] ≥ 5N** в р-ре появляются нейтральные молекулы:

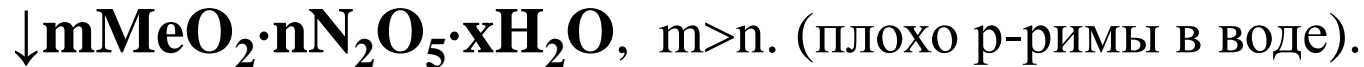


Нитраты циркония и гафния

- При $[HNO_3] > 10N$ возможно образование комплексных анионов



- При упаривании азотнокислых р-ров Zr и Hf



- При обработке $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ или $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$ 100%-ной HNO_3 и последующем упаривании м. получить крист. соединения $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ или $HfO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$.