# ПОДГРУППА ТИТАНА.

На долю титана приходится около 0,2% от общего числа атомов земной коры, т.е. он является одним из весьма распростанённых в природе элементов. Доля циркония составляет 310-3 и гафния — 510-5%.

Хотя содержание в земной коре даже гафния больше, чем, например, иода или ртути, однако и титан и его аналоги ещё сравнительно плохо освоены практикой и иногда трактуются как “редкие” элементы. Обусловлено это их распылённостью, вследствие чего пригодные для промышленной разработки месторождения встречаются лишь в немногих местах земного шара. Другой важной причиной является трудность выделения рассматриваемых элементов из их природных соединений.

Цирконий открыт в 1789 г., титан — в 1791 г. Открытие гафния последовало лишь в 1923 г. Элемент № 104 был впервые (1964 г.) синтезирован Г. Н. Флёровым с сотрудниками. В СССР для него было предложено название **курчатовий** (Ku), в США — резерфордий (Rf). Известно несколько изотопов этого элемента, из которых наибольшей средней продолжительностью жизни атома (около 2 мин.) обладает 261Ku. На немногих атомах было показано, что с химической точки зрения курчатовий подобен гафнию.

Природный титан слагается из изотопов 46 (8,0), 47 (7,3), 48 (73,9), 49 (5,5), 50 (5,3%); цирконий — 90 (51,5%), 91 (11,2), 92 (17,1), 94 (17,4), 96 (2,8%); гафний — 174 (0,2), 176 (5,2), 177 (18,6), 178 (27,1), 179 (13,7), 180 (35,2%).

В основном состоянии атомы имеют строение внешних электронных оболочек 3d24s2 (Ti), 4d25s2 (Zr), 5d26s2 (Hf) и двухвалентны. Возбуждение четырёхвалентных состояний Тi (3d33s1), Zr (4d35s1), Hf (5d36s1) требует затраты соответственно 80, 59 и 167 кДж/моль, т.е. осуществляется гораздо легче, чем у элементов подгруппы германия.

Титан встречается в минералах ильменит (FeTiO3) и рутил (TiO2). Значительные количества титана содержат также некоторые железные руды, в частности уральские титаномагнетиты. Цирконий встречается главным образом в виде минералов цирконила (ZrSiO4) и бадделеита (ZrO2). Для гафния отдельные минералы пока не найдены. В виде примеси (порядка 1 атомн. %) он всегда содержится в рудах Zr.

Ничтожные количества титана постоянно содержатся в организмах растений и животных, но его биологическая роль не ясна. Титан и его аналоги не токсичны.

В свободном состоянии элементы подгруппы титана обычно получают путём восстановления их хлоридов магнием по схеме:

ЭCl4 + 2 Mg = 2 MgCl2 + Э.

Реакция проводится при нагревании исходных веществ до 900 С в атмосфере аргона (под давлением).

Восстановление хлоридов титана и его аналогов магнием сопровождается значительным выделением тепла: 531 (Тi) и 322 (Zr) кДж/моль. Другим их восстановителем является металлический натрий, реакции с которым ещё более экзотермичны (приблизительно на 355 кДж/моль). Наиболее чистые образцы Ti, Zr и Hf были получены путём термического разложения на раскалённой вольфрамовой проволоке паров тетраиодидов под уменьшенным давлением.

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

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

В виде чистых компактных металлов все три элемента обладают высокой стойкостью по отношению к различным химическим воздействиям. Более реакционноспособны они в мелкораздробленном состоянии, при обычных температурах из всех кислот легко взаимодействуют лишь с HF. Лучшим растворителем для них является смесь плавиковой и азотной кислот, реагирующая по схеме:

3 Э + 18 НF + 4 HNO3 = 3 H2[ЭF6] + 4 NO + 8 H2O.

При высоких температурах Ti, Zr и Hf становятся химически очень активными. В этих условиях они энергично соединяются не только с галогенами, кислородом и серой, но также с углеродом и азотом. Порошки их способны поглощать большие количества водорода.

При общей высокой устойчивости чистых компактных металлов к различным химическим воздействиям элементы подгруппы титана проявляют и некоторые индивидуальные особенности. Так, по отношению к соляной или серной кислоте цирконий значительно устойчивее титана, а по отношению к влажному хлору или царской водке — наоборот. Под действием НF титан переходит в трёхвалентное состояние, а цирконий и гафний — в четырёхвалентное. При наличии ионов F− все три металла постепенно реагируют даже со слабыми кислотами. Концентрированной азотной кислотой титан (подобно олову) окисляется до нерастворимой титановой кислоты. В крепких растворах сильных щелочей порошок его растворяется с выделением водорода и образованием солей титановой кислоты. Цирконий и гафний по отношению к щелочам очень устойчивы.

Взаимодействие титана со фтором наступает уже около 150 С, с другими газами — при 300−400 С. В кислороде порошок титана загорается выше 500 С, в азоте — выше 800 С. Порошок циркония воспламеняется на воздухе уже около 250 С. Сжиганием его в кислороде может быть получена температура до 4650 С.

Обычно поверхность металлического циркония и титана покрыта очень тонкой, но плотной плёнкой оксида, полностью изолирующей металл от внешних воздействий. При некоторых условиях (например, при контакте Zr c очень влажным воздухом) плёнка может стать толстой, рыхлой и легко отделяющейся в результате того или иного случайного воздействия (например, сотрясения). Внезапно освобождённая от неё металлическая поверхность начинает энергично реагировать с кислородом и влагой воздуха, что иногда ведёт к самовозгоранию металла. Следует отметить, что горящий на воздухе цирконий потушить практически невозможно.

Каждый моль Ti, Zr или Hf способен сорбировать до 1 моля водорода, но быстро эта сорбция осуществляется лишь при высоких температурах (приблизительно с 400 для Тi и с 700 С для Zr). Значительно легче устанавливается равновесие, если металл был предварительно прокалён в атмосфере Н2. Простейшим методом синтеза этих гидридов является достаточное нагревание и затем медленное охлаждение металла в атмосфере водорода под тем или иным его давлением. При малом содержании сорбированного водорода внешний вид металла существенно не изменяется, но при большем он превращается в серый или чёрный порошок (с плотностью 3,8 для ТiH2 и 5,5 г/см3 для ZrH2). Образование гидридов ЭН2 из элементов идёт с довольно значительным выделением тепла: около 125 (Тi) или 167 кДж/моль (Zr). В обычных условиях эти гидриды устойчивы на воздухе (но при поджигании загораются). Они довольно инертны также по отношению к большинству веществ, не являющихся сильными окислителями. Всё это указывает, как будто, на образование при сорбции водорода определённых химических соединений. Однако подобные соединения должны быть чрезвычайно неустойчивы, так как поглощённое металлом количество водорода меняется в зависимости от его давления и последовательно уменьшается при нагревании. Интересно, что образование гидрида титана наблюдалось также при длительном действии на металл крепкой соляной кислоты; основная реакция идёт по уравнению:

4 Тi + 6 HCl = 2 TiCl3 + 2 TiH2 + H2.

Гидрид титана является хорошим катализатором некоторых реакций гидрирования органических соединений. Он находит использование также в порошковой металлургии (как раскислитель). Гидрид циркония представляет интерес для ядерной энергетики (как замедлитесь нейтронов). Термическим разложением обоих гидридов могут быть получены тонкие плёнки соответствующего металла на различных материалах, что важно для ряда областей техники.

При нагревании Тi и Zr способны сорбировать также кислород (до 30 ат. %), причём поглощение сопровождается лишь очень небольшим увеличением объёма металлов. В меньших количествах они сорбируют и другие газы (N2 и пр.).

Практическое значение Ti и Zr особенно велико для металлургии специальных сталей. Оба металла используются и в качестве самостоятельных конструктивных материалов. Их соединения находят применение в различных отраслях промышленности. Гафний и его соединения пока почти не используются.

В металлургии титаном и цирконием пользуются в виде сплавов с железом — ферротитана и ферроциркония, содержащих 15−50% Тi или Zr. Выработка этих сплавов производится обычно путём прокаливания природных минералов Ti или Zr с углём в присутствии железной руды.

Добавка к стали уже 0,1% титана придаёт ей твёрдость и эластичность, что делает такую сталь очень хорошим материалом для изготовления рельсов, вагонных осей и колёс и т. д. Введением в сталь уже 0,1% Zr сильно повышает её твёрдость и вязкость, что особенно ценно для изготовления броневых плит и щитов. Как Тi, так и Zr нередко вводят также в различные сплавы Сu и Al.

Как конструкционный материал титан имеет очень благоприятное отношение прочности к массе в сочетании с высокой термической и коррозионной стойкостью. Он используется в самолетостроении. Цирконий (освобожденный от примеси гафния) является одним из важнейших конструкционных материалов при сооружении атомных реакторов. Порошок металлического циркония применяется иногда в составах для патронных запалов. Этот же порошок в смеси с нитратом циркония используется для изготовления световых сигналов, дающих при сгорании много света почти без дыма. Титан иногда применяется в качестве катализатора при различных реакциях, протекающих с участием свободного азота и водорода. При трении титана о стекло на последнем отлагается очень тонкая и плотная плёнка металла, что может быть использовано в электропромышленности для изготовления высокоомных сопротивлений. В обычных условиях титан не смачивается ртутью. Поверхность металлического циркония гидрофобна и не смачивается водой или водными растворами, что важно для конденсационных установок. Гафний находит использование главным образом в электронной технике (катоды телевизионных трубок и др.) и ядерной энергетике (как поглотитель нейтронов). Для пайки титана и циркония (в атмосфере аргона) наиболее пригодно чистое серебро.

Ежегодная мировая выработка титана оценивается сотнями тысяч тонн. Для циркония она имеет десяток тысяч, а для гафния — лишь сотню тонн.

В своих важнейших и наиболее характерных производных элементы подгруппы титана четырёхвалентны. Сам титан сравнительно легко образует малоустойчивые соединения, в которых он трёхвалентен. Производные двухвалентного титана немногочисленны и весьма неустойчивы. То же относится к производным трёх- и двухвалентного циркония и гафния, соединения которого по химическим свойствам очень близки к соответствующим соединениям циркония. Таким образом, по ряду Ti−Zr−Hf идёт понижение устойчивости низших валентностей, т.е. явление, обратное тому, которое имело место в подгруппе германия.

При нагревании элементов подгруппы титана в атмосфере кислорода они сгорают с образованием белых *диоксидов* (ЭО2). Последние очень тугоплавки и практически нерастворимы ни в воде, ни в разбавленных растворах кислот и щелочей. При нагревании с концентрированной серной кислотой они переходят в раствор лишь медленно, но легко могут быть переведены в растворимое состояние действием HF или сплавлением со щелочами. Диоксиды Ti и Zr находят разнообразное практическое применение. В частности, диоксид титана служит для изготовления очень хорошей белой краски (“титановые белила”).

Нагревание ТiO2 (т. пл. 1870 С) выше 2200 С ведёт к частичному отщеплению кислорода с образованием синего Тi3O5 (TiO2Ti2O3) и затем тёмно-фиолетового Тi2O3. В стекольной промышленности диоксид титана применяется при изготовлении тугоплавких стёкол, в керамической — часто входит в состав эмалей, глазурей и фарфоровой массы. Искусственно получаемые в электрической печи прозрачные кристаллы рутила имеют показатель преломления (2,6), больший чем алмаз (2,4), и в шесть раз более высокую дисперсию света. Поэтому вырабатываемые из них драгоценные камни по красоте превосходят бриллианты. Диоксид титана служит хорошим катализатором при некоторых органических реакциях. Ежегодная мировая добыча TiO2 cоставляет около 1 млн. т.

Очень тугоплавкий (т. пл. 2850 С) и в сплавленном состоянии чрезвычайно устойчивый по отношению к различным химическим воздействиям диоксид циркония применяется главным образом для изготовления огнеупорных изделий (тигли для плавки кварца и т. п.). Проводящие электрический ток путём переноса ионов О2- твёрдые растворы в ZrO2 некоторых других оксидов (например, Y2O3) используются как твёрдые электролиты при конструировании высокотемпературных топливных элементов. Введение ZrO2 в эмаль сообщает последней большую крепость и эластичность, а также некоторую устойчивость по отношению к температурным и химическим воздействиям. Содержащие ZrO2 cтёкла являются особенно устойчивыми по отношению к действию щелочей. Диоксид гафния более тугоплавкий (т. пл. 2900 С), чем ZrO2.

Для всех элементов подгруппы титана были получены (взаимодействием элементов при нагревании) аналогичные по составу высшим оксидам сульфиды, селениды и теллуриды (кроме HfTe2). Цвет их коричневый (кроме жёлтого ТiS2 и чёрного ТiTe2). Термическая устойчивость этих веществ падает в ряду S−Se−Te, и при 600−700 С могут проходить соответствующие реакции вытеснения. Опытами на спрессованных порошках установлено, что по рядам Ti−Zr−Hf и Te−Se−S уменьшается металлический и возрастает солеобразный характер соединений. Производные титана и ZrTe2 обладают металлической электропроводностью, ZrSe2, ZrS2, HfSe2 являются полупроводниками, а HfS2 — изолятором.

Довольно характерны для элементов подгруппы титана производные состава ЭХ3, где Х — S, Se, Te, которые могут быть получены непосредственным взаимодействием элементов при нагревании. По отношению к воздуху и воде они устойчивы, при нагревании на воздухе сгорают с образованием диоксидов входящих в них элементов. Хлор уже ниже 300 С переводит их в соответствующие хлориды ЭСl4 (и SCl2, SeCl4 или TeCl4). Устойчивость этих веществ к действию концентрированной НСI уменьшается в ряду S−Se−Te. Крепким раствором NaOH или концентрированной Н2SO4 они при нагревании разлагаются, а в концентрированной HNO3 окисляются со взрывом.

При высоких температурах элементы подгруппы титана соединяются с углеродом, образуя *карбиды* типа ЭС. Реакции идут с выделением тепла: 192 (Ti), 200 (Zr) и 217 кДж/моль (Hf). Карбиды Ti, Zr и Hf представляют собой металлического вида кристаллы со структурой типа NaCl, очень твёрдые и тугоплавкие (т. пл. соответственно 3250, 3735 и 3890 С). Сплав состава HfC4TiC является самым тугоплавким из всех известных веществ (т. пл. 3990 С). В противоположность карборунду, эти карбиды хорошо проводят электрический ток (лишь немногим хуже соответствующих металлов), с чем связано использование карбида титана при изготовлении дуговых ламп. Его часто вводят в состав керметов, используемых для изготовления разнообразных термостойких конструкций (лопаток газовых турбин и др.). Ввиду своей высокой твёрдости ТiC и ZrC иногда применяются в качестве шлифовального материала. При достаточном нагревании карбиды титана и его аналогов реагируют с галогенами, кислородом и азотом.

Близкородственны карбидам и похожи на них по свойствам силициды. Наиболее типичными формами для них являются ЭSi и ЭSi3.

При высоких температурах элементы соединяются с азотом. Получающиеся при этом металлического вида жёлтые *нитриды* Ti, Zr и Hf имеют состав, отвечающий формуле ЭN. Они образуются из элементов со значительным выделением тепла (соответственно 334, 364 и 368 кДж/моль) и представляют собой очень твёрдые, тугоплавкие (т. пл. 2930, 2950 и 2980 С) и при обычных условиях химически инертные вещества, проводящие электрической ток значительно лучше соответствующих свободных металлов. Нагреванием до красного каления ZrCl4 в токе аммиака может быть получен коричневый нитрид состава Zr3N4 (промежуточными продуктами при этом являются ZrCl44NH3 и Zr(NH2)4). Титан в тех же условиях образует TiN, который ввиду своей чрезвычайной твёрдости применяется иногда (вместо алмазной пыли) для шлифовки драгоценных камней и т. д. Взаимодействие его с горячим раствором щёлочи протекает по уравнению:

2 TiN + 4 KOH + 2 H2O = 2 K2TiO3 + 2 NH3 + H2

Известен и двойной нитрид Li5TiN3, аналогичный производным кремния и германия.

Для фосфидов титана и его аналогов характерны типы Э2Р, ЭР и ЭР2. Это твёрдые серые вещества, термически устойчивые и не реагирующие с НСl, H2SO4 или HNO3 (но растворяющиеся в смеси HF + HNO3). Известны также двойные соединения состава Li5TiP3 и Li5TiAs3.

Отвечающие диоксидам ЭО2 *гидроксиды* Э(ОН)4 могут быть получены действием щелочей на соединения типа ЭСl4. Они представляют собой студенистые осадки, почти нерастворимые в воде (но легко образующие коллоидные растворы). Гидрат диоксида титана имеет амфотерный характер, причём и основные, и особенно кислотные его свойства выражены весьма слабо. При переходе к Zr и Hf кислотные свойства ещё более ослабевают, а основные усиливаются. У гидроксидов Э(ОН)4 преобладают основные свойства, поэтому они растворяются в сильных кислотах, тогда как разбавленные щёлочи почти не действуют даже на Ti(OH)4.

Переход Zr(OH)4 (ПР = 110-54) и Hf(OH)4 к более бедной водой форме ЭО(ОН)2 осуществляется при 140 и 155 С соответственно. Растворение обоих гидроксидов в крепких растворах сильных щелочей ведёт к образованию ионов Э(ОН)5 или Э(ОН)6; первый образуется при концентрации NaOH до 10 н., второй при более высокой. Из 15 н. раствора NaOH был выделен гафнат Na2[Hf(OH)6].

Соли гидратов диоксидов с металлами — *титанаты*, *цирконаты* и *гафнаты* получают сплавлением диоксидов с оксидами элементов или щелочами. Для образующихся солей наиболее характерны типы М2ЭО3 и М4ЭО4 (где М — одновалентный металл). Большинство их нерастворимо в воде, а растворимые подвергаются полному гидролизу.

Из титанатов, цирконатов и гафнатов наиболее интересен ВаТiO3. Соль эта является сегнетоэлектриком. Она обладает сверхвысокой диэлектрической проницаемостью в широком интервале температур (с максимумом при 120 С). Сегнетоэлектрические свойства ВаTiO3 обусловлены возможностью смещения ионов Тi4+ от средних положений в кристаллической решётке. Такое смещение ведёт к возникновению внутренних дипольных моментов, способных ориентироваться по внешнему полю.

Титанат бария используется для получения электрических конденсаторов исключительно большой ёмкости и генерации мощных ультразвуковых волн. В принципе, с его помощью механическая энергия (например, океанических волн) может быть непосредственно превращаема в электрическую.

Для элементов подгруппы титана характерны пероксидные соединения. Пероксид титана даже в ничтожных концентрациях сообщает водному раствору интенсивную жёлтую окраску. Его образованием (в сильнокислой среде) пользуются поэтому как чрезвычайно чувствительной реакцией и на титан и на пероксид водорода. Ответственным за окраску является ион TiO2, содержащий пероксидную группу в трёхчленном цикле с титаном. Отвечающий ему сульфат был выделен в виде красного кристаллогидрата ТiO2SO43H2O. Связь между устойчивым в кислой среде пероксокатионом и устойчивым в щелочной среде пероксоанионом может быть представлена уравнением:

TiO22+ + 3 H2O2 = TiO84− + 6 H+.

Так как основные свойства гидроксидов ТiIV и его аналогов выражены сильнее кислотных, по отношению к воде соли бесцветных катионов Э4+ устойчивее титанатов, цирконатов и гафнатов. Но гидролиз этих солей очень значителен и даже в крепких растворах ведёт к образованию двухвалентных катионов титанила (TiO2+), цирконила (ZrO2+) и гафнила (HfO2+) по схеме:

Э4+ + Н2О = ЭО2+ + 2 Н+

Многие соли титана и его аналогов являются производными именно этих радикалов, а не Э4+. Таковы (TiO)SO42H2O, ЭОСl28H2O (где Э — Zr или Hf) и др. Дальнейший их гидролиз (особенно производных титана) идёт в меньшей, но всё же сильной степени.

Сульфат четырёхвалентного титана Ti(SO4)2 образуется при взаимодействии ТiCl4 c SO3 и SO2Cl2. Он представляет собой бесцветное, чрезвычайно гигроскопичное вещество. Его термическое разложение (в атмосфере сухого аргона) идёт с отщеплением SO3 и образованием ТiOSO4 (выше 150) или ТiO2 (выше 430 С). В водной среде может быть получен только сульфат титанила — ТiOSO42H2O.

Сульфаты четырёхвалентных циркония и гафния известны и в безводном состоянии, и в виде кристаллогидратов Э(SO4)24H2O.

В образуемых сульфатами Тi, Zr и Hf комплексах с другими сульфатами координационное число центрального атома при переходе от Тi к Zr и Hf повышается. Так, комплексы типа М2Э(SO4)3 известны для всех трёх элементов, а типа М4Э(SO4)4 — только для циркония и гафния.

При одновременном наличии избытка КNCS сульфат титанила медленно растворяется в жидком аммиаке. Из образующегося красного раствора был выделен комплексный роданид состава К2[TiO (NCS)4]2NH3, а действием на него КNH2 получен бурый амид титанила — ТiO(NH2)2, медленно гидролизующийся во влажном воздухе. Под действием избытка КNH2 он переходит в оранжево-коричневый ТiO(NHK)2 вспыхивающий при соприкосновении с воздухом и водой. Нагревание ТiO(NH2)2 сопровождается отщеплением аммиака и образованием сине-чёрного нитрида титанила — (TiO)3N2. Последний не взаимодействует с водой и разбавленными растворами кислот или щелочей, а при нагревании на воздухе переходит в TiO2.

Нитрат четырёхвалентного титана был получен при −80 С по реакции:

TiCl4 + 4 ClNO3 = 4 Cl2 + Ti(NO3)4.

Он представляет собой бесцветное кристаллическое вещество (т. пл. 58 С), в вакууме при 40 С возгоняющееся. На воздухе нитрат титана разлагается с образованием белого оксонитрата ТiO(NO3)2, который при нагревании переходит в ТiO2. Оба соединения очень гигроскопичны и гидролитически разлагаются водой.

Безводные Zr(NO3)4 и ZrO(NO3)2 по большинству свойств аналогичны соответствующим производным титана. Однако в водных растворах нитраты циркония значительно устойчивее. Для них известны кристаллогидраты ZrO(NO3)22H2O и Zr(NO3)45H2O. Последняя соль легко отщепляет часть воды и переходит в нитрат цирконила. Для гафния известны кристаллогидраты HfO(NO3)2 с 2 и 6 молекулами воды и летучий аддукт HfO(NO3)2N2O5.

Перхлораты ЭО(ClO4)2 известны в виде кристаллогидратов (с 6 Н2О для Ti и с 8 Н2О для Zr). Интересно, что соль титанила, плохо растворимая в воде, бензоле, ССI4 и диоксане, хорошо растворима в спирте и ацетоне.

Из производных других кислородных кислот для Zr и Hf особенно типичны гидрофосфаты Э(НРО4)2. Они отличаются тем, что практически нерастворимы в кислотах (кроме НF) и поэтому могут быть осаждены в сильнокислой среде. Это даёт возможность отделять Zr и Hf от всех других металлов (кроме Ра). Малорастворимы в кислотах и иодаты обоих металлов.

Для титана и его аналогов известны алкоголяты, образующиеся по схеме:

ЭСl4 + 4 ROH = 4 HCl + Э(OR)4.

Эти алкоголяты представляют собой жидкие или твёрдые летучие вещества, растворимые в бензоле, но гидролитически разлагающиеся водой. При растворении в соответствующих спиртах они способны образовывать комплексные кислоты типа Н2[Э(OR)6]. Интересно, что в твёрдом состоянии Тi(OC2H5)4 тетрамерен, а в бензольном растворе тримерен.

Из других производных Ti, Zr и Hf наибольшее значение имеют галогениды типа ЭГ4. Получают их обычно прокаливанием смеси диоксида элемента с углём в атмосфере галогена. Реакция идёт по схеме:

ЭО2 + 2 С + 2 Г2 = 2 СО + ЭГ4.

Характер галогенидов при переходе от Ti к Zr существенно изменяется. Так, TiCl4 представляет собой при обычных условиях жидкость, а ZrCl4 является типичной солью. За исключением ZrF4 (и HfF4) галонегиды ЭГ4 хорошо растворимы в воде.

Некоторые свойства галогенидов титана сопоставленны ниже:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | TiF4 | TiCl4 | TiBr4 | TiI4 |
| Теплота образования, кДж/моль | 1643 | 803 | 681 | 510 |
| Цвет | бесцв. | бесцв. | жёлт. | тёмно-красн. |
| Температура плавления, С |  | −23 | +39 | 159 |
| Температура кипения, С | 283 | 136 | 231 | 377 |

Как растворитель неорганических соединений TiCl4 лучше всего растворяет вещества с типичной молекулярной структурой. Растворимость в нём солеобразных соединений, как правило, тем выше, чем больше размеры аниона.

При постепенном добавлении TiCl4 к жидкому аммиаку образуется жёлтый осадок аммиаката ТiCl46NH3. В действительности он представляет собой смесь состава Ti(NH2)3Cl + 3NH4Cl, так как при отмывании его жидким аммиаком NH4Cl удаляется и остаётся красный Ti(NH2)3Cl. Нагревание последнего в вакууме сопровождается отщеплением NH3 с образованием в остатке зеленовато-голубого нитрохлорида NTiCl. Продуктами термического разложения аммиакатов TiBr4 и TiI4 являются соответственно NTiBr и NTiI. Последний выше 400 С переходит в ТiN. Взаимодействие Ti(NO3)4 с KNH2 в жидком аммиаке ведёт к образованию коричневого Ti(NH2)4, который легко переходит во взрывчатый Ti(NH)2.

Гидролиз галогенидов ЭГ4 протекает в основном по схемам:

ZrГ4 + Н2О ⇔ ZrOГ2 + 2 HГ и

TiГ4 + 2 H2O ⇔ TiO2 + 4 HГ.

Образующийся в результате гидролиза гидрат диоксида титана начинает осаждаться уже при рН = 1,5. Исключением являются фториды, образующие с водой комплексные кислоты типа Н2[ЭОF4] и поэтому почти не подвергающиеся гидролизу даже при нагревании растворов, из которых могут выделяться кристаллогидраты TiF42H2O и ZrF43H2O. В последнем из них установлено наличие димерных молекул с фторидными мостиками по типу F3ZrFFZrF3.

Оксохлориды циркония и гафния выделены из раствора в виде кристаллогидратов ЭОСI22Н2О. Около 150 С хлорид цирконила обезвоживается, а выше 250 С разлагается по схеме:

2 ZrOCl2 = ZrCl4 + ZrO2.

Прямым синтезом безводный хлорид цирконила был получен при −15С в ССI4 по схеме:

ZrCl4 + Cl2O = 2 Cl2 + ZrOCl2.

Он представляет собой белое кристаллическое вещество, нерастворимое в неполярных растворителях и сильно гидролизуемое водой. Его кристаллическая решётка слагается из полимеризованных путём образования связей −Zr−O−Zr−O− анионов [ZrOCl4]2− и катионов [ZrO]2+.

Весьма характерным свойством большинства галогенидов ЭГ4 является их сильно выраженная склонность к реакциям присоединения. Общим примером для всех трёх элементов подгруппы титана могут служить жёлтые (Ti) или бесцветные (Zr, Hf) двойные соединения состава ЭCl4POCl3 и ЭCl42POCl3 плавящиеся соответственно при 104 и 105 С (Ti), 205 и 185 С (Zr) или 222 и 198 С (Hf).

Для всех рассматриваемых соединений очень характерно комплексообразование с соответствующими галогеноводородными кислотами и особенно с их солями. Наиболее типичны комплексные производные с общей формулой М2ЭГ6 (где М — одновалентный металл). Они хорошо кристаллизуются и подвергаются гидролизу гораздо менее, чем исходные галогениды ЭГ4. Это указывает на устойчивость комплексных ионов ЭГ6 в растворе.

В то время как почти все комплексные соли Zr и Hf бесцветны, окраска производных титана сильно зависит от природы входящего в них галогена:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Комплексная кислота | H2[TiF6] | H2[TiCl6] | H2[TiBr6] | H2[TiI6] |
| Цвет солей | бесцветный | жёлтый | красный | тёмно-красный |

Устойчивость солей комплексных кислот типа Н2ЭГ6, в общем, возрастает по ряду Ti−Zr−Hf и уменьшается в ряду галогенов F−Cl−Br−I.

Производные трёхвалентных элементов более или менее характерны лишь для титана. Тёмно-фиолетовый оксид Тi2O3 (т. пл. 1820 С) может быть получен прокаливанием TiO2 до 1200 C в токе водорода. В качестве промежуточного продукта при 700−1000 С образуется синий Ti2O3.

В воде Ti2O3 практически нерастворим. Его гидроксид образуется в виде тёмно-коричневого осадка при действии щелочей на растворы солей трёхвалентного титана. Он начинает осаждаться из кислых растворов при рН = 4, имеет только основные свойства и в избытке щелочи не растворяется. Однако производящиеся от HTiO2 титаниты металлов (Li, Na, Mg, Mn) были получены сухим путём. Известна также сине-чёрная “титановая бронза” состава Na0,2TiO2.

Гидроксид титана (III) легко окисляется кислородом воздуха. Если в растворе нет других способных окисляться веществ, одновременно с окислением Ti(OH)3 идёт образование пероксида водорода. В присутствии Са(ОН)2 (связывающего Н2О2) реакция протекает по уравнению:

2 Ti(ОН)3 + O2 + 2 H2O = 2 Ti(OH)4 + H2O2.

Азотнокислые соли Тi(OH)3 восстанавливает до аммиака.

Фиолетовый порошок ТiCl3 может быть получен пропусканием смеси паров ТiCl4 c избытком водорода сквозь нагретую до 650 С трубку. Нагревание вызывает его возгонку (с частичным образованием димерных молекул Ti2Cl6) и затем дисмутацию по схеме:

2 TiCl3 = TiCl4 + TiCl2.

Интересно, что уже при обычных условиях тетрахлорид титана постепенно восстанавливается металлической медью, образуя чёрное соединение состава CuTiCl4 (т. е. СuClTiCl3).

Трёххлористый титан образуется также при действии на TiCl4­ водорода в момент выделения (Zn + кислота). При этом бесцветный раствор окрашивается в характерный для ионов Ti3+ фиолетовый цвет, и из него может быть выделен кристаллогидрат состава ТiCl36H2O. Известен и малоустойчивый зелёный кристаллогидрат того же состава, выделяющийся из насыщенного HCl раствора TiCl3. Структуре обеих форм, равно как и аналогичных кристаллогидратов СrCl3, отвечают формулы [Э(ОН2)6]Cl3 и [Э(ОН2)4Cl2]Cl2Н2О. При стоянии в открытом сосуде раствор TiCl3 постепенно обесцвечивается ввиду окисления Ti3+ до Ti4+ кислородом воздуха по реакции:

4 TiCl3 + O2 +2 H2O = 4 TiOCl2 + 4 HCl.

Ион Тi3+ является одним из очень немногих восстановителей, довольно быстро восстанавливающих (в кислой среде) перхлораты до хлоридов. В присутствии платины Тi3+ окисляется водой (с выделением водорода).

Безводный Ti2(SO4)3 имеет зелёный цвет. В воде он нерастворим, а раствор его в разбавленной серной кислоте имеет обычную для солей Ti3+ фиолетовую окраску. От сульфата трёхвалентного титана производятся комплексные соли, главным образом типов М[Ti(SO4)2]12H2O (где М — Сs или Rb) и M[Ti3(SO4)5] (с переменным в зависимости от природы катиона содержанием кристаллизационной воды).

Соединения двухвалентных элементов подгруппы титана плохо изучены. Теплота образования TiO (т. пл. 1750 С) составляет 518 кДж/моль. Он получается в виде золотисто-жёлтой компактной массы нагреванием в вакууме до 1700 С спрессованной смеси TiO2 + Ti. Интересным способом его образования является термическое разложение (в высоком вакууме при 1000 С) нитрила титанила. Похожий по виду на металл, тёмно-коричневый TiS получен прокаливанием TiS2 в токе водорода (первоначально при этом образуются сульфиды промежуточного состава, в частности Ti2S3). Известны также TiSe, TiTe и силицид состава Ti2Si.

Все ЭГ2 (равно как и чёрный самовоспламеняющийся на воздухе НfBr2) образуются при нагревании соответствующих галогенидов ЭГ3 без доступа воздуха за счёт их разложения по схеме:

2 ЭГ3 = ЭГ4 + ЭГ2.

При несколько более высоких температурах галогениды ЭГ2 сами подвергаются дисмутации по схеме: 2 ЭГ2 = ЭГ4 + Э (например, дисмутация ZrI3 идёт при 310, аZrI2 — при 430 С).

Двухлористый титан может быть получен также восстановлением TiCl4 водородом при 700 С. Он хорошо растворим в воде (и спирте), а с жидким аммиаком даёт серый аммиакат TiCl24NH3. Раствор TiCl2 может быть получен восстановлением TiCl4 амальгамой натрия. В результате окисления кислородом воздуха бесцветный раствор TiCl2 быстро буреет, затем становится фиолетовым (Ti3+) и, наконец, вновь обесцвечивается (Ti4+). Получаемый действием щёлочи на раствор TiCl2 чёрный осадок Ti(OH)2 исключительно легко окисляется.