# Zr,Hf

## Общая характеристика

$_{40}Zr$ – $[Kr]4d^2 5s^2$

$_{72}Hf$ – $[Xe,4f^{14}]5d^2 6s^2$

Устойчивая степень окисления (IV) в типичных соединениях MO2, MF4, MCl4, M(SO4)2·4H2O.

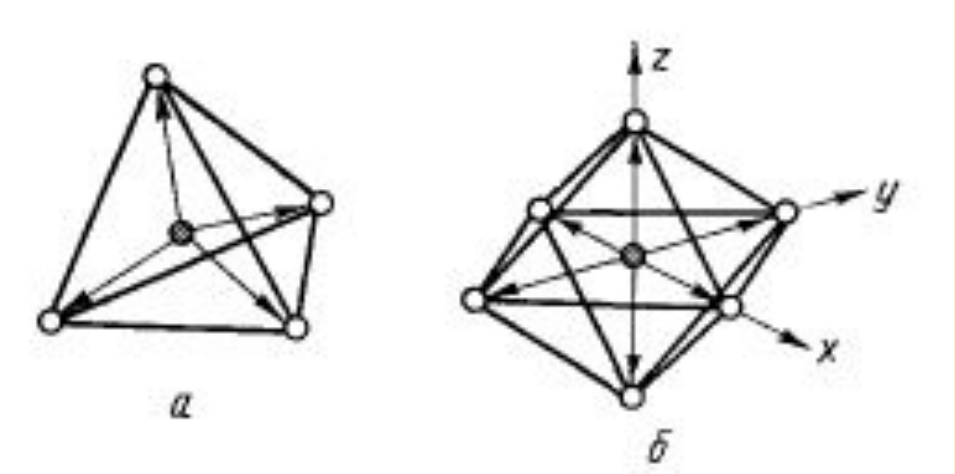
Существуют также неустойчивые степени окисления II и III: ZrF2, ZrCl2, ZrCl3. Соединений гафния со степенью окисления II и III известно очень мало.

- Zr и Hf не образуют в водных растворах нитратов, сульфатов, карбонатов и фосфатов из-за необратимого гидролиза этих солей и высокой склонности Zr и Hf к образованию одно и полиядерных комплексов с этими анионами, например $[Hf(SO_4)_3]^{2-}$.
- Нитраты, сульфаты и др. получают либо в безводных средах, либо при сплавлении с реагентами, служащими источниками данных анионов:

$$ZrCl_4 + 4N_2O_5 = Zr(NO_3)_4 + 4NO_2Cl.$$

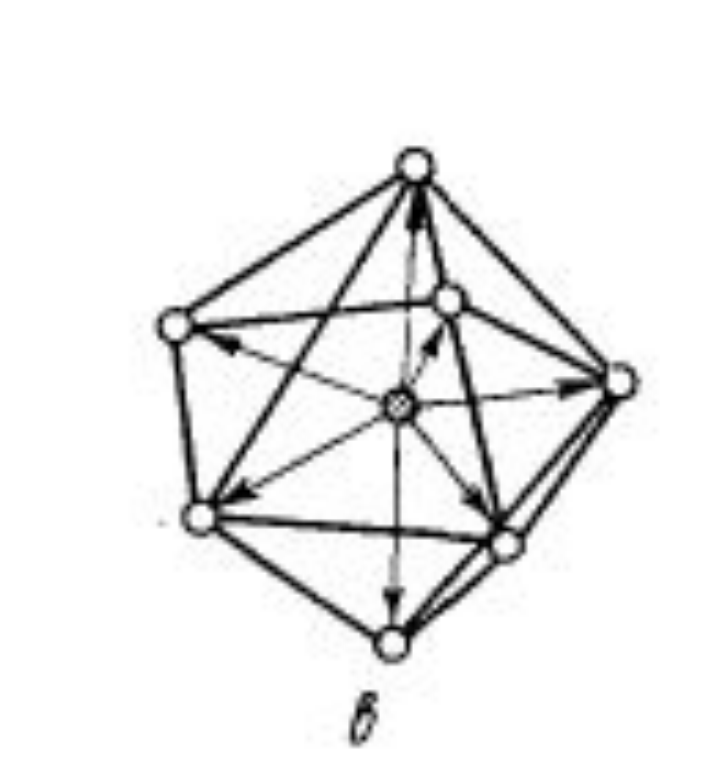
| Свойство | Zr | Hf |
|---|---|---|
| Атомная масса | 91,22 | 178,49 |
| Атомный объем | 146 | 13,43 |
| Атомный радиус, ангстрем | 1,62 | 1,59 |
| Ионный радиус, ангстрем | | |
| $Me^{4+}$ | 0,87*(0,82**) | 0,84*(0,82**) |
| Стабильные изотопы, массовые числа | 90,92,94,91, 96 | 180, 178, 177, 179, 176, 174 |
| Распрстаренность в земной коре, вес. % | 0,02 | $3,2*10^{-4}$ |
| Потенциал ионизации, эВ | | |
| $Me^{0} \rightarrow Me^{+} + e$ | 6,95 | 5,5 |
| $Me^{+} \rightarrow Me^{2+} + e$ | 14,03 | 14,9 |
| $Me^{2+} \rightarrow Me^{3+} + e$ | 24,11 | 21 |
| $Me^{3+} \rightarrow Me^{4+} + e$ | 33,09 | 31 |
| Т. Пл., $^{0}C$ | 1885±15 | 2222±30 |
| Т. Кип., $^{0}C$ | 5000 | 5400 |

- Вследствие больших размеров атомов вокруг них может разместиться больше лигандов, чем вокруг атома титана.
- Для них наряду с к.ч. 4 и 6 довольно часто встречаются к.ч. 7 и 8.

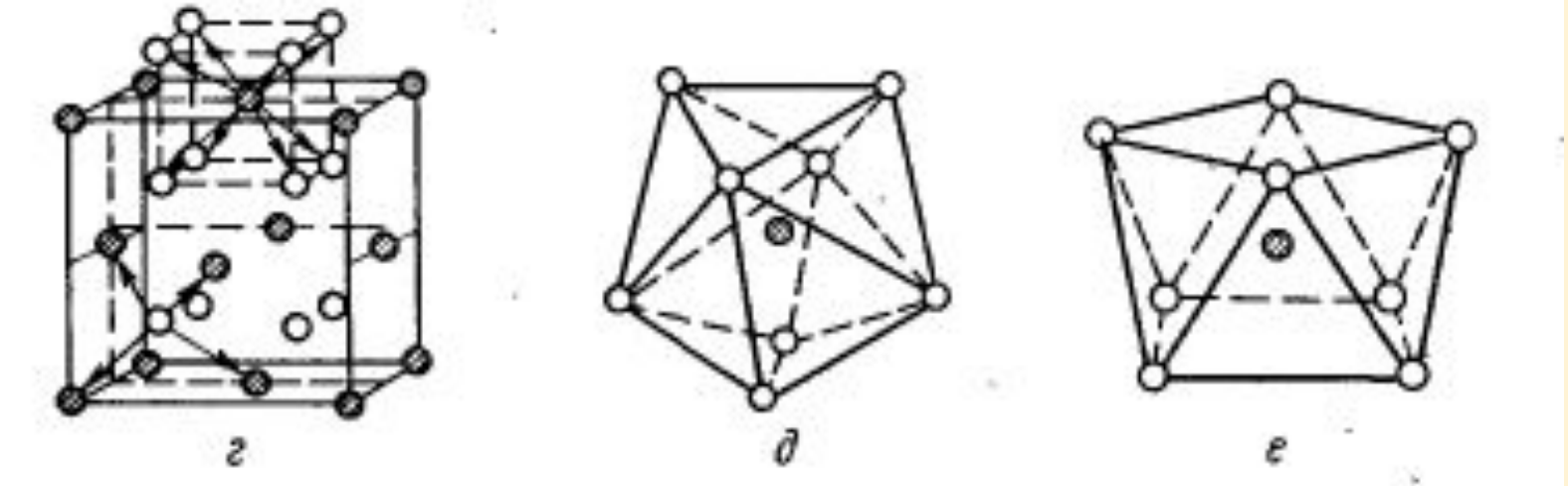



а-координационное число 4, тетраэдр, гибридизация sd3;
б- координационное число 6,октаэдр, гибридизация d2sp3

При к. ч. 7 координационная сфера имеет форму бипирамиды(в). ($Na_3ZrF_7$)



При к.ч. 8 координационная сфера может представлять собой куб(г), тригональный додекаэдр(д) ($Li_6[BeF_4][ZrF_8]$) или квадратную антипризму(е) ($Cu_3[Zr_2F_{14}] \cdot 18H_2O$)



# История открытия

Цирконий открыт в 1789 г. Свое название он получил по минералу циркону, исследуя который, М. Клапрот выделил оксид, названный им цирконовой землей.

Гафний открыт в 1923г. Д. Костер и Г. Хевеши. Назван гафнием в честь города, где было сделано открытие (Hafnia — латинское название Копенгагена).

# Минералы

- Цирконий в природе представлен минералом бадделеитом $ZrO_2$ и цирконом $ZrSiO_4$.

- Гафний собственных минералов не образует, но присутствует как примесь во всех минералах циркония.

# Получение

$HfSiO_4 + ZrSiO_4 + C = HfC + ZrC + SiO$ (t=1800 °C)

$HfC + ZrC + Cl_2 = HfCl_4 + ZrCl_4 + CCl_4$ (t=500 °C)

Металлические цирконий и гафний в виде губчатой массы получают восстановлением и инертной среде тетрахлоридов или комплексных фторидов:

$K_2[MeF_6]_{(ж)} + 4Na_{(ж)} = Me_{(к)} + 2KF + 4NaF_{(ж)}$

Металлы особой чистоты получают при помощи иодидного рафинирования:

$Me + 2I_{2(г)} \leftrightarrow MeI_{4(г)}$ ;t1

$MeI_{4(г)} \leftrightarrow Me + 2I_{2(г)}$ ;t2

t1>t2

Реакция протекает в вакууме (0,01 Па), до 200 °C образуется $MeI_4$, выше 200 – Me и $I_2$.

# Разделение

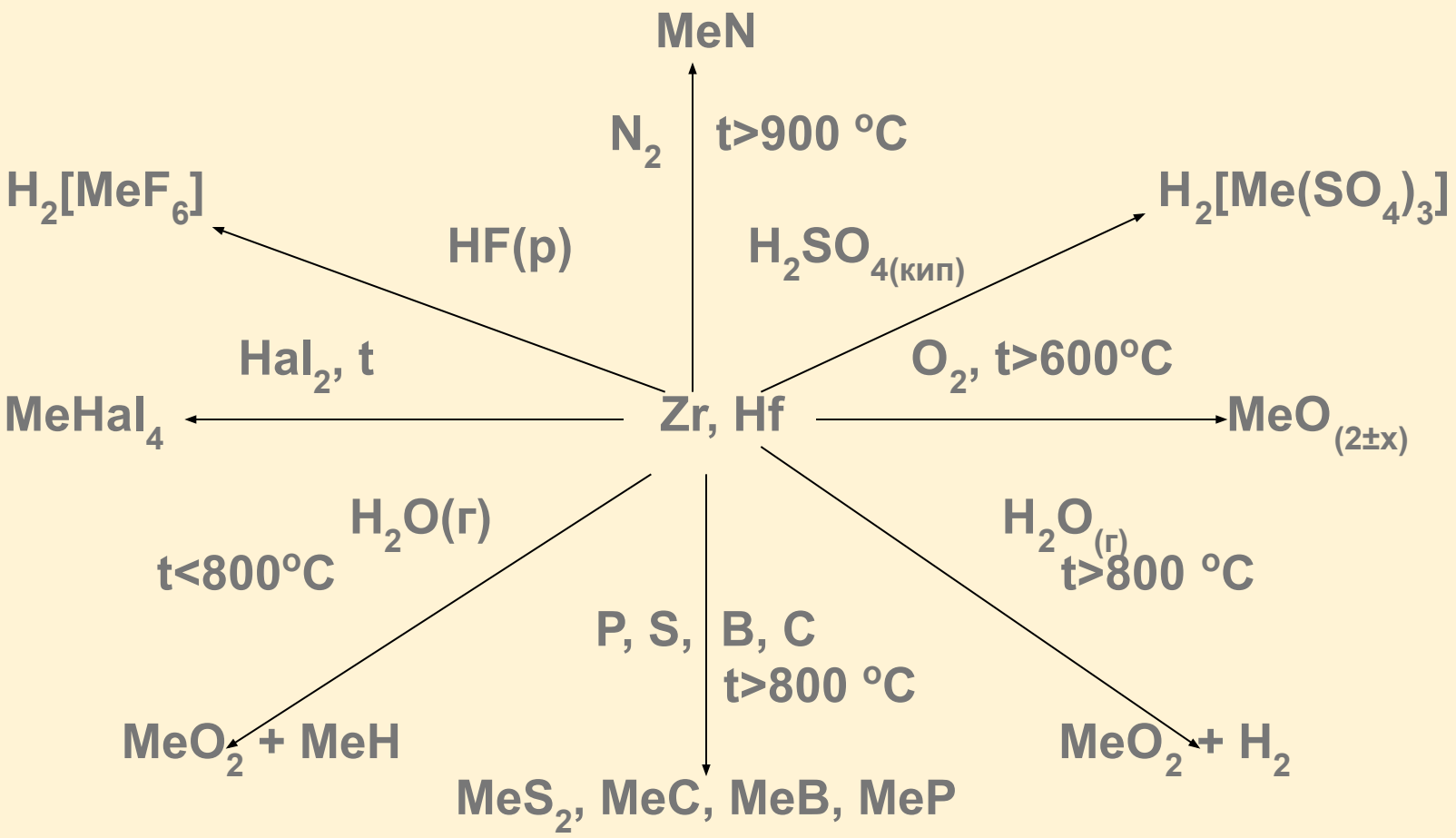
Цирконий и гафний разделяют, используя минимальные различия в свойствах соединений этих элементов. Промышленное применение пока нашли два метода:

- экстракционный, основанный на разной растворимости соединений циркония и гафния в метилизобутилкетоне или трибутилфосфате, и
- метод дробной кристаллизации комплексных фторидов, основанный на различной растворимости $K_2[HfF_6]$ и $K_2[ZrF_6]$ в воде.

# Физико-химические свойства

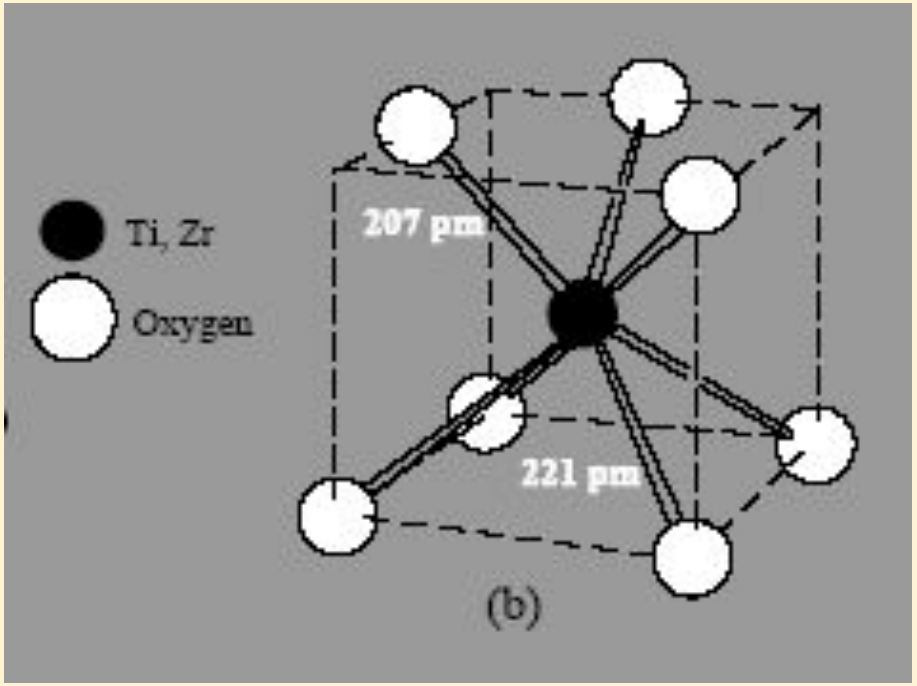
- Цирконий и гафний, как и вес переходные: элементы,— металлы.  Существуют в двух полиморфных модификациях:
- при низкой температуре их решетка гек сагональная плотноупакованная (к.ч. 12; α-модификация),
- при высокой— объемно-центрированная и кубическая (к.ч. 8; β-модификация).

# Химические свойства



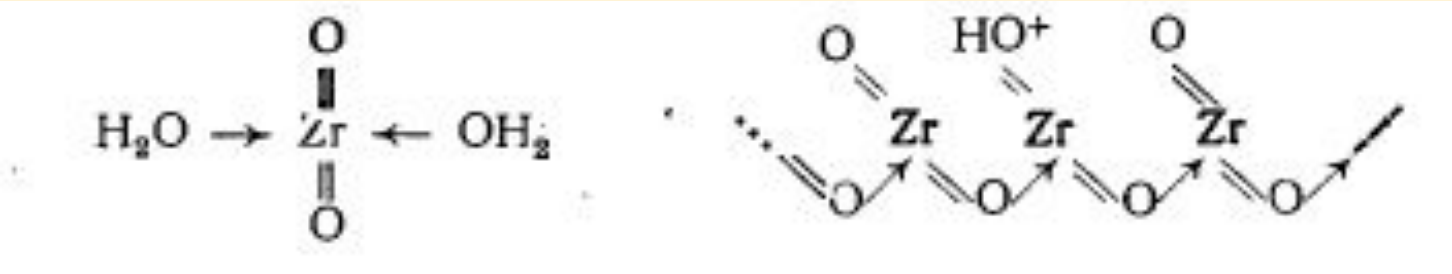
# Соединения с кислородом Оксиды

С кислородом образуют нестехиометрические оксиды состава $MeO_{(2\pm x)}$. Это белые кристаллические диамагнитные вещества, способные образовывать несколько полиморфных модификаций.



# Гидроксиды.

Гидроксиды у рассматриваемых элементов неизвестны. При добавлении оснований к растворам соединений M(IV) выпадают бесцветные, гелеобразные осадки, содержащие переменное количество молекул воды $MO_2 \cdot xH_2O$.



Свежеосажденные гидратированные диоксиды – химически активные соединения:

- $ZrO_2 \cdot xH_2O + 4KOH_{(ж)} = (K_4,Zr)O_4 + (x+2)H_2O$

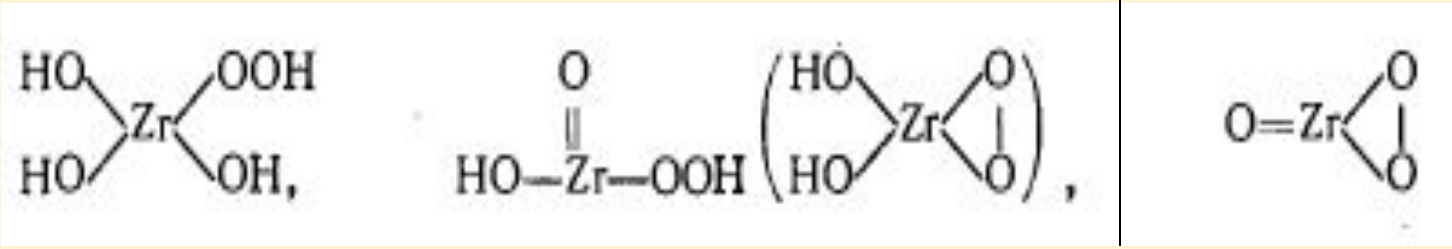
Прокаленные диоксиды -тугоплавкие, химически инертные вещества. Возможны только реакции:

- $ZrO_2 + 6HF = H_2[ZrF_6] + 2H_2O$
- $ZrO_2 + 2K_2S_2O_{7(ж)} = K_2[Zr(SO_4)_2O] + K_2SO_4 + SO_{3(г)}$

# Пероксиды

- При взаимодействии щелочного раствора $H_2O_2$ с солями Zr или свежеосаждённым $ZrO_2 \cdot xH_2O$, образуются пероксидные соединения переменного состава. Области их существования определяются концентрацией $H_2O_2$ и температурой.

0 °C | -20 °C



- У гафния возможно образование аналогичных соединений.

# Галогениды

При комнатной температуре все тетрагалогениды - твердые вещества. Все галогениды с молекулярной кристаллической решеткой подвергаются полному гидролизу, но в разной степени:

$ZrCl_4 + H_2O = ZrCl_2O + 2HCl$

Оксид-дихлорид циркония(IV) кристаллизуется из водных растворов в виде тетрамера:

$(ZrCl_2O \cdot 8H_2O)_4 \equiv [Zr_4(H_2O)_{16}(OH)_8]Cl_8 \cdot 12H_2O$

# Низшие галогениды

Низшие галогениды – тёмноокрашенные кристаллические вещества. При взаимодействии с водой быстро окисляются и гидролизуются. Менее летучи, чем тетрагалогениды.

Получаются восстановлением соответствующих тетрагалогенидов в вакууме или атмосфере инертного газа:

$$3MeCl_4 + Zr \leftrightarrow 4MeCl_3$$

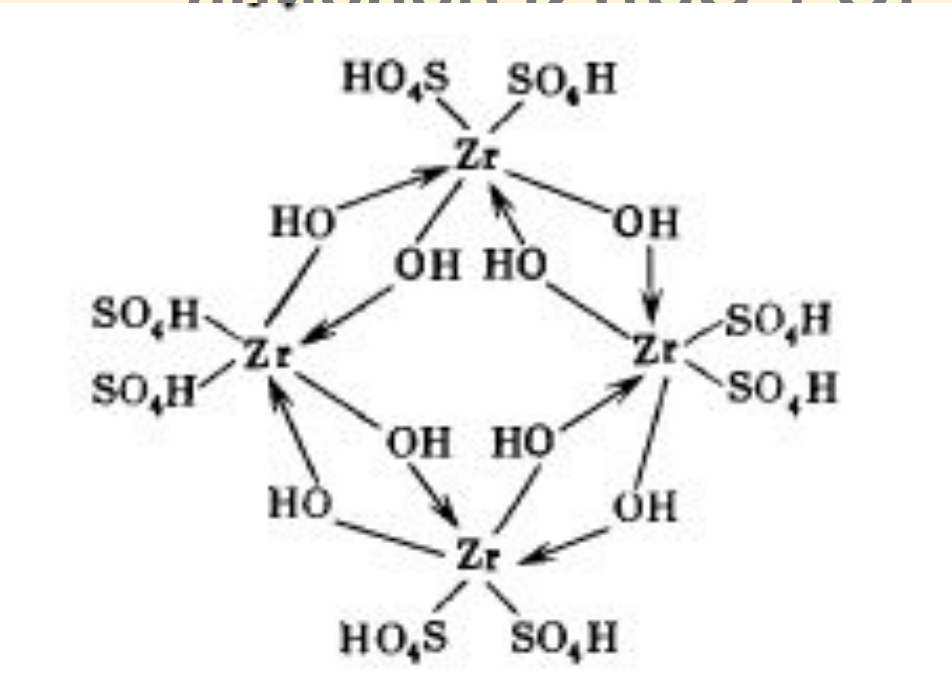
# Химия растворов

- Цирконий и гафний практически никогда в соединениях не присутствуют в виде одноатомных ионов
- Не образуют типичных ионных связей.
- Их соединения имеют преимущественно неионный характер и в большинстве случаев являются комплексными.
- В случае циркония и гафния те типы ионов и молекул, которые имеются в газовой фазе или в растворе, не обязательно существуют в твердом состоянии.

При гидролизе солей Zr и Hf возникают такие равновесия:

$Me[(H_2O)_x]^{4+} + H_2O \leftrightarrow [Me(OH)(H_2O)_{x-1}]^{3+} + H_3O+$ и т.д.

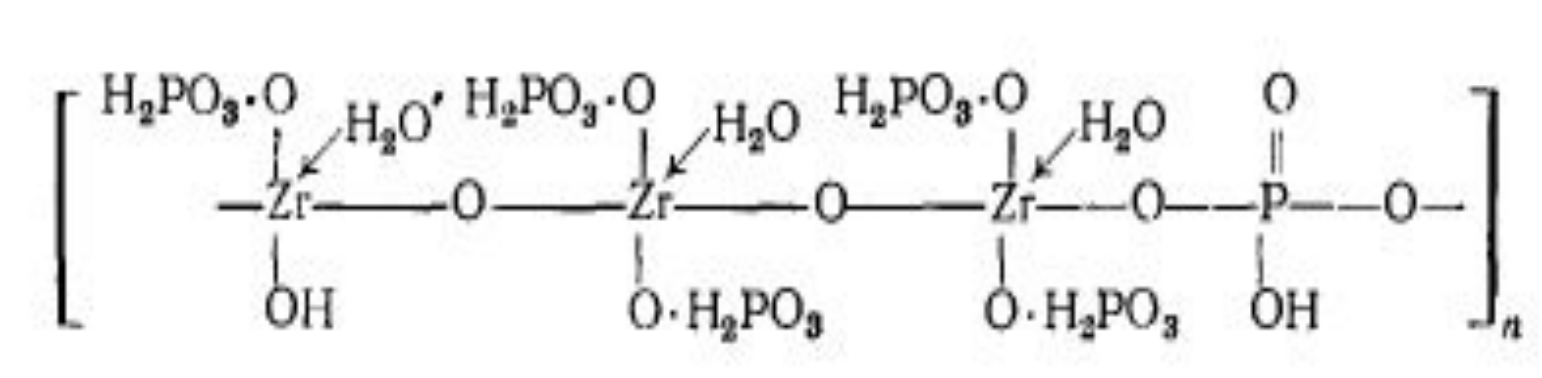
Цирконий и гафний в водных растворах $H_2SO_4$ находятся в виде комплексных анионов $[Zr(SO_4)_4O]_n^{4n-}$, $[Zr(SO_4)_3OH]_n^{3n-}$ и




которые в присутствии сульфатов щелочных металлов могут быть выделены в виде кристаллических осадков переменного состава:

$SO_4)_{4-6}(OH)_{8-10}O_{1-2}]\cdot xH_2O$

Фосфаты Zr и Hf наименее растворимые из всех известных фосфатов. Растворимость их в 6н. HCl равна соответственно 0,00012 и 0,00009 г/л.



# Комлексные соединения

- Zr и Hf образуют многочисленные ацидокомплексы и полиядерные гидроксооксоаквакомплесы.
- Zr и Hf могут быть центральными атомами как сложных катионов, так и сложных анионов.
- Устойчивость ацидокомплексов с галогенидными лигандами падает от $F^-$ к $I^-$. Известны комплексы состава $K_3[ZrF_7]$, $Na_4[HfF_8]$ и др.
- Цирконий образует прочные оксалатные комплексы, не поддающиеся гидролизу $H_4[Zr(ox)_3O]$.

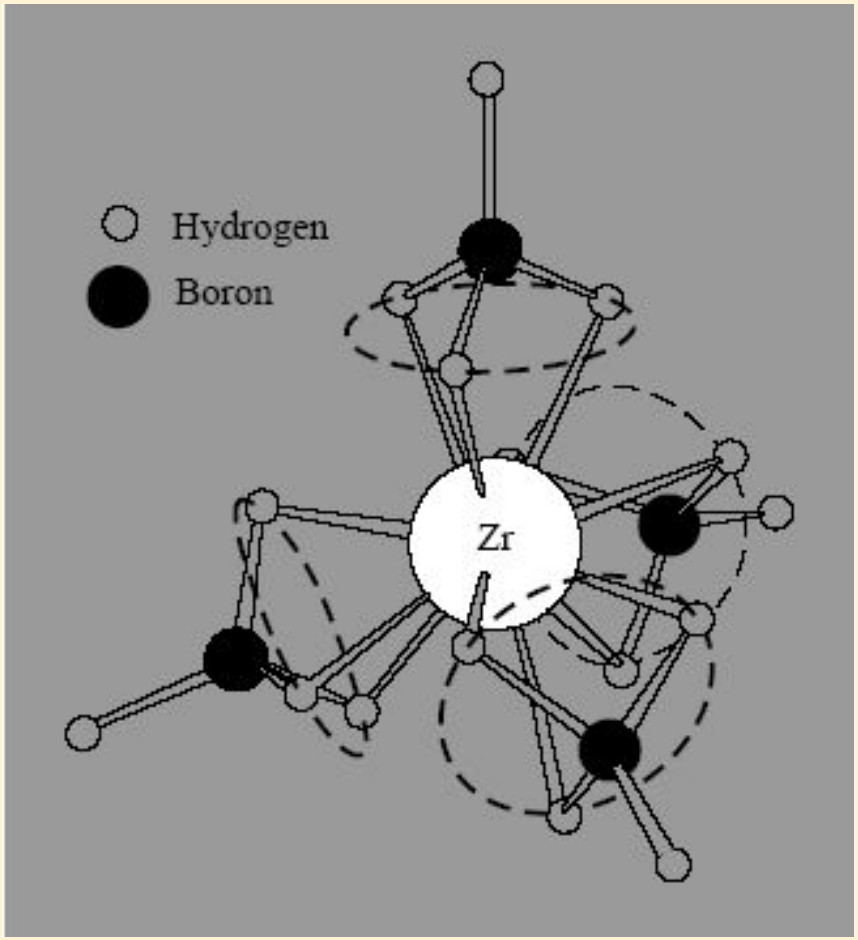
Анионы по их способности координироваться с атомами Zr и Hf дожы располагаться так:

$$ClO_4^- < Cl^- < H_2O < NO_3^- < SO_4^{2-} \leqslant NCS^- \leqslant C_2O_4^{2-} < PO_4^{3-} < F^- \leqslant$$

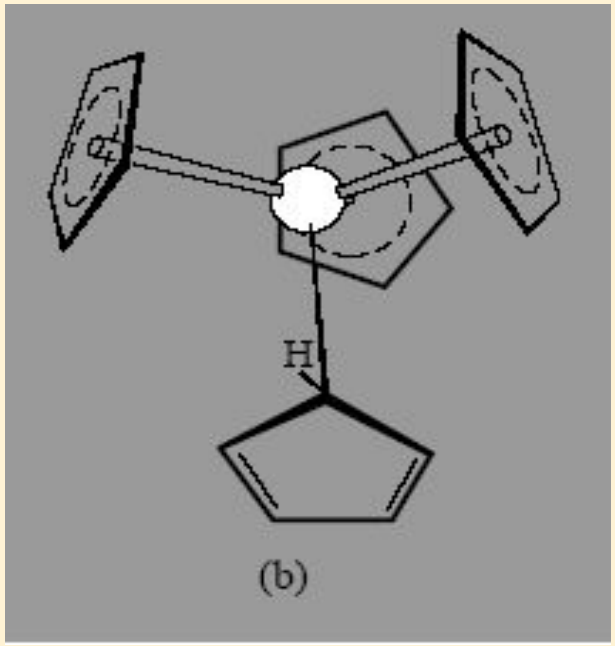
$$\leqslant -\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=O \leqslant OH^-$$

Возможность образования тех или иных комплексов увеличивается при увеличении концентрации лигандов в растворе.

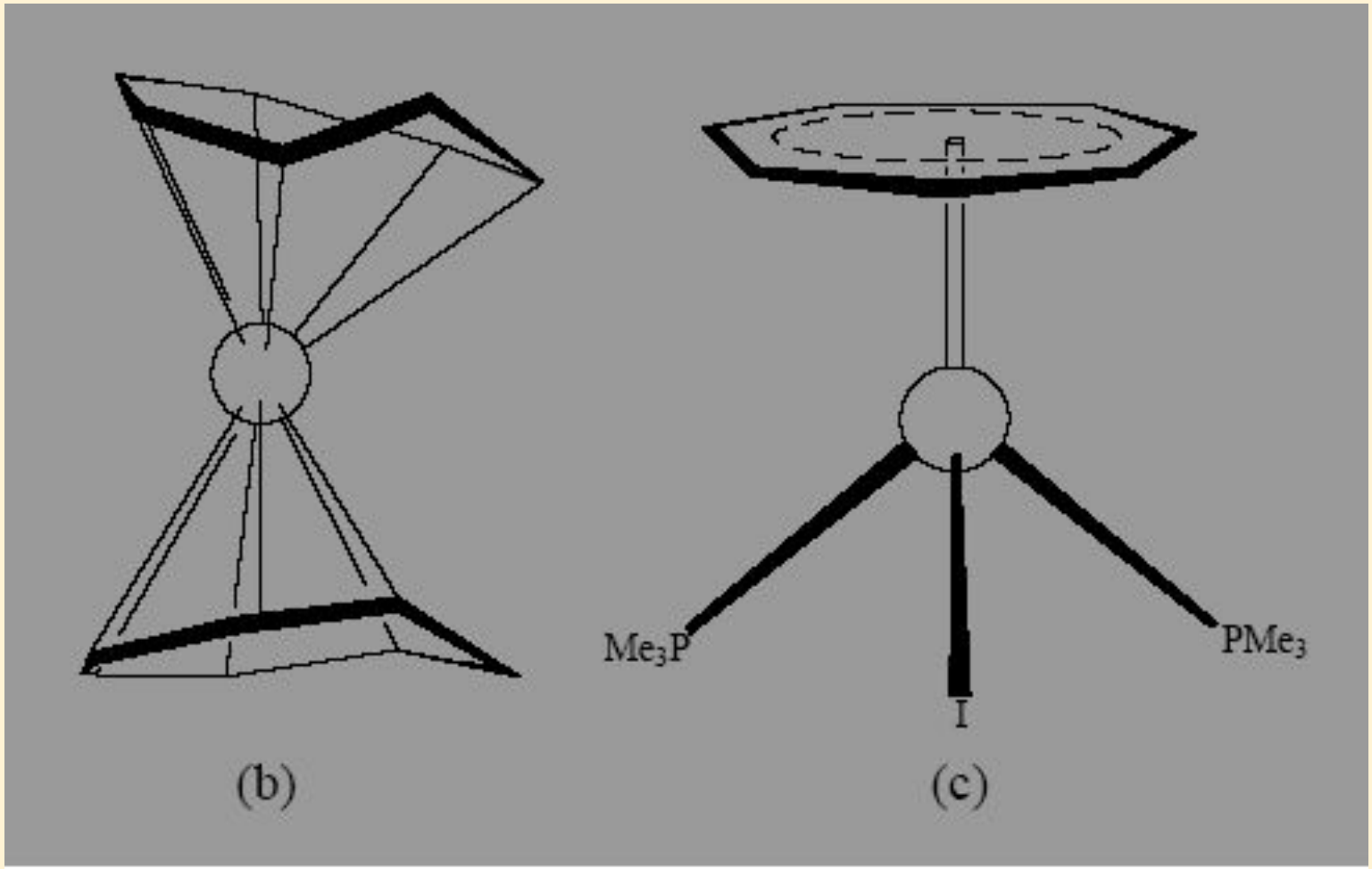
$[Zr(BH_4)_4]$



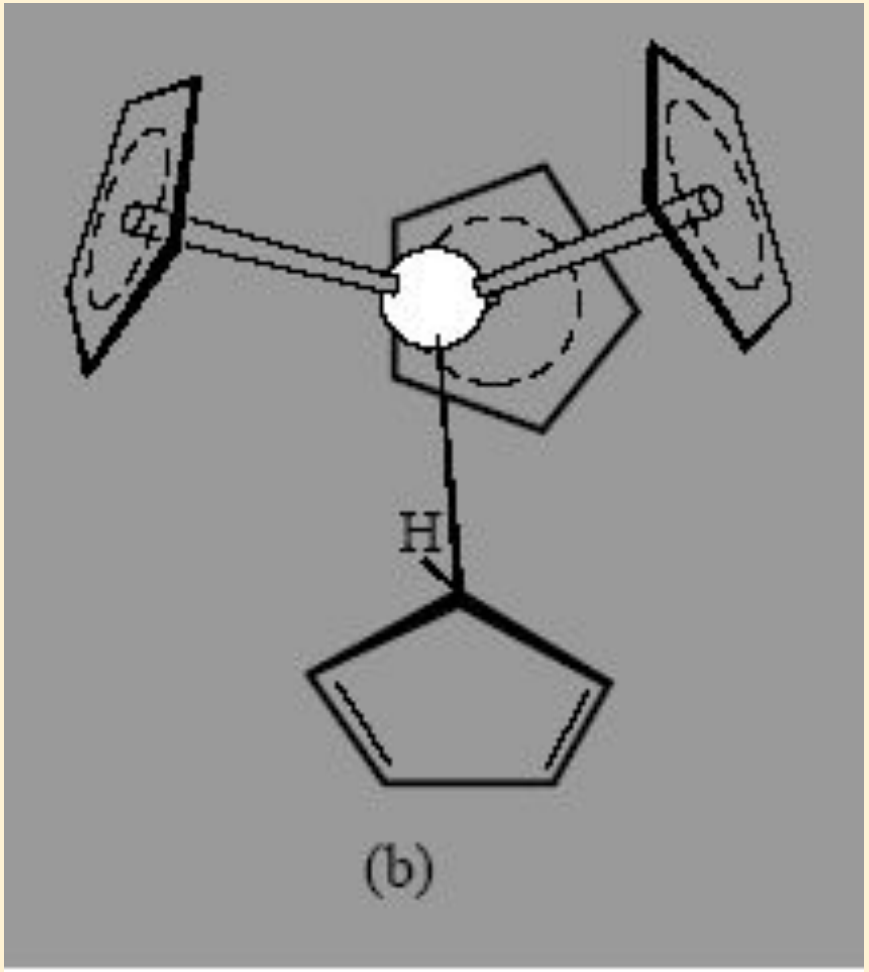

$Zr(C_5H_5)_4$



# (b) $Zr(\eta6\text{-}C_7H_8)_2$ and (c) $Zr(\eta7\text{-}C_7H_7)(PMe_3)_2I$



# $Zr(C_5H_5)_4$



# Токсикология.

- Отравление цирконием и его соединениями проявляется болью в сердце, потливостью, головными болями.
- При хронических отравлениях отмечается снижение гемоглобина в крови.
- Гексафторцирконаты относят к промышленным ядам токсического действия.
- Оксид и карбид гафния относят к малотоксичным соединениям.

# Применение.

- Цирконий широко используют в качестве легирующих добавок к сталям для повышения их прочности и коррозионной стойкости, вязкости и твёрдости, в частности для бронебойных сталей.
- Малое сечение захвата для нейтронов у циркония позволяет использовать его как конструкционный материал для ядерных реакторов.
- У гафния же, наоборот, сечение велико, и из него изготавливают регулировочные стержни тех же реакторов для замедления нейтронов.
- Из карбидов и нитридов циркония, обладающих высокой твёрдостью, изготавливают резцы, свёрла, шлифовальные материалы.