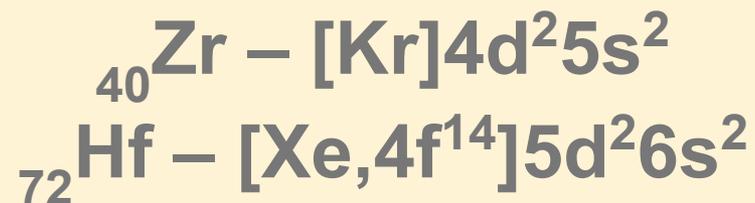


Zr, Hf

**Общая характеристика**



Устойчивая степень окисления (IV) в типичных соединениях  $\text{MO}_2$ ,  $\text{MF}_4$ ,  $\text{MCl}_4$ ,  $\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

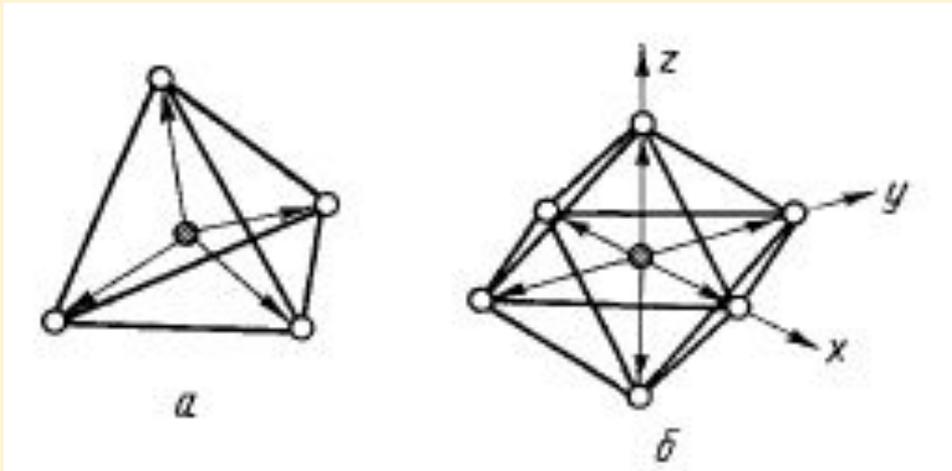
Существуют также неустойчивые степени окисления II и III:  $\text{ZrF}_2$ ,  $\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{ZrCl}_3$ . Соединений гафния со степенью окисления II и III известно очень мало.

- 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  $[\text{Hf}(\text{SO}_4)_3]^{2-}$ .
- Нитраты, сульфаты и др. получают либо в безводных средах, либо при сплавлении с реагентами, служащими источниками данных анионов:



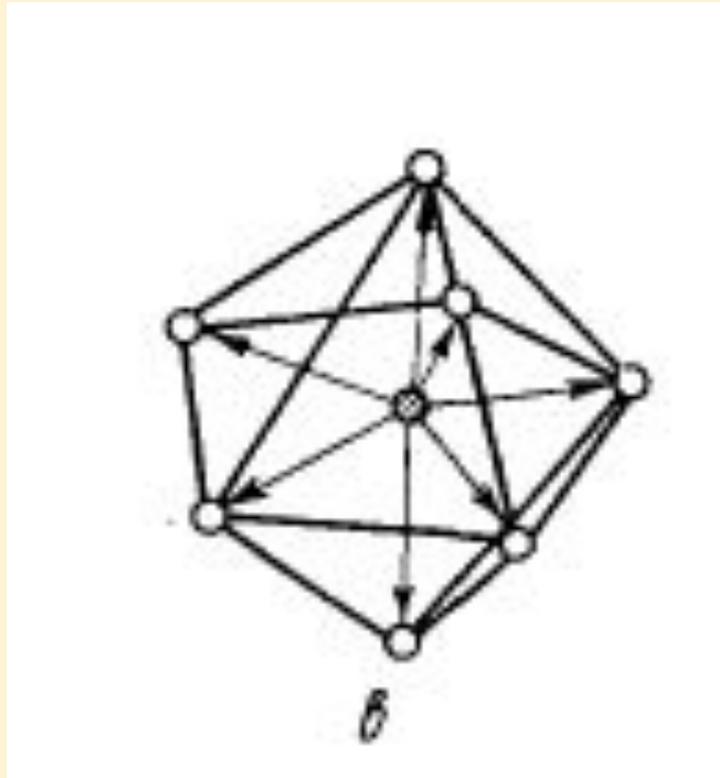
Свойство	Zr	Hf
Атомная масса	91,22	178,49
Атомный объем	146	13,43
Атомный радиус, ангстрем	1,62	1,59
Ионный радиус, ангстрем		
$Me^{4+}$	0,87*(0,82**)	0,84*(0,82**)
Стабильные изотопы, массовые числа	90,92,94,91,96	180, 178, 177, 179, 176, 174
Распространенность в земной коре, вес. %	0,02	$3,2 \cdot 10^{-4}$
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., °С	1885±15	2222±30
Т. Кип., °С	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.

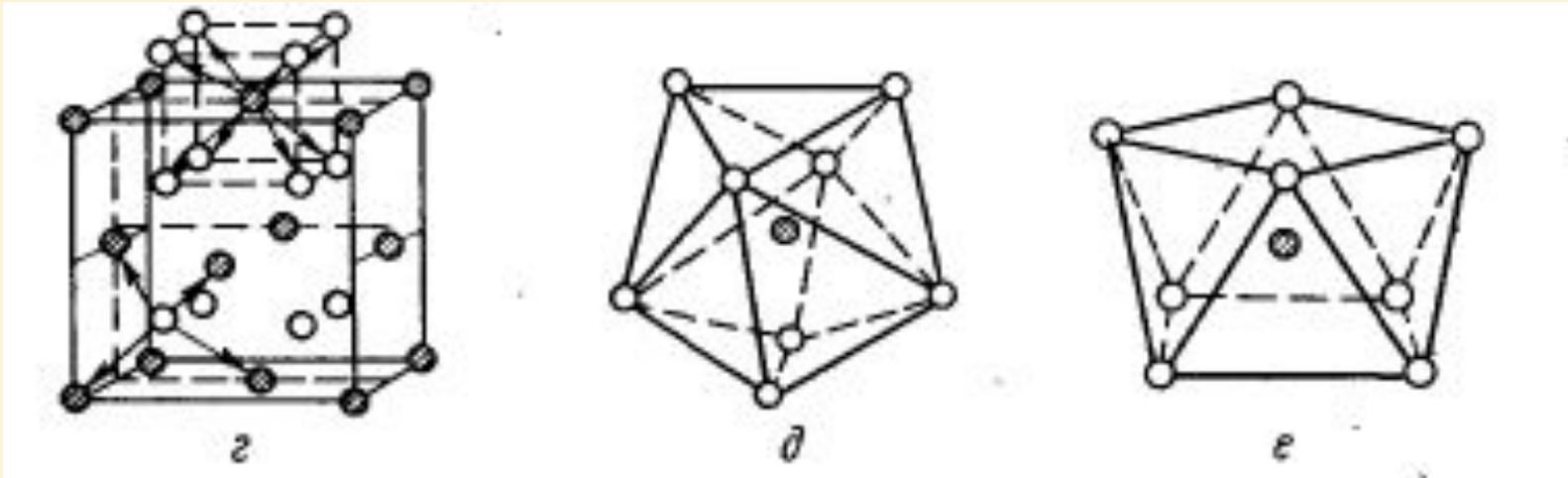


а-координационное  
число 4, тетраэдр,  
гибридизация  $sd^3$ ;  
б- координационное  
число 6, октаэдр,  
гибридизация  $d^2sp^3$

При к. ч. 7 координационная сфера имеет форму бипирамиды(в).  
( $\text{Na}_3\text{ZrF}_7$ )



При к.ч. 8 координационная сфера может представлять собой куб(г), тригональный додекаэдр(д) ( $\text{Li}_6[\text{BeF}_4][\text{ZrF}_8]$ ) или квадратную антипризму(е) ( $\text{Cu}_3[\text{Zr}_2\text{F}_{14}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ )



# История открытия



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

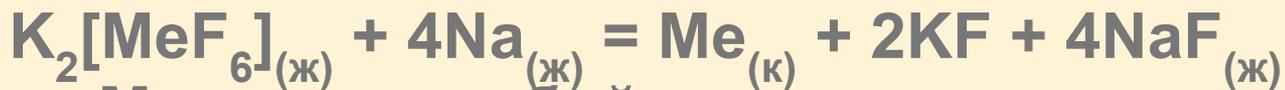
# Получение



Металлические цирконий и гафний в виде губчатой массы

получают восстановлением и инертной среде тетрахлоридов

или комплексных фторидов:



Металлы особой чистоты получают при помощи иодидного

рафинирования:



$$t_1 > t_2$$

Реакция протекает в вакууме (0,01 Па), до 200 °С образуется

$\text{MeI}_4$ , выше 200 – Me и  $\text{I}_2$ .

# Разделение

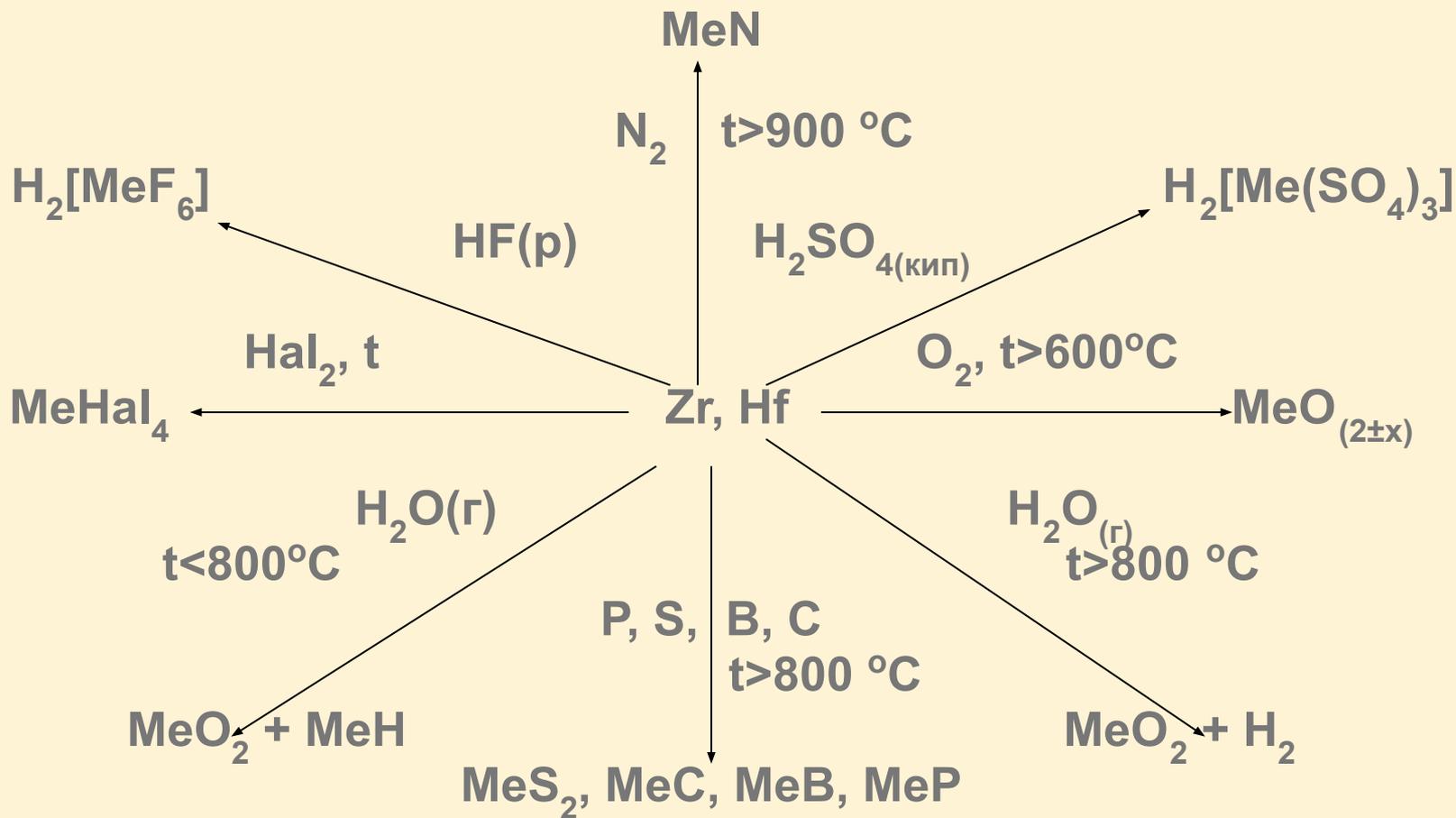
Цирконий и гафний разделяют, используя минимальные различия в свойствах соединений этих элементов. Промышленное применение пока нашли два метода:

- 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 все переходные: элементы,— металлы. Существуют в двух полиморфных модификациях:
- при низкой температуре их решетка гексагональная плотноупакованная (к.ч. 12;  $\alpha$ -модификация),
- при высокой— объемно-центрированная и кубическая (к.ч. 8;  $\beta$ -модификация).

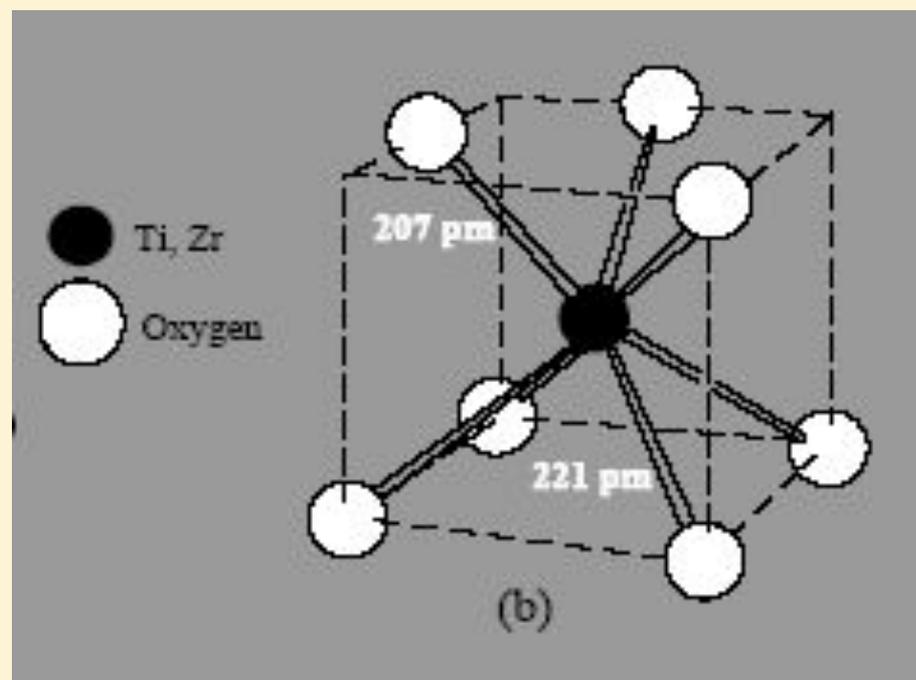
# Химические свойства



# Соединения с кислородом

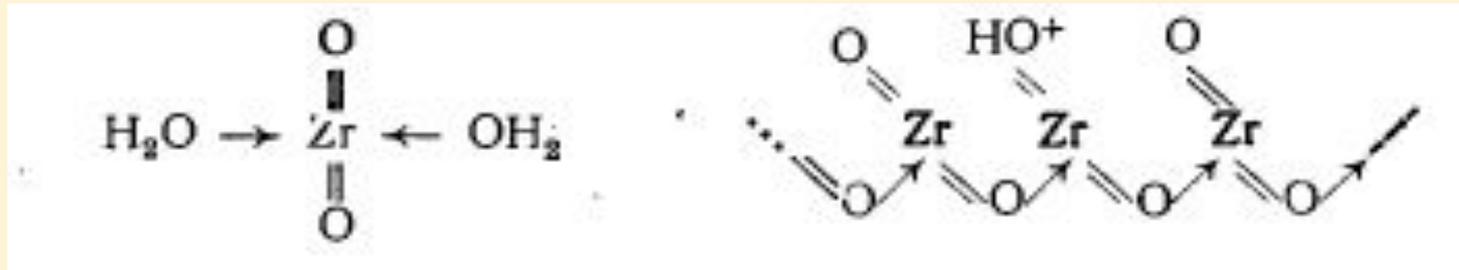
## Оксиды

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



# Гидроксиды.

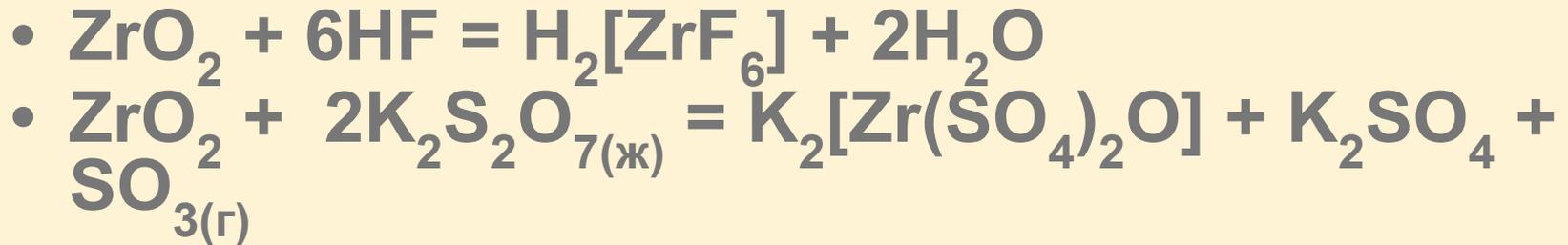
Гидроксиды у рассматриваемых элементов неизвестны. При добавлении оснований к растворам соединений M(IV) выпадают бесцветные, гелеобразные осадки, содержащие переменное количество молекул воды  $MO_2 \cdot xH_2O$ .



Свежеосажденные гидратированные диоксиды – химически активные соединения:



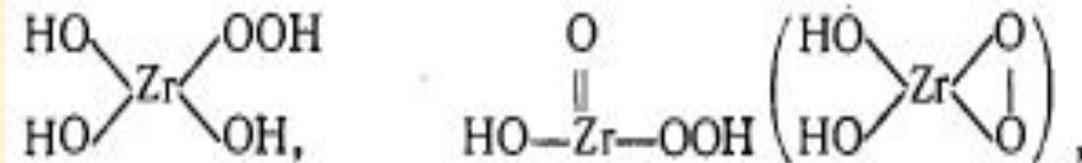
Прокаленные диоксиды - тугоплавкие, химически инертные вещества. Возможны только реакции:



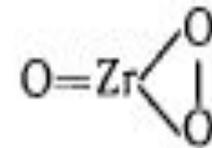
# Пероксиды

- При взаимодействии щелочного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  с солями Zr или свежесосаждённым  $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , образуются пероксидные соединения переменного состава. Области их существования определяются концентрацией  $\text{H}_2\text{O}_2$  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:



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



# Низшие галогениды

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

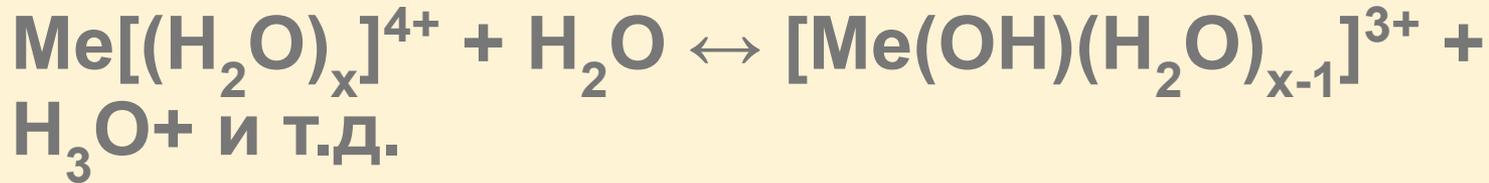
Получаются восстановлением соответствующих тетрагалогенидов в вакууме или атмосфере инертного газа:



# Химия растворов

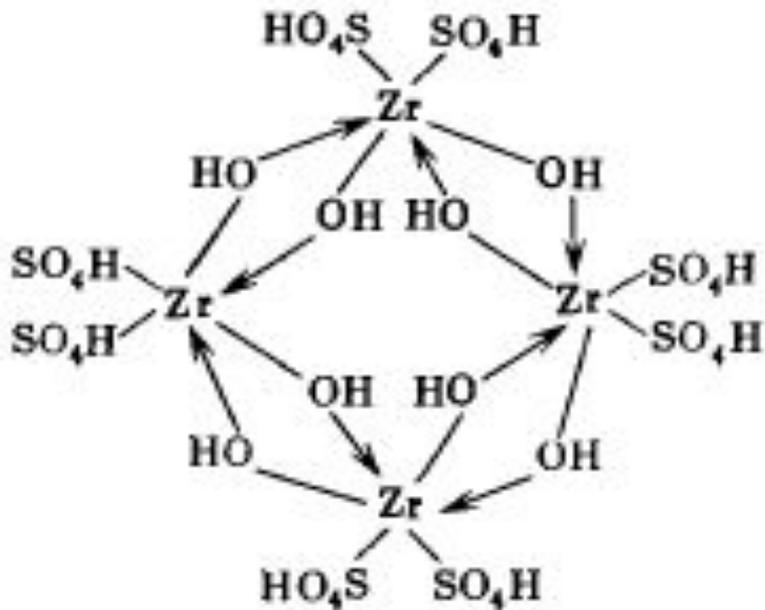
- Цирконий и гафний практически никогда в соединениях не присутствуют в виде одноатомных ионов
- Не образуют типичных ионных связей.
- Их соединения имеют преимущественно неионный характер и в большинстве случаев являются комплексными.
- В случае циркония и гафния те типы ионов и молекул, которые имеются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

При гидролизе солей Zr и Hf возникают такие равновесия:

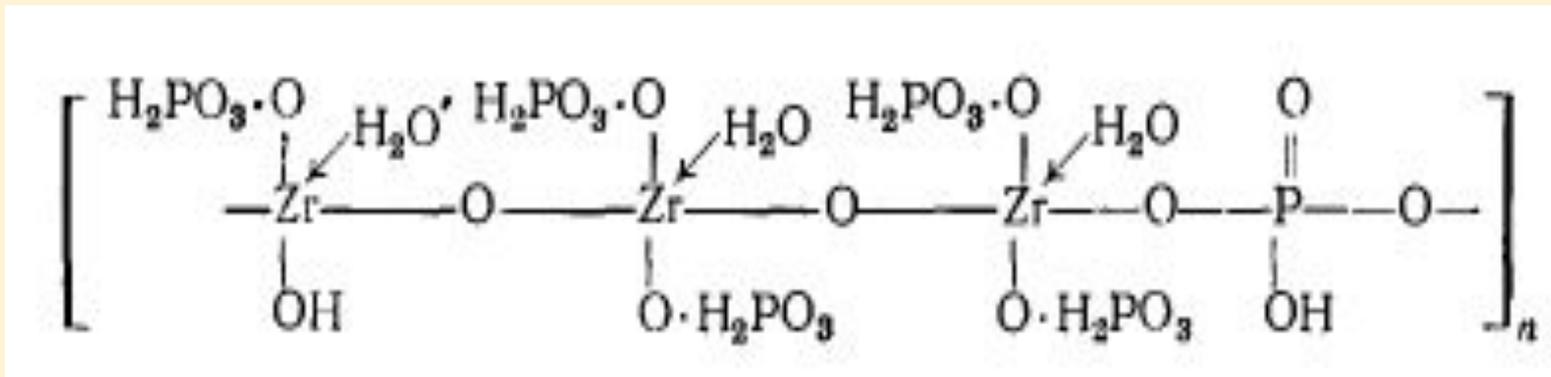


Цирконий и гафний в водных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  находятся в виде комплексных анионов  $[\text{Zr}(\text{SO}_4)_n(\text{OH})_{4n-3}]^{4n-3-}$ ,  $[\text{Zr}(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_3]^{3-}$  и

которые в присутствии сульфатов щелочных металлов могут быть выделены в виде кристаллических осадков переменного состава:  $[\text{Zr}(\text{SO}_4)_{4-6}(\text{OH})_{8-10}\text{O}_{1-2}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$



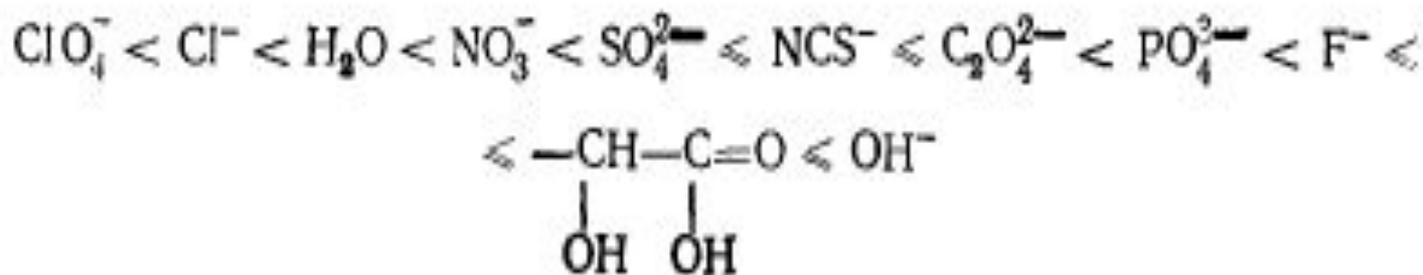
Фосфаты Zr и Hf наименее растворимые из всех известных фосфатов.  
 Растворимость их в 6н. HCl равна соответственно 0,00012 и 0,00009 г/л.



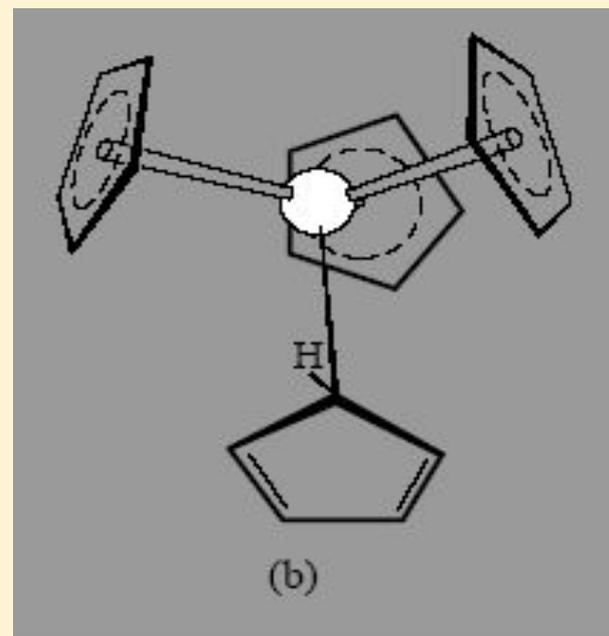
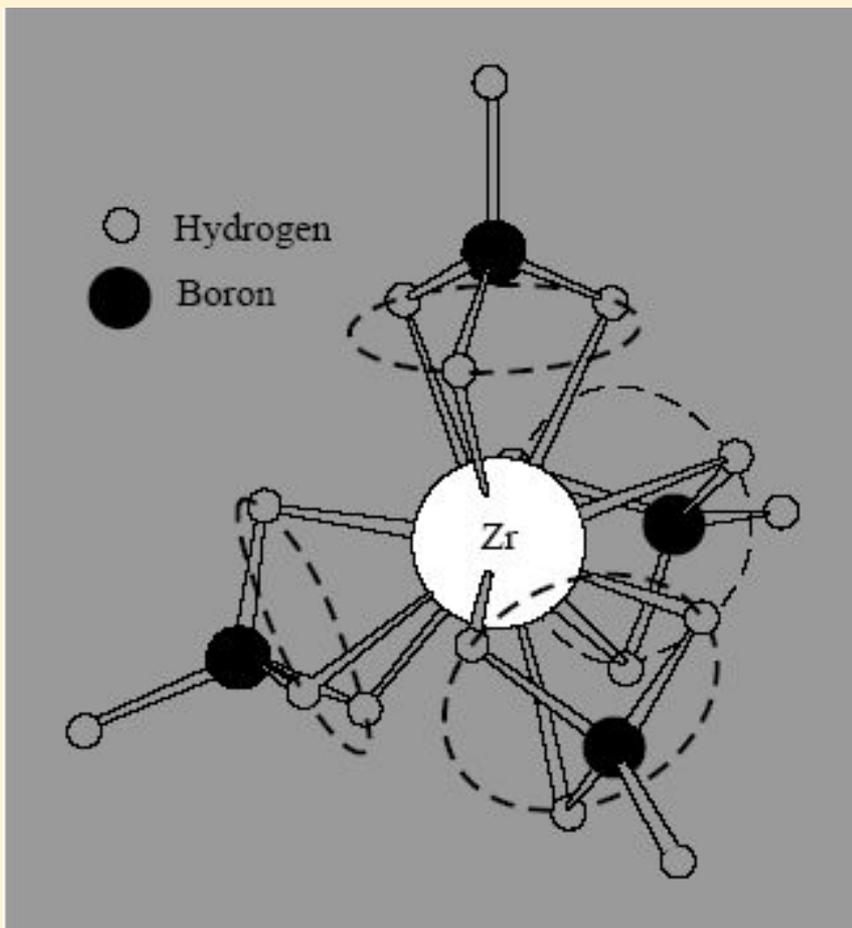
# Комплексные соединения

- Zr и Hf образуют многочисленные ацидокомплексы и полиядерные гидроксооксоаквакомплексы.
- 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  $H_4[Zr(ox)_3O]$ .

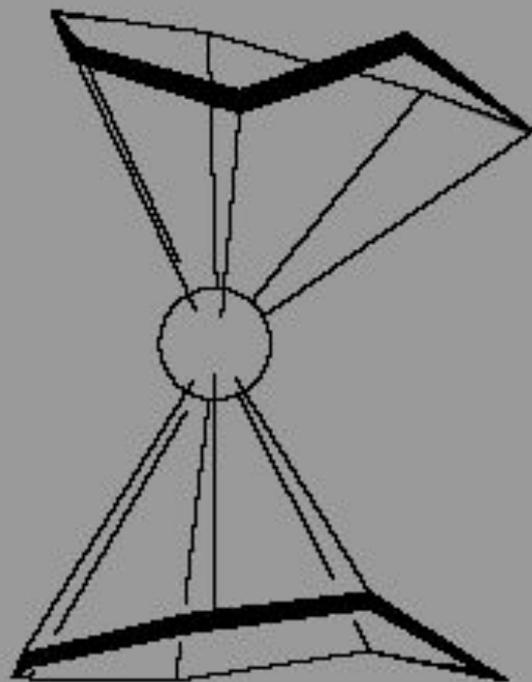
**Анионы по их способности координироваться с атомами Zr и Hf должны располагаться так:**



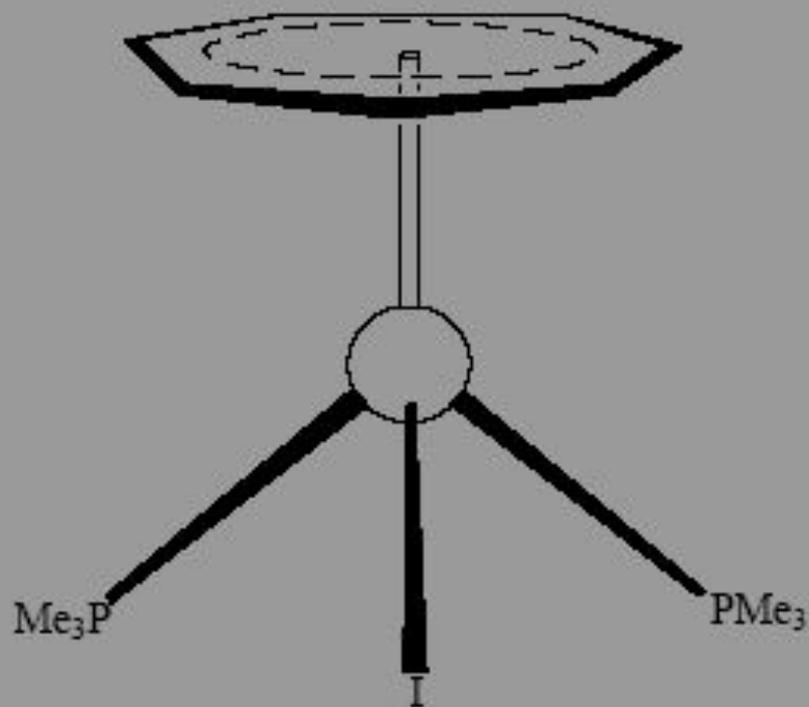
**Возможность образования тех или иных комплексов увеличивается при увеличении концентрации лигандов в растворе.**



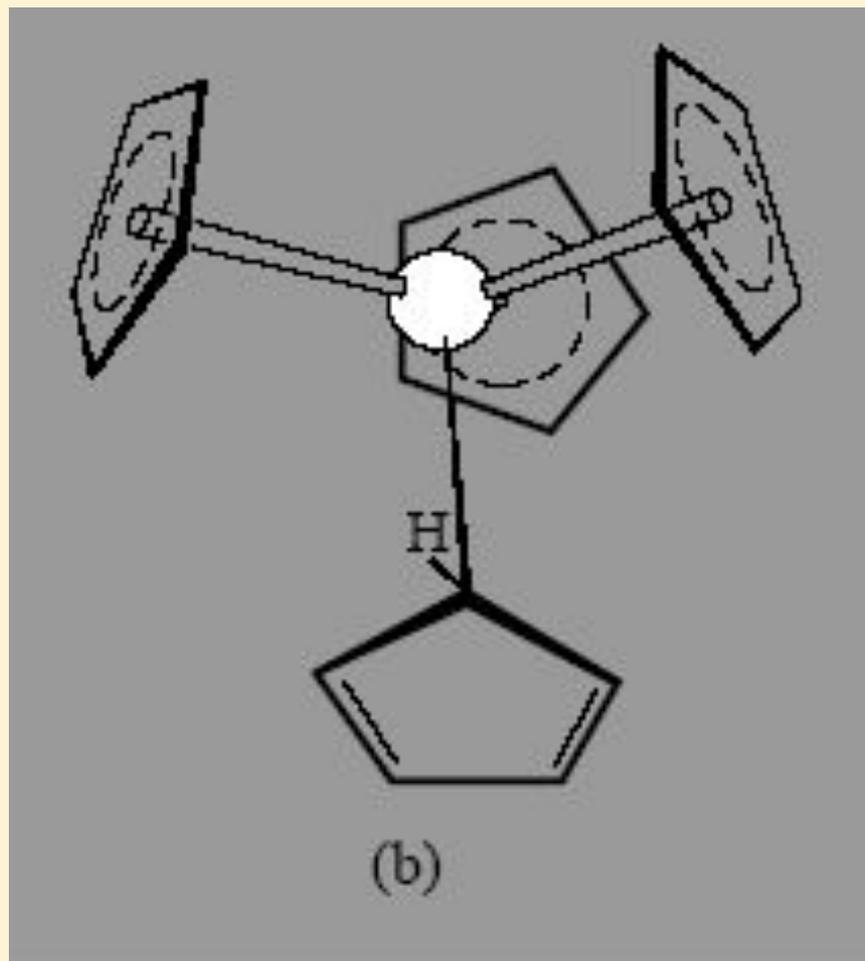
(b)  $\text{Zr}(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)_2$  and (c)  $\text{Zr}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\text{PMe}_3)_2\text{I}$



(b)



(c)



# Токсикология.

- Отравление цирконием и его соединениями проявляется болью в сердце, потливостью, головными болями.
- При хронических отравлениях отмечается снижение гемоглобина в крови.
- Гексафторциркوناتы 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.