

В. И. БОЛЬШАКОВ, Ю. Л. САВИН, А. П. ПРИХОДЬКО, Л. С. САВИН,
В. Н. КУЛЬБАШНЫЙ (ПГАСА)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВОВЛЕЧЕНИЯ *d*-ЭЛЕМЕНТОВ ЧЕТВЕРТОЙ ГРУППЫ (ТИТАН, ЦИРКОНИЙ, ГАФНИЙ) ПРИ СИНТЕЗЕ СТРОИТЕЛЬНО-СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

У статті приведені дослідження фізико-хімічних основ залучення елементів четвертої групи (титану, цирконію, гафнію) при синтезі будівельно-силікатних матеріалів. Представлений фізико-хімічний підхід дозволяє залучати велику групу техногенних титановміщуючих напівпродуктів, концентратів, шлаків і шламів при виробництві будівельно-силікатних матеріалів і виготовляти вироби і конструкції для будівництва.

В статье приведены исследования физико-химических основ вовлечения элементов четвертой группы (титана, циркония, гафния) при синтезе строительного-силикатных материалов. Представленный физико-химический подход позволяет вовлекать большую группу техногенных титаносодержащих полупродуктов, концентратов, шлаков и шламов при производстве строительного-силикатных материалов и изготавливать изделия и конструкции для строительства.

In the paper the studies of physico-chemical grounds of involving the fourth group elements (titanium, zirconium, hafnium) for syntheses of construction silicate materials are presented. The physico-chemical approach proposed allows involving the great group of technogenic titanium-containing semi-products, concentrates, slags and slimes for production of construction silicate materials and manufacture the products and building structures.

Известно, что *d*-элементы четвертой группы (Ti, Zr, Hf) имеют на предвнешнем *d*-подуровне и внешнем *s*-подуровне по два электрона [1-5]. Все эти элементы проявляют валентное состояние 4, а титан и цирконий – 2-3. Устойчивость низких валентных состояний при переходе вниз по группе из *d*-элементов уменьшается, в то время как среди *p*-элементов той же группы (германий, олово, свинец) при переходе вниз устойчивость низких валентных состояний возрастает. Диоксид свинца PbO₂ – сильный окислитель, переходящий в ион Pb²⁺, однако, гафний такими свойствами не обладает.

Незвизирая на то, что изобарные потенциалы диоксидов титана, циркония и гафния – значительные отрицательные величины, тем не менее эти металлы на воздухе достаточно устойчивы. Они также достаточно устойчивы к воздействию различных химических соединений и реагентов. Это объясняется образованием на поверхности металлов прозрачных и очень устойчивых пленок диоксидов.

В табл. 1 приведены энтальпии образования оксидов и диоксидов *p*- и *d*-элементов четвертой группы. Анализируя эти данные, видим, что у диоксидов *p*-элементов (TiO₂, SnO₂, PbO₂) энтальпии образования численно понижается при переходе вниз по группе, а у *d*-элементов (TiO₂, ZnO₂, HfO₂) – наоборот, возрастают. В ряду (TiO₂, SnO₂, PbO₂) у первых двух устойчивость четырехвалентного состояния примерно одинакова, затем понижается. В ряду (TiO₂,

ZnO₂, HfO₂), наоборот, устойчивость у четырехвалентного состояния возрастает. Что касается монооксидов *p*- и *d*-элементов третьей группы, то ясно видна значительно большая устойчивость монооксидов *d*-элементов (так же, как и их диоксидов). У тетрахлоридов металлов четвертой группы также наблюдается значительно большая устойчивость тетрахлоридов *d*-элементов (табл. 2). В ряду хлоридов (TiCl₄, SnCl₄, PbCl₄) четырехвалентное состояние падает (отрицательное значение $\Delta H^{\circ}_{обр}$ уменьшается). В ряду хлоридов *d*-элементов той же группы (TiCl₄, SnCl₄, PbCl₄), наоборот, устойчивость четырехвалентного состояния возрастает (отрицательное значение $\Delta H^{\circ}_{обр}$ возрастает).

Как видно из табл. 2, в ряду дихлоридов *p*-элементов TiCl₂, SnCl₂, PbCl₂, наоборот, устойчивость 2-валентного состояния также возрастает. Таким образом, сходство между двумя подгруппами IV группы во многих отношениях не слишком близкое. Отсюда вывод: важнейшее валентное состояние олова и особенно свинца – 2, а не четыре, у *d*-элементов – наоборот, 4, а не 2. Среди валентных состояний титана – 2, 3 и 4 – последнее наиболее распространено и эти соединения с 4-валентным титаном наиболее устойчивы.

Известно [6, 7], что соединения двухвалентного титана могут быть получены восстановлением металлическим титаном соединений титана в 4-валентном состоянии:

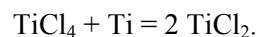
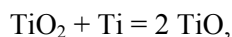


Таблица 1

Энтальпии образования оксидов и диоксидов

Период	Оксид	$\Delta H_{298, \text{обр}}^\circ$ кал/моль		Оксид	$\Delta H_{298, \text{обр}}^\circ$ кал/моль	
		<i>p</i> -элемент	<i>d</i> -элемент		<i>p</i> -элемент	<i>d</i> -элемент
IV	TiO ₂		-225500	TiO		-123900
	eO ₂	-138700		eO	-61000	
V	ZrO ₂		-260500	ZrO		-157000
	SnO ₂	-138800		SnO	-68000	
VI	HfO ₂		-266000	HfO		-
	PbO ₂	-68100		PbO	-52000	

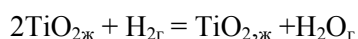
Таблица 2

Устойчивость хлоридов элементов

Период	Хлорид	$\Delta H_{298, \text{обр}}^\circ$ кал/моль		Хлорид	$\Delta H_{298, \text{обр}}^\circ$ кал/моль	
		<i>p</i> -элемент	<i>d</i> -элемент		<i>p</i> -элемент	<i>d</i> -элемент
IV	TiCl _{4,ж}		-191500	TiCl _{2,к}		-120000
	eCl _{4,ж}	-129000		eCl _{2,к}	-42000	
V	ZrO _{2,к}		-234700	ZrCl _{2,к}		-145000
	SnCl _{4,ж}	-126000		SnCl _{2,к}	-79100	
VI	HfCl _{4,ж}		-250000	HfCl ₂		-148000
	PbCl _{4,ж}	-78000		PbCl ₂	-86000	

Монооксид титана TiO, в определенном отношении похож на оксиды щелочно-земельных металлов: он обладает основными свойствами, связь носит преимущественно ионный характер. Титан в двухвалентном состоянии – сильный восстановитель. Ионы Ti²⁺ восстанавливают воду с образованием водорода, поэтому растворы солей двухвалентного титана не существуют, даже кристаллический TiO разлагает воду.

Титан в трехвалентном состоянии также может быть получен восстановлением соединений четырехвалентного титана:



Оксид Ti₂O₃ обладает, как известно, основными свойствами. Ионы Ti³⁺ в водных растворах устойчивы, но проявляют восстановительные свойства с такими окислителями, как MnO₄, Fe³⁺ или кислород воздуха.

Известно, что диоксид титана TiO₂ в воде не растворим, однако растворим в сильных щелочах и кислотах. Что же при этом образуется? В растворах щелочей формируется титанат-ион. его простейшая формула Ti₂O₃ отвечает титановой кислоте H₂TiO₃, однако предполагается, что в растворе четырехвалентный титан находится в виде ионов [TiO₂(OH)₂]²⁻ или TiO₃²⁻ · H₂O. Гидратированный титан-ион – комплексный ион, в котором комплексообразователь Ti⁴⁺ обладает координационным числом 4. В сильноокислых растворах

ион Ti⁴⁺ не существует. Вместо него образуются, в зависимости от концентрации ионов водорода, ионы типа Ti(OH)³⁺, Ti(OH)₂²⁺, Ti(OH)₆⁴⁺ и др. Существование последнего иона наиболее вероятно. Свободный ион Ti⁴⁺ не обнаружен даже в ничтожно малой концентрации.

С увеличением валентного состояния тип связи в галогенидах существенно изменяется. Так, TiCl₂ и TiCl₃ – кристаллы. В кристаллической решетке TiCl₂ связь носит заметно ионный характер. В трихлориде TiCl₃ доля ионности понижается. Тетрахлорид титана – легкоиспаряющаяся жидкость, связи в молекуле TiCl₄ уже не несут ионного характера и близки к ковалентным.

Цирконий и гафний по физическим и химическим свойствам очень похожи друг на друга. Между лантаном и гафнием (№ 57 и № 72) располагаются 14 элементов, у которых заполняется третий снаружи *f*-подуровень. В ряду *f*-элементов размеры атомов и ионов понижаются. В связи с этим гафний и близок к цирконии. Оксиды ZrO₂ и HfO₂ более основны по сравнению с TiO₂ из-за больших размеров ионов Zr⁴⁺ и Hf⁴⁺. Диоксиды циркония и гафния поэтому хуже растворимы в щелочах и лучше в кислотах. Соли циркония и гафния в водных растворах менее гидролизваны по сравнению с солями титана (IV), однако и у этих элементов свободные ионы Zr⁴⁺ и Hf⁴⁺ в водных растворах также не обнаружены.

Таким образом, представленный физико-химический подход позволяет вовлекать большую группу техногенных титаносодержащих полупродуктов, концентратов, шлаков и шламов при производстве строительного-силикатных материалов и изготавливать изделия и конструкции для строительства, ремонта и восстановления искусственных инженерных сооружений транспортного и гидротехнического назначения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Некрасов Б. В. Основы общей химии. Т. 1, 2. – М.: Химия, 1973.
2. Полинг Л. Общая химия. – М.: Мир, 1974.
3. Кемпбел Д. Современная общая химия. Т. 1-3. – М.: Мир, 1975.
4. Ахметов Н. С. Неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 1975.
5. Писаржевский Л. В. Электрон в химии. Сб. тр. – К.: АН УССР, 1956.
6. Щукарев С. А. Лекции по общему курсу химии. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1962.
7. Куколев Г. В. Химия кремния и физическая химия силикатов. – М.: Высш. шк., 1966.
8. Сергеев В. В. Металлургия титана / В. В. Сергеев, Н. В. Галицкий. – М.: Metallurgia, 1971.
9. Лугинский Г. П. Четыреххлористый титан. М.-Л.: Государственное издательство оборонной промышленности, 1939.
10. Савин Л. С. Галогеносодержащие ферриты и поверхностно-активные вещества в технологии эмалирования стали. Автореф. дисс. на соискание уч. ст. д. т. н. – К., 1987.
11. Большаков В. И. Элементы синергетики в бетоневедении / В. И. Большаков, Ю. Л. Заяц, Л. С. Савин, Ю. Л. Савин // Строительство: Сб. науч. тр. ДИИТа, Вып. 6. – Д., 1999. – С. 12-18.
12. Савин Ю. Л. Теплоизоляционный композиционный материал с улучшенными эксплуатационными характеристиками / Межвуз. сб. науч. тр. «Ресурсосберегающие технологии в транспортном и гидротехническом строительстве», Вып. 3. – Д., 1997.

Поступила в редколлегию 05.11.2007.