

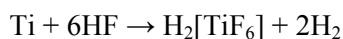
SKUPINA TITANU

- Skupině titanu přísluší v PSP označení *skupina 4. A*
- Tuto skupinu tvoří prvky **titan, zirkonium, hafnium**
- Prvky mají elektronovou konfiguraci valenční sféry $ns^2(n - 1)d^2$

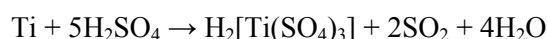
TITAN (Ti, latinsky Titanium)

Chemické vlastnosti a reakce:

- Kov ocelového vzhledu, velmi tvrdý a křehký
- Patří mezi neušlechtilé kovy a snadno vytěsňuje ušlechtilé kovy z jejich solí
- Titan má značný sklon k tvorbě komplexních sloučenin, ve kterých vystupuje obvykle s koordinačním číslem 6, méně často 4
- S fluorem reaguje při 150°C za vzniku fluoridu titaničitého TiF_4
- S chlorem reaguje za vzniku chloridu titaničitého $TiCl_4$ až při teplotě 300°C
- Dobře rozpustný je v kyselině fluorovodíkové HF za vzniku komplexní kyseliny hexafluorotitaničité:



- Pomalu reaguje se zředěnými horkými roztoky HCl a HBr za vzniku typicky světlefialově zbarveného komplexu hexaaquatitanitého $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$
- S kyselinou sírovou titan reaguje za vzniku komplexní kyseliny trisulfatotitaničité:



- S kyslíkem tvoří oxid titanitý Ti_2O_3 a titaničitý TiO_2

Sloučeniny:

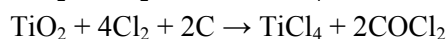
- Sloučeniny titanu v oxidačních stavech +II a +III bývají obvykle zbarvené fialově či zeleně
- Sloučeniny čtyřmocného titanu jsou většinou bílé či bezbarvé
- Komplexní sloučeniny mívají různá zbarvení

Výskyt titanu v přírodě:

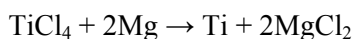
- Průměrný obsah titanu v zemské kůře činí 0,61 %, jedná se o desátý nejrozšířenější prvek periodické soustavy
- Přírodní titan je směsí pěti stabilních izotopů. Nejrozšířenější je izotop ^{48}Ti s podílem 73,8%
- Celkem bylo mineralogicky popsáno více než 430 nerostů s obsahem titanu, např. **tistarit** Ti_2O_3 , **geikielit** $MgTiO_3$, **srilankit** $(Ti,Zr)O_2$
- Nejdůležitější rudy titanu jsou **ilmenit** $FeTiO_3$, **rutil** (*anatas*, *brookit*) TiO_2 , **perovskit** $CaTiO_3$ a **titanit** $CaTiSiO_5$

Výroba titanu:

- Průmyslová výroba titanu se provádí poměrně složitým, značně energeticky náročným procesem z chloridu TiCl_4 redukcí roztaveným hořčíkem nebo sodíkem (Krollův proces výroby titanu) nebo aluminotermicky. Chlorid titaničitý potřebný pro Krollův proces se připravuje chlorací rutilu nebo ilmenitu.
- Pokud je surovinou **rutil** TiO_2 , je postup jednoduchý, ruda se smísí s uhlím v poměru 3:1, briketuje se a poté kalcinuje v redukční atmosféře při teplotě 700°C . Vlastní chlorace se provádí v elektricky vytápěné šachtové peci při teplotě $800\text{--}1200^\circ\text{C}$, průběh chlorace znázorňují rovnice:



- Krollův proces probíhá při teplotách $850 - 900^\circ\text{C}$ v železných nádobách v ochranné atmosféře helia nebo argonu. Průběh redukce chloridu titaničitého hořčíkem vyjadřuje rovnice:



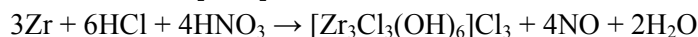
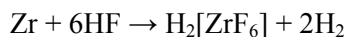
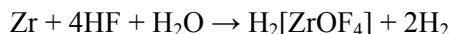
Využití titanu:

- Ze sloučenin titanu má největší využití oxid titaničitý **TiO_2** , který se pod názvem titanová běloba používá jako vydatný bílý pigment v řadě aplikací. Pod označením E171 se používá jako potravinářské barvivo k barvení žvýkaček, mléka, želé, džemů a krmiv pro zvířata
- Chlorid titaničitý **TiCl_3** slouží jako nejdůležitější katalyzátor při výrobě polypropylenu
- Chlorid titaničitý **TiCl_4** se používá v pyrotechnice jako náplň dýmovnic
- Karbid titanu **TiC** slouží k výrobě žáruvzdorné keramiky
- Disulfid **TiS_2** se používá k výrobě katod do některých typů lithiových baterií
- Disilicid **TiSi_2** slouží k výrobě polovodičů

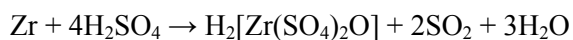
ZIRKONIUM (Zr, latinsky Zirconium)

Chemické vlastnosti a reakce:

- Je znám ve dvou formách (Lesklé kovové zirkonium a černé práškové zirkonium)
- Zirkonium je odolné vůči vodě i alkalickým hydroxidům
- Dobře se rozpouští ve zředěné i koncentrované kyselině fluorovodíkové a lučavce královské:



- Reakce zirkonia s koncentrovanou kyselinou sírovou probíhá zvolna:



- Při teplotě nad 300°C reaguje s vodní párou za vzniku oxidu zirkoničitého ZrO_2 a malého množství hydridu ZrH_2
- S dušíkem reaguje až při teplotě 800°C za vzniku žlutého nitridu ZrN
- Se sírou se přímo slučuje až za teplot 300-650°C
- S halogeny reaguje práškové zirkonium při teplotě od 300°C za vzniku halogenidů typu ZrX_4

Sloučeniny:

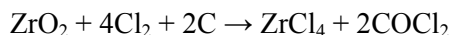
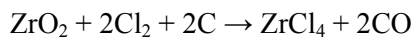
- Ve sloučeninách vystupuje zirkonium téměř výhradně jako čtyřmocné
- Ze sloučenin trojmocného zirkonia je znám chlorid zirkonitý ZrCl_3 a bromid zirkonitý ZrBr_3
- Ze sloučenin dvoumocného zirkonia je znám chlorid zirkonatý ZrCl_2 a oxid zirkonatý ZrO

Výskyt zirkonia v přírodě:

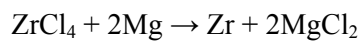
- Vždy v doprovodu hafnia v různých minerálech rozptýlené po celém zemském povrchu
- Průměrný obsah zirkonia v zemské kůře je 0,0165 %
- Přírodní zirkonium je směsí čtyř stabilních izotopů, z nichž největší zastoupení (51 %) má izotop ^{90}Zr
- Celkem je známo okolo 130 minerálů s obsahem zirkonia
- Nejdůležitější užitkové nerosty zirkonia jsou **zirkon** ZrSiO_4 a **baddeleyit** ZrO_2

Výroba zirkonia:

- Výroba zirkonia se provádí podobně jako výroba titanu redukcí chloridu zirkoničitého ZrCl_4 roztaveným hořčíkem - Krollův proces výroby kovů
- Chlorid zirkoničitý potřebný pro Krollův proces se z baddeleyitu ZrO_2 připravuje přímou chlorací briket rudy slisovaných s uhlím v šachtové peci vyhřívané z vnějšku na teplotu 900°C. Chlorace baddeleyitu probíhá ve dvou stupních a je znázorněna rovnicemi:



- Průběh redukce chloridu zirkoničitého hořčíkem znázorňuje rovnice:



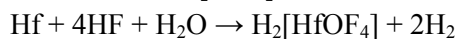
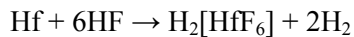
Využití zirkonia:

- Zirkonium i některé jeho sloučeniny se používají jako katalyzátory řady hydrogenačních, aminačních, izomeračních a oxidačních reakcí
- Mezi nejdůležitější sloučeniny zirkonia patří oxid zirkoničitý **ZrO₂**, který se používá jako bílý pigment, žáruvzdorný materiál, k výrobě biokeramiky a je součástí keramických glazur
- Velmi tvrdý karbid zirkonia **ZrC** se používá jako brusný materiál
- Dusičnan zirkonylu **ZrO(NO₃)₂** a chlorid zirkonylu **ZrOCl₂** se používají v analytické chemii k odstraňování kyseliny fosforečné
- Fluorid zirkoničitý **ZrF₄** se využívá ke katalýze rozkladu hydridů hořčíku, které se slouží jako zásobníky vodíku

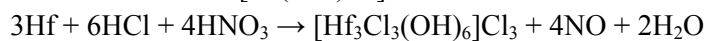
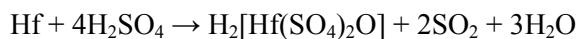
HAFNIUM (Hf, latinsky Hafnium)

Chemické vlastnosti a reakce:

- Je velmi lesklý, kujný a tažný kov
- Ve sloučeninách vystupuje hafnium téměř vždy jako čtyřmocné
- Redukce na trojmocné nebo dvoumocné hafnium je značně obtížná
- Při teplotě přes 700°C reaguje s vodíkem za vzniku hydridu $\text{HfH}_{1,86}$
- Hafnium je dobře rozpustné v koncentrované i zředěné kyselině fluorovodíkové:



- Reakce hafnia s koncentrovanou kyselinou sírovou a lučavkou královskou probíhají zvolna:

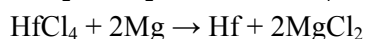
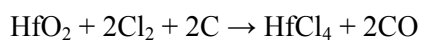


Výskyt v přírodě:

- V přírodě se hafnium nalézá vždy v přítomnosti zirkonia
- Průměrný obsah hafnia v zemské kůře je 3,3 ppm
- Přírodní hafnium je směsí pěti stabilních izotopů a radioaktivního izotopu ^{174}Hf s poločasem rozpadu $2 \cdot 10^{15}$ let
- Jediný známý samostatný minerál hafnia je vzácný nerost **hafnon** HfSiO_4 , většina hafnia se vyskytuje jako izomorfní příměs v nerostech zirkonia, např. v **zirkonu** ZrSiO_4 , **allendeitu** $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ nebo **lakargitu** CaZrO_3

Výroba hafnia:

- Průmyslová výroba hafnia se nejčastěji provádí Krollovou metodou:



- Laboratorní příprava čistého kovového hafnia se provádí tepelným rozkladem jodidu hafničitého HfI_4 pomocí rozžhaveného wolframového vlákna.

Využití hafnia:

- Slitiny hafnia s titanem, tantalem a niobem se využívají ke konstrukci tepelně namáhaných součástí proudových a raketových motorů
- Hafnium se používá k výrobě elektrod pro svařování měkké oceli v ochranné atmosféře argonu nebo oxidu uhličitého
- Oxid hafničitý **HfO₂** se používá k výrobě žáruvzdorného skla a společně s **HfSiON** a **HfSiO** k výrobě pokročilých počítačových čipů, kde slouží jako dielektrikum
- Fluorid hafničitý je složkou speciálních skel pro výrobu optických vláken a přístrojů pro noční vidění