

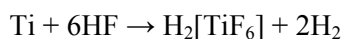
# SKUPINA TITANU

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

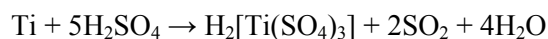
## TITAN (Ti, latinsky Titanium)

### Chemické vlastnosti a reakce:

- Kov ocelového vzhledu, velmi tvrdý a křehký
- Patří mezi neušlechtilé kovy a snadno vytěšňuje ušlechtilé kovy z jejich solí
- Titan má značný sklon k tvorbě komplexních sloučenin, ve kterých vystupuje obvykle s koordinačním číslem 6, méně často 4
- Dobře rozpustný je v kyselině fluorovodíkové HF za vzniku komplexní kyseliny hexafluorotitaničité:



- S kyselinou sírovou titan reaguje za vzniku komplexní kyseliny trisulfatotitaničité:



### 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

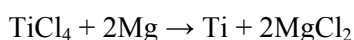
### Výskyt titanu v přírodě:

- Průměrný obsah titanu v zemské kůře činí 0,61 %, jedná se o desátý nejrozšířenější prvek periodické soustavy
- Celkem bylo mineralogicky popsáno více než 430 nerostů s obsahem titanu
- Nejdůležitější rudy titanu jsou **ilmenit**  $\text{FeTiO}_3$ , **rutil** (*anatas, brookit*)  $\text{TiO}_2$ , **perovskit**  $\text{CaTiO}_3$  a **titanit**  $\text{CaTiSiO}_5$

### Výroba titanu:

- Průmyslová výroba titanu se provádí poměrně složitým, značně energeticky náročným procesem z chloridu  $\text{TiCl}_4$  redukcí roztaveným hořčíkem nebo sodíkem (Krollův proces výroby titanu) nebo aluminotermicky. Chlorid titaničitý potřebný pro Krollův proces se připravuje chlorací rutilu nebo ilmenitu.
- Chlorace **rutilu**  $\text{TiO}_2$ ,  
$$\text{TiO}_2 + 2\text{Cl}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{TiCl}_4 + 2\text{CO}$$

- Průběh redukce chloridu titaničitého hořčíkem vyjadřuje rovnice:



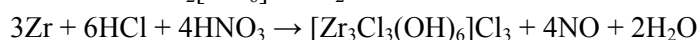
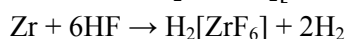
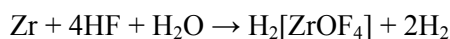
#### Využití titanu:

- Ze sloučenin titanu má největší využití oxid titaničitý **TiO<sub>2</sub>**, 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 titanitý **TiCl<sub>3</sub>** slouží jako nejdůležitější katalyzátor při výrobě polypropylenu
- Chlorid titaničitý **TiCl<sub>4</sub>** se používá v pyrotechnice jako náplň dýmovnic

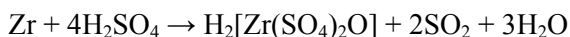
## **ZIRKONIUM (Zr, latinsky Zirconium)**

#### 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:



#### Sloučeniny:

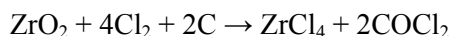
- Ve sloučeninách vystupuje zirkonium téměř výhradně jako čtyřmocné
- Ze sloučenin trojmocného zirkonia je znám chlorid zirkonitý ZrCl<sub>3</sub> a bromid zirkonitý ZrBr<sub>3</sub>
- Ze sloučenin dvoumocného zirkonia je znám chlorid zirkonatý ZrCl<sub>2</sub> a oxid zirkonatý ZrO

#### Výskyt zirkonia v přírodě:

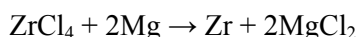
- Vždy v doprovodu hafnia v různých minerálech rozptýlené po celém zemském povrchu
- Celkem je známo okolo 130 minerálů s obsahem zirkonia
- Nejdůležitější užitkové nerosty zirkonia jsou **zirkon** ZrSiO<sub>4</sub> a **baddeleyit** ZrO<sub>2</sub>

#### Výroba zirkonia:

- Výroba zirkonia se provádí podobně jako výroba titanu redukcí chloridu zirkoničitého ZrCl<sub>4</sub> roztaveným hořčíkem - Krollův proces výroby kovů
- Chlorid zirkoničitý potřebný pro Krollův proces se z baddeleyitu ZrO<sub>2</sub> 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:



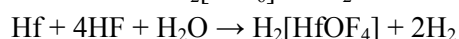
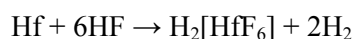
#### Využití zirkonia:

- Zirkonium i některé jeho sloučeniny se používají jako katalyzátory řady hydrogenačních, aminačních, izomeračních a oxidačních reakcí
- Mezi nejdůležitější sloučeniny zirkonia patří oxid zirkoničitý **ZrO<sub>2</sub>**, který se používá jako bílý pigment, žáruvzdorný materiál, k výrobě biokeramiky a je součástí keramických glazur

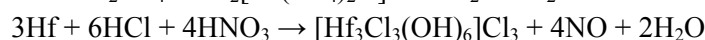
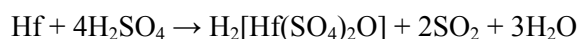
## HAFNIUM (Hf, latinsky Hafnium)

#### Chemické vlastnosti a reakce:

- Je velmi lesklý, kujný a tažný kov
- Ve sloučeninách vystupuje hafnium téměř vždy jako čtyřmocné
- Hafnium je dobře rozpustné v koncentrované i zředěné kyselině fluorovodíkové:



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

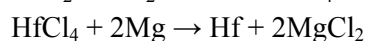
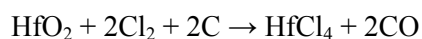


#### Výskyt v přírodě:

- V přírodě se hafnium nalézá vždy v přítomnosti zirkonia
- Jediný známý samostatný minerál hafnia je vzácný nerost **hafnon** HfSiO<sub>4</sub>

#### Výroba hafnia:

- Průmyslová výroba hafnia se nejčastěji provádí Krollovou metodou:



- Laboratorní příprava čistého kovového hafnia se provádí tepelným rozkladem jodidu hafničitého HfI<sub>4</sub> 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 **HfO<sub>2</sub>** se používá k výrobě žáruvzdorného skla a společně s **HfSiON** a **HfSiO** k výrobě pokročilých počítačových čipů, kde slouží jako dielektrikum