# Skupina titanu

* 4. skupina PSP – prvky titan, zirkonium, hafnium a rutherfordium

## Výskyt v přírodě

* Titan – sedmý nejrozšířenější kov v zemské kůře (0,63%), v minerálech rutil TiO2 a ilmenit FeTiO3 (v malém množství je ale přítomen téměř ve všech typech nerostů)
* Zirkonium – v minerálech zirkon ZrSiO4 a baddeleyit ZrO2
* Hafnium – tvoří příměs v minerálech zirkonia (v zirkonu a baddeleyitu)
* Počet přírodních izotopů každého prvku je 5 – 6, některé z nich jsou radioaktivní

## Vazebné možnosti a reaktivita

* Elektronová konfigurace ns2 (n–1)d2 – nejvyšší a nejstabilnější oxidační stupeň je IV
* Vazby polární kovalentní – s klesajícím oxidačním stupněm kovu roste iontový charakter vazeb
* Vazby iontů Zr4+ a Hf4+ jsou iontovější než vazby Ti4+ kvůli většímu objemu iontů a menším ionizačním energiím, proto jsou rozdíly ve vlastnostech sloučenin Ti od Zr a Hf (Zr a Hf mají díky lanthanoidovým kontrakcím podobné poloměry)
* Nízké oxidační stupně (0, –I, -II) pouze v komplexních sloučeninách
* Reaktivita je závislá na charakteru jejich povrchu (čím čistší a lesklejší, tím horší)

## Vlastnosti

* Stříbrolesklé kovy, chemicky odolné, mají nízkou hmotnost, vysoký bod tání, jsou kujné, mají velkou pevnost a tvrdost, málo ušlechtilé
* Tepelně i elektricky vodivé (lépe než 3. skupina PSP)
* Mechanické vlastnosti – křehkost se zvyšuje s obsahem kyslíku, dusíku nebo uhlíku
* Sloučeniny titaničité jsou bezbarvé a diamagnetické, sloučeniny titanité a nižší jsou obvykle barevné, paramagnetické a snadno oxidovatelné na titaničité

## Sloučeniny

* *Oxidy* od Zr a Hf jsou oproti oxidům od Ti velmi málo těkavé

*Oxid titaničitý TiO2* – jemně krystalický, málo bazický, vyskytuje se ve třech modifikacích, pod názvem titanová běloba se využívá jako pigment v keramice, při výrobě barev nebo smaltů, E 171 jako barvivo (žvýkačky, mléko, želé, džemy)

*Oxid zirkoničitý ZrO2* a *oxid hafničitý HfO2* – jako žáruvzdorné materiály (například na výrobu tavicích kelímků – vysoké body tání) a jako bílý pigment pro výrobu smaltů

* *Podvojné oxidy* – např. spinel Mg2TiO4, ilmenit FeTiO3, oxid barnatotitaničitý BaTiO3 (využívá při výrobě kondenzátorů a keramických snímačů) nebo titanové bronzy NaXTiO2 (inertní, elektrická vodivost na úrovni kovů)
* *Sulfidy* – nejdůležitější v oxidačním stavu IV – kovově lesklé polovodiče
* *Halogenidy* – sloučeniny Zr a Hf jsou oproti Ti velmi málo těkavé

*Chlorid titaničitý TiCl4* – meziprodukt při výrobě titanu a jeho průmyslově důležitých sloučenin (titanová běloba), náplň dýmovnic

* *Karbidy a nitridy* – mimořádně tvrdé a těžko tavitelné látky, využití při obrábění kovů
* *Komplexní sloučeniny* – Zr a Hf běžně tvoří polyjaderné komplexní anionty
* *Organokovové sloučeniny* – pouze od Ti, Zr a Hf je netvoří – málo pevné vazby mezi nimi a uhlíkem

## Příprava a výroba

* Pyrolýzou ilmenitu nebo rutilu s uhlíkem a chlorem se získává chlorid titaničitý, jeho páry se redukují hořčíkem

## Použití

* Titan – konstrukční materiál v letectví, raketové technice, chemickém průmyslu, v hutnictví oceli k odstraňování kyslíku a dusíku, titanité sloučeniny mají redukční vlastnosti – využití v kvantitativní analýze titanometrii, medicínské implantáty, šperky
* Zirkonium a hafnium – při konstrukci chemických zařízení a jaderných reaktorů

# Skupina vanadu

* 5. skupina PSP – prvky vanad, niob, tantal a dubnium

## Výskyt v přírodě

* Vanad – výskyt ve více než 60 minerálech (například minerál patronit nebo vanadinit), je obsažen v ropě a je biogenním prvkem
* Niob a tantal – poměrně vzácné prvky, obsaženy v minerálu proměnlivého složení s názvem kolumbit (když obsahuje více Nb) nebo tantalit (když obsahuje více Ta)

## Vazebné možnosti a reaktivita

* Elektronová konfigurace ns2 (n–1)d3 – nejvyšší a nejstabilnější oxidační stupeň je V (vanad snadno dosahuje i nižší oxidační stavy – typické chování přechodného kovu)
* Vazby tvoří polární (vazby s Ta5+ a Nb5+ jsou polárnější než s V5+ – analogické 4. skupině PSP), s klesajícím oxidačním stupněm kovu roste iontový charakter vazeb

## Vlastnosti

* Stříbrolesklé kovy, vysoké body tání, čisté kovy jsou měkké (tvrdost a křehkost způsobuje přítomnost nečistot), poměrně ušlechtilé, tantal má vysokou hustotu
* Analogické sloučeniny niobu a tantalu si jsou velmi podobné – podobné poloměry molekul vlivem lanthanoidové kontrakce
* Sloučeniny v oxidačním stavu V jsou diamagnetické a obvykle bezbarvé, v nižších oxidačních stavech jsou paramagnetické a různě barevné
* Prvky se snadno pasivují – jsou odolné vůči působení většiny kyselin (výjimka HF)
* Tvoří silné Lewisovy kyseliny

## Sloučeniny

* *Oxid vanadičný V2O5* – oranžová, krystalická látka, amfoterní vlastnosti, využívá se při výrobě kyseliny sírové, redukcí se z něj připravují nižší oxidy (VO2, V2O3 a VO)  
  *Oxid niobičný Nb2O5*a *oxid tantaličný Ta2O5* – amfoterní vlastnosti, hůře podléhají redukci než oxid vanadičný (i přesto se z nich připravují nižší oxidy, např. NbO2), s hydroxidy alkalických kovů poskytují oba oxidy jejich soli niobičnany a tantaličnany
* *Karbidy, nitridy, boridy* – intersticiální uspořádání – tvrdé, netěkavé, obtížně tavitelné sloučeniny a vysokou elektrickou vodivostí, uplatnění v obráběcí technice
* *Halogenidy* – příprava přímou reakcí z prvků
* *Vanadičnany* – z kyseliny vanadičné HVO3 a H2V4O11
* *Komplexní sloučeniny* – mnoho sloučenin vanadu v různých oxidačních stavech, niob a tantal v oxidačním stavu V centrálními atomy
* *Organokovové sloučeniny* – od vanadu

## Příprava a výroba

* Vanad – je obtížné ho připravit (složitý proces) – vysoká reaktivita při vysokých teplotách
* Niob a tantal – jejich oddělování je velmi pracné, využívají se extrakční metody, niob se připravuje aluminotermicky, tantal elektrolýzou taveniny

## Použití

* Vanad – výroba slitin, odstraňování kyslíku a dusíku při výrobě oceli
* Niob – součást nerezavějících ocelí
* Tantal – výroba reakčních nádob v chemickém průmyslu, výroba kondenzátorů v elektrotechnice, v chirurgii jako kostní náhrada