

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 TiO_2 a ilmenit FeTiO_3 (v malém množství je ale přítomen téměř ve všech typech nerostů)
- Zirkonium – v minerálech zirkon ZrSiO_4 a baddeleyit ZrO_2
- 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 $ns^2 (n-1)d^2$ – nejvyšší a nejstabilnější oxidační stupeň je IV
- Vazby polární kovalentní – s klesajícím oxidačním stupněm kovu roste iontový charakter vazeb
- Vazby iontů Zr^{4+} a Hf^{4+} jsou iontovější než vazby Ti^{4+} 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 TiO_2 – 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 ZrO_2 a *oxid hafničitý* HfO_2 – jako žáruvzdorné materiály (například na výrobu tavicích kelímků – vysoké body tání) a jako bílý pigment pro výrobu smaltů

- *Podvojn*é oxidy – např. spinel Mg_2TiO_4 , ilmenit $FeTiO_3$, oxid barnatotitaničitý $BaTiO_3$ (využívá při výrobě kondenzátorů a keramických snímačů) nebo titanové bronzy Na_xTiO_2 (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 $TiCl_4$ – 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 redukuje 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 $ns^2(n-1)d^3$ – nejvyšší a nejstabilnější oxidační stupeň je V (vanad snadno dosahuje i nižší oxidační stavy – typické chování přechodného kovu)
- Vazby tvoří polární (vazby s Ta^{5+} a Nb^{5+} jsou polárnější než s V^{5+} – 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* V_2O_5 – oranžová, krystalická látka, amfoterní vlastnosti, využívá se při výrobě kyseliny sírové, redukcí se z něj připravují nižší oxidy (VO_2 , V_2O_3 a VO)
- *Oxid niobičný* Nb_2O_5 a *oxid tantaličný* Ta_2O_5 – amfoterní vlastnosti, hůře podléhají redukcí než oxid vanadičný (i přesto se z nich připravují nižší oxidy, např. NbO_2), 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 HVO_3 a $H_2V_4O_{11}$
- *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