

4. skupina Ti, Zr, Hf, Rf

Konfigurace valenční sféry $ns^2 (n-1)d^2$. Max. ox. stav IV (je nejstabilnější), nižší ox. stavy nejnáze vytváří Ti (dokonce i záporné), Zr a Hf jsou si velice podobné (lanthanoidová kontrakce u Hf). Ti převážně kovalentní vazby, Zr a Hf o něco iontovější. Neušlechtilé kovy, přesto se špatně rozpouštějí v kyselinách – pasivace povrchu, kinetické zábrany.

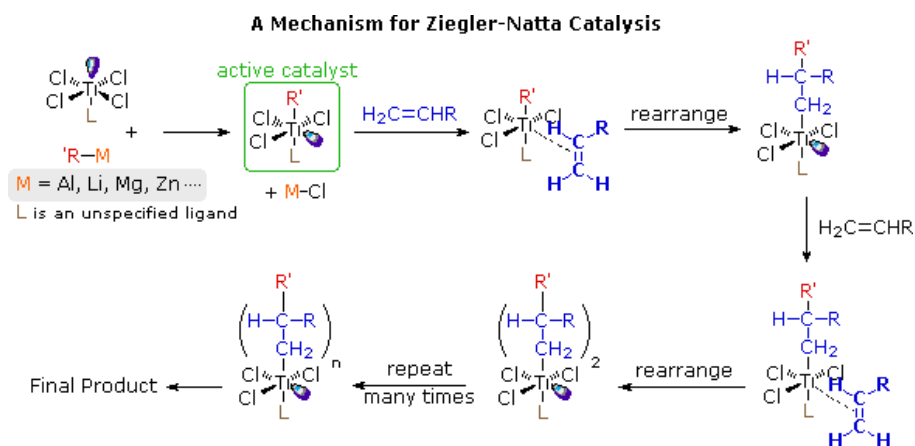
Ti: *Titáni* – z řecké mytologie, šedý až stříbřitě bílý, lehký a tvrdý kov, cca 6 g/kg zeminy, v oxidačním stavu +IV tvoří tetraedrické molekuly ($d^3s - TiCl_4$), či oktaedrické ($d^2sp^3 - [TiCl_6]^{2-}$), výjimečně i trigonálně bipyramidální (dsp^3), obdobně je to i s ox. číslem +III. Sloučeniny Ti^{+IV} jsou bezbarvé, ostatní většinou barevné. K redukci Ti^{+IV} je třeba silných redukovadel:



Za vyšších teplot je Ti vysoce reaktivní (s H, N, C), v kyslíku hoří na TiO_2 , vyleštěný a čistý odolává kyselinám, s roztoky a taveninami hydroxidů nereaguje. Tvoří klasické organokovové sloučeniny, včetně směsných s halogeny: R_4Ti , R_3XTi a R_2Ti apod. (R_3Ti a R_2Ti málo stálé), $[Ti(\eta^5-C_5H_5)_4]$, $[Ti(\eta^5-C_5H_5)_2]$ či $[Ti(\eta^5-C_5H_5)_2]Br_2$.

Ziegler-Nattovy katalyzátory:

Heterogenně homogenní systém $TiCl_3$ a R_3Al ke kterému se zavádí ethen.



Výroba Ti:

Zdroj ilmenit FeTiO_3 a rutil TiO_2 , i na Měsíci – horniny z mise Apollo 17 obsahují cca 12% TiO_2 .

V inertní Ar atmosféře:



Tento proces byl využíván v bývalém SSSR, byl přísně tajen, poté špionáží odhalen a předán do Evropy a USA.

Čištění Ti: převedením na TiI_4 a následným rozkladem par ($1300 \text{ }^\circ\text{C}$).

TiX_4 – všechny existují, F a Cl bezbarvé, Br oranžový, I tmavohnědý (ZrX_4 a HfX_4 jsou bezbarvé).



TiX_3 – X = všechny, nehydrolyzují, ve vodě se oxidují O_2



$\text{TiX}_2 - \text{X} = \text{Cl, Br, I}$, ve vodě redukuje H^+ , oxiduje se Ti^{+III}



Oxidy: Ti_6O až TiO_2

Směsné oxidy: $\text{TiO}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{TiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Další sloučeniny: TiH , TiH_2 , Ti_2N , TiN , TiC , TiC_2 , Ti_2B , TiB , TiB_2 ,
 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Použití: TiO_2 – titanová běloba (90 % produktů s Ti) (převede se na TiCl_4 , predestiluje a hydrolyzuje zpět na TiO_2) – pigment do keramiky, barev, smaltů, pyrotechnika – zadýmovací granáty, umělá mlha (filmy, letecká show) (hydrolyza TiCl_4 - kapalina T_v 137 °C); TiCl_3 – titanometrie; MTiO_3 – podvojný oxid!, materiál na výrobu kondenzátorů (M = Ca, Sr, Ba, Zn, Fe, Mn, Mg); BaTiO_3 – piezoelektrický materiál – jako ultrazvukový generátor i mikrofon; karbidy (TiC $t_t = 3160$ °C) a nitridy (TiN_x $t_t = 2930$ °C) - obrábění kovů; kovový Ti – slitiny s hliníkem a hořčíkem, letecký průmysl a kosmonautika, ponorky, hodinky, šperky, golfové hole, kloubní náhrady; Ti – Cu superpružná slitina.

TiN_x :

Ti:



Zr: šedý až stříbřitě bílý, středně tvrdý a poměrně lehký kov; 0,2 g/kg zeminy, ZrO_2 iontovější než TiO_2 a proto málo těkavý, snadno tvoří komplexy především s F^- , O^{2-} a OH^- (před. koord. č. 6), Zr^{+III} a Zr^{+II} ve vodě nestálé – redukce H^+ na H_2 ,

Výroba Zr:

Zdroj zirkon $ZrSiO_4$ a baddeleyit ZrO_2 .



Halogenidy:



ZrX_3 – s vodou reagují (redukce H^+)

Použití: ZrO_2 – žáruvzdorné materiály (slévárenství, odolná keramika), bílý pigment do smaltů; **boridy nitridy** (tvrdost > 9), **karbidy** – velice tvrdé, těžkotavitelné materiály; slitiny **Zr** povrchová ochrana kovů i v jaderné energetice – malý účinný průřez pro n, chemicky odolné – chemické reaktory; kloubní implantáty, práškové Zr jako pyroforický materiál ve vojenství; slitiny s Nb vysokoteplotní supravodiče



ZrO_2

Hf: *Hafnia* – *Kodaň*, šedý až stříbřitě bílý, středně tvrdý, poměrně vzácný těžký kov; 4,5 mg/kg zeminy; chemicky velice netečný, ve sloučeninách se vyskytuje především jako Hf^{+IV}

Výroba Hf: stejně jako Zr či Ti, separace od Zr – destilací chloridu.

HfX_3 – s vodou reagují (redukce H^+)

Použití: Hf – žárovková vlákna, elektrody pro plazmové sváření kovů, protikorozní slitiny; HfO_2 – polovodiče, integrované obvody

Rf: 104. prvek, připraveno poprvé roku 1966 v SSSR – Ku – kurčatovium, v roce 1969 USA rutherfordium, v roce 1997 po dlouhých sporech uznán název rutherfordium



RfCl_4	chlorid rutherfordičitý
RfBr_4	bromid rutherfordičitý
RfOCl_2	chlorid-oxid rutherfordičitý
$[\text{RfCl}_6]^{2-}$	hexachlororutherfordičitanový anion
$[\text{RfF}_6]^{2-}$	hexafluororutherfordičitanový anion
$\text{K}_2[\text{RfCl}_6]$	hexachlororutherfordičitan draselný