**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](http://www.prvky.com/9.html) reaguje při 150°C za vzniku fluoridu titaničitéhoTiF4
* S chlorem reaguje za vzniku chloridu titaničitého TiCl4 až při teplotě 300°C
* Dobře rozpustný je v kyselině fluorovodíkové HF za vzniku komplexní kyseliny hexafluorotitaničité:

Ti + 6HF → H2[TiF6] + 2H2

* Pomalu reaguje se zředěnými horkými roztoky HCl a HBr za vzniku typicky světlefialově zbarveného komplexu hexaaquatitanitého [Ti(H2O)6]3+
* S kyselinou sírovou titan reaguje za vzniku komplexní kyseliny trisulfatotitaničité:

Ti + 5H2SO4 → H2[Ti(SO4)3] + 2SO2 + 4H2O

* S kyslíkem tvoří oxid titanitý Ti2O3 a titaničitý TiO2

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 48Ti s podílem 73,8%
* Celkem bylo mineralogicky popsáno více než 430 nerostů s obsahem titanu, např. **tistarit** Ti2O3, **geikielit** MgTiO3, **srilankit** (Ti,Zr)O2
* Nejdůležitější rudy titanu jsou **ilmenit** FeTiO3, **rutil** (anatas, brookit) TiO2,
**perovskit** CaTiO3 a **titanit** CaTiSiO5

Výroba titanu:

* Průmyslová výroba titanu se provádí poměrně složitým, značně energeticky náročným procesem z chloridu TiCl4 redukcí roztaveným [hořčíkem](http://www.prvky.com/12.html) nebo [sodíkem](http://www.prvky.com/11.html) (Krollův proces výroby titanu) nebo aluminotermicky. Chlorid titaničitý potřebný pro Krollův proces se připravuje chlorací rutilu nebo ilmenitu.
* Pokud je surovinou **rutil** TiO2, 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 800-1200°C, průběh chlorace znázorňují rovnice:

TiO2 + 2Cl2 + 2C → TiCl4 + 2CO
TiO2 + 4Cl2 + 2C → TiCl4 + 2COCl2

* Krollův proces probíhá při teplotách 850 - 900 °C v železných nádobách v ochranné atmosféře [helia](http://www.prvky.com/2.html) nebo [argonu](http://www.prvky.com/18.html). Průběh redukce chloridu titaničitého hořčíkem vyjadřuje rovnice:

TiCl4 + 2Mg → Ti + 2MgCl2

Využití titanu:

* Ze sloučenin titanu má největší využití oxid titaničitý **TiO2**, který se pod názvem titanová běloba používá jako vydatný bílý pigment v řadě aplikací. Pod označením E171 se používá jako [potravinářské barvivo](http://www.prvky.com/ecka.html) k barvení žvýkaček, mléka, želé, džemů a krmiv pro zvířata
* Chlorid titanitý **TiCl3** slouží jako nejdůležitější katalyzátor při výrobě polypropylenu
* Chlorid titaničitý **TiCl4** se používá v pyrotechnice jako náplň dýmovnic
* Karbid titanu **TiC** slouží k výrobě žáruvzdorné keramiky
* Disulfid **TiS2** se používá k výrobě katod do některých typů lithiových bateriií
* Disilicid **TiSi2** 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:

Zr + 4HF + H2O → H2[ZrOF4] + 2H2
Zr + 6HF → H2[ZrF6] + 2H2
3Zr + 6HCl + 4HNO3 → [Zr3Cl3(OH)6]Cl3 + 4NO + 2H2O

* Reakce zirkonia s koncentrovanou kyselinou sírovou probíhá zvolna:

Zr + 4H2SO4 → H2[Zr(SO4)2O] + 2SO2 + 3H2O

* Při teplotě nad 300°C reaguje s vodní párou za vzniku oxidu zirkoničitéhoZrO2 a malého množství hydridu ZrH2
* S [dusíkem](http://www.prvky.com/7.html) reaguje až při teplotě 800°C za vzniku žlutého nitridu ZrN
* Se [sírou](http://www.prvky.com/16.html) se přímo slučuje až za teplot 300-650°C
* S halogeny reaguje práškové zirkonium při teplotě od 300°C za vzniku halogenidů typu ZrX4

Sloučeniny:

* Ve sloučeninách vystupuje zirkonium téměř výhradně jako čtyřmocné
* Ze sloučenin trojmocného zirkonia je znám chlorid zirkonitý ZrCl3 a bromid zirkonitý ZrBr3
* Ze sloučenin dvoumocného zirkonia je znám chlorid zirkonatý ZrCl2 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 90Zr
* Celkem je známo okolo 130 minerálů s obsahem zirkonia
* Nejdůležitější užitkové nerosty zirkonia jsou **zirkon** ZrSiO4 a **baddeleyit** ZrO2

Výroba zirkonia:

* Výroba zirkonia se provádí podobně jako výroba [titanu](http://www.prvky.com/22.html) redukcí chloridu zirkoničitého ZrCl4 roztaveným [hořčíkem](http://www.prvky.com/12.html) - Krollův proces výroby kovů
* Chlorid zirkoničitý potřebný pro Krollův proces se z baddeleyitu ZrO2 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:

ZrO2 + 2Cl2 + 2C → ZrCl4 + 2CO
ZrO2 + 4Cl2 + 2C → ZrCl4 + 2COCl2

* Průběh redukce chloridu zirkoničitého hořčíkem znázorňuje rovnice:

ZrCl4 + 2Mg → Zr + 2MgCl2

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](http://www.prvky.com/12.html), 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](http://www.prvky.com/1.html) za vzniku hydridu HfH1,86
* Hafnium je dobře rozpustné v koncentrované i zředěné kyselině fluorovodíkové:

Hf + 6HF → H2[HfF6] + 2H2
Hf + 4HF + H2O → H2[HfOF4] + 2H2

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

Hf + 4H2SO4 → H2[Hf(SO4)2O] + 2SO2 + 3H2O
3Hf + 6HCl + 4HNO3 → [Hf3Cl3(OH)6]Cl3 + 4NO + 2H2O

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 174Hf s poločasem rozpadu 2·1015 let
* Jediný známý samostatný minerál hafnia je vzácný nerost **hafnon** HfSiO4, většina hafnia se vyskytuje jako izomorfní příměs v nerostech zirkonia, např. v **zirkonu** ZrSiO4, **allendeitu** Sc4Zr3O12 nebo **lakargitu** CaZrO3

Výroba hafnia:

* Průmyslová výroba hafnia se nejčastěji provádí Krollovou metodou:

HfO2 + 2Cl2 + 2C → HfCl4 + 2CO
HfCl4 + 2Mg → Hf + 2MgCl2

* Laboratorní příprava čistého kovového hafnia se provádí tepelným rozkladem jodidu hafničitého HfI4 pomocí rozžhaveného [wolframového](http://www.prvky.com/74.html) vlákna.

Využití hafnia:

* Slitiny hafnia s [titanem](http://www.prvky.com/22.html), [tantalem](http://www.prvky.com/73.html) a [niobem](http://www.prvky.com/41.html) 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](http://www.prvky.com/18.html) 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