

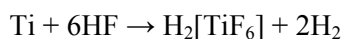
SKUPINA TITANU

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

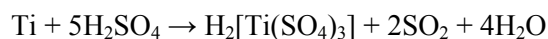
TITAN (Ti, latinsky Titanium)

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

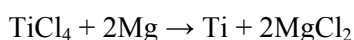
Výskyt titanu v přírodě:

- 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** FeTiO_3 , **rutil** (*anatas, brookit*) TiO_2 , **perovskit** CaTiO_3 a **titanit** CaTiSiO_5

Výroba titanu:

- Průmyslová výroba titanu se provádí poměrně složitým, značně energeticky náročným procesem z chloridu 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** 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:



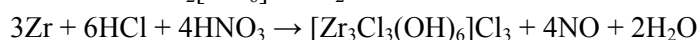
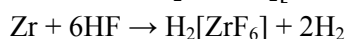
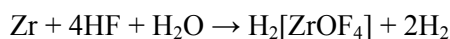
Využití titanu:

- Ze sloučenin titanu má největší využití oxid titaničitý **TiO₂**, 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 **TiCl₃** slouží jako nejdůležitější katalyzátor při výrobě polypropylenu
- Chlorid titaničitý **TiCl₄** se používá v pyrotechnice jako náplň dýmovnic

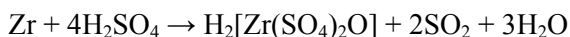
ZIRKONIUM (Zr, latinsky Zirconium)

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:

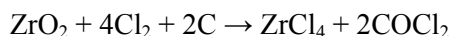
- Ve sloučeninách vystupuje zirkonium téměř výhradně jako čtyřmocné
- Ze sloučenin trojmocného zirkonia je znám chlorid zirkonitý ZrCl₃ a bromid zirkonitý ZrBr₃
- Ze sloučenin dvoumocného zirkonia je znám chlorid zirkonatý ZrCl₂ a oxid zirkonatý ZrO

Výskyt zirkonia v přírodě:

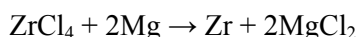
- Vždy v doprovodu hafnia v různých minerálech rozptýlené po celém zemském povrchu
- Celkem je známo okolo 130 minerálů s obsahem zirkonia
- Nejdůležitější užitkové nerosty zirkonia jsou **zirkon** ZrSiO₄ a **baddeleyit** ZrO₂

Výroba zirkonia:

- Výroba zirkonia se provádí podobně jako výroba titanu redukcí chloridu zirkoničitého ZrCl₄ roztaveným hořčíkem - 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:



- Průběh redukce chloridu zirkoničitého hořčíkem znázorňuje rovnice:



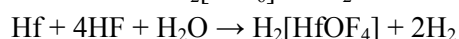
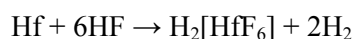
Využití zirkonia:

- Zirkonium i některé jeho sloučeniny se používají jako katalyzátory řady hydrogenačních, aminačních, izomeračních a oxidačních reakcí
- Mezi nejdůležitější sloučeniny zirkonia patří oxid zirkoničitý **ZrO₂**, který se používá jako bílý pigment, žáruvzdorný materiál, k výrobě biokeramiky a je součástí keramických glazur

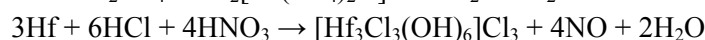
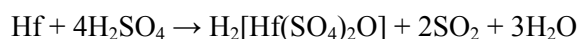
HAFNIUM (Hf, latinsky Hafnium)

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:

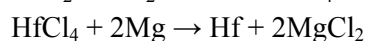
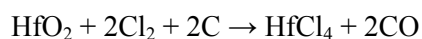


Výskyt v přírodě:

- V přírodě se hafnium nalézá vždy v přítomnosti zirkonia
- Jediný známý samostatný minerál hafnia je vzácný nerost **hafnon** HfSiO₄

Výroba hafnia:

- Průmyslová výroba hafnia se nejčastěji provádí Krollovou metodou:



- Laboratorní příprava čistého kovového hafnia se provádí tepelným rozkladem jodidu hafničitého HfI₄ 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 **HfO₂** se používá k výrobě žáruvzdorného skla a společně s **HfSiON** a **HfSiO** k výrobě pokročilých počítačových čipů, kde slouží jako dielektrikum