

# C2062 – Anorganická chemie II




## Titan, zirkonium, hafnium a rutherfordium

Zdeněk Moravec, hugo@chemi.muni.cz

**IUPAC Periodic Table of the Elements**

Key:																																																																																																			
atomic number		Symbol		element name		atomic weight		standard atomic weight																																																																																											
1	H	Hydrogen	1.00784	1.008	2	He	Helium	4.002602	4.0026	13	B	Boron	10.811	10.811	14	C	Carbon	12.011	12.011	15	N	Nitrogen	14.007	14.007	16	O	Oxygen	15.999	15.999	17	F	Fluorine	18.998	18.998	18	Ne	Neon	20.180	20.180																																																												
3	Li	Lithium	6.941	6.941	4	Be	Beryllium	9.0122	9.0122	19	K	Potassium	39.098	39.098	20	Ca	Calcium	40.078	40.078	21	Sc	Scandium	44.956	44.956	22	Ti	Titanium	47.88	47.88	23	V	Vanadium	50.942	50.942	24	Cr	Chromium	51.996	51.996	25	Mn	Manganese	54.938	54.938	26	Fe	Iron	55.845	55.845	27	Co	Cobalt	58.933	58.933	28	Ni	Nickel	58.693	58.693	29	Cu	Copper	63.546	63.546	30	Zn	Zinc	65.38	65.38	31	Ga	Gallium	69.723	69.723	32	Ge	Germanium	72.630	72.630	33	As	Arsenic	74.922	74.922	34	Se	Selenium	78.971	78.971	35	Br	Bromine	79.904	79.904	36	Kr	Krypton	83.796	83.796
37	Rb	Rubidium	85.468	85.468	38	Sr	Strontium	87.62	87.62	39	Y	Yttrium	88.906	88.906	40	Zr	Zirconium	91.224	91.224	41	Nb	Niobium	92.906	92.906	42	Mo	Molybdenum	95.94	95.94	43	Tc	Technetium	98.906	98.906	44	Ru	Ruthenium	101.07	101.07	45	Rh	Rhodium	102.905	102.905	46	Pd	Palladium	106.42	106.42	47	Ag	Silver	107.868	107.868	48	Cd	Cadmium	112.411	112.411	49	In	Indium	114.818	114.818	50	Sn	Tin	118.710	118.710	51	Sb	Antimony	121.757	121.757	52	Te	Tellurium	127.603	127.603	53	I	Iodine	126.905	126.905	54	Xe	Xenon	131.29	131.29										
55	Cs	Cesium	132.905	132.905	56	Ba	Barium	137.327	137.327	57	La	Lanthanum	138.905	138.905	58	Ce	Cerium	140.12	140.12	59	Pr	Praseodymium	140.908	140.908	60	Nd	Neodymium	144.24	144.24	61	Pm	Promethium	144.913	144.913	62	Sm	Samarium	150.36	150.36	63	Eu	Europium	151.964	151.964	64	Gd	Gadolinium	157.25	157.25	65	Tb	Terbium	158.925	158.925	66	Dy	Dysprosium	162.50	162.50	67	Ho	Holmium	164.930	164.930	68	Er	Erbium	167.259	167.259	69	Tm	Thulium	168.934	168.934	70	Yb	Ytterbium	173.054	173.054	71	Lu	Lutetium	174.967	174.967															
87	Fr	Francium	223	223	88	Ra	Radium	226	226	89	Ac	Actinium	227	227	90	Th	Thorium	232	232	91	Pa	Protactinium	231	231	92	U	Uranium	238	238	93	Np	Neptunium	237	237	94	Pu	Plutonium	244	244	95	Am	Americium	243	243	96	Cm	Curium	247	247	97	Bk	Berkelium	247	247	98	Cf	Californium	251	251	99	Es	Einsteinium	252	252	100	Fm	Fermium	257	257	101	Md	Mendelevium	258	258	102	No	Nobelium	259	259	103	Lr	Lawrencium	262	262															



	<i>Titan</i>	<i>Zirkonium</i>	<i>Hafnium</i>
El. k.	$3d^2 4s^2$	$4d^2 5s^2$	$4f^{14} 5d^2 6s^2$
$T_v$ [°C]	3287	4377	4603
$T_t$ [°C]	1668	1855	2233
Objev	1791	1789	1922
	šedý <sup>1</sup> 	stříbrnobílý <sup>2</sup> 	ocelově šedé <sup>3</sup> 

<sup>1</sup>Zdroj: Alchemist-hp/Commons

<sup>2</sup>Zdroj: Alchemist-hp/Commons

<sup>3</sup>Zdroj: Alchemist-hp/Commons

## Rutherfordium

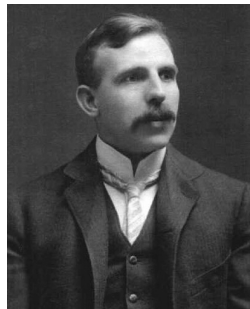
- ▶ Umělý prvek, transuran, protonové číslo 104, Rf.
- ▶ Poprvé byl připraven v roce 1964:
- ▶  ${}_{94}^{242}\text{Pu} + {}_{10}^{22}\text{Ne} \longrightarrow {}_{104}^{264}\text{Rf}$
- ▶  ${}_{98}^{249}\text{Cf} + {}_{6}^{12}\text{C} \longrightarrow {}_{104}^{257}\text{Rf} + 4 {}_0^1\text{n}$
- ▶ Název byl schválen roku 1997.<sup>4</sup>
- ▶ Známe izotopy v rozmezí nukleonových čísel od 253 do 270.
- ▶ Nejstabilnějším izotopem je  ${}^{267}\text{Rf}$  s poločasem rozpadu 1,3 hodiny.
- ▶  ${}_{110}^{279}\text{Ds} \longrightarrow {}_{108}^{275}\text{Ds} + \alpha \longrightarrow {}_{106}^{271}\text{Sg} + \alpha$
- ▶  ${}_{106}^{271}\text{Sg} \longrightarrow {}_{104}^{267}\text{Rf} + \alpha$

${}^{261}\text{Rf}$	2,1 s
${}^{263}\text{Rf}$	15 minut
${}^{265}\text{Rf}$	1,1 minut
${}^{267}\text{Rf}$	48 minut

<sup>4</sup>X-Ray Identification of Element 104

# Rutherfordium

- ▶ Reakcí s halogeny vznikají tetrahalogenidy  $\text{RfX}_4$ .
- ▶ Ve vodných roztocích jsou  $\text{Rf}^{4+}$  stabilnější než titaničité sloučeniny, hydrolyza poskytuje ionty  $\text{RfO}^{2+}$ .<sup>5</sup>
- ▶ V 10 M HCl vznikají oktaedrické ionty  $\text{RfCl}_6^{2-}$ .<sup>6</sup>
- ▶  $\text{Rf}^{4+} + 6 \text{Cl}^- \longrightarrow [\text{RfCl}_6]^{2-}$
- ▶ Podobné chování bylo pozorováno i při reakci s fluorida.



Ernest Rutherford.<sup>7</sup>

---

<sup>5</sup>Critical evaluation of the chemical properties of the transactinide elements

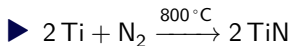
<sup>6</sup>Chemical studies on rutherfordium (Rf) at JAERI

<sup>7</sup>Zdroj: Sadi Carnot/Commons



# Chemické a fyzikální vlastnosti

- ▶ Všechny tři kovy jsou poměrně reaktivní, ale na povrchu vytvářejí inertní, kompaktní vrstvu oxidu.
- ▶ Krystalizují v nejtěsnějším hexagonálním uspořádání.
- ▶ Mají vysoké teploty tání.
- ▶ V práškovém stavu jsou pyroforické.
- ▶ Při zahřívání reagují s většinou nekovů. Titan se také ochotně slučuje s dusíkem. Při teplotě 800 °C v dusíkové atmosféře hoří za vzniku nitridu.



- ▶ V kyselinách a zásadách se rozpouštějí pouze za horka.
- ▶ Výjimkou je kyselina fluorovodíková, která vytváří rozpustné fluoro-komplexy.
- ▶  $2 \text{ Ti} + 12 \text{ HF} \longrightarrow 2 [\text{TiF}_6]^{3-} + 3 \text{ H}_2 + 6 \text{ H}^+$

# Chemické a fyzikální vlastnosti

- ▶ Vytvářejí stabilní sloučeniny v oxidačním čísle IV.
- ▶ Díky podobnosti atomových poloměrů jsou titaničité sloučeniny podobné sloučeninám cíničitým.
- ▶ Sloučeniny v oxidačním čísle III mají redukční účinky.
- ▶ Sloučeniny  $Zr^{III}$  a  $Hf^{III}$  redukují i vodu, proto nemáme poznatky o chemii jejich vodných roztoků.
- ▶ V komplexních sloučeninách dosahují koordinačního čísla 8 a někdy i vyššího.
- ▶ Chemie titanu a zirkonia je poměrně dobře prozkoumaná, u hafnia je množství poznatků menší.

# Výskyt a získávání prvků

## Titan

- ▶ Titan patří mezi hojně rozšířené prvky, jeho koncentrace v zemské kůře je 6320 ppm (9. nejrozšířenější prvek v zemské kůře).
- ▶ Známe skoro 400 minerálů titanu, nejdůležitějšími jsou ilmenit a rutil.<sup>8</sup>
- ▶ Má pět stabilních izotopů:  $^{46}\text{Ti}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{48}\text{Ti}$ ,  $^{49}\text{Ti}$  a  $^{50}\text{Ti}$ .

$^{46}\text{Ti}$	8,25 %
$^{47}\text{Ti}$	7,44 %
$^{48}\text{Ti}$	73,72 %
$^{49}\text{Ti}$	5,41 %
$^{50}\text{Ti}$	5,18 %



Kovový titan.<sup>9</sup>

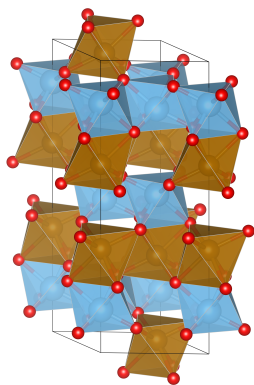
<sup>8</sup>The mineralogy of Titanium

<sup>9</sup>Zdroj: Mark Fergus/Commons

# Výskyt a získávání prvků

Titan

- ▶ **Ilmenit**
- ▶  $\text{FeTiO}_3$ , trigonální minerál.<sup>10</sup>
- ▶ Často obsahuje také příměsi hořčíku a manganu,  $(\text{Fe, Mg, Mn, Ti})\text{O}_3$ .<sup>11</sup>
- ▶ Struktura obsahuje ionty  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Ti}^{4+}$  umístěné v mřížce korundového typu.
- ▶ V Česku se nachází v Orlických horách, Železných horách, v okolí Třebíče, atd.
- ▶ Byl nalezen i na Měsíci.<sup>12</sup>



Struktura ilmenitu.<sup>13</sup>

---

<sup>10</sup>Ilmenit

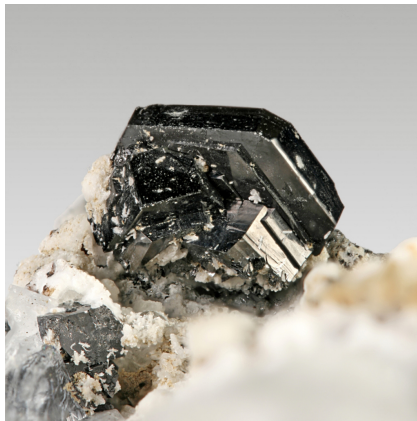
<sup>11</sup>Ilmenite Mineral Data

<sup>12</sup>New Type of Rock Is Discovered on Moon

<sup>13</sup>Zdroj: Speedera/Commons

# Výskyt a získávání prvků

Titan



Ilmenit, Kanada.<sup>14</sup>

<sup>14</sup>Zdroj: Modris Baum/Commons

<sup>15</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons



Ilmenit, kasiterit a křemen, Namíbie.<sup>15</sup>

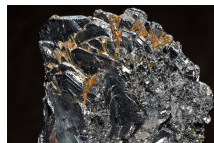
# Výskyt a získávání prvků

## Titan

- ▶ **Rutil**<sup>16</sup>
- ▶  $\text{TiO}_2$ , tetragonální minerál.
- ▶ Hlavní surovina pro výrobu oxidu titaničitého.
- ▶ Jedna ze tří přírodních forem oxidu titaničitého.
- ▶ Je to termodynamicky nejstabilnější forma  $\text{TiO}_2$ .
- ▶ V Česku ho nacházíme u Písku, Golčova Jeníkova, Ledče nad Sázavou, atd.<sup>17</sup>



Rutil a hematit, Švýcarsko.<sup>18</sup>



Rutil a hematit, Brazílie.<sup>19</sup>

---

<sup>16</sup>Rutil

<sup>17</sup>Rutil z Chřenovic

<sup>18</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

<sup>19</sup>Zdroj: Parent Géry/Commons

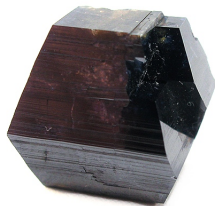
# Výskyt a získávání prvků

## Titan

- ▶ **Anatas**<sup>20</sup>
- ▶  $\text{TiO}_2$ , čtverečný minerál.
- ▶ Jedna ze tří přírodních forem oxidu titaničitého.
- ▶ Občas se využívá jako drahý kámen.



Anatas, Francie.<sup>21</sup>



Anatas, Balúčistán.<sup>22</sup>

<sup>20</sup>Anatase

<sup>21</sup>Zdroj: Didier Descouens/Commons

<sup>22</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Titan

- ▶ **Brookit**<sup>23</sup>
- ▶  $\text{TiO}_2$ , kosočtverečný minerál.
- ▶ Jedna ze tří přírodních forem oxidu titaničitého.



Brookit a křemen, Pákistán.<sup>24</sup>



Brookit, Pákistán.<sup>25</sup>

---

<sup>23</sup>Brookite

<sup>24</sup>Zdroj: Parent Géry/Commons

<sup>25</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons



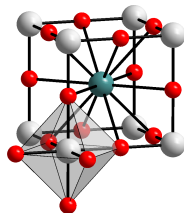
# Výskyt a získávání prvků

Titan

- ▶ **Perovskit**<sup>26</sup>
- ▶  $\text{CaTiO}_3$ , rombický minerál.
- ▶ Struktura obsahuje oktaedry  $\text{TiO}_6$  a kubo-oktaedry  $\text{CaO}_{12}$ .
- ▶ Syntetické perovskity se využívají ke konstrukci fotovoltaických článků.



Perovskit, USA.<sup>27</sup>



Struktura perovskitu.<sup>28</sup>

<sup>26</sup>Perovskit

<sup>27</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

<sup>28</sup>Zdroj: Orci/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Titan

- ▶ Při výrobě titanu není možné využít redukcí uhlíkem, protože dochází ke vzniku velmi stabilních karbidů.
- ▶ Redukcí kovy, např. Na, Ca nebo Mg zase nedojde k úplnému odstranění kyslíku z výchozího materiálu.
- ▶ Další překážkou je i vysoká reaktivita titanu za vyšších teplot.
- ▶ Do 40. let 20. století se pro přípravu titanu využíval postup vyvinutý novozélandským metalurgem Matthewem A. Hunterem v roce 1910.<sup>29</sup>
- ▶ Je založen na redukcí chloridu titaničitého kovovým sodíkem v inertní atmosféře.
- ▶  $\text{TiCl}_4 + 4 \text{Na} \longrightarrow \text{Ti} + 4 \text{NaCl}$
- ▶ Toto byl první postup, který umožnil přípravu kovového titanu bez znečištění nitridy.

---

<sup>29</sup>Metallic titanium





# Výskyt a získávání prvků

## Titan

- ▶ V roce 1940 tento postup nahrazen ekonomičtějším *Krollovým procesem*, který vyvinul lucemburský metalurg William J. Kroll.<sup>30</sup>
- ▶ Místo sodíku probíhá redukce taveninou hořčíku v atmosféře argonu:
- ▶  $\text{TiCl}_4 + 2 \text{Mg} \xrightarrow{950^\circ\text{C, Ar}} \text{Ti} + 2 \text{MgCl}_2$
- ▶ Chlorid titaničitý je získáván zahříváním ilmenitu nebo rutilu s koksem v proudu chloru:<sup>31</sup>
- ▶  $2 \text{FeTiO}_3 + 7 \text{Cl}_2 + 6 \text{C} \xrightarrow{900^\circ\text{C}} 2 \text{TiCl}_4 + 2 \text{FeCl}_3 + 6 \text{CO}$
- ▶  $\text{TiO}_2 + 2 \text{Cl}_2 + 2 \text{C} \xrightarrow{1000^\circ\text{C}} \text{TiCl}_4 + 2 \text{CO}$

---

<sup>30</sup>Titanium: Kroll Method

<sup>31</sup>Production of titanium tetrachloride (TiCl<sub>4</sub>) from titanium ores: A review    

# Výskyt a získávání prvků

## Titan

- ▶ Připravený chlorid titaničitý se čistí frakční destilací, tím dojde k odstranění chloridu železitého a dalších nečistot.
- ▶ Následně se redukuje taveninou hořčíku ( $T_t = 650\text{ °C}$ ) v uzavřeném reaktoru v atmosféře argonu.
- ▶ 
$$\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} \xrightarrow{950-1150\text{ °C, Ar}} \text{Ti} + 2\text{MgCl}_2$$
- ▶ Vzniklý chlorid hořečnatý a přebytečný hořčík se odstraní rozpuštěním ve vodě a zředěné kyselině chlorovodíkové.
- ▶ Redukce hořčíkem se ukázala jako výhodnější než redukce vápníkem, po té zůstává velký podíl oxidických nečistot.

# Výskyt a získávání prvků

## Titan

- ▶ Krollovým procesem získáme tzv. *titanovou houbu*, která se musí dále zpracovat na ingoty.
- ▶ Houba se rozdrtí na prášek, který se přečistí vyluhováním v lučavce královské ( $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ ).
- ▶ Poté se přetaví ve vakuu nebo argonové atmosféře za vzniku ingotů.
- ▶ Ty lze dále zpracovávat na titanové plechy.
- ▶ Krollův proces lze snadno upravit na redukci sodíkem, která neposkytuje titanovou houbu, ale granulovaný titan.
- ▶ Další výhodou redukce sodíkem je vznik chloridu sodného, který se dá velmi snadno odstranit z produktu.
- ▶  $\text{TiCl}_4 + 4 \text{Na} \longrightarrow \text{Ti} + 4 \text{NaCl}$
- ▶ Tento proces je stále velmi neekonomický, proto se neustále hledají levnější metody přípravy čistého titanu.

# Výskyt a získávání prvků

Titan



Titanová houba.<sup>32</sup>

---

<sup>32</sup>Zdroj: Jurii/Commons

- ▶ **FFC Cambridge Process** – Fray-Farthing-Chen
- ▶ Byl vyvinut v Cambridgi, patentován byl v roce 1998.<sup>33</sup>
- ▶ Elektrolytická metoda redukce oxidu na taveninu kovu.
- ▶ Metoda je založena na elektrolýze taveniny oxidu kovu, vzniká tavenina čistého kovu.
- ▶ Elektrolýza probíhá při teplotě 550–850 °C, jako rozpouštědlo se využívá zpravidla chlorid vápenatý ( $T_t = 772$  °C).
- ▶ V případě titanu získáme houbovitý produkt.
- ▶ Tuto metodu lze využít i jako alternativní cestu pro výrobu:
  - ▶ Supravodičů:  $Nb_3Sn$ , NbTi
  - ▶ Permanentních magnetů: Nd–Fe–B, Sm–Co
  - ▶ Katalyzátorů: Pt, Pd, ...

---

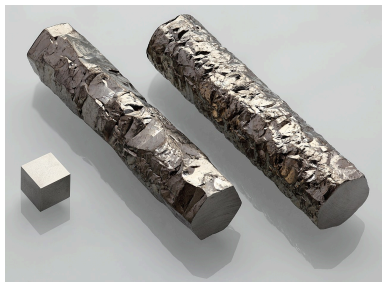
<sup>33</sup>Exploiting the FFC Cambridge Process

# Výskyt a získávání prvků

## Zirkonium

- ▶ Koncentrace zirkonia v zemské kůře je 162 ppm.
- ▶ Známe více než 100 minerálů zirkonia, hlavními jsou zirkon a baddeleyit.<sup>34</sup>
- ▶ Má čtyři stabilní izotopy:  $^{90}\text{Zr}$ ,  $^{91}\text{Zr}$ ,  $^{92}\text{Zr}$  a  $^{94}\text{Zr}$ .

$^{90}\text{Zr}$	51,45 %
$^{91}\text{Zr}$	11,22 %
$^{92}\text{Zr}$	17,15 %
$^{94}\text{Zr}$	17,38 %



Kovové zirkonium.<sup>35</sup>

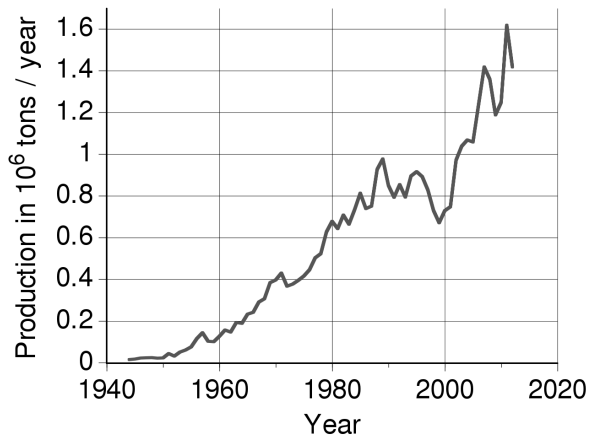
<sup>34</sup>The mineralogy of Zirconium

<sup>35</sup>Zdroj: Alchemist-hp/Commons



# Výskyt a získávání prvků

## Zirkonium



Světová produkce koncentráту minerálů zirkonu.<sup>36</sup>

<sup>36</sup>Zdroj: Leyo/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Zirkonium

- ▶ **Zirkon**,<sup>37</sup>  $\text{ZrSiO}_4$ , tetragonální minerál.<sup>38</sup>
- ▶ Patří do skupiny nesilikátů<sup>39</sup> a jde o jeden z hlavních zdrojů pro výrobu kovového zirkonia.



Krystal zirkonu, Afganistán.<sup>40</sup>



Krystaly zirkonu, Malawi.<sup>41</sup>

---

<sup>37</sup>Zirkon

<sup>38</sup>Zirkon

<sup>39</sup>Nesosilikáty mají ve své struktuře izolované tetraedry  $\text{SiO}_4$ , které jsou v prostoru propojeny přes koordinační polyedry jiných kationtů

<sup>40</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

<sup>41</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

# Výskyt a získávání prvků

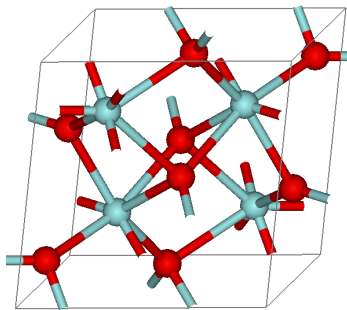
Zirkonium

## ► Baddeleyit

►  $\text{ZrO}_2$ , monoklinický minerál.<sup>42</sup>



Krystaly badeleyitu.<sup>43</sup>



Krystalová struktura badeleyitu.<sup>44</sup>

<sup>42</sup>Baddeleyite

<sup>43</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

<sup>44</sup>Zdroj: MaterialsScientist/Commons

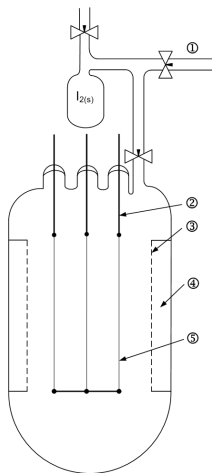
# Výskyt a získávání prvků

## Zirkonium

- ▶ Zirkonium se vyrábí, stejně jako titan, Krollovým procesem.
- ▶  $\text{ZrCl}_4 + 2 \text{Mg} \longrightarrow \text{Zr} + 2 \text{MgCl}_2$
- ▶ Pokud potřebujeme zirkonium beze stop kyslíku a dusíku, používá se tzv. *jodová metoda* nebo *van Arkelova-de Boerova metoda*.
- ▶ Tato metoda se používá pro přípravu nejen zirkonia, ale i velmi čistého titanu, hafnia a vanadu.
- ▶ Jedinou podmínkou pro použití této metody je existence těkavého halogenidu daného kovu.
- ▶ Surový materiál je zahříván ve vakuu s parami halogenu.
- ▶ Vzniklý těkavý halogenid je veden na žhavené wolframové vlákno, kde se rozkládá za vzniku čistého kovu.
- ▶ Nečistoty zůstávají v pevné fázi v zásobníku.

# Výskyt a získávání prvků

## Zirkonium



1 - přívod vakua; 2 - molybdenová elektroda; 3 - molybdenová síť; 4 - zásobník surového materiálu; 5 - wolframové vlákno<sup>45</sup>

<sup>45</sup>Zdroj: Roland Mattern/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Zirkonium

- ▶ Zirkonium standardně obsahuje malý podíl hafnia. Což při běžných aplikacích nevádí.
- ▶ Problém je ale v jaderných aplikacích, kde se zirkonium používá k potahování palivových tyčí.
- ▶ Slitina zirkonia s cínem má pro tyto účely ideální vlastnosti, včetně nízké absorpce tepelných neutronů.
- ▶ Absorpční vlastnosti hafnia jsou až šestsetkrát vyšší, proto je nutné jej odstranit.
- ▶ Využívá se extrakce dusičnanů tributylfosfátem nebo thiokyanatanů v methyloisobutylketonu. Tak je možné snížit obsah hafnia až pod 100 ppm.
- ▶ Další možností je provést separaci zirkonia zonální tavbou.

# Výskyt a získávání prvků

## Hafnium

- ▶ Koncentrace hafnia v zemské kůře je jen 5,8 ppm.
- ▶ Vyskytuje se v minerálech společně ze zirkoniem, zpravidla v nižší koncentraci.<sup>46</sup>
- ▶ To je dáno podobným iontovým poloměrem.
  - ▶ Iontový poloměr zirkonia pro k.č. 6 je 72 pm.
  - ▶ Iontový poloměr hafnia pro k.č. 6 je 71 pm.
- ▶ Přírodní hafnium se skládá z pěti stabilních izotopů (<sup>176</sup>Hf, <sup>177</sup>Hf, <sup>178</sup>Hf, <sup>179</sup>Hf a <sup>180</sup>Hf) a jednoho radioizotopu.

<sup>174</sup> Hf	0,16 %	7,0×10 <sup>16</sup> let
<sup>176</sup> Hf	5,26 %	stabilní
<sup>177</sup> Hf	18,60 %	stabilní
<sup>178</sup> Hf	27,28 %	stabilní
<sup>179</sup> Hf	13,62 %	stabilní
<sup>180</sup> Hf	35,08 %	stabilní



Kovové hafnium.<sup>47</sup>

<sup>46</sup>The mineralogy of Hafnium

<sup>47</sup>Zdroj: Alchemist-hp/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Hafnium

- ▶ Hafnium se také vyrábí Krollovým procesem.
- ▶  $\text{HfCl}_4 + 2 \text{Mg} \xrightarrow{1100^\circ\text{C}} \text{Hf} + 2 \text{MgCl}_2$
- ▶ Další čištění lze provést jodovou metodou:
- ▶  $\text{Hf} + 2 \text{I}_2 \xrightarrow{500^\circ\text{C}} \text{HfI}_4$
- ▶  $\text{HfI}_4 \xrightarrow{\text{W}, 1700^\circ\text{C}} \text{Hf} + 2 \text{I}_2$
- ▶ Po nehodě jaderné elektrárny Fukušima došlo ke snížení poptávky po zirkoniu, což způsobilo zvýšení ceny hafnia.<sup>48</sup>



Hafnium. Barvy jsou způsobeny tenkým oxidickým filmem na povrchu.<sup>49</sup>

<sup>48</sup>Weak Zirconium Demand Depleting Hafnium Stock Piles

<sup>49</sup>Zdroj: Alchemist-hp/Commons



- ▶ Kovový titan je za laboratorní teploty odolný vůči korozi a je lehký ( $\rho = 4,51 \text{ g.cm}^{-3}$ ) a mechanicky odolný.
- ▶ Proto se využívá ve slitinách pro letecký průmysl.
- ▶ Vysoké odolnosti těchto slitin vůči mořské vodě se využívá v zařízeních pro odsolování vody.
- ▶ Slitiny titanu se také využívají pro výrobu kuchyňského nádobí, sportovních potřeb a další aplikace.
- ▶ Supravodivé dráty NbTi se využívají v MRI (Magnet Resonance Imaging) magnetech a také v magnetech u LHC. Kritická teplota je okolo 10 K a hodnota kritického pole dosahuje 15 T.<sup>50</sup>

---

<sup>50</sup>Emergence of Nb-Ti as supermagnet material

### Nitinol

- ▶ Nitinol je skupina slitin titanu a niklu, zastoupení obou prvků se pohybuje okolo 50 %.
- ▶ Hmotnostní zlomek niklu se označuje číslem v názvu, např. *Nitinol60*.
- ▶ Tyto slitiny vykazují *tvarovou paměť* a *superelasticitu*.
- ▶ Pokud ho mechanicky deformujeme, zachová si nový tvar. Po zahřátí nad teplotu přechodu, dojde k návratu do původního tvaru.
- ▶ Toho lze využít ke konstrukci různých pohyblivých součástek, např. servomotorů.<sup>51</sup>
- ▶ NASA testuje nitinol jako možný materiál pro bezvzduchové pneumatiky.<sup>52</sup>



Dráty z nitinolu.<sup>53</sup>

<sup>51</sup>Very strong Nitinol Engine running on warm water and ice

<sup>52</sup>Superelastic Tire (LEW-TOPS-99)

<sup>53</sup>Zdroj: Petermaerki/Commons

# Využití prvků

## Zirkonium

- ▶ Kovové zirkonium je vysoce odolné vůči korozi.
- ▶ Za vysoké teploty dokáže pohlcovat i stopová množství kyslíku, proto se využívá v tzv. zirkoniových getterech pro deoxygenaci plynů.
- ▶  $\text{Zr} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{ZrO}_2$
- ▶ Palivové tyče pro jaderné reaktory se potahují ochranou vrstvou kovového zirkonia.
- ▶ Sloučeniny zirkonia se využívají také v medicíně, najdeme je v zubních implantátech, kloubních náhradách, apod.
- ▶  $\text{ZrO}_2$  je velmi odolný keramický materiál využívaný např. v rotorcích pro MAS NMR.



Rotor pro MAS NMR.<sup>54</sup>

<sup>54</sup>Zdroj: AndrijMahun/Commons

# Využití prvků

Zirkonium

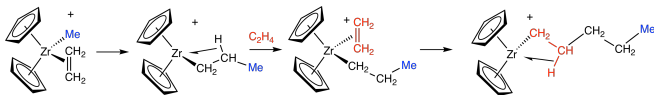


Zirkoniové gettery, nový a použitý.

- ▶ Izotop  $^{89}\text{Zr}$  se využívá při diagnostice nádorů pomocí PET (pozitronové emisní tomografie).<sup>55</sup>
- ▶ Jeho poločas rozpadu je 78,41 hodin.
- ▶ Připravuje se ozařováním tenké yttriové fólie protony nebo deuterony:
- ▶  $^{89}\text{Y} + \text{p} \longrightarrow ^{89}\text{Zr} + \text{n}$
- ▶  $^{89}\text{Y} + ^2\text{H} \longrightarrow ^{89}\text{Zr} + 2\text{n}$
- ▶ Po ozařování je yttrium rozpuštěno v kyselině chlorovodíkové a peroxidu vodíku.
- ▶ Zirkoničité ionty jsou odděleny od yttria na ionexu a následně jsou eulovány roztokem kyseliny šťavelové.

### Zieglerovy-Nattovy katalyzátory

- ▶ Výroba polyethylenu se původně prováděla za vysokých teplot a tlaků.
- ▶ Německý chemik Karl Ziegler zjistil, že v přítomnosti směsi  $\text{TiCl}_4$  a  $\text{AlEt}_3$  probíhá polymerace za laboratorní teploty a tlaku.
- ▶ Italský chemik Giulio Natta dokázal vhodnou kombinací katalyzátorů řídit polymeraci propylenu tak, aby vznikal isotaktický nebo syndiotaktický polypropylen.
- ▶ V roce 1963 získali oba za tento výzkum Nobelovu cenu za chemii.<sup>56</sup>
- ▶ Kromě  $\text{TiCl}_4$  lze využít i  $\text{TiCl}_3$  a cyklopentadienyly zirkonia.



Zjednodušený mechanismus polymerace ethylenu.<sup>57</sup>

<sup>56</sup>The Nobel Prize in Chemistry 1963

<sup>57</sup>Zdroj: Smokefoot/Commons

# Využití prvků

## Hafnium

- ▶ Vzhledem k vysoké schopnosti absorpce neutronů se využívá hafnium v řídicích tyčích pro jaderné reaktory.<sup>58</sup>
- ▶ Slitiny hafnia s dalšími kovy (Ti, Fe, Nb, Ta) se využívají v kosmických technologiích pro konstrukci trysek motorů na kapalné palivo.<sup>59</sup>
- ▶ Např. slitina C103 byla využita v roce 1965 v programu Apollo.<sup>60</sup>

<b>Slitina</b>	<b>Složení</b>
C103	90 % Nb, 10 % Hf a 1 % Ti
FS85	61 % Nb, 10 % W, 28 % Ta a 1 % Zr
Cb129Y	79.8 % Nb, 10 % W, 10 % Hf a 0.2 % Y
Cb752	87.5 % Nb, 10 % W a 2.5 % Zr
Nb1Zr	99 % Nb a 1 % Zr

<sup>58</sup>Control Rods in Nuclear Reactors

<sup>59</sup>Niobium Alloys and High Temperature Applications

<sup>60</sup>Niobium C-103 Alloy

# Sloučeniny

## Halogenidy

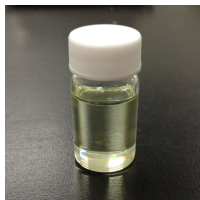
	<b>Barva</b>	Teplota tání [°C]	Teplota varu [°C]
TiF <sub>4</sub>	bílá	284,0	–
TiCl <sub>4</sub>	bezbarvý	–24,0	136,6
TiBr <sub>4</sub>	oranžová	39,0	230,0
TiI <sub>4</sub>	tmavě hnědá	150,0	377,0
TiF <sub>3</sub>	fialová	1200,0	1400,0
TiCl <sub>3</sub>	červenofialová	425,0	960,0
TiBr <sub>3</sub>	modročervená	–	–
TiI <sub>3</sub>	červenofialová	–	–
TiCl <sub>2</sub>	černá	1035,0	1500,0
TiBr <sub>2</sub>	černá	500,0	–
TiI <sub>2</sub>	černá	–	–



# Sloučeniny

## Halogenidy

- ▶ Titan vytváří tři stechiometrické chloridy.
- ▶ **Chlorid titaničitý**,  $\text{TiCl}_4$ , je bezbarvá kapalina. Vzdušnou vlhkostí hydrolyzuje za vzniku oxidu titaničitého:
- ▶  $\text{TiCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{TiO}_2 + 4 \text{HCl}$
- ▶ Využívá se pro výrobu kovového titanu a oxidu titaničitého.
- ▶ Při kontaktu s vlhkým vzduchem produkuje intenzivní dým, proto se využívá v dýmovnicích a pro tvorbu kouřové clony.
- ▶ S tetrahydrofuranem vytváří žlutý krystalický solvát,  $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{THF}$ .<sup>61</sup>
- ▶ S objemnějšími ligandy vytváří pětikoordinované komplexy  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{L}$ .



Chlorid titaničitý.<sup>62</sup>

<sup>61</sup>Tetrahydrofuran Complexes of Selected Early Transition Metals

<sup>62</sup>Zdroj: Σ64/Commons

# Sloučeniny

## Halogenidy

- ▶ **Chlorid titanitý**,  $\text{TiCl}_3$ , je červenofialová krystalická látka.
- ▶ Známe čtyři polymorfní modifikace a několik krystalických hydrátů.
- ▶ Připravuje se redukcí chloridu titaničitého hliníkem, takto získáme adukt s  $\text{AlCl}_3$ , který je komerčně dostupný:
- ▶  $3 \text{TiCl}_4 + \text{Al} \longrightarrow 3 \text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$
- ▶ Využívá se jako katalyzátor při výrobě polyolefinů.
- ▶ **Chlorid titanatý**,  $\text{TiCl}_2$ , je černá krystalická látka.
- ▶ Krystaly mají vrstevnatou strukturu, stejně jako  $\text{CdI}_2$ , tzn. že titan je koordinován šesti chloridy.
- ▶ Je to silné redukční činidlo, z vody uvolňuje vodík.
- ▶ Připravuje se termickou disproportionací  $\text{TiCl}_3$ :
- ▶  $2 \text{TiCl}_3 \xrightarrow{500^\circ\text{C}} \text{TiCl}_2 + \text{TiCl}_4$



Roztok chloridu titanitého.<sup>63</sup>

<sup>63</sup>Zdroj: W. Oelen/Commons

- ▶ Halogenidy zirkoničité a hafničité se připravují přímou reakcí z prvků.
- ▶ V pevném stavu tvoří polymerní struktury tvořené tetraedry propojenými stranami, v plynném stavu jsou tvořeny tetraedrickými molekulami.

ZrX <sub>4</sub>	barva	T <sub>t</sub> [°C]	HfX <sub>4</sub>	barva	T <sub>t</sub> [°C]
ZrF <sub>4</sub>	bílý	910	HfF <sub>4</sub>	bílý	970
ZrCl <sub>4</sub>	bílý	437	HfCl <sub>4</sub>	bílý	432
ZrBr <sub>4</sub>	bílý	450	HfBr <sub>4</sub>	bílý	424
ZrI <sub>4</sub>	oranžový	499	HfI <sub>4</sub>	červeno-oranžový	449

- ▶ **Oxid titaničitý –  $\text{TiO}_2$ .**
- ▶ V přírodě se vyskytuje ve dvou minerálech – rutilu<sup>64</sup> a anatasu.<sup>65</sup>
- ▶ Hlavní surovinou pro jeho výrobu je minerál ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ).
- ▶  $\text{FeTiO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{FeSO}_4 + \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Hlavní aplikací je *titanová běloba* – bílý pigment.
- ▶ Dále se využívá v kosmetice jako pigment a opalovací krém. (P25)<sup>66</sup>
- ▶ Perspektivní využití do budoucna je jako povrchová úprava skleněných ploch.
- ▶ V nanoskopické podobě má fotokatalytické vlastnosti.<sup>67</sup>

---

<sup>64</sup>Rutil

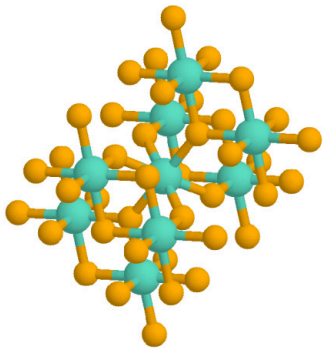
<sup>65</sup>Anatas

<sup>66</sup>Titanium Dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) P25

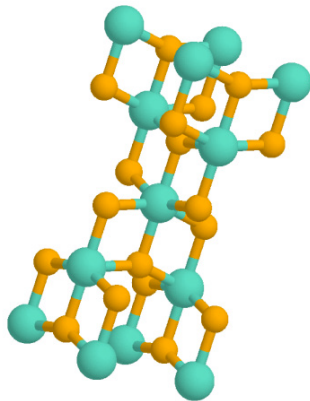
<sup>67</sup>Understanding  $\text{TiO}_2$  Photocatalysis: Mechanisms and Materials ▶ ◀ ≡ ▶ ◀ ≡ ▶ ≡

# Sloučeniny

Oxidy a hydroxidy



Struktura rutilu.<sup>68</sup>



Struktura anatasu.<sup>69</sup>

<sup>68</sup>Zdroj: Cynthia Striley/Commons

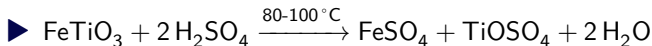
<sup>69</sup>Zdroj: Cynthia Striley/Commons

- ▶ Oxid titaničitý se vyrábí dvěma způsoby.
- ▶ *Chloridový způsob* je založen na reakci rutilu s chlorem a koksem, kdy vzniká těkavý chlorid titaničitý:<sup>70</sup>.
- ▶  $\text{TiO}_2 + 2 \text{Cl}_2 + 2 \text{C} \xrightarrow{900^\circ\text{C}} \text{TiCl}_4 + 2 \text{CO}$
- ▶ Chlorid je poté spalován v kyslíkové atmosféře, čímž zároveň dochází k regeneraci chloru:
- ▶  $\text{TiCl}_4 + \text{O}_2 \xrightarrow{900-1400^\circ\text{C}} \text{TiO}_2 + 2 \text{Cl}_2$
- ▶ Tato metoda není vhodná pro rudy obsahující velké množství železa, protože ze vzniklých chloridů není možné získat zpět použitý chlor.
- ▶ V dnešní době jde o preferovaný způsob výroby  $\text{TiO}_2$ .

---

<sup>70</sup>TiO<sub>2</sub> Chloride Process

- ▶ *Síranový způsob* je založen na reakci mletého ilmenitu s kyselinou sírovou:



- ▶ Vznikající síran železitý je redukován železnými hoblinama.
- ▶ Zelená skalice je po ochlazení odfiltrována.
- ▶ Síran titanylu je hydrolyzován varem ve vodě za vzniku gelu  $\text{TiO}_2$ :
- ▶  $\text{TiOSO}_4 + n \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{TiO}_2 \cdot (n-1) \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$
- ▶ Kyselina sírová je neutralizována uhličitánem vápenatým za vzniku sádrovce jako vedlejšího produktu.
- ▶ Přечиštěný gel je kalcinován při teplotě 800–1000 °C.
- ▶ Po kalcinaci je produkt mlet na jemný prášek pomocí tryskového mlýnu.
- ▶ Pomletý materiál se separuje pomocí flotace.
- ▶ Tímto postupem získáme anatas, pokud chceme připravit rutil je nutné použít krystalizační zárodek rutilu.

# Sloučeniny

## Oxidy a hydroxidy

- ▶ Povrchy, které zabraňují usazování nečistot a bakterií.
- ▶ Tři základní mechanismy:
  - ▶ Superhydrofobicita
  - ▶ Superhydrofilita
  - ▶ Fotokatalýza
- ▶ Tyto povrchy nacházíme i v přírodě.
  - ▶ Lotosový květ
  - ▶ Motýlí křídla
  - ▶ Žraločí kůže

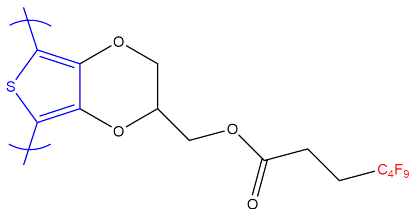


Mrakodrapy na Manhattanu.<sup>71</sup>

<sup>71</sup>Zdroj: Brian W. Schaller/Commons

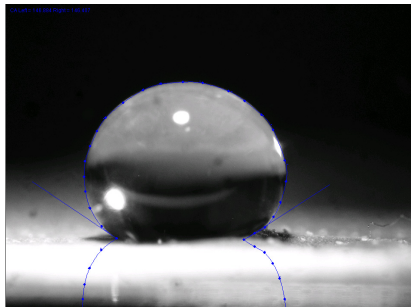


- ▶ **Superhydrofóbní povrchy.**
- ▶ Silně odpuzují vodu, kapky vody nesmáčí povrch, ale sklouzávají po něm.
- ▶ Kontaktní úhel ( $\theta$ , vymezen rozhraním plyn/povrch a plyn/kapalina) je větší než  $150^\circ$ .
  - ▶  $\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$ ,  $\gamma$  – povrchové napětí
- ▶ Příkladem mohou být fluorované polymery.<sup>72</sup>
- ▶ Hydrofobicitu povrchu je možné zvýšit pomocí působení plazmatu.

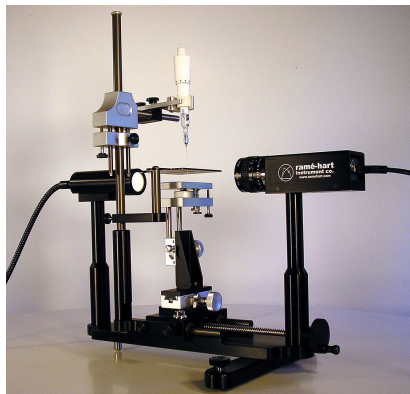


# Sloučeniny

## Oxidy a hydroxidy



Kapka vody na hydrofobním povrchu.<sup>73</sup>



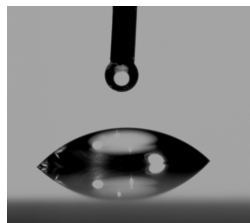
Stanovení kontaktního úhlu.<sup>74</sup>

<sup>73</sup>Zdroj: Na2jojon/Commons

<sup>74</sup>Zdroj: Ramehart/Commons

<sup>74</sup>Superhydrophobic Polymers

- ▶ **Superhydrofilní povrchy.**
- ▶ Silně smáčeny vodou.
- ▶ Kontaktní úhel se blíží  $0^\circ$ .
- ▶ Superhydrofilicita byla objevena v roce 1995 v japonskou společností *Toto Ltd.*
- ▶ Výhodou těchto povrchů je snadné čištění olejových skvrn, lze je spláchnout vodou.
- ▶ Příkladem je oxid titaničitý ( $\text{TiO}_2$ ) po aktivaci UV složkou slunečního záření.

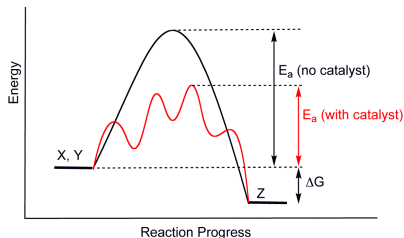
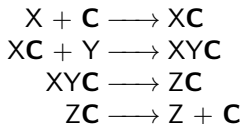


Kapka vody na hydrofilním povrchu.<sup>75</sup>

---

<sup>75</sup>Zdroj: Deglr6328/Commons

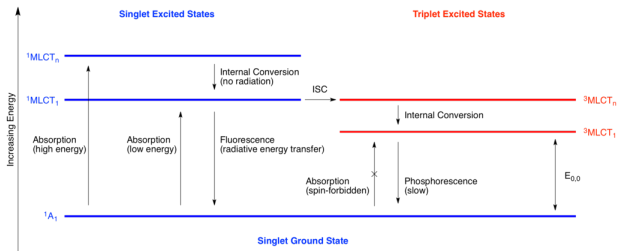
- ▶ **Katalyzátory** jsou látky, které mění reakční mechanismus a tím i rychlost probíhající reakce.
- ▶ Katalyzátor není během reakce spotřebováván, i když se reakce účastní. Proto není nutné používat stechiometrické množství.
- ▶ Rozlišujeme homogenní a heterogenní katalýzu.
- ▶ Reakce:  $X + Y \longrightarrow Z$  může v přítomnosti katalyzátoru **C** probíhat takto:



Reakční koordináta nekatalyzované a katalyzované reakce.<sup>76</sup>

<sup>76</sup>Zdroj: Smokefoot/Commons

- ▶ **Fotochemie** je obor chemie, který se zabývá vlivem záření na průběh chemických reakcí.
- ▶ V přírodě se setkáváme např. s fotosyntézou vyvolanou slunečním zářením, v laboratoři zpravidla používáme umělé zdroje záření v oblastech:
  - ▶ UV (100–400 nm)
  - ▶ VIS (400–750 nm)
  - ▶ IR (750–2500 nm)



Jablonskiho diagram.<sup>77</sup>

- ▶ **Fotokatalyzátor** je látka která katalyzuje fotochemické reakce.
- ▶ Rozlišujeme opět homogenní a heterogenní katalyzátory.
- ▶ U samočisticích povrchů se setkáváme s heterogenní katalýzou.
- ▶ Katalyzátor je nanesen na povrch skla a po ozáření sluncem dochází k degradaci nečistot na menší molekuly, které jsou následně odstraněny působením deště nebo větru.
- ▶ Tento mechanismus využívá kombinaci fotokatalýzy a hydrofobicity povrchu.



# Sloučeniny

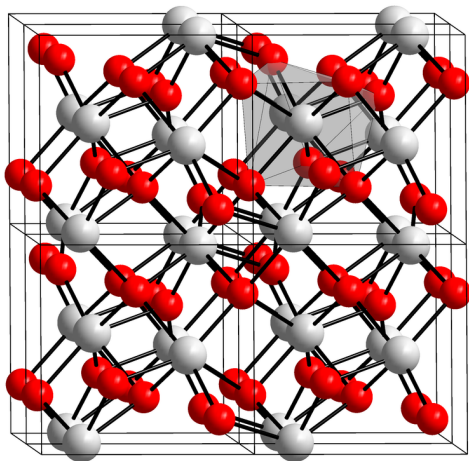
## Oxidy a hydroxidy

- ▶ *Oxid zirkoničitý*,  $ZrO_2$ , zirkonia, je velmi tvrdá a nereaktivní látka.
- ▶ Krystaluje v monoklinické soustavě, při vyšší teplotě má strukturu rutilu.
- ▶ Za teplot nad  $2700\text{ }^\circ\text{C}$  krystaluje v krychlové soustavě, typ fluorit.
- ▶ Díky jeho vodivosti a tepelné odolnosti se využívali ke konstrukci prvních zdrojů IR záření – *Nernstových lamp*.
- ▶ Ve šperkařství se využívá jako náhrada diamantu.
- ▶ *Oxid hafničitý*,  $HfO_2$ , je bílý izolant, jde o velmi stabilní sloučeninu hafnia.
- ▶ Krystaluje ve stejné soustavě jako zirkonia.



Broušený  $ZrO_2$ .<sup>78</sup>

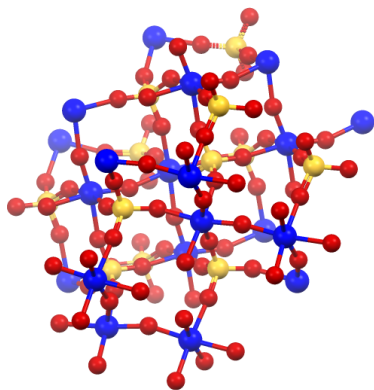
<sup>78</sup>Zdroj: Gregory Phillips/Commons



Krystalová struktura  $\text{ZrO}_2$ .<sup>79</sup>



- ▶ *Síran titanylu*,  $\text{TiOSO}_4$ , bílá pevná látka.
- ▶ Hydrolyzou poskytuje oxid titaničitý.
- ▶ Má polymerní strukturu, síra je koordinována tetraedricky, titan vytváří oktaedry  $\text{TiO}_6$ .<sup>80</sup>



Krystalová struktura  $\text{TiOSO}_4$ .<sup>81</sup>

---

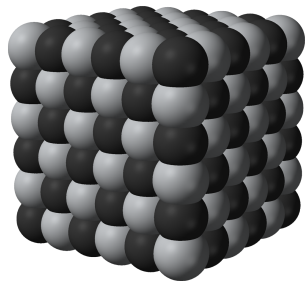
<sup>80</sup>Titanyl sulphate, an inorganic polymer: structural studies and vibrational assignment

<sup>81</sup>Zdroj: Smokefoot/Commons

# Sloučeniny

## Karbidy

- ▶ *Karbid titanu*, TiC, je extrémně tvrdý keramický materiál, podobný karbidu wolframu.
- ▶ Jeho tvrdost v Mohsově stupnici je 9,0-9,5.<sup>82</sup>
- ▶ Vytváří kubické, plošně centrované krystaly, podobně jako chlorid sodný.
- ▶ V přírodě se vyskytuje jako velmi vzácný, tmavě šedý minerál khamrabaevit.<sup>83</sup>
- ▶ Jeho hlavní využití je jako součást kompozitních keramik pro řezné nástroje (*CerMet – Ceramic Metal*).<sup>84</sup>
- ▶ Jeho vysoké tepelné odolnosti se využívá při konstrukci tepelných štítů raketoplánů.



Krystalová struktura TiC.<sup>85</sup>

---

<sup>82</sup>Tvrdost diamantu je 10.

<sup>83</sup>Khamrabaevite

<sup>84</sup>Cermety a jejich efektivní využití

<sup>85</sup>Zdroj: Ben Mills/Commons

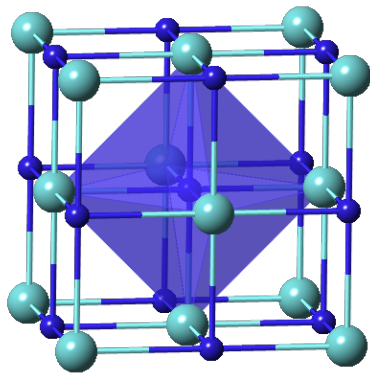
- ▶ *Karbid zirkonia*, ZrC, je extrémně tvrdý keramický materiál, podobný karbidu wolframu.
- ▶ Jeho tvrdost v Mohsově stupnici je vyšší než 8,0.
- ▶ Vytváří kubické, plošně centrované krystaly.
- ▶ Vyrábí se práškovou metalurgií, slinováním.
- ▶ V jaderných reaktorech se využívá karbidu zirkonia, který byl zbaven příměsí hafnia.
- ▶ Povrchové vrstvy ZrC se zpravidla vyrábějí pomocí CVD.<sup>86</sup>
- ▶  $\text{Zr} + 2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{ZrCl}_4$
- ▶  $\text{ZrCl}_4 + \text{CH}_4 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{ZrC}$

---

<sup>86</sup>Deposition Mechanism for Chemical Vapor Deposition of Zirconium Carbide Coatings

# Sloučeniny

## Karbidy



Krystalová struktura ZrC.<sup>87</sup>



Práškový ZrC.<sup>88</sup>

<sup>87</sup>Zdroj: Ktlabe/Commons

<sup>88</sup>Zdroj: Sa123/Commons

- ▶ *Karbid hafnia*, HfC, krystaluje ve struktuře NaCl.
- ▶ Jeho tvrdost je vyšší než 9,0.
- ▶ Zpravidla vytváří nestechiometrické fáze HfC<sub>x</sub>, x je mezi 0,5 a 1.
- ▶ S nižším obsahem uhlíku než 0,8 je paramagnetický, při vyšším obsahu diamagnetický.<sup>89</sup>
- ▶ Má velmi vysokou teplotu tání, >3900 °C.
- ▶ Připravuje se redukcí oxidu uhlíkem:
- ▶ 
$$\text{HfO}_2 + 2 \text{C} \xrightarrow{2000^\circ\text{C}} \text{HfC} + \text{CO}_2$$
- ▶ Na rozdíl od předchozích karbidů je výrazně dražší, proto má velmi omezené použití.

---

<sup>89</sup>Hafnium Carbide (HfC)

# Sloučeniny

## Nitridy

- ▶ *Nitrid titanu*, TiN, je extrémně tvrdý materiál.
- ▶ Využívá se ve formě povrchových vrstev, jako ochrana rezných nástrojů<sup>90</sup> nebo z dekorativních důvodů (má zlatou barvu).
- ▶ Připravuje se reakcí titanu s dusíkem za vysoké teploty, často s využitím metod PVD nebo CVD.



Nitrid titanu.<sup>91</sup>



Vrták s povrchovou úpravou z TiN.<sup>92</sup>

<sup>90</sup>TiN: The titanium-nitride coating

<sup>91</sup>Zdroj: Sa123/Commons

<sup>92</sup>Zdroj: Peter Binter/Commons

- ▶ *Nitridy zirkonia a hafnia*, jsou také velmi tvrdé materiály, které se využívají i k dekorativním účelům.<sup>93</sup>
- ▶ Připravují se buď přímou reakcí z prvků, což je exotermní reakce, probíhající za zvýšené teploty nebo *karbotermální nitridací* z oxidu:
- ▶  $2 \text{ZrO}_2 + 4 \text{C} + \text{N}_2 \longrightarrow 2 \text{ZrN} + 4 \text{CO}$
- ▶  $2 \text{HfO}_2 + 4 \text{C} + 2 \text{NH}_3 \longrightarrow 2 \text{HfN} + 4 \text{CO} + 3 \text{H}_2$
- ▶ U hafnia známe i dva subnitridy, oba s trigonální strukturou:
  - ▶  $\text{Hf}_3\text{N}_2$  – stabilní do teploty 1970 °C
  - ▶  $\text{Hf}_4\text{N}_3$  – stabilní do teploty 2300 °C



Frézy s povrchovou vrstvou ZrN.<sup>94</sup>

<sup>93</sup>Carbides and Nitrides of Zirconium and Hafnium

<sup>94</sup>Zdroj: Heilite/Commons

# Děkuji za pozornost

Zdeněk Moravec

`hugo@chemi.muni.cz`

`https://is.muni.cz/www/moravec/`