# Podskupina skandia (skandium, ytrium, lantán, aktínium)

1		C converge															
1A -		conventi															
1	2											13	14	15	16	17	
Ĥ	2A 2A											3B 3A	4B 4A	5B 5A	6B 6A	7B 7A	]
3	4	]										5 SA	6	7	8 8	9	
Li	Be											<b>B</b>	C	Ń	ô	F	]
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12						
11 Na	12 <b>Mg</b>	3A.	4A	5A	6A	7A		8A		1B	2B	13 <b>Al</b>	14 Si	15 <b>P</b>	16 <b>S</b>	17 <b>Cl</b>	
144	Mg	3B	4B	5B	6B	7B		—8B—		1B	2B	All	SI		3	CI	
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	1122
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	2
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Мо	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
55	56	57	72	73	74	75	7,6	77	78	79	80	81	82	83	84	85	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	TI	Pb	Bi	Po	At	
87	88	89	104	105	106	107	108	109							-1		
Fr	Ra	Ac	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une									

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Pm</b>	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>	Gd	<b>Tb</b>	<b>D</b> y	<b>Ho</b>	<b>E</b> r	<b>Tm</b>	<b>Yb</b>	<b>Lu</b>
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
<b>Th</b>	<b>Pa</b>	<b>U</b>	<b>Np</b>	<b>Pu</b>	<b>Am</b>	<b>Cm</b>	<b>Bk</b>	<b>C</b> f	<b>Es</b>	<b>Fm</b>	<b>Md</b>	<b>No</b>	Lr

Sc, Y, La + lantanoidy - spoločný názov prvky vzácnych zemín

 $ns^2(n-1)d^1$  – elektróny sa pomerne ľahko sa odštepujú za tvorby trojmocných katiónov.

- M³+ – žiadne elektróny v *d* orbitáloch, sú bezfarebné a diamagnetické.

-neušľachtilé kovy reagujúce s kyslíkom, vodíkom a kyselinami. Pripravujú sa

elektrolýzou rozstavených chloridov.

-Chemicky sú podobné prvkom alkalických zemín.

Prvok	1	<i>r</i> <sup>3+</sup> (pm)	<i>b. t.</i> (K)	X
Sc	632	75	1810	1,3
Y	637	90	1800	1,2
La	542	103	1190	1,1

Sc, La – kubická a hexagonálna modifikácia

Y – hexagonálna štruktúra

Ac – kubická štruktúra



- pomerne nízka elektronegativita - zlúčeniny majú prevažne iónový charakter.

Sc³+ - podstatne menší polomer než katióny ostatných troch prvkov → hydroxid skanditý je najmenej zásaditý, soli skandité ľahšie hydrolyzujú a skanditý katión ľahšie tvorí koordinačné zlúčeniny ako ostatné tri ióny. Súvisí to s polarizačným účinkom iónov.

Halogenidy: MX<sub>3</sub> X=F, Cl, Br, I

Oxidy: M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – priama reakcia kovu s kyslíkom, dehydratácia hydroxidov.

*Hydroxidy:*  $M(OH)_3$  – biele gélovité zrazeniny. Hydroxid skanditý je amfotérny a má zloženie  $Sc_2O_3$ •n $H_2O$ . Hydroxid lantanitý je najsilnejšou zásadou spomedzi prvkov s oxidačným číslom III (uvoľňuje napr. amoniak z amónnych solí).

Soli:  $Sc_2(SO_4)_3$ •6 $H_2O$ ,  $Sc(NO_3)_3$ •4 $H_2O$ ,  $La_2(CO_3)_3$ •8 $H_2O$  – minerál lantanit, thorthosit  $ScSi_2O_7$ 

Skandium je ťažké získať v čistej forme. Získava sa zvyčajne elektrolýzou taveniny chloridu skanditého. Je striebrolesklý a stáva a na vzduch sa mení na žltkastý. Skandium a a jeho zlúčeniny nemajú veľký praktický význam.

#### $\underline{\mathbf{Y}}$ - $\mathbf{YPO}_4$

# **Lantanoidy**

1A-	U.S. c		nvention ion														
l H	2 2A 2A	Shvener	on									13 3B 3A	14 4B 4A	15 5B 5A	16 6B 6A	17 7B 7A	
3 Li	4 Be	2	4	5	6	7	8	0	10	1.1	12	5 <b>B</b>	6 <b>C</b>	7 <b>N</b>	8 O	9 <b>F</b>	
11 Na	12 <b>Mg</b>	3 3A 3B	4 4A 4B	5 5A 5B	6A 6B	7A 7B	8	9 8A —8B—	10	11 1B 1B	12 2B 2B	13 <b>Al</b>	14 Si	15 <b>P</b>	16 <b>S</b>	17 <b>Cl</b>	
19 <b>K</b>	20 Ca	21 <b>Sc</b>	22 Ti	23 <b>V</b>	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 <b>Cu</b>	30 <b>Z</b> n	31 <b>Ga</b>	32 <b>Ge</b>	33 <b>As</b>	34 <b>Se</b>	35 <b>Br</b>	la:
37 <b>Rb</b>	38 Sr	39 <b>Y</b>	40 Zr	41 <b>Nb</b>	42 <b>Mo</b>	43 Tc	44 Ru	45 <b>Rh</b>	46 <b>Pd</b>	47 <b>Ag</b>	48 <b>Cd</b>	49 In	50 <b>Sn</b>	51 <b>Sb</b>	52 <b>Te</b>	53 <b>I</b>	
55 <b>Cs</b>	56 <b>Ba</b>	57 <b>La</b>	72 <b>Hf</b>	73 <b>Ta</b>	74 <b>W</b>	75 <b>Re</b>	7.6 Os	77 Ir	78 <b>Pt</b>	79 <b>Au</b>	80 <b>Hg</b>	81 <b>TI</b>	82 <b>Pb</b>	83 <b>Bi</b>	84 <b>Po</b>	85 <b>A</b> t	
87 <b>F</b> r	88 <b>Ra</b>	89 <b>A</b> c	104 Unq	105 <b>Unp</b>	106 <b>Unh</b>	107 Uns	108 Uno	109 Une									14

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	Ĺ
<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Pm</b>	Sm	<b>Eu</b>	Gd	<b>Tb</b>	<b>D</b> y	<b>Ho</b>	<b>E</b> r	<b>Tm</b>	<b>Yb</b>	
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	10
<b>Th</b>	<b>Pa</b>	<b>U</b>	<b>Np</b>	<b>Pu</b>	<b>Am</b>	<b>Cm</b>	<b>Bk</b>	<b>C</b> f	<b>Es</b>	<b>Fm</b>	<b>Md</b>	<b>No</b>	<b>L</b>

## **Lantanoidy**

Prvok	e-	elektronová konfigurácia	+11	+111	+1V	r³+
h. La	3	4f <sup>0</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>		La <sup>3+</sup>		106
Се	4	4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	CeCl <sub>2</sub>		Ce <sup>4+</sup>	
Pr	5	4 f <sup>3</sup> 6 s <sup>2</sup>			Pr <sup>4+</sup>	
Nd	6	4 f <sup>4</sup> 6 s <sup>2</sup>	Ndl <sub>2</sub>		Cs <sub>3</sub> NdF <sub>7</sub>	
Pm	7	4 f <sup>5</sup> 6 s <sup>2</sup>				
Sm	8	4 f <sup>6</sup> 6 s <sup>2</sup>				
Eu	9	4 f <sup>7</sup> 6 s <sup>2</sup>	Eu <sup>2+</sup>	stabilita konfiş	urácie f <sup>0</sup> , f <sup>7</sup> , f <sup>14</sup>	
Gd	10	4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>		Gd <sup>3+</sup>		
Tb	11	4 f <sup>9</sup> 6 s <sup>2</sup>			TbF <sub>4</sub>	
Dy	12	4 f <sup>10</sup> 6 s <sup>2</sup>			Cs <sub>3</sub> DyF <sub>7</sub>	
Но	13	4 f <sup>11</sup> 6 s <sup>2</sup>				
Er	14	4 f <sup>12</sup> 6 s <sup>2</sup>				
Tm	15	4 f <sup>13</sup> 6 s <sup>2</sup>	Tml <sub>2</sub>			
Yb	16	4 f <sup>14</sup> 6 s <sup>2</sup>	Yb <sup>2+</sup>			
h. Lu	17	4 f <sup>14</sup> 5 d <sup>1</sup> 6 s <sup>2</sup>		Lu <sup>3+</sup>		85

#### podobné chemické a fyzikálne vlastnosti

vlastnosti sú určované predovšetkým elektrónmi v orbitáloch 6s a 5d.

nízke elektronegativity s objemné ióny – prevažne iónové väzby s výnimkou Lu – paramagnetické

sfarbené: La <sup>3+</sup> - bezfarebný	0
Ce³+ - bezfarebný	1
Pr <sup>3+</sup> - zelený	2
Nd <sup>3+</sup> - červenofialový	3
Pm³+ - ružový, žltý	4
Sm³+ - žltý	5
Eu <sup>3+</sup> - ružový	6
Gd <sup>3+</sup> - bezfarebný	7
Tb <sup>3+</sup> - ružový	6
Dy <sup>3+</sup> - žltý	5
Ho <sup>3+</sup> - ružový, žltý	4
Er <sup>3+</sup> - červený	3
Tm <sup>3+</sup> - zelený	2
Yb <sup>3+</sup> - bezfarebný	1
Lu <sup>3+</sup> - bezfarebný	0

striebrolesklé neušľachtilé kovy

s vodou reagujú za uvoľňovania vodíka

ľahko sa oxidujú vzdušným kyslíkom na oxidy  $M_2O_3$  s výnimkou  $CeO_2$ .









#### lantanoidová kontrakcia

chemické vlastnosti jednotvárne, výraznejšie rozdiely u koordinačných zlúčenín - vysoké koordinačné čísla (6, 7, 8, 9...)  $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$  k.č. 12

Chemické vlastnosti: veľká podobnosť k Mg<sup>2+</sup> a Ca<sup>2+</sup>

+II  $\operatorname{SmF}_2$ ,  $\operatorname{YbF}_2$ ;  $\operatorname{SmCl}_2$  . +III  $\operatorname{Ln}_2\operatorname{O}_3 \longrightarrow \operatorname{Ln}(\operatorname{OH})_3$ ;  $\operatorname{Yb}$ ,  $\operatorname{Lu}$ ,  $\operatorname{Na}_3\operatorname{Ln}(\operatorname{OH})_6$   $\operatorname{LnCl}_3 \cdot 7\operatorname{H}_2\operatorname{O}$ ,  $\operatorname{NdCl}_3 \cdot 6\operatorname{H}_2\operatorname{O}$ ,  $\operatorname{LnF}_3$  $\operatorname{SO}_4^{2-}$  – kamence

+ IV Ce 4+

# Výskyt v prírode – Monazitový piesok

Ce ~  $5 \cdot 10^{-4}$ , La ~  $2 \cdot 10^{-4}$ , Nd ~  $2 \cdot 10^{-4}$ , Tm ~  $2 \cdot 10^{-5}$ 

Využitie – malé

- pridávanie do ocelí na zlepšenie vlastností
- katalyzátory
- kontrastné látky pre NMR diagnostiku

### **Aktinoidy**

1A -	∕U.S. c	onventi	on														8
ı	2 2A											13 3B	14	15	16	17 7D	
Н	2A 2A											3A	4B 4A	5B 5A	6B 6A	7B 7A	1
3 Li	4 Be	2		-	2	7	0	2	10	4.4	12	5 <b>B</b>	6 <b>C</b>	7 <b>N</b>	8 O	9 <b>F</b>	
11 Na	12 <b>Mg</b>	3 3A 3B	4 4A 4B	5 5A 5B	6 6A 6B	7 7A 7B	8	9 8A —8B—	10	11 1B 1B	12 2B 2B	13 <b>Al</b>	14 Si	15 <b>P</b>	16 <b>S</b>	17 <b>Cl</b>	
19 <b>K</b>	20 <b>Ca</b>	21 <b>Sc</b>	22 Ti	23 <b>V</b>	24 Cr	25 <b>Mn</b>	26 Fe	27 Co	28 <b>Ni</b>	29 <b>Cu</b>	30 <b>Z</b> n	31 <b>Ga</b>	32 <b>Ge</b>	33 <b>A</b> s	34 <b>Se</b>	35 <b>Br</b>	line P
37 <b>Rb</b>	38 Sr	39 <b>Y</b>	40 Zr	41 <b>Nb</b>	42 <b>Mo</b>	43 Tc	44 <b>R</b> u	45 <b>Rh</b>	46 <b>Pd</b>	47 <b>Ag</b>	48 <b>Cd</b>	49 In	50 <b>Sn</b>	51 <b>Sb</b>	52 <b>Te</b>	53 <b>I</b>	176
55 <b>Cs</b>	56 <b>Ba</b>	57 <b>La</b>	72 <b>H</b> f	73 <b>Ta</b>	74 <b>W</b>	75 <b>Re</b>	7,6 <b>O</b> s	77 Ir	78 <b>Pt</b>	79 <b>Au</b>	80 <b>Hg</b>	81 <b>TI</b>	82 <b>Pb</b>	83 <b>Bi</b>	84 <b>Po</b>	85 <b>At</b>	
87 <b>F</b> r	88 <b>R</b> a	89 <b>A</b> c	104 Unq	105 <b>Unp</b>	106 Unh	107 Uns	108 Uno	109 Une							•		

90

Th

91

Pa

92

U

93

Np

94

Pu

96

Cm

95

Am

97

Bk

99

Es

100

Fm

98

Cf

102

No

103

Lr

101

Md

# **Aktinoidy**

v prírode 3 prvky: Th, Pa, U zvyšné objavené po 1940 - transurány striebrobiele elektropozitívne kovy





mnohé neboli izolované vo väčších množstvách pre ich krátku dobu života

# Chemické vlastnosti:

ox.  $\dot{c}$ . 2-6

1) Stálosť M<sup>3+</sup> vzrastá

 $od Ac \longrightarrow Lr$ 

2) Aktinoidová kontrakcia 4) Podobnosť spektrálnych a magnetických vlastností

89

Ac Th

Pa

U

Np

Pu

Am

Cm

Bk

Cf

Es

Fm

Md

No

Lr

103

**Prvok** 

4 5 6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

**17** 

**e**-

3

 $5f^2 6d^1 7s^2$ 

 $5f^3 6d^1 7s^2$  $5f^4$   $6d^1$   $7s^2$ 5 f 6

5 f <sup>9</sup>

 $5 f^{10}$ 

5 f<sup>11</sup>

 $5 f^{12}$ 

 $5 f^{13}$ 

 $5 f^{14}$ 

 $5f^7 6d^1 7s^2$ 

 $7 s^2$ 

 $7 s^2$ 

 $7 s^2$ 



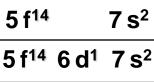


















5 f 6

elektronová

konfigurácia

 $5f^0$   $6d^1$   $7s^2$ 

 $5f^0 6d^2 7s^2$ 

$$\underline{\text{Th}}$$
 - 1,5 · 10<sup>-3</sup>% monazit ~ až 10% ThO<sub>2</sub>; ThI<sub>2</sub>; sírany

 $\underline{U}$  - smolinec  $U_3O_8$  - 2 kg / 1 t  $[UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$  - dusičnan uranylu

$$UO_2(NO_3)_2 \longrightarrow UO_2 \longrightarrow UF_4 \xrightarrow{T, HF} U + MgF_2 \xrightarrow{Mg}$$

<sup>235</sup>U ---- v prírode 0,72 %

238 U

UF<sub>6</sub> - l'ahko sa vyparuje – delenie <sup>235</sup>U a <sup>238</sup>U pre potreby jadrovej energetiky

<sup>227</sup><u>Ac</u> - 21,8 rokov, oxidačné číslo 3 (2, 4)

# Podskupina titánu (titán, zirkonium, hafnium)

1.7%	700 2000	C conver pean con convention	nvention														
l H	2 2A 2A											13 3B 3A	14 4B 4A	15 5B 5A	16 6B 6A	17 7B 7A	
3 Li	4 Be	3	**	5	6	7	8	9	10	11	12	5 <b>B</b>	6 <b>C</b>	7 <b>N</b>	8 O	9 <b>F</b>	
11 Na	12 <b>Mg</b>	3A 3B	4 4A 4B	5 A 5 B	6A 6B	7A 7B	0	8A —8B—	10 —	1B 1B	2B 2B	13 <b>Al</b>	14 Si	15 <b>P</b>	16 <b>S</b>	17 <b>Cl</b>	
19 <b>K</b>	20 Ca	21 <b>Sc</b>	22 Ti	23 <b>V</b>	24 Cr	25 <b>M</b> n	26 Fe	27 Co	28 <b>Ni</b>	29 Cu	30 <b>Z</b> n	31 Ga	32 <b>Ge</b>	33 <b>A</b> s	34 <b>Se</b>	35 <b>Br</b>	
37 <b>Rb</b>	38 Sr	39 <b>Y</b>	40 <b>Z</b> r	41 <b>Nb</b>	42 <b>Mo</b>	43 <b>Tc</b>	44 Ru	45 <b>Rh</b>	46 <b>Pd</b>	47 <b>Ag</b>	48 Cd	49 In	50 <b>Sn</b>	51 <b>Sb</b>	52 <b>Te</b>	53 <b>I</b>	
55 <b>Cs</b>	56 <b>Ba</b>	57 <b>La</b>	72 <b>Hf</b>	73 <b>Ta</b>	74 <b>W</b>	75 <b>Re</b>	7.6 Os	77 Ir	78 <b>Pt</b>	79 <b>Au</b>	80 <b>Hg</b>	81 <b>TI</b>	82 <b>Pb</b>	83 <b>Bi</b>	84 <b>Po</b>	85 <b>A</b> t	
87 Fr	88 <b>Ra</b>	89 <b>Ac</b>	104 Unq	105 <b>Unp</b>	106 <b>Unh</b>	107 Uns	108 Uno	109 Une									

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Pm</b>	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>	Gd	<b>Tb</b>	<b>Dy</b>	<b>Ho</b>	<b>E</b> r	<b>Tm</b>	<b>Yb</b>	<b>Lu</b>
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
<b>Th</b>	<b>Pa</b>	<b>U</b>	<b>Np</b>	<b>Pu</b>	<b>Am</b>	<b>Cm</b>	<b>Bk</b>	<b>C</b> f	<b>Es</b>	Fm	<b>Md</b>	<b>No</b>	Lr

#### Podskupina titánu (Ti, Zr, Hf)

- $-(n-1)d^2ns^2$
- najvyšší oxidačný stupeň +4
- veľmi veľká ionizačná energia, neexistuje ión Ti<sup>4+</sup>, ale len atóm Ti<sup>IV</sup> viazaný polárnou kovalentnou väzbou.
- Zr a Hf sú objemnejšie, väzby Zr<sup>IV</sup>, Hf<sup>IV</sup> sú polárnejšie než u titánu.
- -rozdiel vo vlastnostiach Ti a Zr, Hf na druhej strane v dôsledku lantanoidovej kontrakcie.

Prvok	1	<i>r</i> <sup>4+</sup> (pm)	<i>b. t.</i> (K)	Oxio	dačné č	isla 🎺
Ti	658	68	1950	+2	+3	+4
Zr	670	80	2130	+2		+4
Hf	530	81	2470			+4

 striebrobiele elektropozitívne kovy, v kompaktnej forme veľmi odolné voči korózii, v práškovej forme. Sú pyroforické.



Zr

zlúčeniny M<sup>IV</sup> diamagnetické, ostatné paramagnetické a výrazne sfarbené (Ti<sup>3+</sup>...)

Kovy – reagujú za vysokých teplôt s O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, C, S

izbová t. Ti + HCl  $\longrightarrow$  nereaguje  $t > 100 \,^{\circ}\text{C}$  TiCl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>

Zr a Hf sa rozpúšťajú v kyselinách za súčasnej hydrolýzy za vzniku ZrO<sup>2+</sup>, HfO<sup>2+</sup> ZrOCl<sub>2</sub>

*Titán* – po železe najviac sa vyskytujúci prechodný prvok (0,63 hmotnostných percent zemskej kôry).

- -vyskytuje sa v oxidačných stupňoch +4, +3, +2, 0, -1, -2. Najdôležitejšie oxidačné stupne titánu sú +3 a +4.
- -v zlúčeninách titaničitých tetraedrická koordinácia (napr. TiCl₄).

Ti<sup>4+</sup> - Titaničité zlúčeniny sú bezfarebné a diamagnetické. Zriedkavejšie oktaedrické. Podobajú sa ciničitým.

Ti<sup>3+</sup> zlúčeniny - farebné a paramagnetické Komplexy – ox. č. IV, III.

Nižšie ox. stupne (0, -I, -II) stabilizované π-akceptorovými ligandami (titanocén

 $Ti(cp)_2(CO)_2$ 

*výskyt* - minerál rutil TiO<sub>2</sub> a ilmenit FeTiO<sub>3</sub>.

Čistý kov sa pripravuje zahrievaním oxidu titaničitého s uhlím a plynným chlórom pri 900 °C:  $TiO_2(s) + 2C(s) + 2Cl_2(g) \longrightarrow TiCl_4(l) + 2CO_2(g)$ 

Redukciou chloridu titaničitého magnéziom medzi 950 – 1150 °C dáva čistý kov  $TiCl_4(I) + 2Mg(I) \longrightarrow Ti(s) + 2MgCl_2(I)$ 

Ti - pevný, ľahký, korózii odolný kov → konštrukcia rakiet, lietadiel a leteckých motorov.

- nekoroduje a je odolný voči kyselinám a chlóru → v chemickom priemysle
- rozpúšťa v koncentrovanej kyseline sírovej

$$2\text{Ti(s)} + 6\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \longrightarrow \text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ (aq)} + 6\text{H}_2\text{O(I)} + 3\text{SO}_2(\text{g})$$

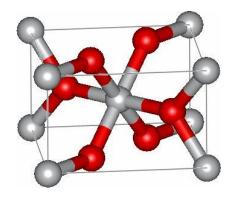
Boridy, karbidy, nitridy – nestechiometrické, intersticiálne, tvrdé (Ti<sub>2</sub>N, TiN, TiB, TiC, Ti<sub>2</sub>B...)

Hydridy – kryštály kovového charakteru, elektricky vodivé, TiH<sub>2</sub>

Oxidy - oxid titaničitý je veľmi stabilný, netoxický a žiarivo biely. Používa sa ako titánová beloba ale aj na prípravu samočistiacich a samosterilizujúcich sa materiálov. Modifikácie rutil, anatas, brookit.

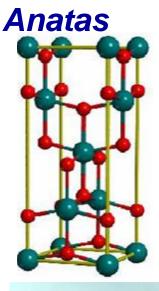
# **Štruktúrne modifikácie TiO<sub>2</sub>**

#### Rutil

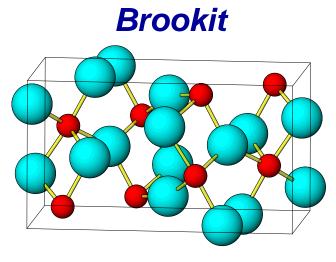


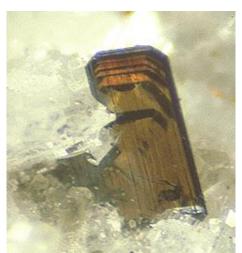
Kryštál





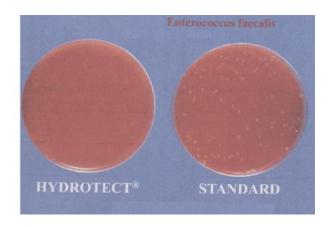




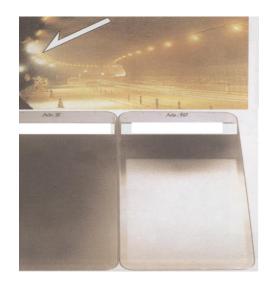


## antimikrobakteriálne nátery





samočistiaca schopnosť

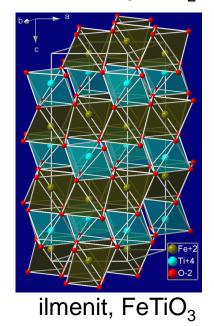






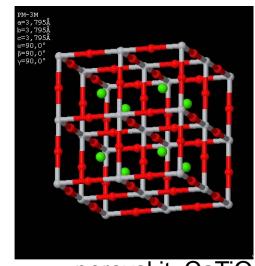
Zrkadlo so superhydrofilným efektom

Zmiešané oxidy – M<sub>2</sub><sup>II</sup>TiO<sub>4</sub>, M<sup>II</sup>TiO<sub>3</sub> – štruktúra ilmenitu, perovskitu.



kubický

hexagonálny



perovskit, CaTiO<sub>3</sub>

Chlorid titaničitý na vzduchu hydrolyzuje podľa rovnice  $TiCl_4(I) + 2H_2O(I) \longrightarrow TiO_2(s) + 4HCl(g)$ 

Chlorid titaničitý je dôležitým katalyzátorom v priemysle polymérov.

ďalšie dôležité reakcie:  $TiO_2$ •n $H_2O + H_2SO_4 \longrightarrow TiOSO_4 + (n+1) H_2O$  $TiO_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_2TiO_4 + H_2O$  $Ti(OR)_4 + 2H_2O \longrightarrow TiO_2 + 4ROH$ 

#### **Zirkonium, Hafnium**

```
Zr – 0,025% ZrSiO<sub>4</sub> zirkon

Hf – sprevádza Zr

koordinačné čísla 6, 7, 8

ox. č. –I; 0, karbonyly, cp

ox. č. II ZrCl<sub>2</sub>, Zrl<sub>2</sub>
```

hydrolýza 
$$ZrCl_4 + H_2O \longrightarrow ZrOCl_2 + 2HCl ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$$

#### Príprava a použitie

- Kovové Zr a Hf sa pripravujú podobne ako Ti
- oxidy zirkoničitý a hafničitý sa vďaka svojej tepelnej odolnosti používajú na zhotovovanie taviacich téglikov a výmurovky pecí.
- katalýza

# Podskupina vanádu (vanád, niob, tantal)

1		C conve	vention														
1A -	—U.S. c																
1	2 2A											13 3B	14 4B	15 5B	16 6B	17 7B	
Н	2A											3A	4A	5A	6A	7A	
3 Li	4 Be			$\bigcap$							1 4 5 2 7 5	5 <b>B</b>	6 <b>C</b>	7 <b>N</b>	8 O	9 <b>F</b>	
11 Na	12 <b>Mg</b>	3 3A 3B	4 4A 4B	5 5A 5B	6 6A 6B	7 7A 7B	8	9 8A —8B—	10	11 1B 1B	12 2B 2B	13 <b>Al</b>	14 Si	15 <b>P</b>	16 <b>S</b>	17 <b>Cl</b>	
19 <b>K</b>	20 <b>Ca</b>	21 <b>Sc</b>	22 <b>Ti</b>	23 <b>V</b>	24 Cr	25 <b>Mn</b>	26 Fe	27 <b>Co</b>	28 Ni	29 <b>Cu</b>	30 <b>Zn</b>	31 Ga	32 <b>Ge</b>	33 <b>A</b> s	34 <b>Se</b>	35 <b>Br</b>	10
37 <b>Rb</b>	38 Sr	39 <b>Y</b>	40 <b>Z</b> r	41 <b>Nb</b>	42 <b>Mo</b>	43 Tc	44 <b>R</b> u	45 <b>Rh</b>	46 <b>Pd</b>	47 <b>Ag</b>	48 Cd	49 In	50 <b>Sn</b>	51 <b>Sb</b>	52 <b>Te</b>	53 <b>I</b>	
55 <b>Cs</b>	56 <b>Ba</b>	57 <b>La</b>	72 <b>Hf</b>	73 <b>Ta</b>	74 <b>W</b>	75 <b>Re</b>	76 <b>O</b> s	77 <b>I</b> r	78 <b>Pt</b>	79 <b>Au</b>	80 <b>Hg</b>	81 <b>TI</b>	82 <b>Pb</b>	83 <b>Bi</b>	84 <b>Po</b>	85 <b>A</b> t	
87 <b>Fr</b>	88 <b>Ra</b>	89 <b>A</b> c	104 Unq	105 <b>Unp</b>	106 <b>Unh</b>	107 Uns	108 Uno	109 Une									

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Pm</b>	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>	Gd	<b>Tb</b>	<b>D</b> y	<b>Ho</b>	<b>E</b> r	<b>Tm</b>	<b>Yb</b>	<b>Lu</b>
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
<b>Th</b>	<b>Pa</b>	<b>U</b>	<b>Np</b>	<b>Pu</b>	<b>Am</b>	<b>Cm</b>	<b>Bk</b>	<b>C</b> f	<b>Es</b>	<b>Fm</b>	<b>Md</b>	<b>No</b>	<b>L</b> r

#### Podskupina vanádu(V,Nb, Ta)

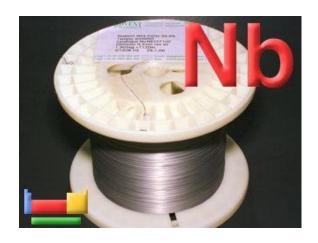
V, Ta (n-1)d<sup>3</sup>ns<sup>2</sup> Nb (n-1)d<sup>4</sup>ns<sup>1</sup>

- vlastnosti V sa líšia od vlastností Nb a Ta v dôsledku lantanoidovej kontrakcie.
- typické prechodné kovy v zlúčeninách sa vyskytujú v rozmanitých oxidačných stupňoch.
- najstálejší oxidačný stupeň je +5, najmä u Nb a Ta. Kým vanadičnany sa v kyslom roztoku zinkom redukujú na vanádnaté soli, Nb a ta sa za týchto podmienok vôbec neredukujú.
- vysoké teploty topenia.
- ľahko sa pasivujú a stávajú odolnými voči kyselinám.
- v kyslíku zhoria za vzniku oxidov M<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

$$4 \text{ M} + 5 \text{ O}_2 \longrightarrow 2 \text{ M}_2 \text{O}_5$$

Prvok	1	<i>r</i> <sup>5+</sup> (pm)	<i>b. t.</i> (K)	ρ
V	651	56	2190	6,11
Nb	654	70	2770	8,57
Та	675	73	3270	16,60







Niob, tantal – striebrolesklé kovy, na vzduchu stále

- odolné voči kyselinám, lúčavke kráľovskej
- rozpúšťajú sa v HF.

najstálejší ox. stav +V

Halogenidy zloženia MX<sub>5</sub>, oxid-trihalogenidy zloženia MOX<sub>3</sub>

Komplexné anióny [M<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>] <sup>n+</sup>
(M=Nb, Ta)
väzba kov-kov

Oxid niobičný a tantaličný sú stálejšie ako vanadičný, ťažšie sa redukujú.

#### Výskyt a využitie Nb, Ta

#### Vanád

- zlúčeniny v oxidačných stavoch -1, 0, +1, +2, +3, +4 a +5, z ktorých +4 a +5 sú najdôležitejšie.
- -vysoké oxidačné stavy sú stabilizované ligandami s vysokou elektronegativitou, nízke oxidačné stavy sú stabilizované ligandami schopnými vytvárať π väzby.

$$[V(CO)_6]^- [V(CO)_6] [V(bpy)_3]^+ [V(CN)_6]^{4-} [V(NH_3)_6]^{3+} K_2[VCl_6] VOCl_3 \\ -I 0 +I +II +III +III +IV +V$$

V - lesklý kov, mäkký, odolný voči korózii. Používa sa v oceľových zliatinách -  $V_4C_3$  – na prípravu jemnozrnnej ocele odolnej voči opotrebovaniu a vyšším teplotám.

V- 0,014 percent zemskej kôry 60 minerálov 
$$K(UO_2)VO_4$$
 karnotit  $Nb$ ;  $Ta-10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  mol %  $Pb_5(VO_4)_3CI$  vanadinit  $VS_4$ 

Pri získavaní vanádu sa najprv získava oxid  $V_2O_5$ , ktorý sa ďalej redukuje roztaveným vápnikom

$$Pb_5(VO_4)_3Cl + NaCl \longrightarrow NaVO_3 \xrightarrow{NH_4Cl} NH_4VO_3 \longrightarrow V_2O_5$$
  
 $V_2O_5(s) + 5Ca(l) \longrightarrow 5CaO(s) + 2V(l)$ 

zlúč. V<sup>5+</sup> sú diamagnetické, zlúčeniny vanadičité, vanadité a vanádnaté sú v dôsledku nespárených delektrónov paramagnetické a rozmanito sfarbené.

$$\begin{array}{c} + V \\ VO_{3}^{-} \xrightarrow{\text{Fe}^{3+}} & + IV \\ 1,0 \text{ V} & \text{VOCl}_{2} \xrightarrow{0,3 \text{ V}} & \text{VCl}_{3} & \xrightarrow{\text{Cr}^{2+}} & + II \\ modrá & \text{vCl}_{2} & \text{vCl}_{2} & \text{volená} \\ \hline kovalentné & \text{VCl}_{4} & iónové \\ \text{hnedá kvapalina} & & iónové \end{array}$$

Halogenidy – fluór stabilizuje vysoké oxidačné stavy a teda existuje fluorid vanadičný aj vanadičitý, vanaditý aj vanádnatý. Naproti tomu s jódom, ktorý má nižšiu elektronegativitu, existuje len jodid vanaditý a vanadnatý.

Oxidy: VO – sivočierny,  $V_2O_3$  – čierny,  $VO_2$  - tmavomodrý,  $V_2O_5$  – žltočervený. Oxid vanadičitý,  $VO_2$ , je tmavomodrá pevná látka. Má amfotérny charakter. Oxid vanadičný,  $V_2O_5$ , je žltočervená tuhá látka, ktorá sa pripravuje najčastejšie termickým rozkladom vanadičnanu amónneho

 $2NH_4 VO_3 \longrightarrow V_2O_5(s) + 2NH_3(g) + H_2O(g)$ 

Oxid vanadičný sa používa ako katalyzátor pri výrobe kyseliny sírovej.

V roztokoch hydroxidov sa oxid vanadičný rozpúšťa na vanadičnany, VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

Kondenzačnými reakciami môže vznikať veľké množstvo *polyvanadičnanových* aniónov (napr.  $V_2O_7^{-4}$ ,  $V_{10}O_{28}^{6-}$ ).

$$V_2O_5 \longrightarrow VO_3^- \longrightarrow NH_4V_3O_8 \longrightarrow V_{10}O_{28}^{6-}$$

Čím vyšší kondenzačný stupeň, tým sú tmavšie sfarbené.

Polyvanadičnany sú príkladom izopolyzlúčenín, t.j. kondenzačných polymérov, v ktorých sú viaceré atómy toho istého prvku pospájané kyslíkovými mostíkmi.

$$[VO_{4}]^{3-} \xrightarrow{pH \ 12} [VO_{3} \cdot OH]^{2-} \xrightarrow{pH \ 10} [V_{2}O_{6} \cdot OH]^{3-} \xrightarrow{pH \ 9} [V_{3}O_{9}]^{3-} \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{pH \ 7} [V_{5}O_{14}]^{3-} \xrightarrow{pH \ 6,5} V_{2}O_{5} \cdot n \ H_{2}O \xrightarrow{pH \ 2,2} [V_{10}O_{28}]^{6-} \xrightarrow{pH \ <1} [VO_{2}]^{+}$$

$$Oktaédre \ VO_{6}$$