

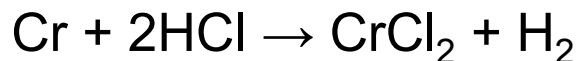
Skupina chromu

Chrom

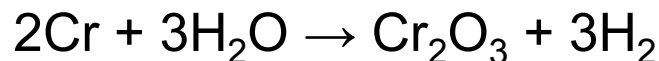
= bílý, lesklý, křehký a neobyčejně tvrdý kov. Chrom je nejtvrdší ze všech kovů, podle Mohsovy stupnice dosahuje tvrdost chromu hodnoty 8,5.

Za normální teploty je chrom značně chemicky odolný a stálý. Za vyšších teplot přímo reaguje s halogeny, kompaktní kovový chrom podle zvolených reakčních podmínek tvoří halogenidy různých typů, práškový chrom reaguje přednostně za vzniku halogenidů typu CrX_3 . Se sírou se slučuje až při teplotách nad 1000 C na směs sulfidů CrS a Cr_2S_3 , s borem, křemíkem, uhlíkem i některými kovy reaguje také při teplotách okolo 1000 C.

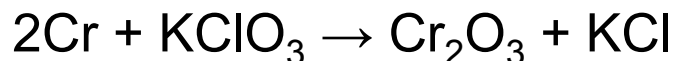
Čistý chrom se nerozpouští v běžných koncentrovaných oxidujících kyselinách ani v lučavce královské. Tato jeho odolnost je způsobena pasivací vrstvou oxidu Cr_2O_3 na povrchu kovu. Mírně znečištěný chrom se rozpouští v kyselině sírové. Chemicky čistý chrom je rozpustný pouze v kyselině chlorovodíkové, produktem reakce chromu s kyselinou chlorovodíkovou je chlorid chromnatý a vodík:



Při teplotě 700 C reaguje s vodní párou:

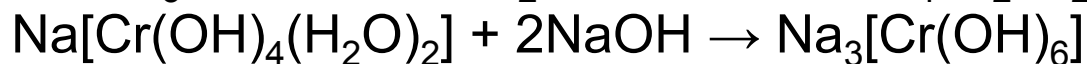
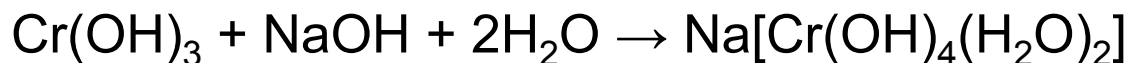


Tavením s oxidačními činidly přechází na oxid chromitý při teplotách okolo 500 C:

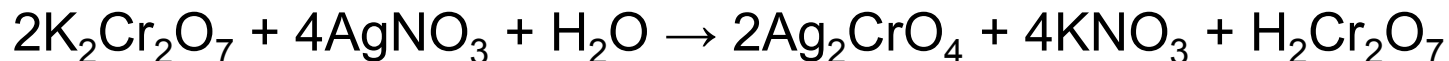


S kyslíkem tvoří žlutý alkalický oxid chromnatý CrO, zelený amfoterní oxid chromitý Cr₂O₃ a hnědočervený kyselý oxid chromový CrO₃.

Hydroxid chromnatý Cr(OH)₂ je slabě alkalický a s kyselinami reaguje za vzniku chromnaté soli. Hydroxid chromitý Cr(OH)₃ je amfoterní, s kyselinami reaguje za vzniku chromité soli, s hydroxidy alkalických kovů vytváří alkalické hexahydroxochromitany:



Od oxidu chromového se odvozuje silná kyselina chromová H₂CrO₄ a kyselina dichromová H₂Cr₂O₇. Obě kyseliny i jejich soli mají silné oxidační účinky. Soli kyseliny chromové - chromany jsou stále pouze v alkalickém prostředí, v kyselém prostředí přecházejí na dichromany. Srážením rozpustných dichromanů kationty stříbra, barya nebo olova vznikají vždy nerozpustné chromany, nikoliv dichromany:



Ve sloučeninách vystupuje chrom nejčastěji jako trojmocný, trojmocný chrom má sklon tvořit četné barevné komplexní sloučeniny s koordinačním číslem 6.

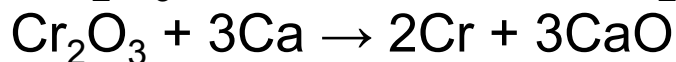
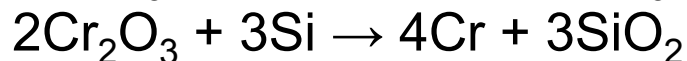
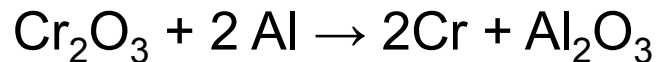
Chromité soli slabých kyselin ve vodných roztocích silně hydrolyzují za vzniku hydroxidu chromitého.

Sloučeniny dvoumocného a šestimocného chromu jsou nestálé. Sloučenin jednomocného, čtyřmocného a pětimocného chromu je známo pouze několik, např. chloristan chromný CrClO_4 , fluorid chromičitý CrF_4 nebo oxid chromičný Cr_2O_5 . Ve sloučeninách typu $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ se chrom vyskytuje v oxidačním stupni -II.

V přírodě se chrom vyskytuje nejčastěji v rudách **chromit** $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ a **krokoit** PbCrO_4 .

Pro technické účely se chrom vyrábí jako ferochrom redukcí chromitu uhlíkem v elektrické nebo Martinské peci.

Výroba čistého chromu se provádí z Cr_2O_3 aluminotermicky, redukcí Cr_2O_3 křemíkem nebo vápníkem, redukcí CrCl_3 vápníkem v tavenině BaCl_2 nebo elektrolýzou kyseliny chromové H_2CrO_4 . Průběh redukce oxidu chromitého hliníkem, křemíkem a vápníkem popisují rovnice:

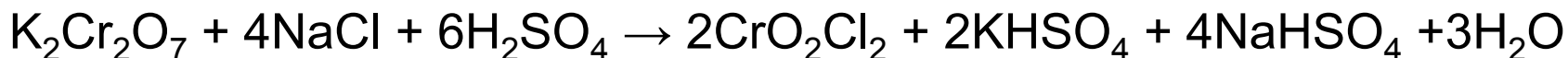


Ve fázi nadějných pokusů je výroba chromu elektrolytickou redukcí Cr_2O_3 pomocí taveniny CaCl_2 , kalciotermická redukce kovů (*FFC metoda*) je popsána při výrobě titanu.

Chrom má značný význam v metalurgii, přídavek chromu do oceli podstatně ovlivňuje žáruvzdornost, tvrdost a odolnost proti chemické a elektrochemické korozi v oxidačním prostředí a používá se při povrchové úpravě kovů. Jako legující prvek má podstatný vliv na kalitelnost vytvrditelných slitin hliníku.

Oxid chromitý se používá jako zelený pigment (*tisk bankovek*), jako součást katalyzátorů pro celou řadu chemických výrob (*syntéza metylaloholu*) a jako žáruvzdorný materiál na výrobu slévárenských forem.

Některé **chromany a dichromany** slouží jako důležitá oxidační činidla, v organické chemii se používá např. *Jonesova oxidace* sekundárních alkoholů na ketony dichromanem draselným v kyselém prostředí. **Chroman draselný** je hlavní součástí detekčních trubiček na alkohol. Dichroman amonný $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a **trichroman amonný** $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ se omezeně využívají v pyrotechnice. **Chromité soli** se využívají v koželužství při chromočinění kůží. Zajímavou sloučeninou chromu je snadno připravitelný **chlorid chromylu** CrO_2Cl_2 , který ve směsi s některými běžnými látkami poskytuje zajímavé pyrotechnické efekty.



Rozpustné sloučeniny šestimocného chromu patří mezi významně toxické látky a jsou zařazeny mezi karcinogeny. Dichromany jsou podle zákona v ČR klasifikovány jako vysoce toxické.

Molybden

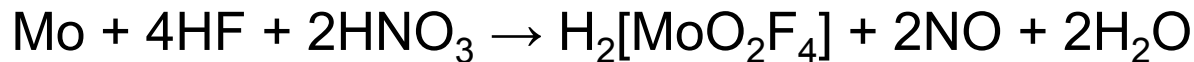
= stříbrobílý, lesklý, značně tvrdý kov. Je znám i v šedé práškové formě.

Molybden je chemicky značně odolný prvek. Za normální teploty reaguje kompaktní kovový molybden pouze s fluorem za vzniku fluoridu molybdenového MoF_6 , s ostatními prvky reaguje pouze za vysokých teplot. Práškový molybden je podstatně reaktivnější, s chlorem se slučuje na chlorid molybdeničný MoCl_5 již za teploty 40 C, s bromem se slučuje za vzniku bromidu molybdenitého MoBr_3 . S oxidem uhelnatým probíhá reakce při teplotě 200 C za vzniku hexakarbonylu $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$. S dusíkem se přímo neslučuje, s amoniakem tvoří nitridy Mo_2N a MoN .

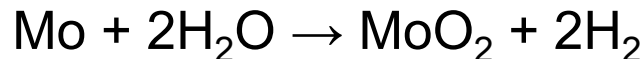
V hydroxidech ani běžných kyselinách se nerozpouští, reakce molybdenu s kyselinou dusičnou probíhá zvolna za vzniku oxidu molybdenového:



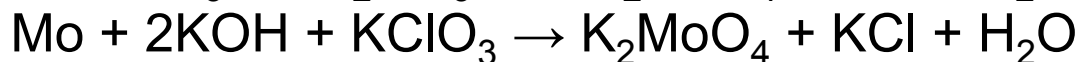
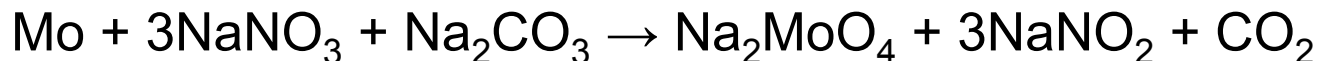
Molybden se nejlépe rozpouští ve směsi koncentrované kyseliny fluorovodíkové a horké koncentrované kyseliny dusičné, reakce probíhá za vzniku komplexní kyseliny:



Reakce molybdenu s vodní párou probíhá při teplotě nad 700 C:



Molybden velmi snadno reaguje s taveninami dusičnanů, chlorečnanů nebo peroxidů alkalických kovů, produktem reakce jsou alkalické molybdenany:



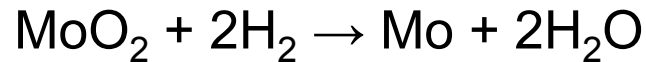
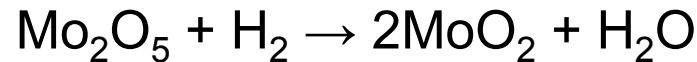
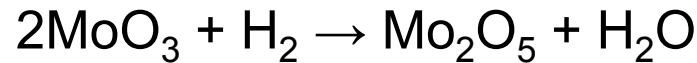
Ve sloučeninách vystupuje molybden v oxidačních stavech II až VI. Vyznačuje se silnou afinitou ke kyslíku, kromě oxidů běžného složení tvoří i přechodné oxidy se zajímavou strukturou - Mo_9O_{26} , Mo_8O_{23} nebo $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ a řadu dalších.

Od oxidu molybdenového MoO_3 se odvozují molybdenany $[\text{MoO}_4]^{2-}$. Molybdenany v kyselém prostředí snadno přecházejí na složité molybdenany, např. molybdenan sodný Na_2MoO_4 působením kyseliny sírové postupně přechází na heptamolybdenan $\text{Na}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, oktamolybdenan $\text{Na}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ a dokonce i na hexatriakontamolybdenan oktasodný $\text{Na}_8\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}$.

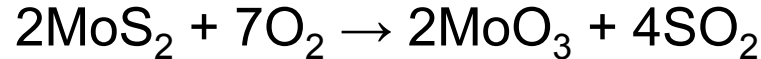
Existují však mnohem exotičtější sloučeniny molybdenu, např. působením hydroxylaminu NH_2OH na okyselený roztok molybdenanu amonného za vysokých teplot je možné získat sloučeninu $(\text{NH}_4)_{25}[\text{Mo}_{154}\text{O}_{420}(\text{NO})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]$. Působením hydroxylaminu a některých solí vanadylu je možné získat $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_{57}\text{V}_6\text{O}_{183}(\text{NO})_6(\text{H}_2\text{O})_{18}]$.

V přírodě se molybden nejčastěji vyskytuje v minerálech **molybdenit** MoS_2 , **wulfenit** PbMoO_4 nebo **powellit** CaMoO_4 .

Výroba molybdenu se provádí redukcí oxidu molybdenového vodíkem ve fluidní peci. Redukce oxidu molybdenového probíhá postupně v jednotlivých teplotních pásmech pece ve třech krocích při teplotách 400 až 1100 C. Postupný průběh redukce znázorňují rovnice:



Produktem redukce je práškový molybden, který se slinováním při teplotě 2400 C převádí do kovové podoby. Oxid molybdenový potřebný k redukcí se připravuje oxidačním pražením molybdenitu při teplotě okolo 700 C:



Z výpražku se těkavý oxid molybdenový odděluje destilací při teplotě 1000 C, nebo vyluhováním ve vodném roztoku amoniaku, v tomto případě nejprve vznikne rozpustný molybdenan amonný, ze kterého hydrolyzou vznikne kyselina molybdenová. Kyselina molybdenová se termickým rozkladem převede na oxid o vysoké čistotě.

Dalším způsobem přípravy oxidu molybdenového je alkalické tavení molybdenitu v plamenné peci za přítomnosti uhličitanu sodného. Reakcí vzniká molybdenan sodný, který se rozkládá koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou za vzniku oxidu molybdenového.

Pro technické účely se molybden připravuje aluminotermicky jako slitina se železem - feromolybden. Kompaktní molybden o velmi vysoké čistotě se připravuje elektrolýzou eutektické taveniny NaCl, KCl a K_3MoCl_6 . Elektrolýzou MoO_3 rozpuštěného při teplotě 1000 C v tavenině $Na_4P_2O_7$, $Na_2B_4O_7$ a NaCl se připravuje čistý práškový molybden.

Molybden nalézá široké uplatnění zvláště v metalurgii pro výrobu speciálních magnetických, rychlořezných a kyselinovzdorných ocelí. Vysokopevné ocele s přísadou molybdenu se využívají zejména ve zbrojním průmyslu. Molybdenové dráty se používají v žárovkách jako nosiče žhavicích vláken a pro výrobu topných odporů do elektrických pecí.

Sulfid MoS_2 se ve směsi s grafitem nebo syntetickými oleji používá jako průmyslové plastické mazivo.

Molybdenan amonný $(NH_4)_2MoO_4$ je důležité analytické činidlo pro důkaz kyseliny fosforečné (*molybdenová soluce*).

Disilicid $MoSi_2$ slouží k výrobě žáruvzdorné keramiky a topných těles.

Oxid molybdenový MoO_3 a oxid molybdeničitý MoO_2 se používají jako katalyzátory některých organických reakcí.

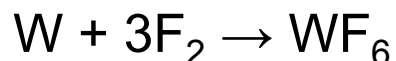
Dimerní chlorid molybdeničitý Mo_2Cl_{10} se používá jako chlorační činidlo v organické chemii.

Hexakarbonyl molybdenu $Mo(CO)_6$ je důležitým činidlem v chemii organokovových sloučenin.

Wolfram

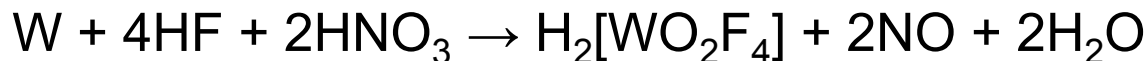
= bílý lesklý kov, který se vyznačuje značnou chemickou odolností. Wolfram je po chromu druhý nejtvrdší kov a má nejvyšší teplotu tání ze všech kovů.

Za laboratorní teploty reaguje pouze s fluorem za vzniku fluoridu wolframového WF_6 :

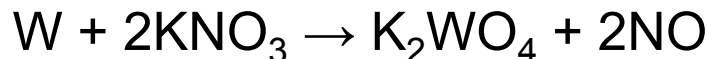
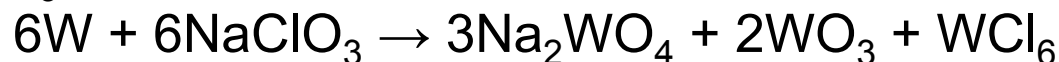


S chlorem reaguje za vzniku chloridu wolframového WCl_6 až za teploty nad 500 C, se sírou a selenem se slučuje až při teplotách nad 800 C. S oxidem uhelnatým reaguje práškový wolfram již při teplotě 200 C za vzniku hexakarbonylu $[W(CO)_6]$.

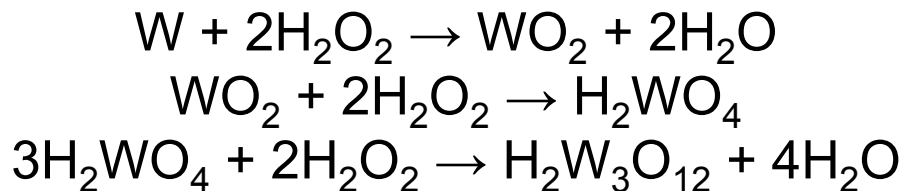
Kompaktní kovový wolfram nereaguje s běžnými kyselinami, s lučavkou královskou a koncentrovanou kyselinou dusičnou reaguje velmi pomalu a pouze na svém povrchu. Nejlepším rozpouštědlem wolframu je horká směs koncentrovaných kyselin dusičné a fluorovodíkové:



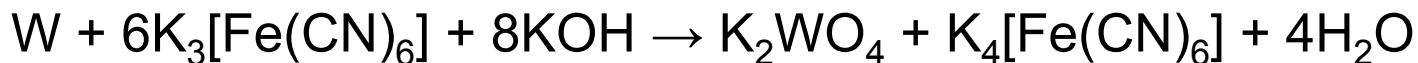
Velmi ochotně reaguje s alkalickými oxidačními taveninami, např. $NaClO_3$, Na_2O_2 nebo KNO_3 za vzniku wolframů:



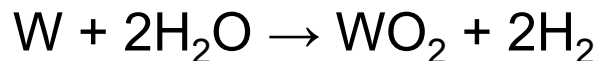
S peroxidem vodíku reaguje práškový wolfram již za normální teploty:



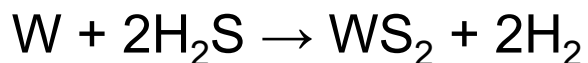
V alkalickém prostředí ochotně probíhá reakce wolframu s hexakynoželezitany:



Wolfram je i za normální teploty silně korodován vodným roztokem chloridu železitého nebo amoniaku a amoniakálními roztoky dvoumocné mědi. Při teplotě 600 C probíhá reakce wolframu s vodní párou:



Při teplotě nad 400 C se wolfram snadno slučuje se sirovodíkem:



Ve sloučeninách vystupuje wolfram nejčastěji v oxidačním stupni VI obvykle ve formě wolframanů $[\text{WO}_4]^{-2}$, méně často se vyskytuje jako kation W^{6+} . Sloučenin, ve kterých se vyskytuje šestimocný wolfram ve formě kationu je známo pouze několik, jedná se zejména o fluorid, chlorid, bromid, sulfid a oxid. Kromě běžných oxidů WO_3 a WO_4 vytváří také oxidy poněkud exotických struktur W_4O_{11} nebo $\text{W}_{10}\text{O}_{29}$.

Wolfram má silný sklon k tvorbě komplexních aniontů (*parawolframany*) se zajímavou strukturou a ještě zajímavějšími názvy. Postupnou kondenzací wolframanů v kyselém prostředí mohou vznikat např.

henikosaoxohydrogenhexawolframany $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{-5}$,

ditetrakontaoxidihydrogendodekawolframany $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{-10}$ nebo

tetrakontaoxidihydrogendodekawolframany $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{-6}$.

Parawolframan amonný $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ slouží k přípravě téměř všech dalších sloučenin wolframu.

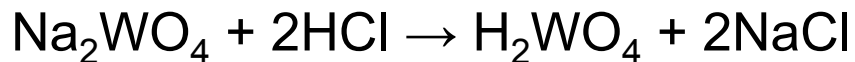
Nejdůležitější wolframové rudy jsou **wolframit** $(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$, **ferberit** FeWO_4 , **hübnerit** MnWO_4 , **scheelit** CaWO_4 a **stolzit** (raspit) PbWO_4 .

Technologie výroby wolframu se skládá ze dvou základních kroků, nejprve probíhá poměrně složitá příprava a rafinace kyseliny wolframové, poté následuje redukce oxidu wolframového na práškový wolfram. Výroba kyseliny wolframové z wolframitu, hübneritu a příbuzných rud začíná flotací a magnetickou separací. Vzniklý rudný koncentrát se nejprve oxidačně praží, pražením se odstraní hlavní příměsi síry a arsenu. Následuje loužení kyselinou sírovou, při kterém se odstraňují další nečistoty, zejména fosfor.

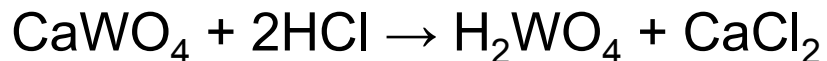
Dalším krokem je tavení rudného koncentrátu se sodou nebo hydroxidem sodným v plamenné peci při teplotě 800-900 C. Při alkalickém tavení vzniká rozpustný wolfram sodný:



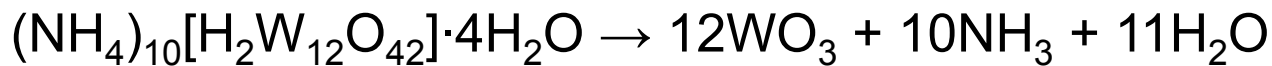
Wolfram sodný se vylouží vodou a podrobí se působení koncentrované kyseliny chlorovodíkové za vzniku žluté sraženiny kyseliny wolframové:



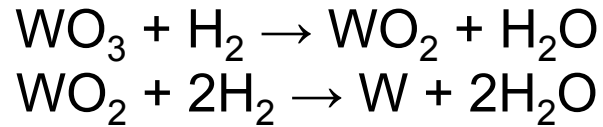
Technologie výroby kyseliny wolframové ze sheelitu je podstatně jednodušší, není nutno používat alkalické tavení, na rudný koncentrát se působí koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou, produktem je přímo kyselina wolframová:



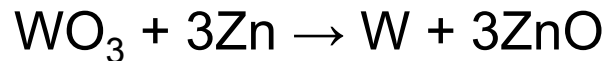
Vysrážená surová kyselina wolframová obsahuje značný podíl železa i dalších nečistot a k získání čistého oxidu wolframového se musí se rafinovat. Obvykle se reakcí s vodným roztokem amoniaku připraví parawolfram amonný $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]$, který se čistí frakční krystalizací. Překrystalizovaný parawolfram se termickým rozkladem převede na čistý oxid wolframový:



Posledním krokem při výrobě wolframu je redukce čího oxidu na práškový wolfram. Jako redukční činidlo se používá vodík, uhlík nebo zinek. Redukce oxidu wolframového vodíkem probíhá ve dvou stupních:



První reakce probíhá v rozmezí teplot 500-700 C, druhý stupeň redukce probíhá za teploty 1000-1100 C. Redukce oxidu wolframového uhlíkem se provádí v niklových kelímcích při teplotě 1300-1400 C, redukce práškovým zinkem probíhá v redukční atmosféře vodíku nebo oxidu uhelnatého při teplotě 800 C podle rovnice:



Vzniklý oxid zinečnatý se z reakční směsi odstraní promýváním kyselinou chlorovodíkovou.

Práškový wolfram se slinováním ve vodíkové atmosféře při teplotě 3000 C a kováním převádí na kompaktní kovový wolfram nebo se z něj střídavým působením kyseliny chlorovodíkové a hydroxidu sodného připravuje koloidní wolfram. Pro běžné technické využití se wolfram obvykle připravuje ve formě slitiny se železem jako **ferowolfram**.

Pseudoslitina wolframu s chromem připravená metodami práškové metalurgie slouží k výrobě rychlořezných ocelí. Pro svou značnou hustotu a vhodné mechanické vlastnosti se wolfram spolu s ochuzeným uranem používá ke konstrukci **průbojných protipancéřových projektilů** a nachází i další rozsáhlé využití ve zbrojní výrobě.

Těžké slitiny na bázi wolframu se používají ke konstrukci rotorů gyroskopů, rotačních regulátorů nebo vyvažovacích prvků listů vrtulníkových rotorů. Hodnota koeficientu tepelné roztažnosti wolframu je velice blízká koeficientu tepelné roztažnosti tvrzeného skla, wolfram se proto používá ke konstrukci těsnění sklo-kov ve výkonných světelných zdrojích.

Wolframan barnatý BaWO_4 a **wolframan zinečnatý** ZnWO_4 se používají jako bílé pigmenty, **kyselina wolframová** jako žlutý pigment, **wolframan sodný** Na_2WO_4 se používá pro nehořlavé úpravy textilu.

Wolframan vápenatý CaWO_4 má luminoformní vlastnosti, používá se k výrobě zářivek.

Velmi tvrdý **karbid** W_2C spolu s kobaltem tvoří známou tvrdou slitinu **vidium**. **Sulfid wolframičitý** WS_2 je využíván jako katalyzátor při hydrokrakování a jako průmyslové mazivo. Jako průmyslové mazivo je využíván také **selenid wolframičitý** WSe_2 .

Oxid wolframový na křemelině je katalyzátorem při výrobě ethanolu přímou hydratací ethylenu.

Karbid wolframu WC se používá k výrobě obráběcích nástrojů, hrotů per a k výrobě protipancéřové munice, jako účinný reflektor neutronů se používá v jaderné technice.

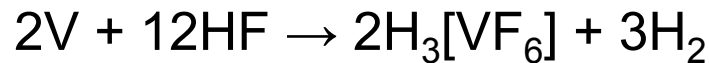
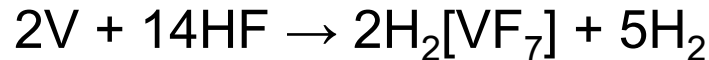
Fluorid wolframový WF_6 je důležitou látkou při výrobě polovodičů.

Hexakarbonyl wolframu $[W(CO)_6]$ se používá jako katalyzátor polymerace olefinů a k pokovování keramiky.

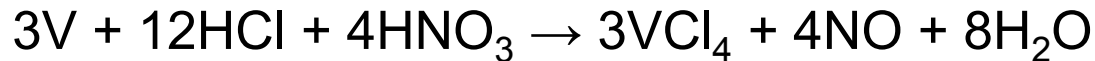
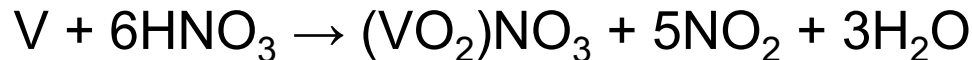
Borid W_2B_5 **a silicid** WSi_2 se používají jako ochranné povlaky na břity obráběcích nástrojů a na namáhané strojní součásti.

Vanad

ocelově šedý, výjimečně tvrdý kov. Vanad je prvek na vzduchu stálý, nereaguje s vodou, hydroxidy ani se zředěnými kyselinami. Vanad je značně odolný proti korozivním účinkům mořské vody, práškový vanad je na vzduchu pyroforní. Dobře se rozpouští se v kyselině fluorovodíkové. Reakce vanadu s kyselinou fluorovodíkovou probíhá za vzniku komplexní kyseliny heptafluorovanadičné a vývoje vodíku, reakcí s horkou koncentrovanou kyselinou vznikne komplexní kyselina trihydrogenhexafluorovanaditá:



Vanad reaguje i s horkou koncentrovanou kyselinou dusičnou, sírovou a lučavkou královskou:



S kyslíkem vytváří zásaditý oxid VO a amfoterní oxidy V_2O_3 , VO_2 a V_2O_5 , s vodíkem tvoří hydrid se zajímavým vzorcem $VH_{0,71}$, s halogeny reaguje za vzniku těkavých a snadno hydrolyzujících halidů VF_5 , VCl_4 , VBr_3 a VI_3 .

Reakcí V_2O_5 s alkalickými roztoky vznikají barevné alkalické polyvanadičnany $[V_3O_9]^{9-}$, $[V_4O_{12}]^{4-}$, $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ a další. Reakcí oxidu vanadičného s kyselinami vznikají soli vanadylu.

Vodné roztoky solí vanadu jsou obvykle různě zbarvené. Pestrá barevnost vodných roztoků sloučenin vanadu je způsobena tvorbou barevných hydratovaných iontů. Pro dvoumocný vanad je typická tvorba fialových iontů $[V(H_2O)_6]^{2+}$, trojmocný vanad obvykle vytváří zelené kationty $[V(H_2O)_6]^{3+}$, čtyřmocný vanad tvoří modré $[VO(H_2O)_5]^{2+}$.

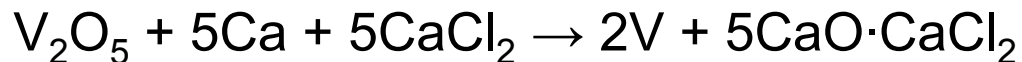
Pětimocný vanad v roztocích vytváří celou řadu iontů v závislosti na pH. V alkalickém prostředí tvoří fialové $[V(O_2)_4]^{3-}$, v neutrálním prostředí žluté $[VO_2(O_2)_2]^{3-}$ a v kyselém prostředí červené $[VO(O_2)]^+$. Vanadnaté a vanadité sloučeniny jsou redukční činidla a snadno se oxidují, sloučeniny vanadu v ox. stavech IV a V jsou stabilní.

Vanad tvoří i sloučeniny ve kterých se vyskytují v záporném oxidačním stavu - **vanadidy**. Známý je např. hexakarnonylvanadid sodný $Na[V(CO)_6]$.

V přírodě se vanad nalézá ve více než 200 různých nerostech, pro průmyslové využití mají největší význam tyto rudy vanadu: **patronit** VS_4 , **vanadinit** $Pb_5(VO)_4Cl$, **sulvanit** $3Cu_2S \cdot V_2S_5$, **karnotit** $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$ a **coulsonit** FeV_2O_4 .

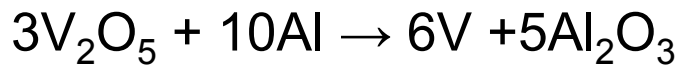
Vanad se nejčastěji vyrábí z odpadů při výrobě železa - strusky, nebo z patronitu. Po technické účely se nejčastěji vyrábí slitina vanadu se železem - **ferovanad**.

Princip výroby vanadu ze železné strusky spočívá v **oxidačním pražení strusky** za přítomnosti Na_2CO_3 nebo NaOH při teplotě okolo 850 C . Vanad tvoří rozpustný vanadičnan sodný NaVO_3 , ze kterého okyselením vzniká oxid vanadičný V_2O_5 . Čistý vanad se vyrábí kalciotermickou redukcí oxidu vanadičného směsí kovového vápníku a chloridu vápenatého při teplotě $900\text{-}950\text{ C}$ za zvýšeného tlaku (*postup McKechnie - Seybair*):

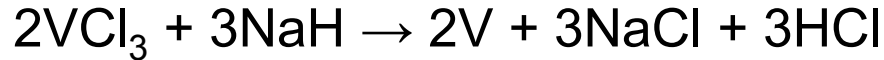
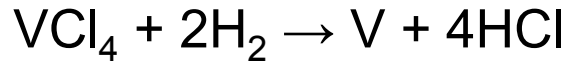
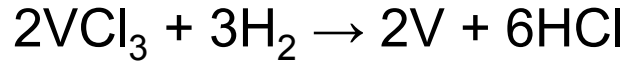


Při výrobě vanadu z patronitu se provádí **tavení rudy v plamenové peci** s přísadou tavidel. Při tom se specificky těžší příměsi usadí, zatímco vanad přechází do strusky, ze které se ve formě ferovanadu získává aluminotermicky.

Postupuje se tak, že se struska obsahující vanad smísí se zrněným hliníkem a železem za přísady tavidel (*kazivce a boraxu*), zahřívá se v kelímcích nebo v šachtové peci do červeného žáru a pak se směs zapálí



Laboratorní příprava velmi čistého vanadu se provádí redukcí chloridu vanaditého nebo vanadičitého vodíkem nebo hydridem sodným:



Největší využití nachází vanad v metalurgii. V množství 0,1 až 0,2 % se přidává do oceli a litiny pro zvýšení pevnosti a pružnosti. Slouží také k výrobě permanentních magnetů.

Významné je použití **oxidu V_2O_5** jako katalyzátoru při výrobě kyseliny sírové kontaktním způsobem, při výrobě anhydridu kyseliny ftalové oxidací naftalenu nebo při výrobě antrachinonu oxidací antracenu.

Oxid vanaditý V_2O_3 je velmi účinným katalyzátorem řady hydrogenačních reakcí.

Chlorid vanadnatý VCl_2 se používá jako silné redukční činidlo v organické chemii.

Chlorid vanaditý VCl_3 a **bromid vanaditý VBr_3** vytváří s vodním roztokem kyseliny mekonové intenzivní temně červené zbarvení a využívají se proto jako analytická činidla k důkazu opia.

Chlorid vanadičitý VCl_4 se jako katalyzátor polymerace alkenů využívá v gumárenství.

Fluorid vanadičný VF_5 se jako silné fluorační činidlo používá v organické chemii.

Vanadičnan amonný NH_4VO_3 je katalyzátorem při výrobě kyseliny adipové oxidací cyklohexanolu.

Karbid vanadu VC se používá k výrobě žáruvzdorných materiálů.

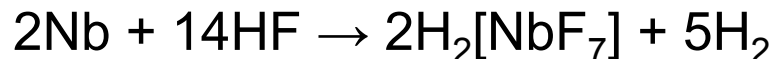
Nitridy vanadu VN a V_2N slouží k povrchové úpravě mechanicky namáhaných strojních součástí.

Síran vanadylu (2+) $VOSO_4$ a **chlorid vanadylu (3+)** $VOCl_3$ se používají jako laboratorní činidla.

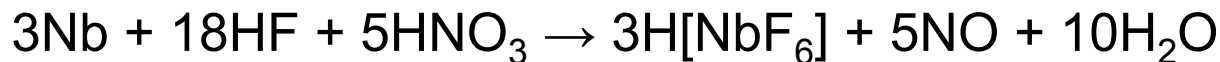
Všechny rozpustné sloučeniny vanadu jsou jedovaté.

Niob

= šedý, středně tvrdý kov. Niob nereaguje s alkalickými hydroxidy ani s minerálními kyselinami. Reaguje pouze pomalu s kyselinou flourovodíkovou, produktem reakce niobu s HF je komplexní kyselina heptafluoroniobičná a vodík:



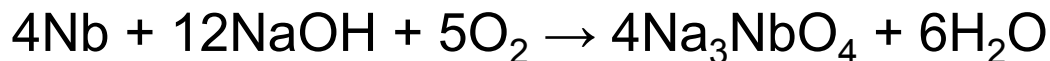
Reakce niobu se směsí koncentrovaných kyselin flourovodíkové a dusičné probíhá za vzniku komplexní kyseliny hexafluoroniobičné:



Práškový niob reaguje s roztoky alkalických hydroxidů:



Za teplot nad 500 C reaguje s taveninami alkalických hydroxidů za vzniku alkalických niobičnanů:



Korozi vzdušným kyslíkem podléhá teprve při teplotě nad 500 C. Za normální teploty se přímo slučuje pouze s fluorem, za vyšších teplot reaguje s chlorem, sírou a selenem. Ve sloučeninách vystupuje niob nejčastěji jako pětimocný. Sloučeniny niobu v dalších oxidačních stavech nejsou příliš rozšířené, obvykle se jedná pouze o chloridy a oxidy.

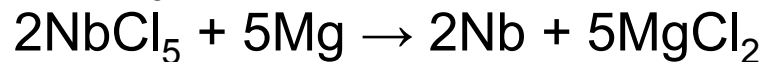
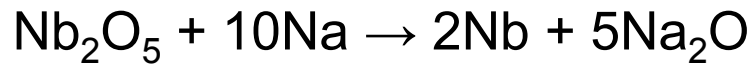
Ze všech známých prvků má niob nejvyšší bod supravodivosti - 9,25 K, niob je supravodič II. typu. Jemně rozptýlený práškový niob je explozivní a pyroforní.

V přírodě se niob nalézá v různých nerostech, vždy současně s tantalem, v malé míře doprovází některé cínové rudy (kassiterit). Nejdůležitějšími minerály niobu jsou **tantalit** $(\text{Mg,Fe})(\text{Ta,Nb})_2\text{O}_6$, **kolumbit** $\text{Fe}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$ a **fergusonit** $(\text{Ce,La,Nd,Y})\text{NbO}_4$, ale rozhodující význam pro průmyslovou těžbu má dnes brazilský **pyrochlor** $(\text{Ca,Na})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH,F})$.

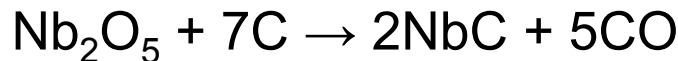
Průmyslová **výroba niobu z tantalitu** se provádí společně s výrobou tantalu. Na rudný koncentrát se působí horkou směsí kyseliny fluorovodíkové a sírové, niob a tantal přecházejí do roztoku jako komplexní fluoridy $\text{H}_2[\text{NbOF}_5]$ a $\text{H}_2[\text{TaF}_7]$. Separace obou kovů se provádí frakční krystalizací (*de Marignacův proces*) nebo častěji selektivní extrakcí cyklohexanolem nebo metylizobutylketonem. Z rozpouštědel se ve vodném prostředí niob vysráží přidávkem fluoridu draselného jako nerozpustný oxopentafluoroniobát draselný $\text{K}_2[\text{NbOF}_5]$.

Stále větší význam dnes získává o mnoho jednodušší **výroba niobu z pyrochloru**, při které není nutná složitá separace tantalu. Po rozpuštění v kyselině fluorovodíkové se z roztoku niob vyloučí působením vodného roztoku amoniaku jako nerozpustný oxid niobičný. Pyrochlor se také zpracovává Krollovou metodou, tj. chlorací, při které niob přechází na chlorid niobičný s jeho následnou redukcí pomocí hořčíku. V minulosti se menší množství niobu získávalo také ze strusky po výrobě cínu z některých druhů asijských cínových rud.

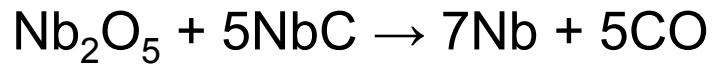
Čistý **kovový niob** se získává tavnou elektrolýzou směsi $K_2[NbOF_5]$ a $NaCl$, redukcí oxidu niobičného sodíkem nebo redukcí chloridu niobičného hořčíkem:



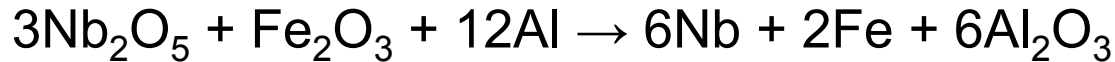
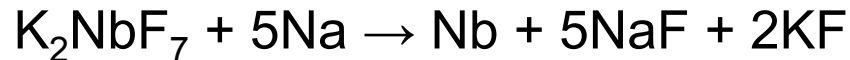
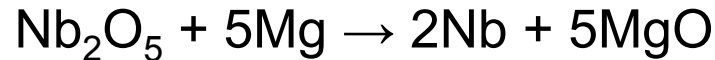
Mezi další způsoby výroby kovového niobu patří redukce oxidu niobičného uhlíkem, která se provádí při teplotě 1600-1800 C v indukční nebo odporové elektrické peci. Pracuje se za vysokého vakua. Vstupní surovinou jsou pelety vyrobené slisováním stechiometrického množství oxidu niobičného a sazí. Jako pojivo se používá obvykle cukr nebo kafr. Nejprve probíhá reakce:



Po vychlazení se pelety s obsahem karbidu rozemelou na prášek, po smísení s dalším podílem oxidu se opět peletují. Ve vysokofrekvenční elektrické peci při teplotě 2100 C a ve vakuu probíhá reakce:



Práškový niob se vyrábí **redukcí** oxidu niobičného **kovovým hořčíkem**, redukcí heptafluoroniobičnanu draselného K_2NbF_7 **sodíkem**, technický niob pro legování ocelí (*feroniobium*) se vyrábí **aluminotermickou redukcí** směsi oxidu niobičného a oxidu železitého:



Niob je důležitou feritotvornou přísadou do legovaných ocelí, díky své afinitě k uhlíku zabraňuje vzniku karbidů chromu v oceli a tím omezuje tvorbu mezikrystalické koroze. Niobové nerezavějící oceli s 0,5 - 1 % Nb jsou žáruvzdorné a korozivzdorné a zhotovují se z nich lopatky plynových turbín a proudových motorů. Z ocelí s obsahem 1 až 4 % Nb se vyrábí tvrdé břity obráběcích nástrojů. Niob je hlavní složkou slitin pro výrobu kardiostimulátorů, kostních implantátů, nebo kontejnerů na radioaktivní odpad a pro výrobu chladících potrubí pro jaderné reaktory chlazené kapalným sodíkem nebo draslíkem.

Niob a jeho sloučeniny nachází uplatnění zejména ve sklářství.

V malém množství se ve formě **oxidu niobičného** Nb_2O_5 přidává ke sklovině při výrobě některých druhů optického skla.

Fluorid niobičný NbF_5 slouží jako katalyzátor rozkladu kovových hydridů, využívaných k usklaňování vodíku, velice tvrdý **karbid niobu** NbC se používá k výrobě řezných nástrojů.

Nitrid niobitý NbN slouží k výrobě detektorů fotonů a infračerveného záření.

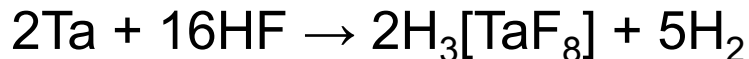
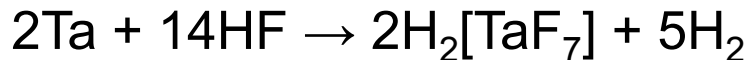
Některé slitiny a sloučeniny niobu se používají k výrobě supravodivých materiálů. Mezi supravodiče patří např. slitiny niobu s titanem nebo zirkoniem. Ze sloučenin mají supravodivé vlastnosti např. Nb_3Sn , Nb_3Al a Nb_3Ge .

Tantal

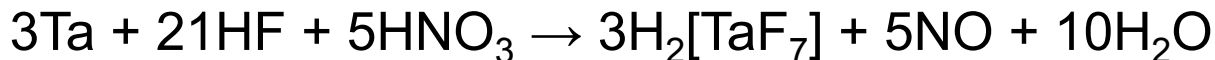
= platinově šedý, značně tvrdý, neobyčejně tažný kov. Má mimořádnou chemickou odolnost, za normální teploty reaguje pouze s fluorem, při vysokých teplotách se přímo slučuje i s chlorem a sírou.

Ve sloučeninách vystupuje tantal téměř výhradně jako pětimocný, ze sloučenin tantalu v nižším mocenství jsou obvyklé pouze chloridy.

Kompaktní kovový tantal se nerozpouští v žádné minerální kyselině, nereaguje ani s alkalickými hydroxidy. Pomalu reaguje pouze s kyselinou fluorovodíkovou, produktem reakce tantalu se zředěnou HF je komplexní kyselina heptafluorotantaličná a vodík, s koncentrovanou kyselinou fluorovodíkovou tantal reaguje za vzniku komplexní kyseliny trihydrogenoktafluorotantaličné:



Nejlépe se však rozpouští ve směsi koncentrovaných kyselin fluorovodíkové a dusičné:



V přírodě se tantal nachází jako ryzí kov a v minerálech **tantalit** $(\text{Fe,Mn})\text{Ta}_2\text{O}_4$, **kolumbit** $(\text{Fe,Mn})(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$ a **niobit** vždy v doprovodu niobu.

Coltan je průmyslový název kolumbitu-tantalitu, matně černé rudy, ze které se získávají prvky niob a tantal. Coltan se ve velkých množstvích nachází v Kongu, kde se odhaduje 80 procent celosvětových zásob.

K jeho získávání jsou v Kongu různými ozbrojenými skupinami využíváni vesničané, četně dětí. Takto vytěžený coltan se často ze země pašuje.



Při rafinaci se z coltanu stává teplotně odolný prášek s vysokou permitivitou. Tantal z coltanu je důležitou součástí při výrobě kondenzátorů, používaných při výrobě malých elektronických součástek, zejména mobilních telefonů, notebooků a ostatních elektronických přístrojů.

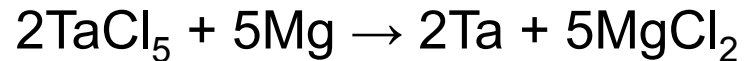
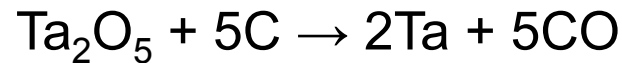
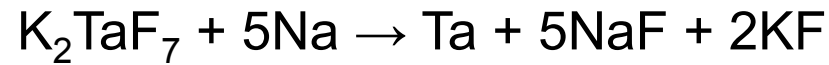
Výroba tantalu a niobu se provádí dvěma základními způsoby, obvyklejší je **hydrometalurgický postup**, který spočívá v loužení rudného koncentrátu horkou směsí kyseliny flourovodíkové a sírové. Méně používaný je **pyrometalurgický postup**, který se provádí tavením rudného koncentrátu s hydroxidy alkalických kovů, sodou nebo potaší.

V prvním případě přechází tantal a niob do roztoků, z nichž krystalizují komplexní fluoridy K_2TaF_7 a K_2NbF_7 . V druhém případě vznikají alkalické niobičnany a tantaličnany Na_5NbO_5 a Na_5TaO_5 , ze kterých působením kyseliny chlorovodíkové vznikají hydratované oxidy $Ta_2O_5 \cdot xH_2O$ a $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$.

K separaci jednotlivých kovů se v minulosti používal de Marignacův krystalizační postup, který využíval rozdílné rozpustnosti komplexních fluoridů ve vodě, v současnosti se v průmyslovém měřítku k oddělení tantalu a niobu využívá selektivní kapalinová extrakce do organických rozpouštědel nebo se k separaci obou kovů využívá iontomeničů.

Menší množství tantalu se získává z odpadních strusek po výrobě cínu z některých druhů asijského kasiteritu.

Kovový tantal se získává elektrolýzou taveniny K_2TaF_7 , redukcí K_2TaF_7 sodíkem, vakuovou redukcí $Ta_2O_5 \cdot xH_2O$ uhlíkem za vysokých teplot nebo Krollovou metodou redukcí chloridu tantaličného hořčíkem v elektrické peci:



Tantal se používá k výrobě elektrických kondenzátorů, chirurgických nástrojů a vláken elektronek. V některých případech tantal nahrazuje platinu. Slitiny legované tantalem se používají ke konstrukci tepelně a chemicky namáhaných zařízení pro petrochemii, spřádací trysky, plynové turbíny, jadernou energetiku a metalurgii kovů vzácných zemin.

Směsný **karbid TaC·ZrC** má nejvyšší teplotu tání ze všech doposud známých látek (*přes 4000 °C*).

Oxid tantaličný Ta_2O_5 se používá jako přísada pro zvýšení indexu lomu při výrobě optického skla.

Tantaličnan lithný $LiTaO_3$ má piezoelektrické vlastnosti a slouží se ke konstrukci elektromechanických filtrů s povrchovou akustickou vlnou (*SAW filtr*), které se používají v elektrotechnice a slouží k výrobě senzorů termokamer.

Směsné karbidy TaNbC, WTiTaC a WTiTaNbC se používají na výrobu řezných nástrojů a k povrchové úpravě zubů rýpadel a pracovních ploch průmyslových mlýnů a drtičů.

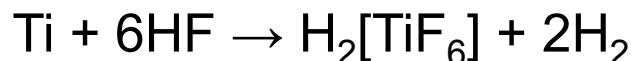
Fluorid tantaličný TaF₅ a **chlorid tantaličný TaCl₅** katalyzují alkylační reakce.

Borid Ta₃B₄ je extrémně tvrdý (*Vickers 30 GPa*) a odolný oxidaci a minerálními kyselinám do teploty 700 C, používá se pro povrchovou úpravu tepelně a chemicky namáhaných dílů. Intermetalická sloučenina tantalu a hliníku **TaAl₃** slouží k povrchové úpravě zrcadel pracujících v IR oboru spektra.

Stále populárnější je využití tantalu v klenotnictví, speciální využití nachází tantal při konstrukci pláštěů protipancéřové munice.

Titan

= kov ocelového vzhledu, velmi tvrdý a křehký. Na vzduchu je titan stálý, s fluorem reaguje při 150 C za vzniku fluoridu titaničitého TiF_4 , s chlorem reaguje za vzniku chloridu titaničitého TiCl_4 až při teplotě 300 C, s ostatními nekovy se slučuje až za mnohem vyšších teplot. Má značnou afinitu k uhlíku a křemíku a snadno se slučuje na karbid TiC a silicid TiSi_2 , s dusíkem reaguje za vzniku nitridu TiN . Dobře rozpustný je v kyselině fluorovodíkové HF za vzniku komplexní kyseliny hexafluorotitaničité:

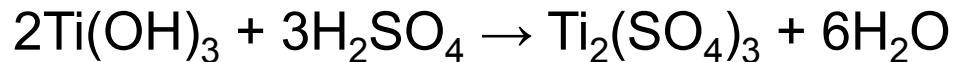


Pomalu reaguje se zředěnými horkými roztoky HCl a HBr za vzniku typicky světlefialově zbarveného komplexu hexaaquatitanitého $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

S kyselinou sírovou titan reaguje za vzniku komplexní kyseliny trisulfatotitaničité:



S kyslíkem tvoří oxid titanitý Ti_2O_3 a titaničitý TiO_2 . Hydroxid titanitý $\text{Ti}(\text{OH})_3$ je slabá zásada a reaguje s kyselinami za vzniku titanité soli:



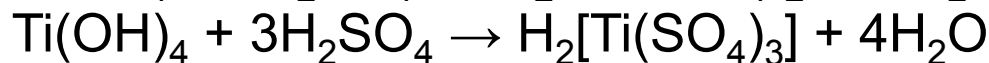
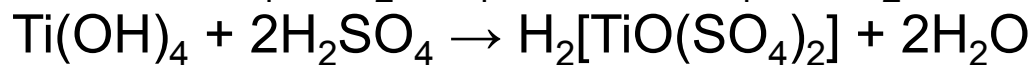
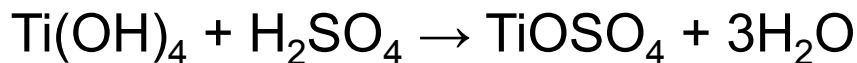
Naproti tomu hydroxid titaničitý $\text{Ti}(\text{OH})_4$ je výrazně amfoterní, s hydroxidy alkalických kovů reaguje za vzniku alkalických hexahydroxytitaničitanů:



Naproti tomu hydroxid titaničitý $\text{Ti}(\text{OH})_4$ je výrazně amfoterní, s hydroxidy alkalických kovů reaguje za vzniku alkalických hexahydroxytitanátů:



S kyselinami reaguje za vzniku solí titanylu, s nadbytkem kyseliny tvoří komplexní kyselinu disulfatotitanylu nebo kyselinu trisulfatotitaničitou:



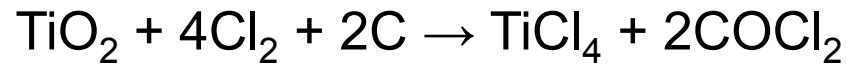
Patří mezi neušlechtilé kovy a snadno vytěsňuje ušlechtilé kovy z jejich solí. Titan má značný sklon k tvorbě komplexních sloučenin, ve kterých vystupuje obvykle s koordinačním číslem 6, méně často 4. Ve sloučeninách se titan vyskytuje nejčastěji jako čtyřmocný, sloučeniny trojmocného titanu jsou podstatně méně rozšířené, sloučenin dvoumocného titanu existuje pouze několik, např. oxid titanatý TiO a nestabilní halogenidy TiCl_2 , TiBr_2 , TiI_2 .

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.

V přírodě se titan vyskytuje značně rozptýlen, bývá obsažen téměř v každé půdě. Nejdůležitější rudy titanu jsou **ilmenit** FeTiO_3 (pokrývá 92% spotřeby), **rutil** (*anatas*, *brookit*) TiO_2 , **perovskit** CaTiO_3 a **titanit** CaTiSiO_5 .

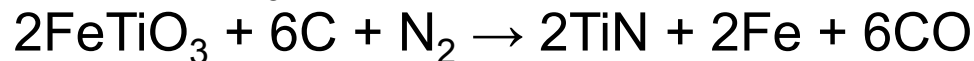
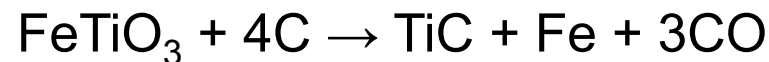
Průmyslová výroba titanu se provádí poměrně složitým, značně energeticky náročným procesem z chloridu TiCl_4 **redukci roztaveným hořčíkem nebo sodíkem** (Krollův proces výroby titanu) nebo **aluminotermicky**. Chlorid titaničitý potřebný pro Krollův proces se připravuje chlorací rutilu nebo ilmenitu.

Pokud je surovinou *rutil* TiO_2 , 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:



Chlorid titaničitý vzniká v párách a poté kondenzuje jako nažloutlá kapalina. Před vlastním Krollovým procesem se chemicky čistí a destiluje.

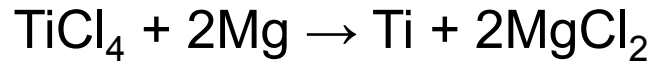
Jestliže se použije *ilmenit* FeTiO_3 , musí se nejprve provést jeho selektivní redukce v obloukové peci na surové železo, titan tvoří snadno chlorovatelný karbid, který přejde do strusky. Pokud se redukce ilmenitu provádí za přídavku vzduchu nebo amoniaku, přechází titan do snadno chlorovatelného nitridu. Průběh redukce ilmenitu zachycují rovnice:



Chlorace karbidu a nitridu vzniklých redukcí ilmenitu potom probíhá podle rovnic:



Krollův proces probíhá při teplotách 850 - 900 C v železných nádobách v ochranné atmosféře helia nebo argonu. Průběh redukce chloridu titaničitého hořčíkem vyjadřuje rovnice:



Produktem je houbovitý titan, který se usazuje na stěnách kelímku. Nezreagovaný hořčík a vzniklý chlorid hořečnatý se odstraní promýváním kyselinou chlorovodíkovou nebo vakuovou destilací. Titanová houba se slisuje do tvaru elektrody, která se přetavuje v elektrické obloukové peci na kompaktní kov.

Modifikací původního Krollova postupu je **Maddexův-Eastwoodův postup**, který spočívá v redukcí plynného chloridu titaničitého kapalným hořčíkem za zvýšeného tlaku. Produktem je suspenze kovového titanu v tavenině chloridu hořečnatého. Suspenze z redukční pece kontinuálně odtéká do elektrické pece, kde dojde k odpaření nezreagovaného hořčíku a chloridu hořečnatého. Pro některé účely se používá slitina titanu se železem - ferotitan. Ferotitan se vyrábí redukcí rutilu a železné rudy uhlím.

Ve stádiu poloprovozních zkoušek je velice perspektivní a levná výroba titanu elektrolytickou redukcí. Tento postup je po svém objeviteli prof. Frayovi pojmenován jako **Frayův proces výroby titanu (FFC proces)**. Elektrolyzují se pelety TiO_2 , elektrolytem je tavenina CaCl_2 , katoda i anoda jsou z grafitu. Pracuje se s napětím 2,8-3,2 V za teploty 950-1000 C v inertní atmosféře. Redukčním činidlem je vápník vznikající na katodě. Elektrokalciotermická redukce oxidu titaničitého probíhá v několika stupních, při kterých jako meziprodukty postupně vznikají oxidy Ti_3O_5 , Ti_2O_3 a TiO .

Elektrolyzér pro elektrolytickou redukcí tvoří skloněná ležatá nádoba. Grafitová anoda tvoří víko a katoda dno elektrolyzéro. Do šikmé mezery mezi elektrodami se kontinuálně dávkuje válcovité pelety TiO_2 o průměru 5-10 mm a výšce 2-10 mm, které se gravitačně posunují po šikmém dně. V nejnižším místě nádoby se hromadí pelety vyredukovaného titanu, které se mechanickým dopravníkem nepřetržitě odstraňují.

Výhodou FFC procesu je zejména rychlost a jednoduchost celého postupu. Stejným způsobem se pokusně podařilo vyredukovat příslušné kovy i z Cr_2O_3 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , Ta_2O_5 , WO_3 , CeO_2 . FFC procesem se také se podařilo připravit několik zajímavých intermetalických sloučenin, např. TiNi , TiAl_3 , Ni_3Al , TiNb , $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$, Ni_2MnGa .

Byly vyvinuty i další alternativní technologie výroby titanu, např. redukce chloridu titaničitého vodíkem, termický vakuový rozklad chloridu titanitého TiCl_3 na prvky, tavná elektrolýza $\text{K}_2[\text{TiF}_6]$ nebo redukce TiO_2 hydridem vápenatým.

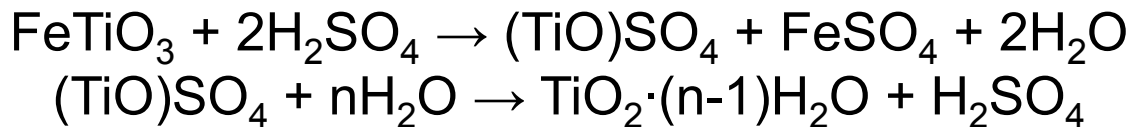
Titan se používá zejména jako přísada do speciálních **slitin**. Příklad titanu podstatným způsobem ovlivňuje jejich mechanické vlastnosti. Slitiny titanu nalézají rozsáhlé využití jako konstrukční materiál zejména ve zbrojní výrobě nebo v chemickém průmyslu. Společně s borem je důležitou legurou hliníkových slitin, do kterých se přidává pro zjemnění struktury.

Ze sloučenin titanu má největší využití **oxid titaničitý** TiO_2 , který se pod názvem **titanová běloba** používá jako vydatný bílý pigment v řadě aplikací.

Pod označením E 171 se používá jako **potravinářské barvivo** k barvení žvýkaček, mléka, želé, džemů a krmiv pro zvířata. Další využití nalézá jako kalivo při přípravě **keramických glazur**.

Výroba titanové běloby se může provádět spalováním čistého chloridu titaničitého v proudu kyslíku při teplotách 900-1400 C nebo rozkladem ilmenitu pomocí kyseliny sírové a následnou hydrolýzou vzniklého sulfátu titanylu.

Rozklad ilmenitu kyselinou sírovou a hydrolýzu titanylsulfátu popisují rovnice:



Chlorid titaničitý TiCl_4 se používá v pyrotechnice jako náplň dýmovnic - při styku se vzdušnou vlhkostí snadno hydrolyzuje za vzniku bílého dýmu TiO_2 a HCl . Ve směsi s organokovovou sloučeninou hliníku triethylaluminium $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ se jako Zieglerův-Nattův katalyzátor používá k iontové katalýze beztlaké polymerace alkenů.

Velmi tvrdý **nitrid titanu** TiN_2 a **diborid titanu** TiB_2 se používají jako brusivo a k povrchové úpravě břitů obráběcích nástrojů.

Chlorid titanitý TiCl_3 slouží jako nejdůležitější katalyzátor při výrobě polypropylenu, **hexafluorotitaničitan sodný** $\text{Na}_2[\text{TiF}_6]$ slouží jako mořidlo při barvení tkanin,

síran titanitý $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ se používá jako analytické činidlo pro stanovení látek oxidační povahy - titanometrie.

Karbid titanu TiC slouží k výrobě žáruvzdorné keramiky.

Disulfid TiS_2 se používá k výrobě katod do některých typů lithiových baterií, disilicid TiSi_2 slouží k výrobě polovodičů.

Titanocen je silné oxidovadlo.



Fotokatalýza

je proces chemického rozkladu látek za přítomnosti fotokatalyzátoru a světelného záření. Principiálně vychází z fotolýzy, přirozeného rozkladu některých látek působením světla, urychlené přítomností fotokatalyzátoru. Primárně vzniklý volný pár elektron-díra a hydroxylové radikály sekundárně vznikající kontaktem excitované molekuly fotokatalyzátoru a vodní páry rozkládají přítomné organické a anorganické substance.

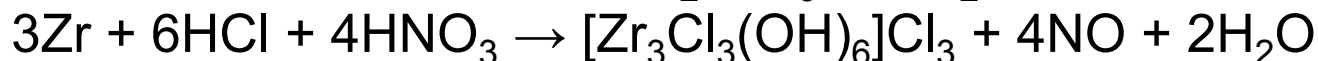
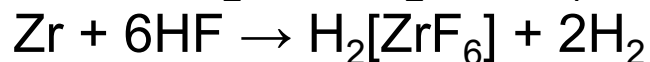
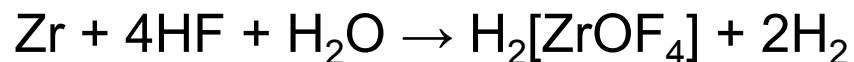
Mezi látky rozložitelné fotokatalýzou patří např. oxidy dusíku (NO_x), oxidy síry (SO_x), oxid uhelnatý (CO), ozón (O_3), čpavek (NH_3), sirovodík (H_2S), chlorované uhlovodíky (např. CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , C_2HCl_3 , C_2Cl_4), dioxiny, chlorbenzen, chlorfenol, jednoduché uhlovodíky (např. CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3COOH , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_2H_4 , C_3H_6), aromatické uhlovodíky (benzen, fenol, toluen, etylbenzen, o-xylen), pesticidy (Tradimefon, Primicarb, Asulam, Diazinon, MPMC, atrazin) a také bakterie, viry, houby nebo částice mikroprachu. Konečným produktem pak bývají běžné a stabilní sloučeniny.

Nejčastěji je jako katalyzátor používán nanokrystalický **oxid titaničitý TiO_2** (pouze ve formě anatasu), který je aktivován UV-A zářením.

Zirkonium

= znám ve dvou formách. Lesklé kovové zirkonium a černé práškové zirkonium, které je pyroforní. Jsou známy dvě krystalografické modifikace, šesterečné α -Zr přechází při 867 C na kubické β -Zr.

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:



Při teplotě nad 300 C reaguje s vodní párou za vzniku oxidu zirkoničitého ZrO_2 a malého množství hydridu ZrH_2 . S dusíkem reaguje až při teplotě 800 C za vzniku žlutého nitridu ZrN . Se sírou se přímo slučuje až za teplot 300-650 C. S halogeny reaguje práškové zirkonium při teplotě od 300 C za vzniku halogenidů typu ZrX_4 .

Ve sloučeninách vystupuje zirkonium téměř výhradně jako čtyřmocné, ze sloučenin trojmocného zirkonia je znám chlorid zirkonitý ZrCl_3 a bromid zirkonitý ZrBr_3 , ze sloučenin dvoumocného zirkonia je znám chlorid zirkonatý ZrCl_2 a oxid zirkonatý ZrO .

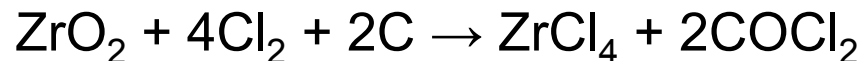
Práškové zirkonium má schopnost pohlcovat velké množství vodíku a tvoří s ním hydridy ZrH , ZrH_2 a ZrH_4 .

Chemické i fyzikální vlastnosti zirkonia i všech jeho sloučenin jsou téměř naprosto identické s vlastnostmi hafnia.

V přírodě se zirkonium nalézá vždy v doprovodu hafnia v různých minerálech rozptýlené po celém zemském povrchu. Nejdůležitější užitkové nerosty zirkonia jsou **zirkon** $ZrSiO_4$ a **baddeleyit** ZrO_2 .

Výroba zirkonia se provádí podobně jako výroba titanu **redukci chloridu zirkoničitého** $ZrCl_4$ roztaveným hořčíkem - Krollův proces výroby kovů.

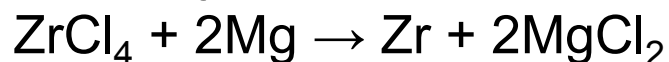
Chlorid zirkoničitý potřebný pro Krollův proces se z baddeleitu ZrO_2 připravuje přímou chlorací briket rudy slisovaných s uhlím v šachtové peci vyhřívané z vnějšku na teplotu 900 C. Chlorace baddeleitu probíhá ve dvou stupních a je znázorněna rovnicemi:



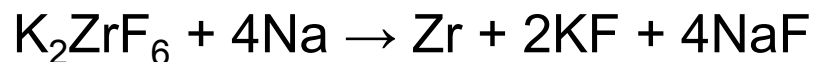
Pokud je jako surovina použit koncentrát získaný ze zirkonu $ZrSiO_4$, provádí se nejprve jeho redukce koksem v obloukové peci při teplotě nad 1000 C, křemík vytěká ve formě křemičitého úletu a zirkonium přechází do snadno chlorovatelného nitridu. Chlorace nitridu je snadná a provádí se odděleně v chloračním reaktoru již za teploty okolo 400 C.

Před redukcí se chlorid zirkoničitý rafinuje sublimací, při ní dojde k separaci chloridu hafničitého HfCl_4 , který se odděleně zpracovává na kovové hafnium. Vlastní redukce chloridu zirkoničitého se provádí roztaveným hořčíkem při teplotě 800 C v atmosféře argonu nebo helia. Nezareagovaný hořčík a vzniklý chlorid hořečnatý se oddělí vakuovou sublimací při teplotě nad 825 C nebo promýváním kyselinou chlorovodíkovou.

Produktem redukce je houbovitě zirkonium, které se do podoby kompaktního kovu převádí slisováním do tvaru elektrody a následným přetavením v elektrické obloukové peci. Průběh redukce chloridu zirkoničitého hořčíkem znázorňuje rovnice:



Práškové zirkonium se také vyrábí **redukcí hexafluorozirkoničitanu draselného** K_2ZrF_6 sodíkem nebo draslíkem při teplotě 800 C v inertní atmosféře. Průběh redukce hexafluorozirkoničitanu alkalickými kovy vyjadřují rovnice:



Po redukcí se fluoridy od zirkonia odstraní promýváním zředěnou kyselinou chlorovodíkovou.

Velmi čisté zirkonium pro speciální účely se získává rafinací **Van Arkelovou a De Boerovou metodou**, která se zakládá na tepelném rozkladu jodidu zirkoničitého ZrI_4 na žhaveném zirkoniovém vlákně při teplotách okolo 1300 C. Tímto způsobem se získává kujné a tažné zirkonium, které je možno tvářet i za studena. Pokusná výroba zirkonia se provádí **Frayovým procesem**, který je blíže popsán při výrobě titanu.

Praktické využití zirkonia a jeho sloučenin je poměrně značné.

Kovové zirkonium se používá zejména pro výrobu **těžkotavitelných slitin** (*tryskové motory, lopatky plynových turbin, pancéřování vojenské techniky*) a supravodivých magnetů. Zirkonium velmi málo absorbuje volné neutrony, používá se proto k výrobě **ochranných potahů palivových článků** vodou chlazených jaderných reaktorů.

Slitiny zirkonia s názvem Zircaloy jsou nezbytným materiálem pro **konstrukce jaderných zařízení**.

Pyroforních vlastností práškového zirkonia ve směsi s dusičnanem zirkoničtým $Zr(NO_3)_4$ se využívá při **výrobě zápalné munice**. Zirkonium i některé jeho sloučeniny se používají jako **katalyzátory** řady hydrogenačních, aminačních, izomeračních a oxidačních reakcí. Zirkoniem legované **wolframové elektrody** se používají ke svařování slitin hliníku střídavým proudem.

Mezi nejdůležitější sloučeniny zirkonia patří **oxid zirkoničitý** ZrO_2 , který se používá jako bílý pigment, žáruvzdorný materiál, jako kontrastní látka v rentgenologii, k výrobě biokeramiky a je součástí keramických glazur (*glazura ultrox obsahuje 65 % ZrO_2 , glazura zirkopax až 67 %*).

Velmi tvrdý **karbid zirkonia** ZrC se používá jako brusný materiál. Ještě vyšší tvrdost než karbid vykazuje **borid** ZrB_{12} a **silicid** $ZrSi_2$.

Dusičnan zirkonylu $ZrO(NO_3)_2$ a **chlorid zirkonylu** $ZrOCl_2$ se používají v analytické chemii k odstraňování kyseliny fosforečné.

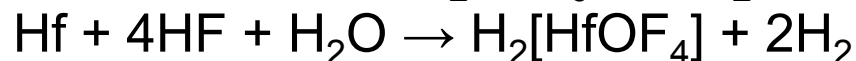
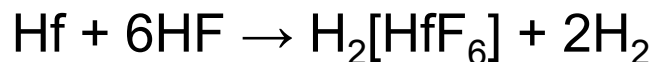
Fluorid zirkoničitý ZrF_4 se využívá ke katalýze rozkladu hydridů hořčíku, které se slouží jako zásobníky vodíku.

Hafnium

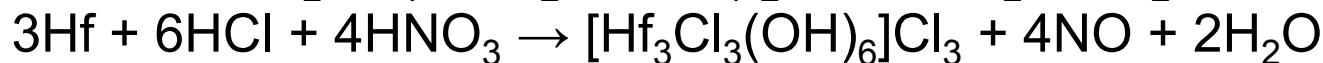
= velmi lesklý, kujný a tažný kov. Práškové hafnium je pyroforní. Ve sloučeninách vystupuje hafnium téměř vždy jako čtyřmocné, redukce na trojmocné nebo dvoumocné hafnium je značně obtížná. Ze sloučenin dvou a trojmocného hafnia byly připraveny pouze černý bromid hafnatý HfBr_2 a modrý bromid hafnitý HfBr_3 .

Při teplotě přes 700 C reaguje s vodíkem za vzniku hydridu $\text{HfH}_{1,86}$.

Hafnium je dobře rozpustné v koncentrované i zředěné kyselině fluorovodíkové:



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

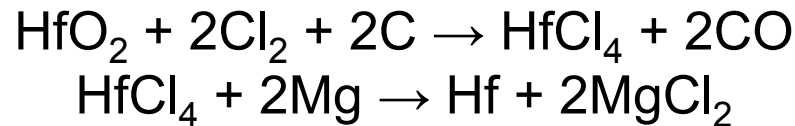


Při teplotě nad 300 C reaguje s vodní párou za vzniku oxidu hafničitého HfO_2 a malého množství hydridu HfH_2 .

Chemické i fyzikální vlastnosti hafnia i všech jeho sloučenin se zcela podobají vlastnostem zirkonia a jeho sloučenin. Vzájemná podobnost dvojice hafnium - zirkonium je největší v celé periodické soustavě.

V přírodě se hafnium nalézá vždy v přítomnosti zirkonia. Jediný známý samostatný minerál hafnia je vzácný nerost **hafnon** HfSiO_4 , většina hafnia se vyskytuje jako izomorfní příměs v nerostech zirkonia, např. v **zirkonu** ZrSiO_4 , **allendeitu** $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ nebo **lakargitu** CaZrO_3 .

Výroba hafnia se prováděla rekrystalizací podvojných fluoridů získaných z odpadních produktů po rafinaci zirkonia. V současnosti se hafnium odděluje selektivní extrakcí nebo pomocí iontoměničů. Průmyslová výroba hafnia se nejčastěji provádí Krollovou metodou:



Laboratorní příprava čistého kovového hafnia se provádí tepelným rozkladem jodidu hafničitého HfI_4 pomocí rozžhaveného wolframového vlákna.

Hafnium se vyznačuje velmi silnou absorpcí termických neutronů a používá se k výrobě regulačních tyčí do jaderných reaktorů ponorek.

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 HfO_2 se používá k výrobě žáruvzdorného skla a společně s HfSiON a HfSiO k výrobě pokročilých počítačových čipů, kde slouží jako dielektrikum.

Karbid hafnia HfC má teplotu tání 3890 C a společně s nitridem hafnia se používá ke konstrukci tepelně namáhaných trysek plazmových hořáků a proudových motorů.

Fluorid hafničitý je složkou speciálních skel pro výrobu optických vláken a přístrojů pro noční vidění.

Metastabilní izotop $^{178\text{m}}\text{Hf}$ byl v letech 1998-2004 objektem vojenského výzkumu jako perspektivní materiál pro konstrukci jaderných zbraní nové generace.

Skandium

je tažný, bílý, neušlechtilý kov s charakteristickým žlutým nádechem. Vyskytuje se ve dvou alotropických modifikacích, hexagonální α -Sc přechází při teplotě 1335 C na kubické β -Sc.

Skadium je značně reaktivní prvek. Vysoká reaktivita je způsobena nestabilní elektronovou konfigurací, skandium je prvním prvkem 4. periody, který má obsazen orbital **d** a velice ochotně tedy uvolňuje 3 elektrony za tvorby bezbarvého, diamagnetického kationu Sc^{3+} . S vodou reaguje za vzniku oxidu skanditého. Při zahřátí na teplotu 200 C hoří na vzduchu za vzniku oxidu Sc_2O_3 , s chlorem se přímo slučuje na chlorid ScCl_3 při teplotě 400 C, s dusíkem reaguje za vzniku nitridu ScN až za teplot okolo 800 C. Skandium velmi ochotně reaguje již za teploty okolo 100 C s oxidem dusičitým za vzniku dusičnanu skanditého $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$.

Dobře se rozpouští v běžných minerálních i některých organických kyselinách za vzniku skandité soli a vývoje vodíku. Skadité soli silných kyselin bývají velmi dobře rozpustné ve vodě, soli slabých kyselin jsou špatně rozpustné. Reakce s velmi zředěnou kyselinou dusičnou probíhá bez vzniku vodíku:



Ve sloučeninách, kterých tvoří celou řadu, vystupuje skandium téměř výhradně v oxidačním stavu +III jako kation skanditý Sc^{3+} , za určitých podmínek tvoří také skanditany $[\text{ScO}_2]^-$ nebo diskanditany $[\text{Sc}_2\text{O}_4]^{2-}$. Většina rozpustných sloučenin skandia snadno podléhá hydrolyze. Sloučeniny skandia v jiných oxidačních stavech jsou vzácné a nemají zvláštní praktický význam, v ox. stavu I se vyskytuje ve formě chloridu skandného ScCl , v ox. stavu II se vyskytuje ve formě sulfidu skandnatého ScS .

Díky malému iontovému poloměru má ze všech prvků III.B skupiny nejsilnější sklon k tvorbě komplexních sloučenin, ve kterých se vyskytuje s koordinačním číslem 6, běžné jsou např. hexafluoroskanditany $[\text{ScF}_6]^{3-}$ nebo hexahydroxoskanditany $[\text{Sc}(\text{OH})_6]^{3-}$.

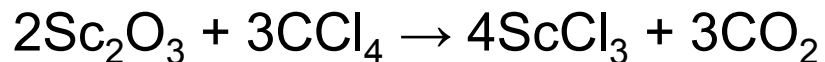
Vlastnosti většiny sloučenin skandia se podobají vlastnostem sloučenin lanthanu, některé sloučeniny skandia se však svým chováním více blíží vlastnostem sloučenin vápníku nebo hliníku.

Od ostatních kovů skupiny III.B se skandium odlišuje několika vlastnostmi. Hydroxid skanditý $\text{Sc}(\text{OH})_3$ vykazuje amfoterní vlastnosti, na rozdíl od hydroxidů ostatních prvků téže skupiny, které jsou alkalické. Termickým rozkladem hydratovaného chloridu skanditého vzniká oxid skanditý, termickým rozkladem chloridů dalších kovů téže skupiny vznikají oxid-chloridy typu MOCl .

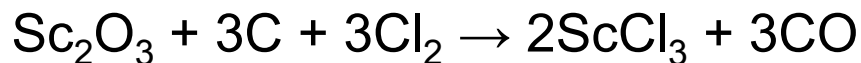
S některými nekovy tvoří skandium vedle běžných valenčních sloučenin také sloučeniny nestechiometrického složení, např. s křemíkem tvoří skandium silicid ScSi_2 , který se více podobá intermetalickým sloučeninám. Také s chlorem tvoří řadu sloučenin nestechiometrického složení, např. $\text{Sc}_7\text{Cl}_{10}$ nebo Sc_5Cl_8 . S výjimkou vanadu, chromu, hafnia a tantalu se skandium přímo slučuje se všemi ostatními kovy za vzniku intermetalických sloučenin rozmanitého složení.

V přírodě se skandium vyskytuje velmi vzácně v monazitových pískách, většinou v doprovodu lanthanu a yttria.

Výroba skandia se provádí elektrolýzou taveniny ScCl_3 . Chlorid skanditý, nutný pro elektrolýzu, se připravuje chlorací oxidu skanditého pomocí směsi Cl_2 a S_2Cl_2 při teplotě 800 C nebo častěji působením CCl_4 při teplotě 750 C:



V minulosti se používala i přímá chlorace působením plynného chloru na směs oxidu skanditého a koksu. Reakce probíhala při teplotách nad 1200 C:



Praktické využití skandia je doposud velmi omezené. Skandium se používá jako mikrolegovací přísada do vysoce pevných a lehkých slitin pro úzce specializované (*vojenské, kosmické*) účely.

Slitiny legované skandiem se vyznačují nízkou hustotou, dobrou svařitelností a definovanými pevnostními i únavovými vlastnostmi. Obvyklými typy slitin jsou Al-Li-Sc, Al-Mg-Sc nebo Al-Zr-Sc. Největší podíl skandia ve formě lehké slitiny byl použit při konstrukci sovětské stíhačky MIG-29. V civilním letectví byly slitiny legované skandiem využity při konstrukci letounu Airbus A-350.

Sloučeniny skandia se využívají k výrobě speciálních skel a žáruvzdorných materiálů.

Jodid skanditý ScI_3 se přidává do rtuťových výbojek pro úpravu barvy jejich světla.

Síran skanditý $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ se používá jako mořidlo na osivo kukuřice a hrachu.

Karbid $\text{Sc}_{15}\text{C}_{19}$, který se vyznačuje mimořádnou tvrdostí (56 GPa), která ho řadí na třetí místo mezi nejtvrďší materiály, hned za diamant a kubický nitrid boru. Karbid skandia velmi snadno hydrolyzuje za vzniku vodíku a allylenu (propin), což jeho praktické využití značně komplikuje.

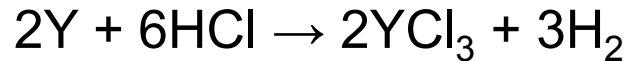
Borid skandia ScB_{12} vykazuje negativní hodnotu tepelné roztažnosti, při zahřívání se tedy jeho objem zmenšuje.

Radioaktivní izotop ^{46}Sc ($T_{1/2} = 83$ dní) se používá jako značkovací látka při sledování petrochemických a metalurgických procesů.

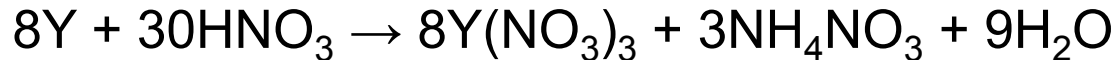
Yttrium

= stříbřitě bílý, měkký a kujný kov. Existují dvě krystalické modifikace, šesterečné α -Y přechází při teplotě 1480 C na kubické β -Y.

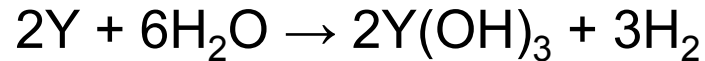
Kompaktní kovové yttrium je na vzduchu stálé, dobře se rozpouští ve zředěných minerálních kyselinách, kyselině octové a šťavelové za vzniku yttritové soli a vývoje vodíku:



Reakce yttria se zředěnou kyselinou dusičnou probíhá bez vývoje vodíku:



S vodou reaguje již za laboratorní teploty za vzniku hydroxidu yttritového:



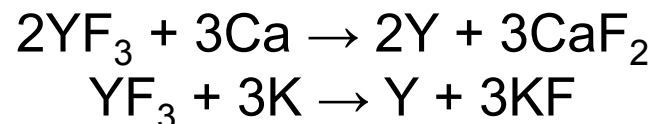
Při zahřátí na teplotu 470 C na vzduchu hoří červeným plamenem, v atmosféře chloru se vznítí již při teplotě 200 C za vzniku chloridu yttritového YCl_3 . Při teplotě okolo 700 C reaguje s dusíkem za vzniku nitridu YN , s amoniakem reaguje za vzniku nitridu již při teplotě 450 C. Práškové yttrium velmi rychle podléhá samovolné oxidaci a ochotně reaguje i s oxidy dusíku za vzniku dusičnanu yttritového $Y(NO_3)_3$. Za vysoké teploty se přímo slučuje s borem za vzniku velké řady boridů, např. YB_2 , YB_4 nebo YB_6 , existují i boridy yttria YB_{25} nebo YB_{66} .

Chemické vlastnosti yttria i jeho sloučenin se nejvíce podobají vlastnostem lanthanu a jeho sloučenin. Ve sloučeninách vystupuje v oxidačním stupni III jako bezbarvý kation Y^{3+} . S některými nekovy tvoří yttrium také sloučeniny nestechiometrické povahy, např. silicid YSi_2 , s uhlíkem tvoří acetylid YC_2 ve kterém vystupuje jako formálně dvoumocné.

Kovové yttrium a jeho některé sloučeniny vykazují supravodivé vlastnosti již při relativně vysokých teplotách. Yttrium je supravodič I. typu.

V přírodě se yttrium nalézá velmi vzácně a pouze ve formě svých sloučenin, často v doprovodu skandia, lanthanu, ceru a dalších, zejména těžších lanthanoidů. Relativně vysoký obsah yttria byl zjištěn v horninách na Měsíci.

Výroba yttria se provádí loužením lanthanoidových rud směsí minerálních kyselin s následnou separací yttria pomocí chromatografické iontové výměny. Působením kyseliny šťavelové vznikají šťavelany, jejich oxidačním pražením vznikne oxid yttritý Y_2O_3 , který se působením kyseliny fluorovodíkové převede na fluorid yttritý YF_3 , ze kterého se kovové houbovitě yttrium vyredukuje v elektrické peci vápníkem nebo draslíkem:



Praktické využití nalézá yttrium dopované europiem nebo terbiem jako součást červených luminoforů barevných obrazovek. V metalurgii se yttrium používá jako složka kujné litiny a lehkých slitin, přídavek yttria podstatným způsobem zvyšuje pevnost slitin hliníku a hořčíku a jako deoxidační činidlo při výrobě titanu, vanadu a dalších neželezných kovů. Používá se jako legující přísada pro zjemnění struktury slitin chromu, molybdenu a zirkonia. Kovové yttrium i některé jeho sloučeniny se používají jako katalyzátory při polymeraci ethylenu.

Oxid yttritý je součástí elektrolytů ve vysokoteplotních kyslíko-uhlovodíkových palivových článcích MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*) nebo SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*). Oxid Y_2O_3 se používá ve sklářství pro úpravu bodu tání a součinitele tepelné roztažnosti skla a k výrobě supravodičů YBCO (yttrium, baryum, oxid měďnatý).

Oxidy $Y_3Fe_5O_{12}$ a $Y_3Al_5O_{12}$ se jako umělé granáty používaly jako levná náhrada diamantu, díky své schopnosti účinně pohlcovat některé složky mikrovlnného záření se dnes používají ke konstrukci ochranných krytů radarů.

Fluorid yttritý YF_3 se používá pro povrchovou úpravu keramiky.

Vanadičnan yttritý YVO_4 slouží k výrobě polarizačních hranolů a využívá se jako luminofor ve vysokotlakých rtuťových výbojkách.

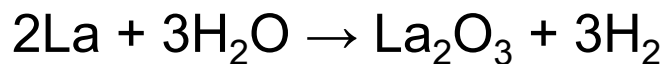
Wolframan draselno-yttritý $KY(WO_4)_2$ dopovaný ytterbiem se používá ke konstrukci zesilovačů femtosekundových pulsních laserů.

Radioaktivní izotop ^{90}Y se využívá jako zářič v medicíně.

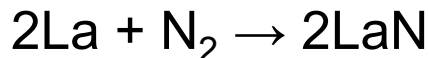
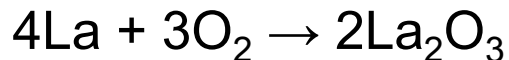
Lanthan

= bílý, měkký a tažný kov. Vyskytuje se ve třech alotropických modifikacích, hexagonální α -La přechází při teplotě 310 C na kubický β -La a při teplotě nad 861 C na γ -La. Lanthan je supravodič I. typu.

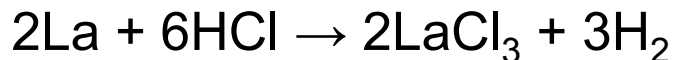
Lanthan se na suchém vzduchu pomalu pokrývá modrou vrstvou oxidu La_2O_3 , ve vlhkém prostředí se rychle pokryje vrstvou bílého hydroxidu. Se studenou vodou reaguje kompaktní kovový lanthan velmi pomalu, s horkou vodou reaguje prudce za vzniku oxidu lanthanitého La_2O_3 a vodíku, další reakcí oxidu s vodou vzniká hydroxid lanthanitý $\text{La}(\text{OH})_3$:



Při zahřátí na teplotu 450 C na vzduchu shoří za vzniku oxidu a nitridu:



Reakce lanthanu se zředěnými kyselinami probíhají za vývoje vodíku, s kyselinou dusičnou reaguje bez vývoje vodíku:



Při teplotě 100 C reaguje s halogeny, se sírou se slučuje až při teplotě nad 600 C.

Od ostatních prvků skupiny III.B se lanthan odlišuje zejména chováním oxidu lanthanitého, který silně exotermně reaguje s vodou za vzniku hydroxidu. Oxidy ostatních prvků této skupiny s vodou nereagují.

Kromě hliníku tvoří lanthan intermetalické sloučeniny i s jinými kovy, např. Mg_9La , $MgLa_4$, La_2Ti , $LaCu_4$, $LaZn$, $LaCd$, $LaAu_3$ a řadu dalších. S borem, sírou, křemíkem a selenem tvoří lanthan vedle běžných valenčních sloučenin také sloučeniny nestechiometrického složení - LaB_6 , LaS_2 , $LaSi_2$, $LaSe_2$.

Lanthan tvoří četné soli, vystupuje v nich vždy v oxidačním čísle III. Chemické vlastnosti lanthanitých solí se podobají chemickým vlastnostem hlinitých solí. Lanthanité soli silných kyselin bývají obvykle dobře rozpustné ve vodě, rozpustnost lanthanitých solí slabých kyselin je většinou podstatně nižší. Vodné roztoky solí lanthanu jsou obvykle bezbarvé.

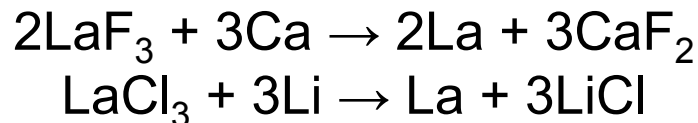
Vytváří také nestabilní komplexní sloučeniny ve kterých obvykle vystupuje s koordinačním číslem 8.

Zásaditý octan lanthanitý připravený reakcí kyseliny octové s uhličitanem či hydroxidem lanthanitým barví jod modře, podobně jako škroby.

V přírodě se lanthan nachází vzácně v monazitovém písku, většinou ve společnosti dalších prvků třetí vedlejší podskupiny skandia a yttria, často doprovázen také thoriem. Mezi známé nerosty s obsahem lanthanu patří např. **fluocerit** $(La,Ce)F_3$, **bastnasit** $La(CO_3)F$, **wakefieldit** $LaVO_4$.

Výroba lanthanu se provádí loužením lanthanových rud směsí koncentrované kyseliny sírové a chlorovodíkové při teplotě 120-150 C, po ochlazení se ze rmutu vyloučí většina nečistot, po přidavku roztoku NaOH dojde k vyloučení thoria. Přídavkem kyseliny šťavelové nebo šťavelanu amonného se lanthanoidy vysrážejí jako nerozpustné šťavelany.

Ty se kalcinací převedou na oxidy, po rozpuštění oxidů v kyselině dusičné se jednotlivé kovy separují kapalinovou extrakcí, pomocí iontoměničů, frakční krystalizací nebo selektivním srážením nerozpustných komplexů. Čistý kovový lanthan se vyrábí redukcí fluoridu lanthanitého vápníkem nebo redukcí chloridu lanthanitého lithiem. Redukce probíhá při teplotě okolo 1000 C v atmosféře argonu. Průběh redukce halogenidů lanthanu popisují rovnice:



Výroba lanthanu je také možná tavnou elektrolýzou směsi bezvodého chloridu lanthanitého a chloridu sodného.

Významným zdrojem pro průmyslovou výrobu lanthanu a řady dalších lanthanoidů jsou odpadní produkty, které vznikají při výrobě kombinovaných NP a NPK hnojiv rozkladem některých druhů apatitu kyselinou dusičnou.

Z reakční směsi při výrobě hnojiv se fosforečnany lanthanoidů nejprve oddělí frakční krystalizací, následuje vysrážení nerozpustných šťavelanů pomocí kyseliny šťavelové nebo šťavelanem draselným. Šťavelany lanthanoidů se působením hydroxidu draselného převedou na hydroxidy, ty se kalcinují za vzniku oxidů. Směs oxidů lanthanoidů se působením kyseliny dusičné převede na roztok dusičnanů.

Jednotlivé lanthanoidy, s výjimkou europia oddělovaného elektrochemicky, se z roztoku dusičnanů separují pomocí vícestupňové kaskádové kapalinové extrakce působením roztoku dietylésteru kyseliny hydrogenfosforečné (DEHPA) nebo tributylesteru kyseliny fosforečné (TBP) v petroleji nebo v jiných nepolárních organických látkách. Následuje redukce jednotlivých dusičnanů vodíkem na kovy. Výsledným produktem je kovový lanthan a další příbuzné kovy o čistotě až 99,999%.

Laboratorní příprava čistého lanthanu se provádí elektrolýzou ethanolového roztoku chloridu lanthanitého. Na rtuťové katodě vznikne amalgam, který se podrobí tepelnému rozkladu za vzniku čistého lanthanu.

Lanthan se využívá jako legující přísada zejména při výrobě **slitin** molybdenu, kde jeho přídavek zvyšuje jejich tepelnou odolnost. V metalurgii železa se lanthan s dalšími lanthanoidy využívá jako deoxidační přísada.

Lanthan ve formě **oxidu La_2O_3** se používá jako přísada do speciálních druhů skel pro úpravu jejich optických vlastností (*vysoký index lomu, nízký světelný rozptyl*) a pro výrobu křišťálového skla, porcelánu a glazur. Ve sklářství nahrazuje toxické sloučeniny olova, při současném zlepšení chemické a tepelné odolnosti skla. Sklo s vyšší alkalickou odolností je vhodné do myček nádobí. Lanthanem legované wolframové elektrody se používají zejména při automatizovaném svařování.

Nejvíce lanthanu se spotřebovává ve formě **hydridu LaH_3** na výrobu NiMH akumulátorů.

Lanthan a jeho soli se používají jako katalyzátor krakovacích reakcí.

Uhličitan lanthanitý $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ se používá jako součást léčiv pro snížení obsahu fosforečnanů při onemocnění ledvin, jako součást bezchlorové bazénové chemie a ke konstrukci palivových článků typu SOFC (*Solid Oxide Fuel Cells*).

Dusičnan lanthanitý $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ se využívá jako analytické činidlo ke stanovení fluoridů.

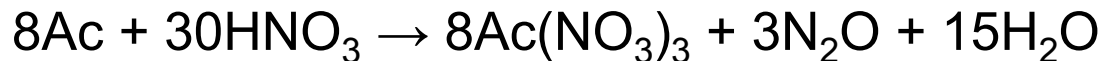
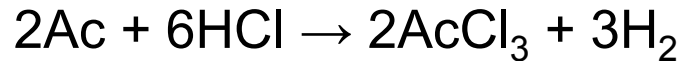
Borid lanthanitý LaB_6 se používá ke konstrukci katod s vysokou emisí elektronů, např. v elektronových mikroskopech.

Sloučenina **$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$** se používá jako vysokoteplotní supravodič.

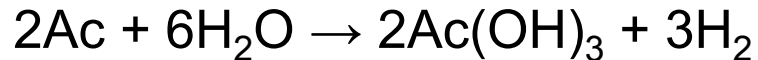
Aktinium

= radioaktivní, ve tmě světélkující prvek kovového charakteru.

Aktinium se dobře rozpouští v minerálních kyselinách za vzniku aktinité soli a vývoje vodíku, výjimku tvoří reakce aktinia se zředěnou kyselinou dusičnou, při které se vodík neuvolňuje:



S vodou aktinium ochotně reaguje za vzniku hydroxidu:



Zvláštností aktinia je jeho poměrně značná neochota k přímému slučování s fluorem, reakce za tvorby fluoridu aktinitého AcF_3 probíhá až za teploty okolo 1350 C. Ostatní chemické vlastnosti aktinia i jeho sloučenin se nejvíce podobají vlastnostem lanthanu a jeho sloučenin, pouze chování aktinia ve formě bezvodého fosforečnanu AcPO_4 se více podobá vlastnostem vápníku.

V přírodě aktinium vzniká radioaktivním rozpadem protaktinia a thoria a vyskytuje se jako nepatrná příměs v uranových rudách. Známým nerostem aktinia je **vicanit** $(\text{Ca,Ce,La,Th})_{15}\text{As}(\text{AsNa})\text{FeSi}_6\text{B}_4\text{O}_{40}\text{F}_7$.

Nejstálejší izotop ^{227}Ac má poločas rozpadu 21,7 let. Celkem je známo 29 izotopů aktinia.

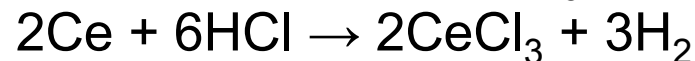
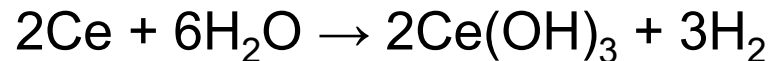
Příprava aktinia se provádí z ^{226}Ra bombardováním neutrony. Výroba kovového aktinia z přírodních zdrojů se provádí redukcí fluoridu aktinitého AcF_3 parami lithia při teplotě 1100-1300 C. Praktické využití nalézá aktinium jako silný zdroj neutronů pro výzkumné účely.

Lanthanoidy

Cer

= měkký kov šedé barvy. Vyskytuje se ve čtyřech alotropických modifikacích. Vyskytuje se ve čtyřech alotropických modifikacích. Krychlový α -Ce je stabilní při teplotě pod -178 C , hexagonální modifikace β -Ce existuje v rozmezí $-178 - 10\text{ C}$, krychlová modifikace γ -Ce je stabilní v rozmezí teplot $-10 - 762\text{ C}$, nad touto teplotou se vyskytuje krychlový δ -Ce.

Cer reaguje s horkou vodou za vzniku hydroxidu ceritého a vývoje vodíku, snadno se rozpouští v minerálních kyselinách za vzniku cerité soli:



Cer ochotně a energicky reaguje s celou řadou nekovů. Na vzduchu shoří na oxid ceričitý CeO_2 již při zahřátí na teplotu 160 C , s chlorem se slučuje na chlorid ceritý CeCl_3 již za teploty 200 C , se sírou reaguje při teplotě od 400 C , s dusíkem se slučuje na nitrid CeN za teploty 450 C , pouze s uhlíkem reaguje za vzniku karbidu CeC_2 až při teplotách nad 1000 C . Tvoří velké množství podvojných a komplexních sloučenin.

Ve sloučeninách vystupuje cer nejčastěji v oxidačním čísle III, sloučeniny ceričité, s výjimkou oxidu ceričitého, jsou nestálé a snadno se redukují na sloučeniny cerité.

V oxidačním stavu II se vyskytuje v CeH_2 , CeI_2 nebo CeS . Vodné roztoky ceritých solí bývají obvykle bezbarvé, roztoky ceričitých solí jsou většinou zbarveny intenzivně červeně nebo oranžově.

Další chemické vlastnosti elementárního ceru se velmi podobají chemickým vlastnostem lanthanu. Chemické vlastnosti a chování trojmocných sloučenin ceru se podobají vlastnostem trojmocných sloučenin hliníku. Vlastnosti a chování některých sloučenin čtyřmocného ceru se velmi podobají vlastnostem obdobných sloučenin čtyřmocného titanu.

V přírodě se cer vyskytuje vzácně pouze ve formě svých sloučenin, vždy v doprovodu lanthanu a dalších lantahoidů. Cer je nejrozšířenější lanthanoid celé periodické soustavy. Nejdůležitějším zdrojem ceru jsou nerosty **monazit** $(Ce,La,Nd,Th)PO_4$, **bastnäsit** $(Ce,La)(CO_3)F$ a **loparit** $(Ce,La,Na,Ca,Sr)(Ti,Nb)O_3$.

Průmyslová výroba ceru se provádí loužením rudného koncentráту směsí minerálních kyselin s následnou oxidací pomocí manganistanu draselného nebo kyseliny chlorné. Cer se z roztoku vyloučí jako nerozpustný oxid ceričitý CeO_2 nebo jako velmi špatně rozpustný jodičnan ceričitý $Ce(IO_3)_4$. Po separaci ceru se k roztoku přidává zinek nebo rtuť, dojde k redukci přítomného europia z oxidačního stavu III na oxidační stav II.

Po okyselení kyselinou sírovou se europium vysráží jako nerozpustný síran europnatý EuSO_4 .

Ostatní lanthanidy se poté oddělují kapalinovou extrakcí, frakční krystalizací nebo pomocí iontoměničů. Kovový cer se vyrábí redukcí fluoridu ceritého CeF_3 vápníkem nebo lanthanem nebo tavnou elektrolýzou chloridu ceritého CeCl_3 .

Kovový cer se používá jako součást slitin pro výrobu křesacích kamínků do zapalovačů. Cerem legované wolframové elektrody se používají ke svařování slitin hořčíku, hliníku, titanu, mědi a niklu v ochranné atmosféře argonu.

Sloučeniny ceru, zejména **sulfid ceritý** Ce_2S_3 , slouží k obarvování skla, porcelánu, smaltů a polymerů na červenou nebo oranžovou barvu.

Oxid ceritý Ce_2O_3 je součástí filtrů plynových masek a používá se jako katalyzátor některých organických reakcí.

Vysoce aktivní katalyzátory pro čištění výfukových plynů nebo do palivových článků se vyrábějí z **oxidu ceričitého** CeO_2 v kombinaci s niklem, rutheniem, palladiem, cínem, platinou nebo zlatem.

Šťavelan ceritý $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ je součástí léků proti nevolnosti v dopravních prostředcích (*kinetóza*) a jako antiemetikum se podává při chemoterapii, octan ceritý $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ se přidává do pigmentů na bázi oxidu titaničitého pro vylepšení jejich optických vlastností a prodloužení životnosti.

Uhličitan ceritý $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ se využívá ke konstrukci palivových článků typu SOFC (*Solid Oxide Fuel Cells*).

Síran ceričitý $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ je důležité oxidační činidlo využívané v laboratorní praxi.

Chlorid ceritý CeCl_3 slouží jako katalyzátor alkylačních reakcí.

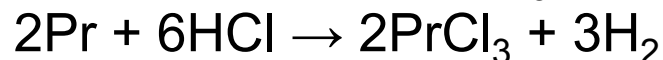
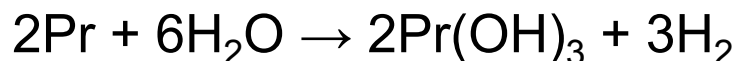
Bromid ceritý CeBr_3 slouží k výrobě scintilátorů k detekci γ -záření.

Hexaborid ceritý CeB_6 se používá k výrobě žáruvzdorných materiálů.

Praseodym

= stříbřitě bílý, měkký a tažný kov. Existují dvě alotropické modifikace, hexagonální α -Pr přechází při teplotě 792 C na kubický plošně centrovaný β -Pr.

Na vzduchu se rychle pokrývá vrstvou zeleně zbarveného oxidu Pr_2O_3 , při vyšších teplotách reaguje s vodou za vzniku vodíku a je dobře rozpustný ve zředěných anorganických kyselinách:

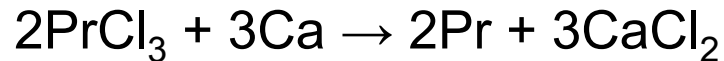


Zahřát v atmosféře kyslíku shoří na tmavě hnědý oxid Pr_6O_{11} .

Ve sloučeninách se praseodym vyskytuje nejčastěji v oxidačním čísle III, sloučeniny s oxidačními čísly II a IV jsou stabilní pouze jako tuhé látky, v roztoku rychle přecházejí na stabilní oxidační stav III. Vodné roztoky sloučenin trojmocného praseodymu mají charakteristické žluté nebo žlutozelené zbarvení, sloučeniny dvoumocného a čtyřmocného praseodymu jsou obvykle bezbarvé. Chemické vlastnosti praseodymu i jeho trojmocných sloučenin se nejvíce podobají chemickým vlastnostem hliníku a jeho sloučenin.

V přírodě se praseodym vyskytuje vzácně ve formě svých sloučenin vždy v doprovodu dalších lantahoidů. Největší množství (6,89 % Pr) praseodymu obsahuje minerál **paratoit** $\text{REE}_3(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{NaCu}(\text{CO}_3)_8$.

Výroba praseodymu se provádí obdobně jako u ostatních lantahanoidů loužením směsí minerálních kyselin s následnou redukcí chloridu praseodymitého PrCl_3 kovovým vápníkem:



Pro technické účely se praseodym nejčastěji připravuje jako slitina s neodymem pod názvem **didym**.

Praktické využití nalézá praseodym v metalurgii jako součást lehkých **slitin**.

Oxidy Pr_2O_3 a Pr_6O_{11} se používají ve sklářství a v keramickém průmyslu pro barvení glazur a skloviny na žlutou nebo zelenou barvu a pro výrobu antireflexních vrstev čoček objektivů nebo brýlí.

Uhličitan praseodymitý $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3$ se využívá ke konstrukci palivových článků typu SOFC (*Solid Oxide Fuel Cells*),

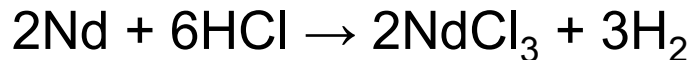
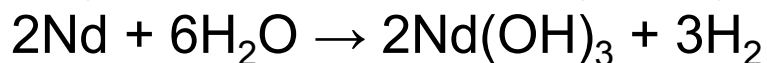
Oxid praseodymičitý PrO_2 se používá v laboratorní praxi jako extrémně silné oxidační činidlo.

Neodym

= měkký, stříbřitě bílý kov. Existují dvě alotropické modifikace neodymu, hexagonální α -Nd přechází při teplotě 862 C na kubický β -Nd.

Neodym je chemicky poměrně reaktivní prvek. Při styku se vzdušným kyslíkem se okamžitě pokrývá modrou vrstvou oxidu neodymitého Nd_2O_3 . S chlorem reaguje od teploty 300 C za vzniku chloridu neodymitého NdCl_3 , se sírou se slučuje až při teplotě nad 500 C na tmavě zelený sulfid neodymitý Nd_2S_3 .

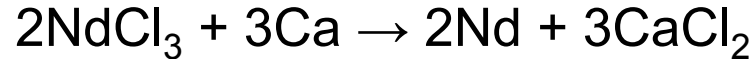
S horkou vodou reaguje neodym za vzniku nerozpustného hydroxidu neodymitého a za vývoje vodíku, snadno se rozpouští v běžných minerálních kyselinách za vzniku neodymité soli příslušné kyseliny:



Ve sloučeninách vystupuje neodym obvykle v oxidačním stavu III. Chemické vlastnosti a chování sloučenin trojmocného neodymu jsou značně podobné sloučeninám hliníku. Sloučeniny dvoumocného neodymu jsou nestabilní a samovolně se oxidují. Vodné roztoky solí neodymu v obou oxidačních stavech mají typické červené nebo červenofialové zbarvení, pouze jodid neodymitý NdI_3 je zelený.

V přírodě se neodym vzácně nalézá společně s ostatními lanthanoidy v monazitu a některých fosfátech. Neodym jako jeden z mála lanthanoidů vytváří samostatné minerály, např. **wakefieldit** NdVO_4 , **churchit** $\text{Nd}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **synchysit** $\text{CaNd}(\text{CO}_3)_2\text{F}$ nebo **kalcioancylit** $\text{CaNd}(\text{CO}_3)_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Výroba neodymu se provádí obdobně jako výroba ostatních lanthanoidů loužením lanthanoidových rud směsí minerálních kyselin. Z výluhu se kovy vysrážejí přidávkem alkalických hydroxidů. Separace neodymu od ostatních kovů dnes provádí nejčastěji pomocí iontoměničů, po separaci se neodym převede na chlorid neodymitý NdCl_3 a následuje jeho redukce vápníkem:



Pro technické účely se neodym obvykle připravuje jako slitina s praseodymem pod názvem **didym**.

Neodym se využívá k výrobě velmi silných **permanentních magnetů**, **krystalů pro infračervené lasery** a k **obarvování skla a glazur** na fialovou nebo temně červenou barvu.

Neodym je také důležitou složkou moderních lehkých **slitin** na bázi hořčíku.

Oxid neodymitý Nd_2O_3 se používá k barvení skel slunečních a svářečských brýlí.

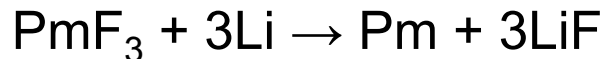
Chlorid neodymitý NdCl_3 se jako katalyzátor polymerace dienů používá při výrobě syntetického kaučuku.

Promethium

= radioaktivní, uměle připravený chemický prvek. Chemické vlastnosti promethia nejsou doposud prozkoumány. Na vzduchu se rychle pokrývá růžovou vrstvou Pm_2O_3 . Vodné roztoky sloučenin promethia, kterých bylo připraveno pouze 30, mají nejčastěji růžové zbarvení, ale ve tmě světélkují modře nebo modrozeleně.

V přírodě se promethium vyskytuje v téměř neměřitelném množství jako produkt radioaktivního rozpadu. Nejstabilnější izotop ^{145}Pm má poločas rozpadu 17,7 let. Ve vesmíru bylo největší množství promethia zjištěno ve spektru hvězdy HR-465 v souhvězdí Andromedy.

Příprava promethia se provádí bombardováním izotopu ^{146}Nd neutrony za vzniku ^{147}Nd , který se beta rozpadem mění na ^{147}Pm . Kovové promethium se připravuje redukcí fluoridu promethitého PmF_3 kovovým lithiem:

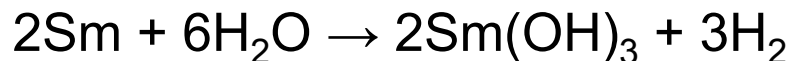


Izotopy promethia jako beta zářiče jsou využívány jako energetické zdroje v kosmickém výzkumu.

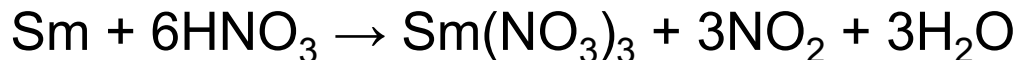
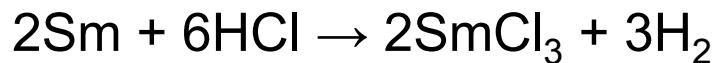
Samarium

= stříbřitě bílý, lesklý a měkký kov, který se vyskytuje ve dvou alotropických modifikacích. Trigonální α -Sm při 924 C přechází na kubické β -Sm.

Na vzduchu je samarium poměrně stábe, při zahřátí na teplotu 150 C se vznítí za vzniku nažloutlého oxidu samaritého Sm_2O_3 . S vodou ochotně reaguje již za laboratorní teploty:



Je dobře rozpustné v neoxidujících i oxidujících kyselinách:



S halogeny přímo reaguje až při teplotách nad 300 C za vzniku halogenidů typu SmX_3 , se sírou se slučuje při teplotě okolo 600 C na žlutohnědý sulfid samaritý Sm_2S_3 .

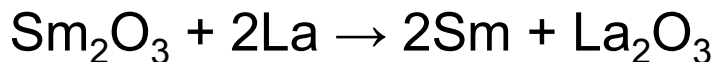
Stabilní sloučeniny tvoří samarium pouze v oxidačním stupni +III, sloučeniny dvoumocného samaria existují pouze v tuhém stavu, s vodou ihned reagují za vzniku vodíku a oxidují se.

Chemické vlastnosti sloučenin trojmocného samaria jsou značně podobné sloučeninám hliníku, vlastnosti dvoumocných sloučenin se podobají vlastnostem sloučenin vápníku.

Vodné roztoky solí trojmocného samaria mají obvykle žluté nebo oranžové zbarvení, pro sloučeniny dvoumocného samaria je charakteristické krvavě červené nebo hnědé zbarvení, barevnou výjimkou je sytě zelený jodid samarnatý SmI_2 .

V přírodě se samarium vzácně nalézá pouze ve formě sloučenin společně s ostatními lanthanoidy v různých druzích monazitu a dalších fosfátech. Samostatné minerály samaria nejsou známy, jedinou výjimku tvoří **monazit** SmPO_4 .

Výroba samaria pro technické účely se provádí obdobně jako výroba ostatních lanthanoidů loužením lanthanoidových rud směsí minerálních kyselin s následnou redukcí oxidu Sm_2O_3 vápníkem nebo lanthanem. Redukce probíhá v atmosféře argonu při teplotě 1100-1200 C:



Čisté samarium se připravuje elektrolýzou taveniny SmCl_3 .

Samarium se používá k úpravě fyzikálních vlastností skla a k výrobě krystalů pro optické lasery. Intermetalické sloučeniny SmCo_5 a $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ se používají k výrobě silných permanentních magnetů, které slouží ke konstrukci sluchátek, kytarových snímačů, miniaturních elektromotorů a nalézají široké uplatnění v pokročilých zbrojních systémech.

Oxid samaritý Sm_2O_3 je používán k výrobě katalyzátorů pro některé organické dehydrogenační a dehydratační reakce a k výrobě skla pohlcujícího infračervené záření.

Chlorid samarnatý SmCl_2 a chlorid samaritý SmCl_3 se využívají jako laboratorní činidla v organické chemii.

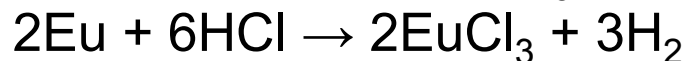
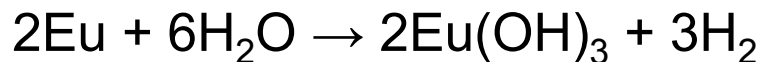
Jodid samarnatý SmI_2 slouží jako katalyzátor při přípravě řady organických aminů.

Slitiny s obsahem samaria se uplatňují v jaderné technice pro zachycování neutronů.

Radioaktivní izotop ^{153}Sm se využívá v medicíně, izotop ^{146}Sm se používá k radioizotopovému určování stáří objektů v geologii.

Europium

= stříbřitě bílý, měkký kov. Europium je chemicky méně reaktivní než předchozí prvky ze skupiny lanthanoidů. Na vzduchu je europium za normální teploty relativně stálé. S horkou vodou reaguje za vzniku vodíku a snadno se rozpouští v běžných minerálních kyselinách:



Od ostatních lanthanoidů se europium odlišuje tím, že se kromě stabilních trojmocných sloučenin vyskytují i stabilní sloučeniny dvoumocné.

Chemické vlastnosti i chování dvoumocných sloučenin europa se nejvíce podobají sloučeninám stroncia. Vlastnosti trojmocných sloučenin europa se nejvíce podobají vlastnostem sloučenin hlinitých. Vodné roztoky solí dvoumocného i trojmocného europa bývají obvykle bezbarvé.

V přírodě se europium vyskytuje pouze ve formě sloučenin společně s ostatními lanthanoidy. Samostatné minerály europa nejsou známy.

Výroba europia pro technické účely se provádí loužením lanthanoidových rud směsí minerálních kyselin. Roztok, ve kterém je europium přítomno ve formě rozpustných trojmocných solí, se redukuje pomocí zinku nebo rtuti, dvoumocné europium se poté separuje ve formě nerozpustného síranu europnatého EuSO_4 . Po vyloučení europia se z roztoku oddělují další lanthanidy pomocí iontoměničů nebo kapalinovou extrakcí. Surové kovové europium se vyrábí redukcí oxidu Eu_2O_3 vápníkem nebo lanthanem.

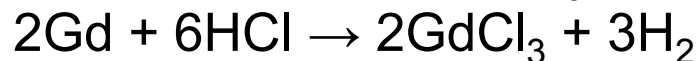
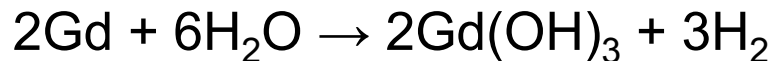
Čisté europium se připravuje elektrolýzou taveniny EuCl_3 .

Europium se společně s terbiem a yttriem používá k výrobě červených luminoforů do CRT obrazovek a k výrobě luminiscenčních barviv.

Gadolinium

= stříbřitě bílý, měkký kov s ferromagnetickými vlastnostmi. Existují dvě alotropické modifikace gadolinia, hexagonální α -Gd při teplotě 1235 C přechází na kubické β -Gd.

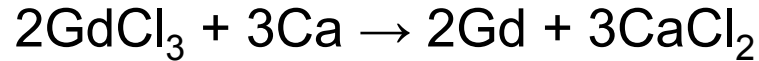
Gadolinium je méně reaktivní než předchozí prvky ze skupiny lanthanoidů. Na suchém vzduchu je prakticky stálé, zapáleno shoří na bílý oxid gadolinitý Gd_2O_3 . Se studenou vodou prakticky nereaguje, s horkou vodou reaguje gadolinium jen pozvolna za vzniku vodíku a snadno se rozpouští v běžných minerálních kyselinách:



Ve sloučeninách se gadolinium vyskytuje pouze v oxidačním stupni III. Sloučeniny gadolinia se svými vlastnostmi podobají sloučeninám hliníku. Vodné roztoky solí gadolinia jsou bezbarvé a silně toxické. Práškový kov je pyroforní.

V přírodě se gadolinium vyskytuje pouze ve formě sloučenin společně s ostatními lanthanoidy. Samostatné minerály gadolinia nejsou známy.

Výroba gadolinia pro technické účely se provádí obdobně jako výroba ostatních lantahanoidů loužením lanthanoidových rud směsí minerálních kyselin s následnou redukcí chloridu gadolinitého GdCl_3 kovovým vápníkem. Metalotermická redukce chloridu vápníkem probíhá při teplotě přes 1000 C v argonové atmosféře:



Gadolinium se společně s terbiem používá k výrobě počítačových harddisků a dalších paměťových médií. Dále nalézá společně s dysprosiem uplatnění jako moderátor v jaderné technice, jako legující přísada ocelí, při výrobě zelených luminoforů pro obrazovky radarů.

Díky Curieově teplotě ležící v blízkosti pokojové teploty má gadolinium zajímavou perspektivu při vývoji chladících zařízení pracujících na principu adiabatické magnetizace.

Ve formě **chelátu** se používá jako kontrastní látka při magnetické rezonanci v medicíně. Neodymem dopované krystaly **wolframanu draselno-gadolinitého** $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ se používají ke konstrukci laserů.

Slitina gadolinia s niklem se používá k výrobě kontejnerů na radioaktivní odpad.

Borid gadolinia Gd_2B_6 se používá ke konstrukci katod pro výkonné RTG přístroje.

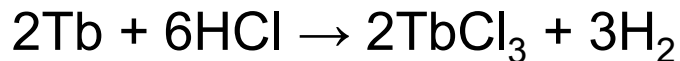
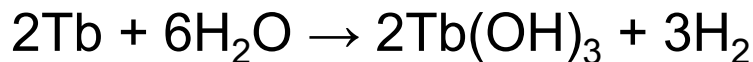
Ze sloučenin gadolinia je nejdůležitější **dusičnan gadolinitý** $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, který se používá k výrobě speciálních skel a keramiky. Jeho nasycený vodný roztok se využívá ke stínění některých jaderných zařízení, zejména skladů těžké vody.

Terbium

= stříbřitě bílý, měkký, kujný a tažný kov. Existují dvě alotropické modifikace terbia, hexagonální α -Tb přechází při teplotě 1289 C na kubické β -Tb.

Chemická reaktivita terbia je nižší než u předchozích prvků ze skupiny lanthanoidů.

Na suchém vzduchu je terbium prakticky stálé, ve vlhkém prostředí se pomalu pokrývá vrstvičkou tmavě hnědého oxidu terbitého Tb_2O_3 . Zahříváním v atmosféře kyslíku shoří na hnědý oxid terbito-terbičitý Tb_4O_7 . S horkou vodou reaguje terbium velice pozvolna za vzniku vodíku, ale snadno se rozpouští v běžných minerálních kyselinách za vzniku terbité soli:

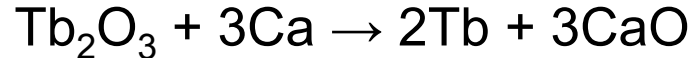


Ve sloučeninách se terbium vyskytuje běžně v oxidačním čísle III, sloučeniny čtyřmocného terbia jsou značně nestabilní a samovolně se redukují. Vodné roztoky solí trojmocného i čtyřmocného terbia bývají obvykle bezbarvé. Práškové terbium je pyroforní.

V přírodě se terbium vyskytuje pouze ve formě trojmocných sloučenin společně s ostatními lanthanoidy. Samostatné minerály terbia nebyly popsány.

Výroba terbia pro technické účely se provádí obdobně jako výroba ostatních lanthanoidů loužením lanthanoidových rud směsí minerálních kyselin s následnou separací pomocí extrakce nebo na iontoměničích.

Příprava čistého terbia v kovové formě se obvykle provádí redukcí oxidu terbia Tb_2O_3 elementárním vápníkem. Metalotermická redukce oxidu terbitého vápníkem probíhá při teplotě 1000-1200 C ve zředěné argonové atmosféře:

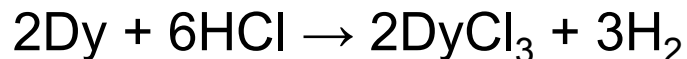
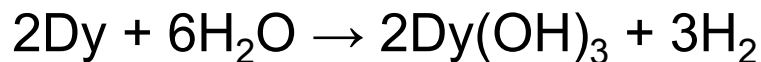


V praxi se terbium spolu s europiem používá k výrobě **luminoforů pro barevné televizní obrazovky**, jako **kontrastní látka** v rentgenologii a mikrobiologii a společně s gadoliniem se používá k výrobě magnetooptických záznamových zařízení. Slitina s neodymem se používá k výrobě silných **permanentních magnetů** pro motory hybridních automobilů a generátory větrných elektráren. Sloučeniny trojmocného terbia pod zdrojem UV světla intenzivně zeleně světélkují, této vlastnosti se využívá k tvorbě **ochranných prvků na moderních bankovkách**.

Dysprosium

= stříbřitě bílý, měkký kov. Existují dvě alotropické modifikace dysprosia, hexagonální α -Dy přechází při teplotě 1384 C na kubické β -Dy.

Dysprosium je méně chemicky reaktivní než předchozí prvky ze skupiny lanthanoidů. Na suchém vzduchu je prakticky stálé. S vodou reaguje jen velmi pozvolna za vzniku vodíku, ale snadno se rozpouští v běžných minerálních kyselinách:

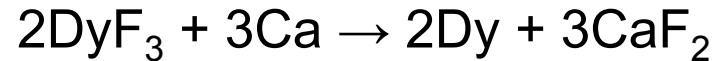


Ve sloučeninách se dysprosium vyskytuje obvykle v oxidačním stupni III. Sloučeniny trojmocného dysprosia se svými vlastnostmi a chováním podobají sloučeninám hliníku. Vodné roztoky sloučenin dysprosia jsou obvykle žluté nebo žlutozelené, nestabilní sloučeniny dvoumocného dysprosia jsou obvykle zbarveny fialově nebo červeně.

V přírodě se dysprosium vyskytuje pouze ve formě sloučenin společně s ostatními lanthanoidy.

Samostatné minerály dysprosia nejsou známy.

Výroba dysprosia pro technické účely se provádí obdobně jako výroba ostatních lantanoidů loužením lanthanoidových rud směsí minerálních kyselin s následnou redukcí fluoridu dysprositého DyF_3 kovovým vápníkem. Redukce fluoridu vápníkem probíhá při teplotě přes 1000 C v argonové atmosféře:



Dysprosium se společně s gadoliniem používá k výrobě moderátorových tyčí v jaderné technice.

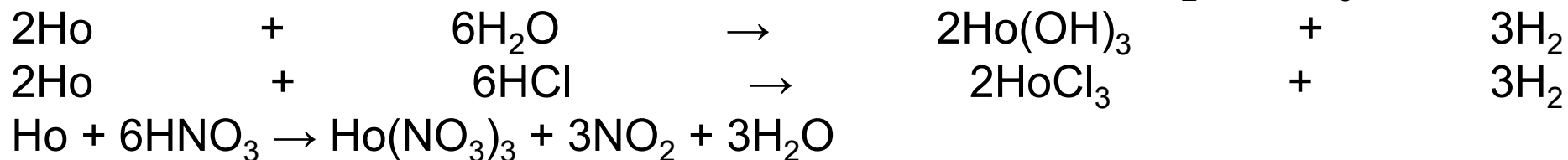
Slitina dysprosia, terbia a železa, známá pod názvem **Terfenol-D** má magnetostrikční vlastnosti a používá se ke konstrukci senzorů lodních sonarů.

Jodid dysprositý DyI_3 se používá ve filmářských reflektorech pro dosažení intenzivního světla bílé barvy.

Holmium

= stříbřitě bílý, měkký a tažný kov. Existují dvě alotropické modifikace holmia, hexagonální α -Ho přechází při teplotě 1428 C na kubické β -Ho. V práškové formě je holmium samozápalné.

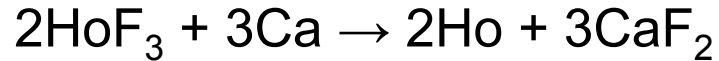
Holmium je chemicky méně reaktivní než předchozí prvky ze skupiny lanthanoidů. Na suchém vzduchu je holmium stálé, ve vlhkém prostředí se velice pomalu pokrývá vrstvou žlutého oxidu holmitého Ho_2O_3 . S vodou reaguje holmium jen pomalu za vzniku vodíku, ale snadno se rozpouští v běžných minerálních kyselinách za vzniku holmité soli příslušné kyseliny, s hydroxidy holmium nereaguje, s vodíkem tvoří hydridy HoH_2 a HoH_3 :



Ve sloučeninách se holmium vyskytuje pouze v oxidačním stupni III. V silně redukčním prostředí lze připravit chlorid $\text{Ho}_5\text{Cl}_{11}$, ve kterém se vyskytuje současně holmium dvou i trojmocné. Samostatná existence sloučenin dvoumocného holmia nebyla prokázána. Sloučeniny holmia se svými vlastnostmi podobají sloučeninám hliníku. Vodné roztoky solí holmia jsou zabarveny sytě žlutě nebo hnědě, pouze fluorid holmitý je růžový.

V přírodě se holmium vyskytuje pouze ve formě sloučenin společně s ostatními lanthanoidy. Samostatné minerály s obsahem holmia nejsou známy.

Výroba holmia se provádí obdobně jako výroba ostatních lanthanoidů loužením lanthanoidových rud směsí minerálních kyselin s následnou redukcí fluoridu holmitého HoF_3 kovovým vápníkem. Metalotermická redukce fluoridu vápníkem probíhá při teplotě přes 1000 C v argonové atmosféře:



Rafinace surového holmia se provádí vakuovým přetavováním.

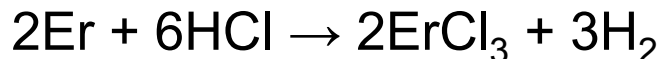
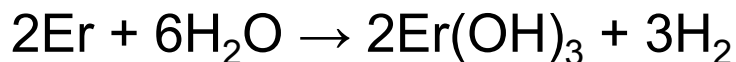
Holmium se společně s gadoliniem používá k výrobě moderátorových tyčí pro množivé reaktory, pro výrobu permanentních magnetů a laserů.

Holmium má nejvyšší magnetický moment (10,6 μB) ze všech přirozeně se vyskytujících prvků. Používá se ke konstrukci koncentrátorů magnetického toku pro vědecké a lékařské přístroje.

Oxid holmitý Ho_2O_3 se používá pro barvení skloviny a umělých zirkonů.

Erbium

= stříbřitě bílý, měkký kov. Erbium je chemicky méně reaktivní než předchozí prvky ze skupiny lanthanoidů. Na suchém vzduchu je erbium stálé. S horkou vodou reaguje jen pomalu za vzniku hydroxidu erbitého a vývoje vodíku, snadno se rozpouští v běžných kyselinách:

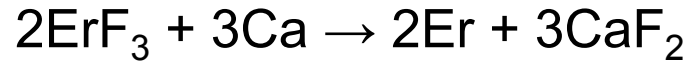


Zahřáto na teplotu 300 C na vzduchu shoří na růžový oxid erbitý Er_2O_3 , se sírou se slučuje na žlutý sulfid erbitý Er_2S_3 až při teplotě 800 C, ale s chlorem se slučuje na fialový chlorid erbitý ErCl_3 již při teplotě 200 C.

Ve sloučeninách se erbium vyskytuje pouze v oxidačním stupni III. Sloučeniny erbia se svými vlastnostmi podobají sloučeninám hliníku. Vodné roztoky solí erbia jsou zbarveny růžově nebo fialově.

V přírodě se erbium vyskytuje pouze ve formě sloučenin společně s ostatními lanthanoidy. Samostatné minerály erbia nejsou známy.

Výroba erbia se provádí podobně jako výroba ostatních lantanoidů loužením lanthanoidových rud směsí minerálních kyselin s následnou redukcí fluoridu ErF_3 kovovým vápníkem. Redukce vápníkem probíhá při teplotě okolo 1000 C v argonové atmosféře:



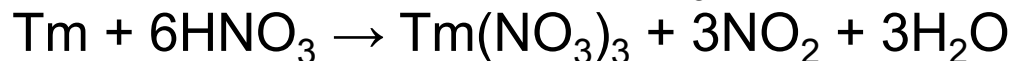
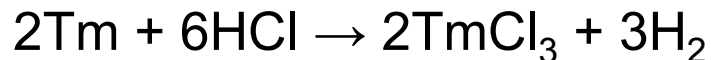
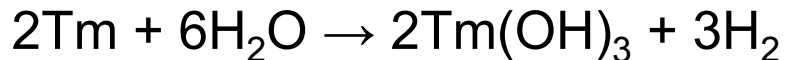
Erbium se společně s gadoliniem používá k výrobě **moderátorových tyčí** pro jadernou techniku, pro výrobu permanentních magnetů a laserů.

V metalurgii se erbium používá jako **legující přísada** do slitin vanadu pro vylepšení jejich některých mechanických vlastností, přídavek erbia snižuje jejich křehkost a zlepšuje obrobitelnost.

Oxid erbitý Er_2O_3 se používá ve sklářství a keramickém průmyslu pro barvení skloviny, porcelánu a glazur do červených a růžových odstínů.

Thulium

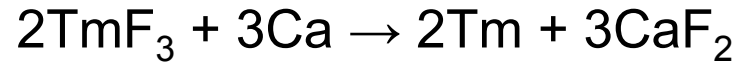
= stříbřitě bílý, měkký kov. Thulium je chemicky méně reaktivní než předešlé prvky ze skupiny lanthanoidů. Na suchém vzduchu je thulium stálé, zapáleno shoří na zelený oxid thulitý Tm_2O_3 . S horkou vodou reaguje jen pomalu za vzniku vodíku, ale snadno se rozpouští v běžných kyselinách:



Ve sloučeninách se thulium vyskytuje obvykle v oxidačním stupni III. Sloučeniny trojmocného thulia se svými chemickými vlastnostmi podobají sloučeninám hliníku. Vodné roztoky sloučenin trojmocného thulia jsou obvykle zabarveny zeleně, chlorid a jodid je zbarven žlutě. Sloučeniny dvoumocného thulia jsou nestabilní a samovolně se oxidují, jsou charakteristické svým intenzivním fialově červeným zbarvením.

V přírodě se thulium vyskytuje pouze velmi vzácně ve formě sloučenin společně s ostatními lanthanoidy. Samostatné minerály s obsahem thulia nejsou známy.

Výroba thulia se provádí podobně jako výroba ostatních lantanoidů loužením lanthanoidových rud směsí minerálních kyselin s následnou redukcí fluoridu thulitého TmF_3 kovovým vápníkem. Redukce fluoridu vápníkem probíhá při teplotě přes 1000 C v argonové atmosféře:



Sloučeniny thulia se vyznačují intenzivní modrou fluorescencí pod zdrojem UV záření a používají se k výrobě ochranných prvků na bankovkách.

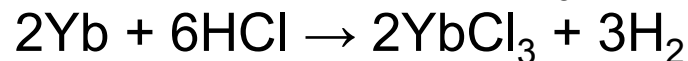
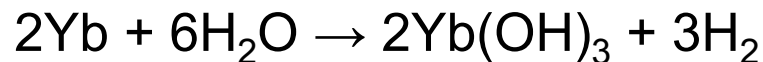
Významnější praktické využití kovové thulium ani jeho sloučeniny nemají.

Radioaktivní izotop ^{171}Tm je potenciálním energetickým zdrojem pro kosmický výzkum.

Ytterbium

= stříbřitě bílý, měkký kov. Jsou známy dvě alotropické modifikace ytterbia, hexagonální α -Yb přechází při teplotě 792 C na kubické β -Yb.

Ytterbium je chemicky méně reaktivní než předešlé prvky ze skupiny lanthanoidů. Na suchém vzduchu je ytterbium stálé, zapáleno shoří na bílý oxid ytterbitý Yb_2O_3 . S horkou vodou reaguje jen pomalu za vzniku vodíku, ale snadno se rozpouští v běžných kyselinách:

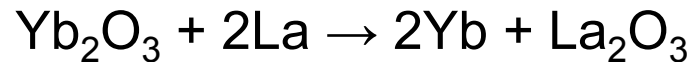
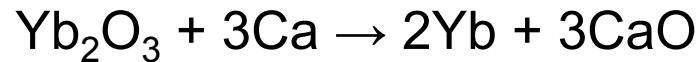
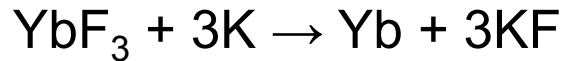


Ve sloučeninách se ytterbium vyskytuje nejčastěji v oxidačním stupni III, sloučeniny dvoumocného ytterbia se snadno oxidují a jsou nestálé, jejich chování se podobá chování sloučenin kovů alkalických zemin. Sloučeniny trojmocného ytterbia se svými chemickými vlastnostmi podobají sloučeninám hliníku. Vodné roztoky solí dvoumocného ytterbia jsou zelené, trojmocného bezbarvé.

V přírodě se ytterbium vyskytuje pouze velmi vzácně ve formě sloučenin společně s ostatními lanthanoidy. Mezi samostatné minerály ytterbia patří např. **xenotim-(Yb)** YbPO_4 , **keivit-(Yb)** $(\text{Yb},\text{Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ nebo **hinganit-(Yb)** $(\text{Yb},\text{Y})_2(\square)\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$.

Výroba ytterbia se provádí podobně jako výroba ostatních lantanoidů loužením lanthanoidových rud směsí minerálních kyselin s následnou složitou separací.

Výroba kovového ytterbia se provádí tavnou elektrolýzou chloridu ytterbitého YbCl_3 nebo termickou redukcí fluoridu YbF_3 nebo oxidu Yb_2O_3 kovovým draslíkem, vápníkem nebo lanthanem:



V omezené míře se ytterbium využívá v metalurgii pro ovlivnění mikrokrystalické struktury speciálních druhů ocelí. Významnější praktické využití kovové ytterbium nemá.

Oxid ytterbitý Yb_2O_3 slouží k výrobě bílých smaltů a glazur.

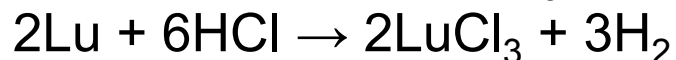
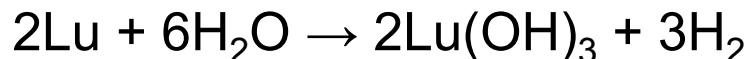
Chlorid ytterbnatý YbCl_2 se občas používá v laboratorní praxi jako velmi silné redukční činidlo.

Chlorid ytterbitý YbCl_3 se využívá jako katalyzátor alkylací.

Síran ytterbitý $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$ se používá v laboratorní praxi jako zdroj ytterbitých iontů.

Lutecium

= stříbřitě bílý, lesklý, měkký kov, který má ze všech lanthanoidů nejvyšší hustotu. Lutecium je ze všech lanthanoidů chemicky nejméně reaktivní prvek. Na suchém vzduchu je lutecium stálé, při zahřátí na 150 C shoří na bílý oxid lutecitý Lu_2O_3 , s vodíkem tvoří hydridy LuH_2 a LuH_3 . S vodou reaguje pouze za zvýšené teploty a velmi pomalu za vzniku vodíku, ale snadno se rozpouští v běžných minerálních kyselinách:

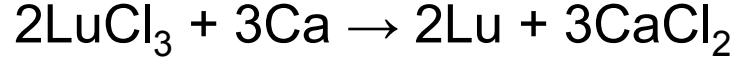


Ve sloučeninách se lutecium vyskytuje pouze v oxidačním stupni III. Sloučeniny lutecia se svými chemickými vlastnostmi podobají sloučeninám hliníku. Vodné roztoky solí lutecia jsou bezbarvé, pouze jodid je hnědý.

V přírodě se lutecium vyskytuje vzácně ve formě sloučenin společně s ostatními lanthanoidy, samostatné minerály lutecia nejsou známy.

Výroba lutecia se provádí podobně jako výroba ostatních lanthanoidů loužením lanthanoidových rud směsí minerálních kyselin s následnou složitou separací.

Výroba kovového lutecia se provádí elektrolýzou taveniny chloridu lutecitého LuCl_3 nebo jeho redukcí kovovým vápníkem:



Významnější praktické využití kovové lutecium ani jeho sloučeniny nemají.

Oxid lutecitý Lu_2O_3 se používá pro výrobu katalyzátorů pro krakování, hydrogenaci, alkylaci a polymeraci.

Tantaličnan lutecitý LuTaO_4 má termoluminiscenční vlastnosti a slouží k výrobě detektorů IR záření.

Izotop ^{176}Lu se využívá ke stanovení stáří meteoritů.

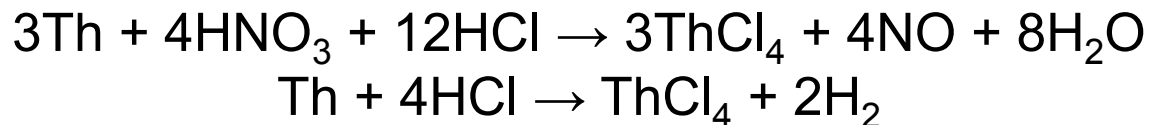
Aktinoidy

Thorium

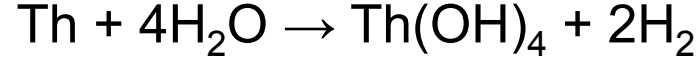
= radioaktivní, šedý, měkký a tažný kov, vzhledem podobný platině. Práškové thorium je pyroforní, kovové thorium se na vzduchu vznítí při zahřátí na teplotu 130 C.

Při laboratorní teplotě reaguje s fluorem za vzniku fluoridu thoričitého ThF_4 , při teplotách okolo 500 C reaguje thorium s ostatními halogeny za vzniku halogenidů typu ThX_4 a se sírou za vzniku sulfidu thoričitého ThS_2 s příměsí sulfidu thoritého Th_2S_3 . Při vyšších teplotách reaguje také s dusíkem za vzniku nitridu Th_3N_4 a s křemíkem za vzniku silicidu ThSi_2 . Při zahřátí na teplotu 250 C na vzduchu hoří za vzniku oxidu thoričitého ThO_2 .

Ve zředěných kyselinách i zásadách se thorium nerozpouští, ale je dobře rozpustné v lučavce královské a v dýmavé kyselině chlorovodíkové. Dobře se rozpouští v koncentrované kyselině dusičné i chlorovodíkové za vzniku thoričité soli a vývoje vodíku, reakce thoria s těmito kyselinami je katalyzována přítomností fluoridových iontů:



Za teploty od 150 C probíhá reakce thoria s vodní párou za vzniku hydroxidu thoričitého a vývoje vodíku:



Ve sloučeninách vystupuje thorium nejčastěji v oxidačním stupni IV, chemické vlastnosti sloučenin čtyřmocného thoria se velmi podobají vlastnostem sloučenin titanu.

V přírodě se thorium ve formě izotopu ^{232}Th , obvykle v doprovodu lanthanoidů, vyskytuje zejména v monazitových horninách.

Výroba thoria se provádí alkalickým nebo kyselým loužením rudných koncentrátů. **Alkalický postup** spočívá v působení NaOH při zvýšené teplotě. Vzniklé nerozpustné oxidy thoria a uranu se rozpustí v horké kyselině chlorovodíkové. Oddělení thoria od uranu se provádí kapalinovou extrakcí.

Při **kyselém postupu** se rudný koncentrát podrobí působení koncentrované kyseliny sírové, vznikne roztok sloučenin thoria znečištěný kovy vzácných zemin. Po převedení na šťavelany se na základě rozdílné rozpustnosti oddělí šťavelan thoria od šťavelanů vzácných zemin.

Výsledným produktem obou postupů je práškové thorium, které se převádí na kompaktní kov slinováním nebo vakuovým přetavováním.

Čisté thorium se připravuje tepelným rozkladem jodidu ThI_4 , redukcí oxidu thoričitého vápníkem nebo elektrolýzou taveniny podvojného fluoridu $\text{ThF}_4 \cdot \text{KF}$.

Technické využití nalézá kovové thorium zejména jako součást **slitin** pro výrobu žhavicích drátů do elektrických pecí. Slitina thoria s wolframem se používá k výrobě žhavicích vláken elektronek. Thorium se využívá ve **sklářství** pro úpravu indexu lomu optických skel.

Dusičnan thoričitý se využívá na výrobu thoriovaných wolframových elektrod pro obloukové svařování těžkosvařitelných nerezových ocelí a slitin niklu stejnosměrným proudem.

Ze sloučenin thoria je nejdůležitější **oxid thoričitý** ThO_2 , který se používá jako součást katalyzátoru pro výrobu benzínu Fischer-Tropschovou syntézou a pro oxidaci amoniaku při průmyslové výrobě kyseliny dusičné. Pro svou vysokou teplotu tání (3300 C) se oxid thoričitý také používá k výrobě žáruvzdorné keramiky. V medicíně se oxid thoričitý používá jako kontrastní látka v rentgenologii.

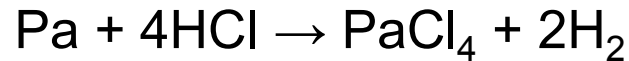
Praktické využití thoria má značnou perspektivu v jaderné energetice budoucnosti.

Protaktinium

= radioaktivní prvek kovového charakteru. Jeho nestabilnější izotop ^{231}Pa má poločas rozpadu $3,2 \cdot 10^4$ let.

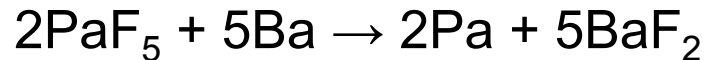
Protaktinium se přímo slučuje s halogeny, za vyšších teplot reaguje s vodou za vzniku oxidu Pa_2O_5 a vývoje vodíku, s vodíkem reaguje za zvýšeného tlaku a teploty a tvoří hydrid PaH_3 .

Reakce protaktinia s neoxidujícími kyselinami probíhají za vývoje vodíku:



V přírodě protaktinium vzniká jako produkt radioaktivního rozpadu uranu.

Příprava kovového protaktinia probíhá redukcí fluoridu protaktiničného parami barya:

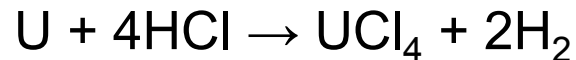


Uran

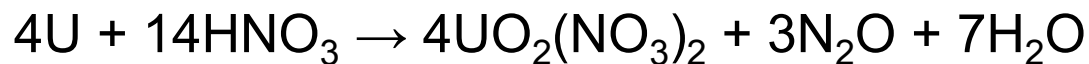
= stříbřitě bílý, lesklý, tvrdý, tvárný radioaktivní kov, který se dá i za normální teploty dobře kovat a válcovat. Tvoří tři krystalické modifikace, kosočtverečný α -U přechází při teplotě 667 C na čtverečný β -U, při teplotě nad 772 C vzniká krychlový γ -U.

Za vyšších teplot je uran značně chemicky reaktivní prvek. Ochotně reaguje se sírou, halogeny, fosforem, dusíkem, vodíkem a uhlíkem. S fluorem se uran slučuje na fluorid uraničitý UF_4 již za normální teploty za vzniku plamene, při mírném zahřátí na vzduchu hoří za silného vývoje jisker na oxid U_3O_8 . S borem a arsenem se přímo slučuje až při teplotách nad 1000 C.

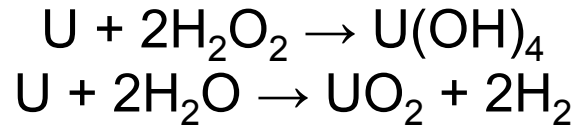
Uran se snadno rozpouští ve zředěných minerálních kyselinách za vzniku uraničité soli a vývoje vodíku:



V koncentrované kyselině dusičné se kompaktní uran nerozpouští, ale práškový uran s koncentrovanou i zředěnou kyselinou dusičnou reaguje velmi prudce za tvorby dusičnanu uranylu a vývoje oxidu dusného:



Snadno reaguje s koncentrovaným roztokem peroxidu vodíku a při teplotách nad 150 C i s vodní párou:



Ve sloučeninách vystupuje uran ve všech oxidačních stavech od II až po VI. Nejstabilnější jsou sloučeniny s oxidačním číslem 6.

V přírodě se uran vyskytuje jako směs 3 radioaktivních izotopů, ^{234}U , ^{235}U a ^{238}U , poslední izotop je nejstabilnější ($T_{1/2} = 4,51 \cdot 10^9$ let). Nejdůležitější uranové rudy jsou **uraninit** (*smolinc*) UO_2 , **coffinit** USiO_4 , **karnotit** $\text{K}_2(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, **torbernit** $\text{Cu}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, **brannerit** UTiO_2 , **autunit** $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10-12\text{H}_2\text{O}$, **dauidit** $(\text{La,Ce})(\text{Y,U,Fe})(\text{Ti,Fe})_{20}(\text{O,OH})_{38}$, **uranofan** $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2[\text{SiO}_3(\text{OH})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, **ningyoit** $(\text{U,Ca})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 1-2\text{H}_2\text{O}$ a řada dalších minerálů.

Výroba kovového uranu se provádí složitým postupem, který spočívá v loužení koncentrátu uranové rudy kyselinou dusičnou. Uran přejde na rozpustný dusičnan uranylu $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Z roztoku se pomocí kyseliny sírové vysráží olovo, radium, vanad a další příměsi ve formě nerozpustných síranů, které se odfiltrují.

Filtrát se podrobí extrakci éterem, po odpaření rozpouštědla se čistý dusičnan opět rozpustí ve vodě a oxiduje se peroxidem vodíku na hydratovaný oxid uranový $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, který se zahřáním převede na bezvodý oxid UO_3 . Oxid uranový se působením fluorovodíku nebo fluoridu amonného převede na fluorid uraničitý UF_4 , který se posléze redukuje vápníkem na kovový uran.

Některé technologie využívají redukcí oxidu uranového vodíkem nebo hliníkem, s vynecháním mezistupně převodu oxidu uranového na fluorid uraničitý. Pro laboratorní použití se čistý kovový uran připravuje redukcí UF_4 hořčíkem.

^{235}U byl v minulosti důležitou surovinou pro výrobu nukleárních zbraní. Při vývoji prvních sovětských jaderných bomb sehrála podstatnou úlohu těžba uranu v Jáchymově v Krušných horách.

Obohacený uran

= uran, ve kterém byl zvýšen podíl izotopu ^{235}U nad jeho přirozený podíl 0.71 %.

Mírně obohacený uran s podílem izotopu ^{235}U obvykle 3–5 % se využívá jako palivo ve většině jaderných elektráren.

Vysoce obohacený uran (nad 85 %) má zejména vojenské využití pro konstrukci jaderných zbraní.

Difuzní postup využívá rozdílných difuzních koeficientů plynného UF_6 . V případě oddělování ^{238}U a ^{235}U je rozdíl hmotností velmi malý a pro dosažení vysokého stupně separace je třeba tento postup opakovat až několika tisícinásobně.

Centrifugální separace je dnes hlavním průmyslovým postupem obohacování uranu. V centrifuze o vysokých otáčkách dochází k dělení molekul podle jejich hmotnosti na základě rozdílného momentu hybnosti pohybujících se molekul plynného UF_6 . Pro výrobu kvalitního štěpného materiálu je stále nezbytné použití kaskád odstředivek v řádu několika stovek až tisíc kusů.

Ochuzený uran (*depleted uranium – DU*)

= odpadní produkt v procesu obohacování přírodního uranu, s obsahem radioaktivního izotopu ^{235}U v množství 0,23 %. Přídomek „ochuzený“ získal proto, že byl oproti přírodnímu uranu s podílem 0,7 % ^{235}U zbaven podstatné části tohoto izotopu ve prospěch obohaceného uranu.

Ochuzený uran má hustotu $19,07 \text{ g.cm}^{-3}$ (1,7krát větší hustota než olovo). V práškové formě se ochuzený uran spontánně odpařuje při teplotě 600–700 C.

Vedle wolframu se ochuzený uran využívá pro **výrobu protipancéřových projektilů**, v některých amerických tancích (např. M1 Abrams) je používán jako součást pancíře. Na rozdíl od wolframu či jiných jeho alternativ je získávání ochuzeného uranu poměrně levné a tento materiál je dostupný ve velkých množstvích.

Přes poměrně nízkou radioaktivitu ^{238}U však přesto dochází k slabému radioaktivnímu zamoření, míra jeho neškodnosti nebo škodlivosti není dosud dořešena.

DU používá často i na vyvážení v **leteckém průmyslu** a jako vhodná ochrana před rentgenovým zářením v **nemocnicích**, nebo na výrobu kontejnerů k **transportu radioaktivních zdrojů**.

Hexahydrát diurananu sodného ($\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a **hexahydrát diurananu draselného** ($\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) se dosud označují jako **uranová žlut'** používající se k barvení skla, glazur a porcelánu (barví na žluto až žlutozeleno, přičemž fluoreskuje).



Ve fotografii se sloučenin (solí) uranu (např. $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ – **dusičnan uranylu**) používá k zesilování negativů, do tónovacích lázní, zesilovač světlotisku. Kvůli chemické toxicitě se dusičnan uranylu používá pro experimentální vyvolání patologického stavu ledvin u pokusných zvířat.

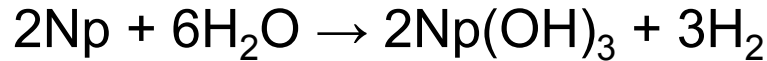
Octan uranylu $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **NaUO₂(C₂H₃O₂)** a **diuranan amonný** $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ mají význam v analytické chemii.

Uran s obsahem karbidu je vhodným katalyzátorem pro syntézu amoniaku Haberovým způsobem.

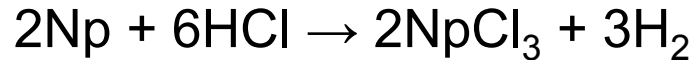
Neptunium

= stříbřitě bílý, lesklý, na vzduchu stálý radioaktivní kov, jeho nejstabilnější izotop ^{237}Np má poločas rozpadu $2,25 \cdot 10^6$ let. Neptunium se vyskytuje ve třech modifikacích, kosočtverečná modifikace α -Np stabilní za normální teploty, čtverečná modifikace β -Np stabilní v rozmezí teplot 278-550 C a γ -Np, která vzniká při teplotě nad 550 C a je stabilní až do teploty tání.

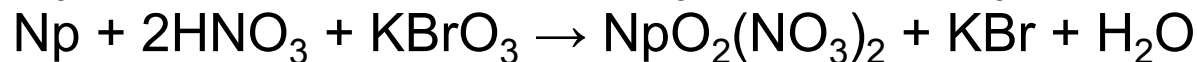
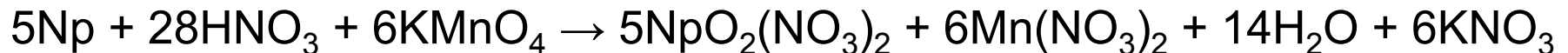
Kovové neptunium reaguje s horkou vodou za vzniku červeného hydroxidu neptunitého a vývoje vodíku, s horkou vodou nasycenou kyslíkem neptunium tvoří žlutozelený hydroxid neptuničitý:



Neptunium snadno reaguje se zředěnými minerálními kyselinami:



V silně oxidačním prostředí reaguje neptunium za vzniku růžových solí neptunylu:

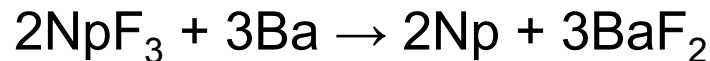


Již za mírně zvýšené teploty reaguje s vodíkem za vzniku hydridů NpH_3 a NpH_2 .

Ve sloučeninách vystupuje neptunium nejčastěji v oxidačním stavu VI, jeho chemické vlastnosti jsou velmi podobné vlastnostem sloučenin šestimocného uranu nebo v oxidačním stavu III, chemické vlastnosti neptunitých sloučenin se nejvíce podobají vlastnostem sloučenin promethia. Vodné roztoky solí neptunia mají charakteristické zbarvení podle mocenství, Np^{3+} - fialová, Np^{4+} - žlutozelená, Np^{5+} - v kyselém prostředí zelená, v alkalickém žlutá, Np^{6+} - růžová, Np^{7+} - v kyselém prostředí hnědočervená, v alkalickém zelená.

V přírodě se neptunium nachází jako nepatrná příměs uranových rud.

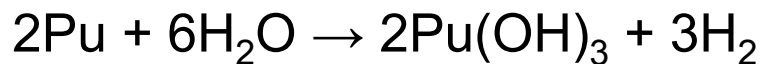
Kovové neptunium se připravuje redukcí fluoridu neptunitého NpF_3 parami barya nebo lithia při teplotě okolo 1200 C:



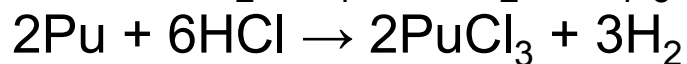
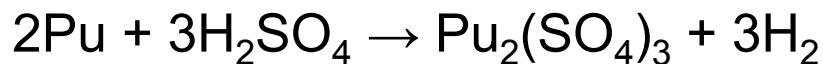
Plutonium

= tmavošedý, silně elektropozitivní a radioaktivní kov. Nestabilnější izotop plutonia ^{242}Pu má poločas rozpadu $3,73 \cdot 10^5$ let.

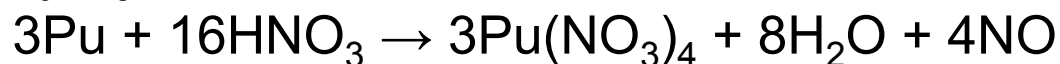
Plutonium reaguje s horkou vodou za vzniku šedomodrého hydroxidu plutonitého, s horkou vodou nasycenou kyslíkem reaguje za vzniku zeleného hydroxidu plutoničitého:



Plutonium reaguje s minerálními kyselinami za vzniku plutonité soli a vývoje vodíku:



Reakce plutonia s kyselinou dusičnou probíhá za vzniku plutoničité soli a bez vývoje vodíku:

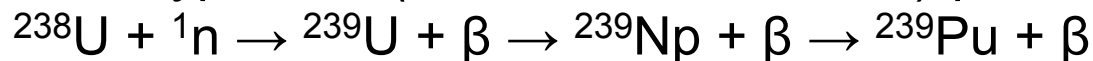


Ve sloučeninách se plutonium vyskytuje v oxidačních stupních +II až +VII, nejstabilnější sloučeniny jsou plutoničité. Vodné roztoky soli plutonia mají charakteristické zbarvení podle mocenství, Pu^{3+} - modrá, Pu^{4+} - žlutohnědá, Pu^{5+} - růžová, Pu^{6+} - žlutá, oranžová, Pu^{7+} - zelená.

Chemické vlastnosti trojmocných sloučenin plutonia se nejvíce podobají vlastnostem samaria. Ostatní chemické vlastnosti plutonia se velmi podobají vlastnostem uranu. Plutonium i všechny jeho sloučeniny jsou prudce jedovaté.

V přírodě se plutonium nalézá v nepatrném množství v uranových rudách, ve kterých vzniká přirozeným radioaktivním rozpadem.

Plutonium se vyrábí ozařováním jader ^{238}U rychlými neutrony v množivých jaderných reaktorech typu FBR (*Fast Breeder Reactor*) podle rovnice:.



Jako chladivo se pro rychlý reaktor FBR s uran-plutoniiovým palivovým cyklem používá kapalný sodík. Důležitým zdrojem plutonia jsou také vyhořelé uranové palivové články z reaktorů jaderných elektráren.

Nejdůležitější využití nalézá plutonium, ve formě izotopu ^{239}Pu , jako základní surovina pro výrobu jaderných zbraní. Izotop ^{238}Pu byl použit jako trvanlivý energetický zdroj pro seizmické i další vědecké přístroje rozmístěné na povrchu Měsíce při výpravách projektu Apollo. Pro jaderné využití se plutonium leguje přídavkem gallia a jeho povrch se pokrývá ochrannou vrstvou niklu.

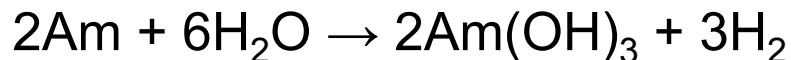
Americium

= stříbřitě bílý, tažný, radioaktivní kov. Nestabilnější izotop americia ^{243}Am má poločas rozpadu $7,95 \cdot 10^3$ let.

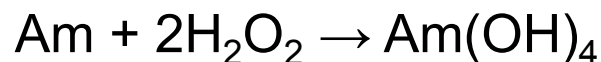
Americium se při teplotě 200 C přímo slučuje s fluorem na červený fluorid americitý AmF_3 , při teplotě nad 400 C vzniká oranžový fluorid americitý AmF_4 . S dalšími halogeny reaguje nepřímo a tvoří černý chlorid americitý AmCl_2 , růžový chlorid americitý AmCl_3 , bílý bromid americitý AmBr_3 , černý jodid americitý AmI_2 a žlutý jodid americitý AmI_3 .

Zapáleno na vzduchu hoří za vzniku černého oxidu americitého AmO_2 , hnědý oxid americitý Am_2O_3 je možné připravit nepřímým způsobem. Se sírou se přímo neslučuje, nepřímým postupem je možné připravit sulfid americitý Am_2S_3 .

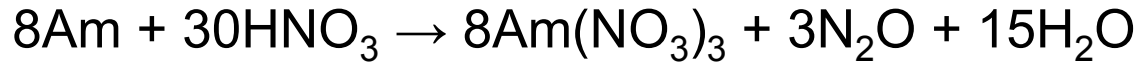
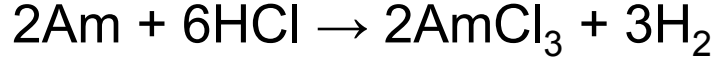
S horkou vodou reaguje za vzniku nerozpustného červeného hydroxidu americitého $\text{Am}(\text{OH})_3$ a vývoje vodíku:



S koncentrovaným peroxidem vodíku reaguje za vzniku nerozpustného černého hydroxidu americitého:



S hydroxidy nereaguje, snadno se rozpouští ve zředěných neoxidujících i oxidujících kyselinách za vzniku americité soli:



Reakcí americia se studenou koncentrovanou kyselinou dusičnou vzniká americitá sůl:

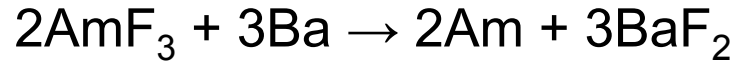


Reakcí s kyselinou dusičnou syčenou kyslíkem vznikne dusičnan americylu:



Ve sloučeninách se vyskytuje nejčastěji v oxidačním stavu III. Sloučeniny americia v oxidačním stavu II se obvykle připravují redukcí americitých solí pomocí silných redukčních činidel. Chemické vlastnosti sloučenin dvojmocného a trojmocného americia jsou nejvíce podobné vlastnostem obdobných sloučenin [europia](#), vodné roztoky solí americia v oxidačním stavu III mají obvykle červené zbarvení. Sloučeniny americia ve vyšších oxidačních stavech se připravují elektrolytickou oxidací americitých solí, nebo jejich oxidací pomocí kyseliny chloristé. Tyto sloučeniny jsou velmi nestálé a jejich chemické vlastnosti se nejvíce podobají vlastnostem analogických sloučenin [uranu](#) a [neptunia](#).

Americium se připravuje jadernými reakcemi, v kovové formě byl získáno až v roce 1951 redukcí fluoridu americitého AmF_3 kovovým baryem. Redukce se prováděla ve vysokém vakuu v kelímku zhotoveném z oxidu beryllnatého při teplotě 1100 C:



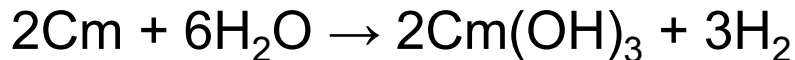
V přírodě se nenalézá.

Nemá zvláštní praktický význam, pouze izotop ^{241}Am nachází využití jako zdroj ionizujícího záření v požárních detektorech kouře.

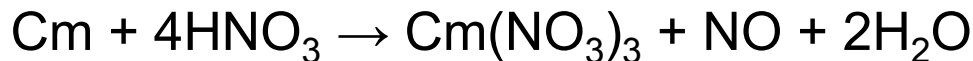
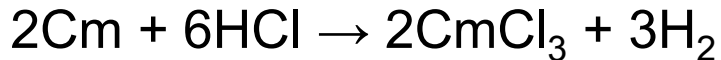
Curium

= stříbřitě bílý, radioaktivní kov. Nejstabilnější izotop curia ^{247}Cm se rozpadá s poločasem rozpadu 15,6 milionů let.

Na vzduchu curium samovolně reaguje s kyslíkem a povrch kovu se pokrývá tenkou vrstvou nestabilního oxidu curnatého CmO , oxidace samovolně postupuje přes zelený oxid curitý Cm_2O_3 až k černému oxidu curičitému CmO_2 . S horkou vodou reaguje za vzniku hydroxidu curitého a vývoje vodíku:



Snadno reaguje se zředěnými neoxidujícími i oxidujícími kyselinami za vzniku curitých solí:



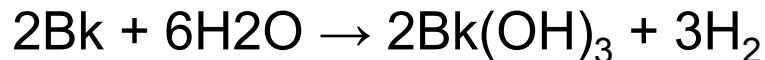
Stabilní sloučeniny tvoří curium pouze v oxidačním stavu III, sloučeniny v ox. stavu IV se samovolně redukují. Vodné roztoky solí trojmocného curia jsou bezbarvé nebo mají charakteristické žlutozelené zbarvení, jejich chemické vlastnosti se velmi podobají vlastnostem sloučenin gadolinia.

V přírodě se curium nenalézá, připravuje se uměle jadernými reakcemi z plutonia.

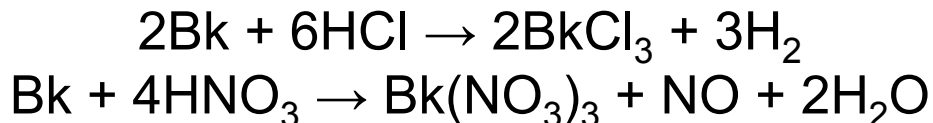
Praktické využití curium nemá.

Berkelium

= silně radioaktivní kov. Nejstabilnější izotop berkelia ^{247}Bk má poločas rozpadu 1380 let. Zapáleno na vzduchu hoří za vzniku žlutého oxidu berkeličitého BkO_2 . S horkou vodou reaguje za vzniku hydroxidu berkelitého a vývoje vodíku:



Snadno reaguje se zředěnými neoxidujícími i oxidujícími kyselinami za vzniku berkelité soli:



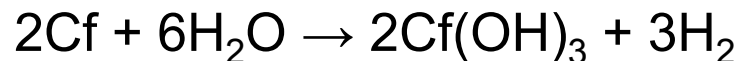
Ostatní chemické a fyzikální vlastnosti berkelia ani jeho sloučenin nebyly doposud spolehlivě určeny, pravděpodobně se budou podobat vlastnostem sloučenin terbia.

V přírodě se berkelium nenalézá, připravuje se uměle jadernými reakcemi. Berkelium bylo poprvé připraveno v urychlovači částic srážkami americia ^{241}Am s vysoce energetickými částicemi alfa.

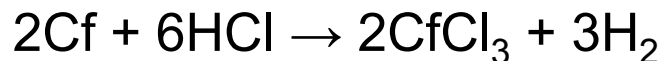
Zvláštní praktické využití berkelium nemá.

Kalifornium

= silně radioaktivní kov. Nejstabilnější izotop kalifornia ^{251}Cf má poločas rozpadu 898 let. Kompaktní kovové kalifornium reaguje s horkou vodou, práškové kalifornium s vodou reaguje již za laboratorní teploty za vzniku hydroxidu kalifornitého a vývoje vodíku:



Ochotně reaguje se zředěnými neoxidujícími i oxidujícími kyselinami za vzniku kalifornité soli:



Další chemické a fyzikální vlastnosti kalifornia ani jeho sloučenin nebyly doposud spolehlivě určeny. Je ověřena pouze existence stabilních sloučenin kalifornia v oxidačním stavu +III, jejich vlastnosti by se měly podobat vlastnostem sloučenin dysprosia.

V přírodě se kalifornium nenalézá, připravuje se uměle jadernými reakcemi, např. bombardováním curia ^{242}Cm částicemi α .

Praktické využití nalézá kalifornium jako silný zdroj neutronů. Využívá se v jaderném výzkumu, v nedestruktivní defektoskopii a medicíně.

