

Elementární kovy

Kovové prvky mají mimořádný technický význam. V elementární formě jako čisté kovy nebo ještě častěji jako slitiny se uplatňují především ve strojírenství, v elektrotechnice, ve spotřebním průmyslu a ve stavebnictví. Stejně rozsáhlé je i technické využití sloučenin kovů.

Rozšíření kovů v přírodě

Mezi první desítkou prvků nejrozšířenějších v přírodě je sedm prvků kovových:

- hliník, železo, vápník, sodík, draslík, hořčík a titan

Celosvětové zásoby nejběžnějších kovů byly rozděleny v zemské kůře takto:

- 5% přítomno ve formě velmi bohatých rud
- 30% středně bohaté rudy
- 65% chudé rudy

Ruda – nerost nebo směs nerostů, z nichž lze vyrábět elementární kovy, jejich slitiny nebo i sloučeniny.

Obecné metody výroby kovů

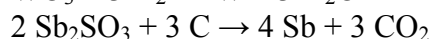
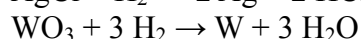
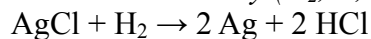
Výrobu dělíme na:

- těžbu rudy
- nechemické separační postupy sloužící ke zvýšení poměrného zastoupení aktivní komponenty (magnetická separace, plavení a sedimentace, flotace, frakční rozpuštění)
- chemické separační postupy a postupy, kterými se upravuje chemická kvalita suroviny - aktivní složka suroviny je oddělována od balastních komponent (tavení suroviny s některými látkami, rozklad s kyselinami, roztoky hydroxidů alkalických kovů a roztoky komplexotvorných látek, termické rozklady za nepřístupu vzduchu, pražení suroviny na vzduchu, vylučování sraženin z roztoků – často zakončeno filtrací, krystalizací, extrakcí a sedimentací)
- chemický děj vedoucí přímo ke vzniku surového elementárního kovu – redukční pochody, tepelné rozklady, elektrolýza
- rafinační postupy zlepšující čistotu kovu.

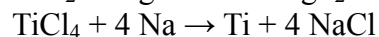
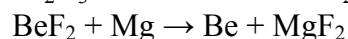
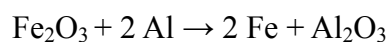
Výroba kovů redukčními pochody

Redukce sloučenin kovu (oxidu nebo halogenidu) na elementární kov chemickým účinkem nebo účinkem redukovadla. Většinou se uskutečňují při vyšších teplotách → *termoredukční pochody*.

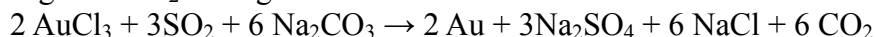
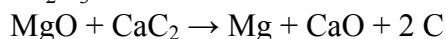
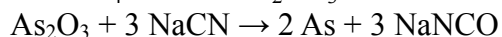
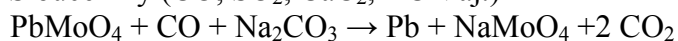
1. *Elementární nekovy (H₂, C, aj)*



2. Elementární kovy a polokovy (Al, Mg, Ca, Ba, Na, Si, Zn, Zr, Fe, aj.)



3. Sloučeniny (CO, SO₂, CaC₂, KCN aj.)



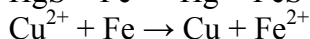
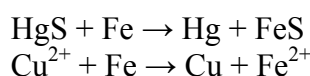
Redukce vodíkem - poskytuje relativně čisté kovy. Uskutečnění redukce spočívá v prostém žhání sloučeniny kovu v proudu vodíku. Nejsnáze se redukuje vodíkem oxidy a halogenidy kovů.

Redukce oxidů kovů uhlíkem – směs oxidu a koksů se vyhřívá v elektrické peci nebo se teploty dosáhne spalováním uhlíku. Nejde o přímou redukci, protože kov je obvykle vyredukován účinkem vznikajícího CO. Čistota takto připravených kovů není vysoká a postačuje jen pro některé účely.

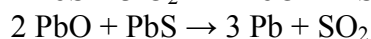
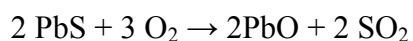
Redukce oxidů kovů elementárními kovy nebo polokovy = metalotermie (termitové reakce). Reakce jsou velmi exotermické. Slouží k přípravě málo ušlechtilých kovů, tedy těch, jejichž výroba redukcí vodíkem nebo uhlíkem je obtížná nebo nemožná. Redukujícím kovem bývá hliník, křemík, hořčík aj.

Redukce halogenidů kovů roztavenými neušlechtilými elementárními kovy = Krollova metoda. K redukci slouží roztavený hořčík, vápník, sodík. Někdy se musí pracovat za sníženého tlaku pod inertní atmosférou.

Substituční reakce – v tavenině nebo v roztoku je ušlechtilý kov vyredukován kovem méně ušlechtilým. Příkladem je *srážení rtuti železem* v tavenině HgS nebo *cementace mědi* z vodného roztoku:



Redukční působení sloučeniny – žhání v proudu CO, termická reakce s CaC₂ (karbidotermie), redukční tavení s kyanidy alkalických kovů, redukce v roztocích účinkem peroxidu vodíku, formaldehydu. Výroba kovů z kvalitních sulfidických rud, při němž se část rudy převádí pražením na oxid a po uzavření vzduchu se vzniklý oxid redukuje za vzniku elementárního kovu:



Kovy připravené chemickými redukcemi bývají houbovitě, pórovitě, dokonce i prášky. Proto se někdy ztavují na kompaktní materiál.

Výroba kovů tepelným rozkladem sloučenin

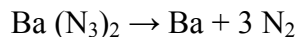
Tepelný rozklad **tuhých látek** se provádí v trubicích nebo ve válcích, v nichž je látka uložena na lodičce nebo na dně reakčního prostoru. Reakční prostor se zahřívá zvenčí a destilací nebo odsáváním se odvádějí těkavé produkty.

Plynné látky se rozkládají na vyhřátém kovovém drátu, vláknu nebo lokálně vyhříváné části rozkladné trubice.

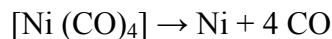
Rozklady oxidů a azidů kovů – metalurgické užití. Používají se labilní oxidy vysoce ušlechtilých kovů. Rtuť lze získat: $2 \text{HgO} \rightarrow 2 \text{Hg} + \text{O}_2$

Přípravu kovu rozkladem azidu lze uskutečnit, když azid nemá sklon k explozivnímu rozkladu.

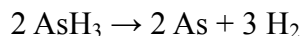
Neexplozivní jsou elektropozitivní neušlechtilé kovy. Tímto způsobem lze vyrábět baryum:



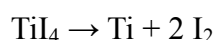
Tepelné dekompozice karbonylů, halogenidů a hydridů - velmi čistý práškový nikl se vyrábí Mondovým procesem:



Arsen lze získat dekompozicí arsenu:



Řada kovů se může připravit **van Arkelovou-de Boerovou metodou** – rozkladem jodidů (bromidů) na žhavém vlákně:



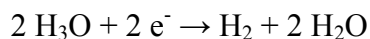
Tato metoda i Mondův princip plní v metalurgii úlohu *rafinační technologie*. Slouží k přečišťování surových kovů získaných jiným metalurgickým pochodem.

Výroba kovů elektrolytickými postupy

Elektrolytické postupy patří k nejpoužívanějším metalurgickým technologiím. Rozlišujeme postupy, při nichž jsou elektrolyzovány vodné roztoky solí a technologie využívající elektrolyzu tavenin.

Elektrolýza vodních roztoků se uskutečňuje při normální teplotě. Do roztoku v elektrolytické vaně jsou ponořeny vodivé elektrody pod stejnosměrným napětím. Na katodě dochází k redukčním dějům a na anodě k oxidačním. Na katodě se vylučuje elementární kov. Roztok může být elektrolytem průběžně doplňován, popř. se může jako anoda použít surový kov, který se v důsledku anodické reakce rozpouští a je vylučován na katodě v elementární formě = **elektrolytická rafinace kovu**.

Při pokusu vyloučit kovy, které jsou vysoce neušlechtilé, a jejich elektrodový potenciál je vysoce záporný, z vodného roztoku vzniká na katodě elementární vodík:



Elektrolytické rozklady tavenin uskutečňují se při vyšších teplotách. Kov vyredukovaný na katodě je nejčastěji kapalný. Buď se kov z elektrolyzáru odčerpá, nebo se teplota sníží pod bod tání a odstraní se mechanicky.

Rafinace kovů

Primárně vyrobený kov nevyhovuje čistotou a proto se používá fyzikálně chemických procesů pro čištění kovu = **rafinace**.

Chemické rafinace se dělí na 2 rozdílné postupy. *První* převádí kov na vhodnou sloučeninu, která se pak fyzikálně chemickou separační metodou oddělí od reakčních zbytků → odstraní se mnohé nečistoty. Sloučenina se pak může čistit a redukovat na elementární kov. *Druhý* postup je založen na atakování nežádoucí příměsí.

Kovy získané chemickou rafinací se používají jako konstrukční materiály a jako výchozí látky pro přípravu některých sloučenin.

Pouze van Arkelovou-de Boerovou metodou a redukcí některých halogenidů lze získat vysoce čisté kovy.

Fyzikálně chemické metody rafinace kovů jsou představovány především elektrolýzou, extrakční postupy, destilací, termickými rozklady.

Významné zvláště *elektrolýzy* jsou snadno realizovatelné. Kationty kovů se vylučují na katodě až po dosažení depolarizačního potenciálu. Významná je *amalgámová* elektrolýza, při níž je katodou rtuť. *Extrakce* spočívá v tom, že vodní roztok solí kovů se uvede do styku s organickým rozpouštědlem. *Měníče iontů* jsou přírodní a vysokomolekulární látky, které mají schopnost zachycovat na svém povrchu ionty z roztoku elektrolytů. K získání kovů z odpadních vod.

Fyzikální metody rafinace kovů k získání materiálů vysoké čistoty. Řadíme sem pochody za sníženého tlaku, zonální rafinace a pěstování monokrystalů kovů.

Pochody za sníženého tlaku využívají se k dělení rozdílné těkavosti kovu a komponent jej znečišťujících.

Zonální rafinace spočívá v opakovaném jednosměrném průchodu protáhlého ingotu kovu místem (zonou), kde je kov vyhřát na teplotu blízkou jeho bodu tání. Příměsí dobře rozpustné v kovu se opakováním shromáždí na konci ingotu. Málo rozpustné příměsí se shromažďují i vstupu ingotu. Střed ingotu je tedy poté tvořena vysoce čistým kovem.

Výroba a použití kovů, Surovinové zdroje

Lithium

- zdroje
 - Křemičitany (lepidolit, spodumen $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), fosforečnany [trifylin (Li, Na) $(\text{Fe, Mn})\text{PO}_4$], chloridy (Na^I , K^I , Mg^{II}) s izomorfně přítomným lithiem
- výroba
 - 1) Tavnou elektrolýzou směsi LiCl a KCl při 400°C ; na grafitové anodě vzniká chlor, na železné katodě kapalné lithium.
 - 2) Metalometricky (působením Ca nebo Al) z Li_2O nebo NaF ,...) při $600 - 650^\circ\text{C}$; na grafitové anodě vniká Cl₂ na železné katodě kapalný sodík. Rafinace destilací za sníženého tlaku.
- Použití
 - při výrobě tetraethylolova, v organické syntéze
 - k výrobě kovů (Ti, Zr, Th, U) redukcí kapalným sodíkem
 - k výrobě některých sodných sloučenin

Draslík

- zdroje
 - chloridy (sylvín KCl , karnalit $\text{KmgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,...); ostatní v přírodě běžné minerály s obsahem draslíku se k výrobě kovu prakticky nepoužívají
- výroba
 - 1) karbidometricky při $600 - 680^\circ\text{C}$ z KF nebo KCl :
$$2\text{KF} + \text{CaC}_2 \rightarrow 2\text{K} + 2\text{C} + \text{CaF}_2$$
 - 2) metalotermicky z KCl redukcí sodíkem při 840°C (vzniká slitina sodíku s draslíkem)
 - 3) tavnou elektrolýzou KOH , KNO_3 nebo K_2CO_3 rozpuštěných v tavenině KCl . Rafinace destilací za sníženého tlaku
- použití
 - teplotnosné médium v jaderných reaktorech
 - slitina se sodíkem jako redukovadlo v organické syntéze

Rubidium a cesium

- zdroje
 - draselné soli (karnalit $\text{KmgCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, lepidolit,...) obsahující izomorfně přítomné Rb^I a Cs^I . Přímým zdrojem jsou matečné louhy pro zpracování karnalitu
- výroba
 - metalotermicky redukcí oxidů, chloridů, hydroxidů, nebo i chromanů obou kovů působením Mg, Ca, Zr, Ba nebo Al v proudu vodíku nebo za sníženého tlaku při teplotách $500 - 800^\circ\text{C}$
 - tavnou elektrolýzou chloridů nebo hydroxidů
- použití
 - pro výrobu speciálních těžkotavitelných skel (Rb)
 - v elektronice (obrazovky, fotonásobiče), v osvětlovací technice (výbojky Rb, Cs)

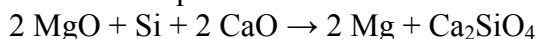
Beryllium

- zdroje
 - hlinitokřemičitany (beryl $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) a křemičitany (fenakit Be_2SiO_4)
- výroba
 - 1) tavnou elektrolýzou směsi BeCl_2 a NaCl , na grafitové anodě vzniká chlor, na niklové katodě práškové beryllium
 - 2) metalotermicky redukcí BeF_2 nebo BeCl_2 roztaveným hořčíkem v elektrické peci
 - 3) redukcí BeO uhlíkem v elektrické peci; rafinace destilací za sníženého tlaku

- použití
 - moderátor neutronů v jaderných reaktorech
 - výroba slitin beryllia s některými kovy (Cu – beryliové bronzy), jsou velmi tvrdé, houževnaté, tepelně i chemicky odolné

Hořčík

- zdroje
 - chloridy (karnalit $\text{KmgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, bischofit $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a uhličitany (dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, magnesit MgCO_3)
- výroba
 - 1) tavnou elektrolýzou MgCl_2 s přidavkem KCl , LiF , NaF nebo CaCl_2 při teplotě 650 – 750 °C; na grafitové anodě vzniká chlor, na železné katodě kapalný hořčík. Rafinace přetavením a destilací za sníženého tlaku
 - 2) Redukcí MgO uhlíkem, karbidem vápenatým nebo křemíkem (ferrosiliciem) při teplotách 1200 – 2200 °C:

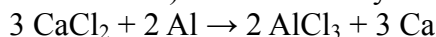


Rafinace destilací za sníženého tlaku.

- Použití
 - k zušlechťování kovů, zejména hliníku (lehké a pevné slitiny Al – Mg), mědi a železa
 - výroba kovů Krollovým způsobem
 - organické syntézy (Grignarova činidla)

Vápník

- zdroje
 - Uhličitany (vápenc CaCO_3 , dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) a fluorit (kazivec) CaF_2
- výroba
 - 1) tavnou elektrolýzou směsi CaCl_2 a CaF_2 při teplotě 700 – 800 °C; na železné katodě narůstá vrstva vápníku, elektroda se zvolna mechanicky zvedá a z taveniny se vytahuje ingot surového Ca
 - 2) metalometricky reakcí CaCl_2 s elementárním hliníkem:



Rafinace destilací za sníženého tlaku

- použití
 - výroba kovů kalciothermií
 - slitina Pb – Ca má použití jako ložiskový kov
 - deoxidační přísada při výrobě oceli

Stroncium

- zdroje
 - izomorfne přítomno v některých minerálech obsahující Ca
 - též má své vlastní (vzácné) minerály (stroncianit SrCO_3 a celestin SrSO_4)
- výroba
 - tavnou elektrolýzou směsi SrCl_2 a KCl při 700 °C
 - metalotermicky z SrO (aluminotermií)

Baryum

- zdroje
 - síran (baryt BaSO_4) a uhličitán (witherit BaCO_3)
- výroba
 - elektrolýzou vodného roztoku BaCl_2 za použití rtuťové katody

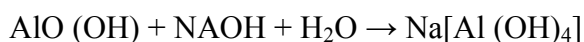
- metalotermicky redukcí BaO účinkem Al nebo Si:
 $3 \text{BaO} + \text{Si} \rightarrow \text{BaSiO}_3 + 2 \text{Ba}$
- tavnou elektrolýzou BaCl₂; vrstva roztaveného olova tvoří katodu, vzniká slitina Pb – Ba
- použití
 - výjimečně v metalotermii
 - slitina Pb – Ba se používá jako ložiskový kov

Radium

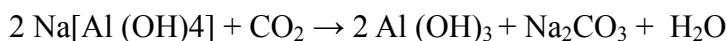
- Jako kov se nevyrábí. Jeho sloučeniny lze získat z koncentrátů připravených při zpracování uranových rud

Hliník

- zdroje
 - oxidy-hydroxidy [bauxit AlO (OH). Al (OH)₃ s obsahem Fe^{III}, Mn^{IV}, SiO₂ aj.], hlinítkřemičitany (nefelin Na₂Al₂Si₂O₈)
- výroba
 - tavnou elektrolýzou Al₂O₃ rozpuštěného v tavenině kryolitu (Na₃AlF₆) nebo chiolitu (Na₂AlF₅)
 - na katodě (grafitové) vzniká kapalný hliník, na anodě (grafitové) se vyvíjí O₂ a poskytuje s uhlíkem CO a CO₂
 - čistý Al₂O₃ je připravován z bauxitu, a to nejčastěji Bayerovou metodou; na bauxit se působí roztokem NaOH za zvýšeného tlaku a zvýšené teploty:



- touto operací se oddělí Fe^{III}, Mn^{IV} a SiO₂; karbonatací (zaváděním CO₂) se v roztoku Na[Al (OH)₄] vyloučí Al (OH)₃



- ten se dehydratuje kalcinací při 1200 °C; připravený hliník se rafinuje opět tavnou elektrolýzou
- chemickou subhalogenidovou metodou, využívající existence nestálého chloridu hlinného AlCl :
 - $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} + \text{AlCl}_3 \rightarrow 3 \text{AlCl} + 3 \text{CO}$
 - $3 \text{AlCl} \rightarrow 2 \text{Al} + \text{AlCl}_3$
- AlCl₃ se připraví chlorací Al₂O₃. Použitý AlCl může být nečistý. Tato metoda je velice náročná na kvalitu materiálu výrobního zařízení
- použití
 - výroba slitin hliníku (konstrukční materiál vynikajících parametrů, elektrické vodiče, antikorozi povlaky, výrobky spotřebního průmyslu)
 - aluminotermie
 - organická syntéza

Gallium

- Zdroje – Nemá samostatný minerál, je přítomno izomorfne v bauxitu, sfaleritu a spolu s germaniem v některých druzích uhlí
- Výroba
 - *Elektrolýzou vodních roztoků* gallitanu sodného. Roztoky se nejčastěji získávají úpravou výluhů ze zpracování bauxitu Bayerovou metodou.
 - *Tavnou elektrolýzou* GaCl₃. Rafinuje se operacemi za sníženého tlaku a zonální tavnou

- Použití
 - polovodičová technika
 - sluneční články

Indium

- Zdroje – provází olovo, zinek a cín v některých jejich rudách
- Výroba – *cementací zinkem z vodného roztoku síranu inditého*
- Použití
 - polovodičová technika
 - zušlechťující komponenta ložiskových kovů

Thallium

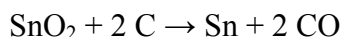
- Zdroje
 - provází zinek a olovo v některých jejich rudách
 - přímým zdrojem je úletavý prach z pražení těchto sulfidických rud
- Výroba
 - *redukcí TlCl kyanidem draselným*
 - *cementací zinkem z vodného roztoku síranu thallného*
 - *elektrolýzou vodného roztoku síranu thallného*
- Použití – k přípravě slitin s některými kovy (Pb, Ag, Au, Hg)

Germanium

- Zdroje
 - ulétavý prach při spalování některých druhů uhlí
 - provází některé zinkové rudy
- Výroba
 - *Redukcí GeO₂ vodíkem při 550 °C*
 - *Redukcí GeCl₄ zinkem při 930 °C*
 - Popílek se přetaví, rozpustí se v HCl a destiluje se GeCl₄ (v proudu Cl₂)
 - Hydrolyzou lze GeCl₄ převést na GeO₂
- Použití – v oblasti polovodičové techniky

Cín

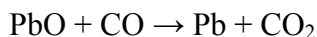
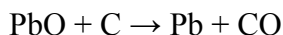
- Zdroje
 - oxid (kassiterit SnO₂)
 - sulfidické rudy
- Výroba
 - *Redukcí SnO₂ uhlíkem při teplotě 1300 °C:*



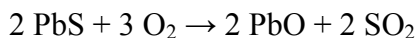
- Velmi nečistý produkt se rafinuje chemickými metodami, elektrolyticky
- Použití
 - k protikorozní ochraně kovových materiálů (pocínovaný plech)
 - pro výrobu pájecích kovů a dalších slitin

Olovo

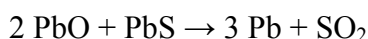
- Zdroje
 - sulfidické rudy (galenit PbS)
 - minerály odpovídající složením uhličitanu (cerussit PbCO₃) a síranu (anglesit PbSO₄)
- Výroba
 - *Redukcí PbO uhlíkem při 1000 °C:*



- Pochod se nazývá pražně – redukční, neboť uvedené redukci předchází pražení sulfurické rudy:



- *Redukcí PbO výchozím PbS:*



- toto se nazývá pražně – reakční pochod; část rudy se nejprve pražením převede na oxid a pak po uzavření přístupu vzduchu dojde k reakci
- Rafinace je možná chemickými cestami a elektrolyticky
- Použití
 - Surové olovo je meziproductem pro výrobu kovů doprovázejících olovo v jeho rudách (Ag, Au, In, Tl,...)
 - Výroba akumulátorů
 - Konstrukční materiál pro chemická zařízení, pájecí kovy, liteřina, ložiskové kovy, atd.
 - Výroba tetraethylolova

Arsen

- Zdroje
 - sulfidické rudy (arsenopyrit FeAsS),
 - arsenid (löllingit FeAs_2)
- Výroba
 - *Tepelným rozkladem arsenopyritu při 700 – 800 °C:*
 - $\text{FeAsS} \rightarrow \text{FeS} + \text{As}$
 - *Tepelným rozkladem löllingitu při 700 °C:*
 - $\text{FeAs}_2 \rightarrow \text{FeAs} + \text{As}$
 - Arsen v obou případech sublimuje z reakčního prostoru, a tím se i čistí
 - *Redukcí oxidu arsenitého uhlíkem při 900 °C (výjimečně zirkoniem).* Rafinuje se krystalizací ze své taveniny za vysokých tlaků, sublimací a pochody za sníženého tlaku
- Použití
 - Polovodičová technika
 - Příprava slitin (s olovem, aj.)

Antimon

- Zdroje
 - sulfidické rudy (antimonit Sb_2S_3)
 - sulfidické rudy olovnaté s obsahem Sb, popř. i oxid (valentinit Sb_2O_3)
- Výroba
 - *Redukcí SbO_2 uhlíkem* po předchozím pražení Sb_2S_3 na SbO_2
 - $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 5 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{SbO}_2 + 3 \text{SO}_2$
 - $4 \text{SbO}_2 + \text{C} \rightarrow 2 \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$

popř. *redukci Sb_2O_3 uhlíkem*

- $2 \text{Sb}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} \rightarrow 4 \text{Sb} + 3 \text{CO}_2$
- Redukci Sb_2S_3 elementárním železem při 1200 °C (tzv., srážení'' antimonu železem v tavenině sulfidu):
 - $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3 \text{Fe} \rightarrow 2 \text{Sb} + 3 \text{FeS}$
 - Antimon se předrafinuje buď chemicky, nebo elektrolytickou cestou a rafinuje se destilací za sníženého tlaku a zonální tavbou

- Použití
 - Výroba slitin (liteřiny, ložiskové kovy, olovněné bronzy, atd.)
 - Ochranné povlaky pro některé kovy

Bismut

- Zdroje
 - sulfidy (bismutinit Bi_2S_3)
 - oxid-soli (bismutit $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$)
 - izomorfní příměsi v sulfidických rudách (Pb, Ni, Co, Sn, aj.)
- Výroba
 - *Redukcí Bi_2S_3 elementárním železem při 700 °C („srážení“):*
 - $\text{Bi}_2\text{S}_3 + 3 \text{Fe} \rightarrow 2 \text{Bi} + 3 \text{FeS}$
 - *Redukcí Bi_2O_3 uhlíkem při 900 °C:*
 - $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} \rightarrow 2 \text{Bi} + 3 \text{CO}$
 - *Cementací vodných roztoků bismutitých solí železem:*
 - $2 \text{Bi}^{3+} + 3 \text{Fe} \rightarrow 2 \text{Bi} + 3 \text{Fe}^{2+}$
 - Rafinace chemickými cestami a potom elektrolyticky
- Použití
 - výroba speciálních slitin (pájecích kovů, lehkotavitelných slitin používaných v jaderné technice, magnetické slitiny Bi – Mn)

Skandium, yttrium a lanthanoidy

- Zdroje
 - Prvky s větším poloměrem kationtů (La, Ce, Pr, Nd, Sm – tzv. ceritové zeminy) tvoří jednu skupinu minerálů – křemičitany (cerit, orthit), fosforečnany (monazit, některé apatity) a fluorid-uhličitany (bastnasit)
 - Ostatní lanthanoidy o menším poloměru iontů (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) a spolu s nimi Sc a Y (tzv. yttriové zeminy) tvoří druhou skupinu – křemičitany (gadolinit, thortweilit), fosforečnany (xenotim), niobičnany a tantaličnany
 - Europium provází některé vápenaté soli. Promethium se v přírodě nevyskytuje.
- Výroba
 - *Tavnou elektrolýzou soli* při relativně vysokých teplotách
 - *Metalotermicky*, redukcí alkalickými kovy, hořčíkem, vápníkem, křemíkem, lanthanem
 - *Elektrolýzou vodných roztoků příslušných solí* za použití rtuťové katody
- Použití
 - Některé lanthanoidy (většinou ve formě slitin) se používají jako desulfurační a deoxidační přísady v hutnictví železa
 - Čisté elementární kovy samy o sobě mají malé použití, jsou však mezistupněm při přípravě svých sloučenin

Titan

- Zdroje
 - Oxidické rudy (rutil, anatas, brookit TiO_2 , perovskit CaTiO_3 , ilmenit FeTiO_3)
- Výroba
 - *Redukcí plynného TiCl_4 hořčíkem při 900 °C* (Krollův postup) za sníženého tlaku nebo pod ochrannou atmosférou vzácného plynu (Ar, He)
 - *Elektrolýzou TiCl_4 nebo tavnou elektrolýzou $\text{K}_2[\text{TiF}_6]$*
 - *Redukce $\text{K}_2[\text{TiF}_6]$ kapalným sodíkem, redukce TiO_2 hydridem vápenatým*
 - *Metalotermie ilmenitových koncentrátů hliníkem nebo křemíkem* za vzniku slitiny železa s titanem (ferrotitan)
 - Předrafinace destilací TiCl_4 , finální rafinace kovu van Arkelovou-de Boerovou metodou
- Použití

- Konstrukční materiál vynikajících vlastností (lehký, pevný, chemicky odolný, snáší relativně vysoké teploty)
- Výroba slitin s železem a hliníkem

Zirkonium a hafnium

- Zdroje
 - křemičitan (zirkon $ZrSiO_4$)
 - oxid (baddeleyit ZrO_2), popřípadě s izomorfními příměsemi hafnia
- Výroba
 - *Redukcí halogenidů obou kovů nebo hexafluorozirkoničitanu draselného $K_2[ZrF_6]$ kapalnými kovy (Krollova metoda)*
 - *Redukcí koncentrátů s velkým obsahem ZrO_2 křemíkem nebo hliníkem za přítomnosti oxidů železa. Získá se ferrozirkonium nebo ferrozirkoniumsilicium.*
 - Rafinace obou kovů van Arkelovou-de Boerovou metodou. Dělení zirkonia a hafnia se provádí extrakčně.
- Použití
 - Zr je konstrukční materiál vynikajících vlastností (jaderná technika, chemický průmysl, elektrotechnika)
 - Výroba některých slitin zirkonia
 - Hafnium je málo významné (elektrotechnika, jaderná technika)

Thorium

- Zdroje – fosforečnany vzácných zemin (monazit)
- Výroba
 - *Metalotermicky*, redukcí fluoridu, chloridu nebo oxidu thoričitého sodíkem nebo vápníkem
 - *Tavnou elektrolýzou směsi $K[Th_5]$ s KCl a NaCl při 750 °C (molybdenová katoda)*
 - Rafinace postupy za sníženého tlaku a van Arkelovou-de Boerovou metodou
- Použití
 - Součást speciálních slitin
 - Výchozí látka pro výrobu uranu 233, 92 jaderným procesem

Vanad

- Zdroje
 - rudy železa s obsahem vanadu (až 1%)
 - rudy olovnato-měďnato-nikelnaté (vanadinit $Pb_5(VO_4)_3Cl$)
 - rudy uranové (carnotit $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$)
- Výroba
 - *Kalciotermií* nebo *silikotermií* z V_2O_5 při 900 °C:
 - $V_2O_5 + 5 Ca + 5 CaCl_2 \rightarrow 2 V + 5 CaO \cdot CaCl_2$
 - Při silikotermii se používá ferrosilicium a připraví se tak slitina ferrovanad.
 - *Redukcí VCl_3 nebo VCl_4 , popřípadě sodíkem, hořčíkem nebo hydridem sodným*
 - *Tavnou elektrolýzou směsi VCl_3 , KCl a LiCl*
 - Rafinace kovu van Arkelovou-de Boerovou metodou
- Použití
 - Legování oceli
 - Výroba magnetických slitin (Co-Fe-V)

Niob a tantal

- Zdroje
 - niobičnan-tantaličnany (columbit, resp. tantalit $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$, samarskit)
 - příměši cíničito-wolframových rud

- Výroba
 - *Redukcí* Nb_2O_5 *uhlíkem* za sníženého tlaku. První operací vzniká karbid:
 - $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 7 \text{C} \rightarrow 2\text{NbC} + 5\text{CO}$
 - granule připravené slisováním směsi karbidu a původního oxidu se podrobí žihání:
 - $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5 \text{NbC} \rightarrow 7 \text{Nb} + 5 \text{CO}$
 - *Tavnou elektrolýzou* $\text{K}_2[\text{NbF}_7]$ nebo $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$ (používá se ocelová katoda)
 - *Redukcí* $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$ *sodíkem* při 900 °C nebo *redukci* TaCl_5 *hořčíkem*.
 - *Redukcí* Nb_2O_5 nebo Ta_2O_5 *hliníkem* za přítomnosti oxidů železa vznikají ferroslitiny.
 - Rafinace van Arkelovou-de Boerovou metodou
- Použití
 - Konstrukční materiály vysoké pevnosti, chemicky a tepelně odolné (raketová, letecká, jaderná technika, vysokotlaká chemická zařízení, vakuová technika a elektrotechnika)
 - Ferrotantal a ferroniob jako přísady do nerezavějících ocelí.
 - Slitina Nb-Al-Ti-Sn jako supravodivý materiál

Chrom

- Zdroje – smíšený oxid (chromit FeCr_2O_4)
- Výroba
 - *Redukcí chromitu* v elektrické peci *uhlíkem* vzniká ferrochrom
 - *Aluminotermicky* z čistého Cr_2O_3
 - *Elektrolýzou vodných roztoků kyseliny chromové*.
 - Rafinace pochody za sníženého tlaku, čištění vodného roztoku pomocí měničů iontů
- Použití
 - Ve formě ferrochromu jako legující přísada oceli
 - Výroba speciálních slitin (s niklem, kobaltem, manganem)
 - Ochranné povlaky na jiný kovový materiál, vytvářené galvanickým polokováním

Molybden

- Zdroje – *sulfidické rudy (molybdenit MoS_2)*
- Výroba
 - *Redukcí* koncentrátů obsahujících až 90% MoO_3 *uhlíkem* nebo *aluminotermicky* na ferromolybden
 - *Redukcí* MoO_3 *vodíkem* při teplotě 1200 °C:
 - $\text{MoO}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{Mo} + 3 \text{H}_2\text{O}$
 - *Tavnou elektrolýzou* MoO_3 rozpuštěného v tavenině boritanů, halogenidů nebo fosforečnanů alkalických kovů.
 - Surový kov se rafinuje slinutím a kováním.
- Použití
 - Legování oceli a litiny (zbrojní průmysl, kolejnice, obráběcí průmysl)
 - Vakuová technika a elektronika

Wolfram

- Zdroje – *wolframany (wolframit $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$, scheelit CaWO_4)*
- Výroba
 - Z koncentrátu obsahujícího až 75% WO_3 *redukci uhlíkem* v elektrické peci nebo *aluminotermicky*. Vždy se připraví ferrowolfram.
 - *Redukci uhlíkem* nebo *vodíkem* z čistého WO_3 .
 - *Metalotermicky* redukci WO_3 zinkem.
 - Rafinace kovů slinováním, kováním, van Arkelovou-de Boerovou metodou, zonální tavnou
- Použití
 - Ve formě ferrowolframu na legování oceli.

- Výroba slinutých karbidů pro obráběcí zařízení.
- Výroba speciálních slitin.

Uran

- *Zdroje*
 - *minerály v jejichž struktuře je skupina UO₂ nebo UO₃ (uraninity, smolince)*
 - *vanadičnany (carnotit K₂(UO₂)₂(VO₄)₂·3H₂O)*
 - *uranové slídy*
- *Výroba*
 - *Redukcí UF₄ hořčíkem nebo vápníkem:*
 - $UF_4 + 2 Mg \rightarrow U + 2 MgF_2$
 - *Rafinace se provádí ještě před vlastní výrobou kovu destilací UF₄. Při získávání izotopu ²³⁵U se využívá termodifúze UF₆.*
- *Použití – výroba palivových článků pro jaderné reaktory*

Mangan

- *Zdroje – oxidické rudy (burel MnO₂, psilomelan)*
- *Výroba*
 - *Redukcí oxidů manganu uhlíkem v elektrické peci. Vyšší oxidy (MnO₂, Mn₃O₄, Mn₂O₃) se termicky štěpí na MnO, který se dále redukuje:*
 - $MnO + C \rightarrow Mn + CO$
 - *Aluminotermicky z Mn₃O₄*
 - *Elektrolýzou roztoku síranu manganatého*
- *Použití – deoxidační a zušlechťující přísada k ocelím a ke slitinám niklu.*

Rhenium

- *Zdroje – doprovází molybden v MoS₂, přítomno v rudách mědi*
- *Výroba – Redukcí KReO₄ nebo NH₄ReO₄ vodíkem:*
 - $2KReO_4 + 7H_2 \rightarrow 2 Re + 2 KOH + 6H_2O$
- *Rafinace kovu van Arkelovou-de Boerovou metodou*
- *Použití – slitiny s platinou a wolframem vyznačující se velkou tvrdostí a chemickou odolností.*

Železo

- *Zdroje*
 - *oxidické rudy (magnetit Fe₃O₄, hematit Fe₂O₃, limonit FeO (OH))*
 - *uhličitany (siderit FeCO₃)*
 - *sulfidické rudy (pyrit, markasit FeS₂, pyrrotin FeS)*
- *Výroba*
 - *Chemicky čisté železo se získává redukcí oxidů železa vodíkem při 1000 °C, elektrolýzou vodných roztoků železnatých solí a termickým rozkladem Fe (CO)₅.*
 - *Redukcí oxidů železa uhlíkem (oxidem uhelnatým) ve vysokých pecích se získává technické železo s obsahem uhlíku (šedé nebo bílé podle toho, zda se uhlík stačil nebo nestačil při chladnutí vyloučit v grafitové formě).*
 - *Zmenšování obsahu uhlíku – vznikají oceli.*
- *Použití*
 - *hlavní, univerzální a široce užívaný konstrukční a nástrojový materiál (ocel, litina)*
 - *speciální účely (ferity, magnetické slitiny)*
 - *příprava některých sloučenin, jako katalyzátor*

Kobalt

- *Zdroje*

- sulfidické rudy železa, mědi, niklu, zinku a olova s obsahem kobaltu (linneit (Co, Ni)₃S₄, karolit CuCo₂S₄)
- arsenidy (smaltin CoAs₂, kobaltin CoAsS)
- Výroba
 - *Redukcí* Co₃O₄ *uhlíkem* při 1100 °C, *redukci vodíkem* nebo *aluminotermicky*
 - *Elektrolýzou vodného roztoku síranu kobaltnatého*
 - Rafinace přetavením nebo elektrolytickou cestou
- Použití
 - Speciální vysoce žáruvzdorné slitiny (pro raketovou a jadernou techniku, tryskové motory), legování oceli na výrobu magnetů, výroba endoprotéz
 - Výroba cermetů (keramickokovových materiálů)

Nikl

- Zdroje - sulfidické rudy (pentlandit (Ni, Fe)₉S₈, millerit NiS)
- Výroba
 - *Redukcí* NiO *uhlíkem* při 1260 °C, popřípadě redukci uhlíkem v elektrické peci
 - *Redukcí* NiO *směsí* CO a H₂ (*vodním plynem*)
 - *Elektrolýzou vodného roztoku síranu nikelnatého*
- Použití
 - Konstrukční materiál pro chemické a elektrochemické aparatury.
 - Legování oceli a dalších kovů.
 - Výroba slitin variabilních magnetických vlastností.
 - Speciální slitiny pro elektrotechnická zařízení (Ni-Mn, Ni-Cr) a letecký průmysl (Ni-Cr-Ti-Al).

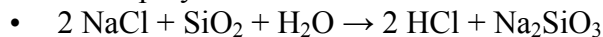
Platinové kovy

- Zdroje
 - Ryzí přírodní platina provázená ostatními platinovými kovy, ale též niklem, želem a dalšími prvky.
 - Sulfidické rudy niklu, mědi, v rudách stříbrných a ve zlatě
- Výroba
 - *Termickým rozkladem* nebo *redukci vodíkem* ze sloučenin typu (NH₄)₂[PtCl₆] (místo Pt též Rh, Ru, Ir), popřípadě z [Pd (NH₃)₂Cl₂] a [OsO₂(NH₃)₄]Cl₂.
 - Rozpuštění ryzí přírodní platiny v lučavce královské
- Použití
 - Rozličná nevelká chemická a elektrotechnická zařízení (Pt vyniká mimořádnou odolností proti korozi)-
 - Hydrogenační a jiné katalyzátory (Pt i platinové kovy a jejich slitiny)

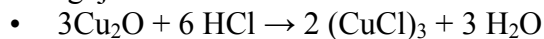
Měď

- Zdroje
 - *sulfidické rudy* (*chalkosin* Cu₂S, *chalkopyrit* CuFeS₂, *bornit* Cu₃FeS₃, *covellin* CuS)
 - *oxidické a oxid-uhlíčitanové rudy* (*kuprit* Cu₂O, *tenorit* CuO, *malachit* CuCO₃.Cu(OH)₂, *azurit* 2CuCO₃.Cu(OH)₂)
 - *křemičitanové rudy* (*chrysokol* CuSiO₃.2H₂O)
- Výroba
 - *Redukcí* Cu₂O *účinkem* Cu₂S v tzv. měďařském konvertoru:
 - $Cu_2S + 2 Cu_2O \rightarrow 6 Cu + SO_2$
 - Touto operací končí tzv. žárová výroba mědi při zpracování sulfidické suroviny.
 - *Redukcí plynného chloridu měďného vodíkem* při 800 °C. Pracuje se v reaktoru s oxidickou rudou křemičitanového typu za přítomnosti malého množství NaCl a uhlí.

Reakcí vodní páry s uhlím vzniká vodík. Chlorovodík se tvoří reakcí:



a reaguje s:



Plynný $(\text{CuCl})_3$ se redukuje vodíkem:



- *Elektrolýzou vodných roztoků síranu měďnatého*
- Rafinace oxidací roztavené surové mědi kyslíkem. Elektrolytická rafinace s rozpustnou měděnou anodou.
- Použití
 - Elektrotechnický průmysl, tepelná technika, potravinářský průmysl.
 - Slitiny se zinkem (mosaz), s cínem a též s hliníkem, berylliem, křemíkem (bronzy).

Stříbro

- Zdroje
 - sulfidické rudy olova, zinku, mědi a niklu
 - malá část se získává ze stříbrných sulfidických rud (Ag_2S).
- Výroba
 - *Oddělením stříbra ze surového olova získaného ze stříbronosných rud, a to krystalizací z taveniny olova (pattinsonováním), nebo separací pomocí zinku (parkesováním).* Slitiny takto obohacené stříbrem (Ag-Pb , Ag-Zn-Pb) se zbavují olova a zinku oxidací nebo destilací zinku.
 - *Amalgamací elementárního stříbra přítomného v surovině*
 - *Kyanidovým loužením a následnou cementací zinkem:*
 - $4 \text{Ag} + 8 \text{KCN} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + 4 \text{KOH}$
 - $\text{Ag}_2\text{S} + 4 \text{KCN} \rightarrow 2 \text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{K}_2\text{S}$
 - $2 \text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{Zn} \rightarrow 2 \text{Ag} + \text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$
 - Rafinace oxidačním tavením nebo elektrolytickou cestou
- Použití
 - Výroba klenotů, uměleckých předmětů a mincí.
 - Některá chemická zařízení menší velikosti, katalyzátory, optika, elektrotechnika.

Zlato

- Zdroje - v přírodě se vyskytuje jako elementární kov
- Výroba
 - *Amalgamací elementárního zlata přítomného v zlatonosné surovině.*
 - *Kyanidovým loužením a cementací zinkem*
 - $4 \text{Au} + 8 \text{KCN} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2] + 4 \text{KOH}$
 - K rafinaci zlata se používají chemické a elektrochemické postupy.
- Použití
 - Výroba klenotů a uměleckých předmětů.
 - Výroba rubínového skla, dekorace porcelánu.
 - Zubní lékařství.
 - Technická zařízení.

Zinek

- Zdroje
 - sulfidické rudy (sfalerit ZnS)
 - oxidické a uhličitánové rudy (smithsonit ZnCO_3)
- Výroba
 - *Redukcí ZnO uhlíkem při 1200 °C:*
 - $\text{ZnO} + \text{C} \rightarrow \text{Zn} + \text{CO}$

- *Elektrolýzou vodného roztoku síranu zinečnatého za použití olovněné anody a hliníkové katody.*
- Rafinace chemickými i elektrochemickými postupy.
- Použití
 - Pozinkování kovových materiálů (plech, trubky, dráty).
 - Slitiny s Cu, Al a jinými kovy.
 - Výroba organických sloučenin zinku.

Kadmium

- Zdroje – zinkové rudy s obsahem kadmia
- Výroba
 - *Výdestilováním za současné redukce uhlíkem nebo převedením na roztok CdSO₄, cementací zinkem, opětným rozpuštěním v H₂SO₄.*
 - *Elektrolýzou vodného roztoku CdSO₄.*
 - Rafinuje se elektrolyticky
- Použití
 - Alkalické akumulátory.
 - Lehkotavitelné slitiny a speciální pájecí kovy.
 - Legování mědi.
 - Pokovování elektrotechnických součástí.

Rtuť

- Zdroje
 - rumělka (cinnabarit HgS)
 - vyskytuje se v přírodě i v elementární formě
- Výroba
 - *Pražením rudy na vzduchu při 500 °C a kondenzací rtuťových par:*
 - $\text{HgS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Hg} + \text{SO}_2$
 - Ruda se může rozkládat též rozkládat *za nepřítomnosti vzduchu pálením s oxidem vápenatým nebo tzv. srážením železem:*
 - $4 \text{HgS} + 4 \text{CaO} \rightarrow 4 \text{Hg} + 3 \text{CaS} + \text{CaSO}_4$
 - $\text{HgS} + \text{Fe} \rightarrow \text{Hg} + \text{FeS}$
 - Rafinace lze provést promýváním surové rtuti zředěnou kyselinou dusičnou, ale zpravidla není tato operace nutná.
- Použití
 - Amalgamační výroba stříbra a zlata.
 - Amalgamové elektrody při elektrolýze.
 - Fyzikální, elektrochemické a elektrotechnické přístroje a zařízení.