

Kapitola 23, ELEMENTÁRNÍ KOVY

Výskyt

- Mezi první desítkou prvků nejrozšířenějších v přírodě je i 7 kovů – hliník, železo, vápník, sodík, draslík, hořčík a titan (v přírodě nejvíce rozšířeny prvky s malým atomovým číslem)

Vznik

- Základní pochod = tuhnutí magmatu (z původní kapalné vrstvy magmatu, tvořící svrchní obal Země, při chladnutí vznikla primární zemská kůra), magma = tavenina převážně křemičitanů mnoha různých kovů
- Tuhnutí magmatu
 - o První fáze
 - Likvidace = odměšování dvou kapalných fází (nej. oddělování kapalného FeS často s obsahem NiS od kapalného magmatu)
 - Další pokles teploty \longrightarrow krystalizační děje
 - Vznik před.oxidů, křemičitanů, fosforečnanů kovů (Fe^{II} , Fe^{III} , Cr^{III} , Al^{III} , Mg^{II} , Mn^{II} , Ti^{IV} , Ca^{II} , Zr^{IV} ,...)
 - Vylučování elementárních platinových kovů
 - Krystalizace diamantu
 - Vznikající minerály se v magmatu uspořádávaly podle toho, jak se jejich hustota lišila od hustoty magmatu
 - Velký rozdíl – vznikající krystaly vytvořily segregáčnické (oddělené) ložiska
 - Malý rozdíl – krystaly zůstaly v magmatu ve vznosu a jsou tedy přítomny ve velmi rozptýlené formě jako tzv. akcesorické nerosty (akcesorický = nachází se v hornině v nepatrném množství)
 - o Druhá fáze
 - Spontánní tuhnutí valné části dosud kapalného magmatu
 - Vznik krystalů horninotvorných nerostů (před.křemičitany a hliníkokřemičitany, oxid křemičitý a trochu sírany)
 - Oxid křemičitý vzniká ve formě tridymitu a cristobalitu
 - Křemičitany krystalizují z magmatu v pořadí určeném strukturou jejich aniontů:
 - Křemičitany obsahující izolované tetraedry SiO_4 - Olivín $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$
 - Pyroxeny s jednoduchými řetězci tetraedrických křemičitanových aniontů – $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, $(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$
 - Amfiboly s dvojitými řetězci aniontů – $(\text{Mg,Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
 - Slídy s vrstevnatým uspořádáním aniontů – biotit $\text{K}(\text{Mg,Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2$
 - Orthoklas a křemen s prostorovou sítí tetraedrů
 - o Třetí fáze = pegmatitová fáze
 - Krystalizace posledních kapalných zbytků magmatu
 - Vznikají již jen žilní nerosty vyplňující mezery mezi bloky horninotvorných minerálů
 - Obsahují křemičitanové, fluoridové, chloridové anionty a hydroxilové skupiny, aniont boritanový, titaničitanový
 - Typický obsah kationtů Li^{I} , Be^{II} , Mn^{II} , kationtů kovů vzácných zemin, Ti^{IV} , Zr^{IV} , Hf^{IV} , Th^{IV} , Ta^{V} , Nb^{V} , U^{IV} , Sn^{IV}
 - Technicky významné rudy

- Čtvrtá fáze = pneumatolytické pochody – po ztuhnutí magmatu
 - Voda a další těkavé sloučeniny (fluoridy a chloridy těžkých kovů) jsou ve ztuhlém magmatu přítomny jako plynné komponenty
 - Kvůli teplotnímu gradientu (změna teploty vzduchu na 100 m výšky nad Zemí) se plyny pohybují a spolu navzájem nebo s již vzniklými nerosty chemicky reagují vznikají krystaly dalších minerálů obsahující Sn, W, Mo, Fe
- Hydrotermální procesy
 - Při poklesu teploty v hornině pod kritický bod vody (374°C)
 - V hornině jsou přítomny přehřáté vodné roztoky sloučenin – krystalizací z těchto roztoků vznikají další minerály
 - Křemen, některé uhličitany (Ca^{II}, Mg^{II}, Fe^{II}), fluoridy (Ca^{II}), sírany (Ba^{II}), před.sulfidy těžkých kovů (Bi, As, Cu, Zn, Pb, Sb, Hg, Au, U)
 - Ložiska mají nejčastěji polymetalický charakter (jsou tvořena sulfidy skupin kovů)
- Vznik druhotných minerálů – při kontaktu vzniklých minerálů s vodou, mechanickým působením, účinky živých organismů
- Metamorfní procesy vzniku minerálů – nové vyvření magmatu – v nejbližším okolí se mění struktura minerálů

Výroba

- Obecně:
 1. Těžba rudy - mechanická manipulace s nerostem
 2. Nechemické separační postupy sloužící ke zvýšení poměrného zastoupení aktivní komponenty - založeno na fyzikálně-chemických jevech a principech (magnetická separace, frakční rozpouštění)
 3. Chemické separační postupy a postupy, kterými se upravuje chemická kvalita suroviny
 - Chemické děje vedoucí k oddělení od ostatních komponent
 - Tavení s některými látkami, rozklad kyselinami, termické rozklady za nepřístupu vzduchu, pražení na vzduchu, vylučování sraženin z roztoků
 4. Chemický děj vedoucí přímo ke vzniku surového elementárního kovu

Redukční pochody

- Redukce sloučenin kovu (nej.jeho oxidu nebo halogenidu) na elementární kov chemickým účinkem vhodného redukovala
- Při vyšších teplotách = termoredukční pochody
- Redukovaadla:
 - Elementární nekovy (H₂, C, aj.) $2 \text{AgCl} + \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{Ag} + 2 \text{HCl}$
 - Redukce vodíkem jsou technicky velmi „elegantní“ a poskytují relativně čisté kovy. Jsou ale drahé a náročné.
 - Nejsnáze se vodíkem redukuje oxidy a halogenidy kovů
 - Sulfidy kovů se nejprve žiháním převádějí na oxidy
 - Nelze použít pro přípravu neušlechtilých kovů
 - Redukce oxidů kovů uhlíkem – běžně používané
 - Nenákladné, ale kovy nejsou moc čisté
 - Nelze – elektro pozitivní kovy (tvoří s uhlíkem karbidy)
 - Elementární kovy a polokovy (Al, Mg, Ca, Ba, Na, Si, Zn, Zr, Fe, aj.) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{Al} \longrightarrow 2 \text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$
 - = metalotermie, termitové reakce
 - Reakce jsou velmi exotermické
 - Pro přípravu málo ušlechtilých kovů
 - Krollova metoda = redukce halogenidů kovů roztavenými neušlechtilými elementárními kovy (roztavený Mg, Ca, Na)

- Metalotermie i Krollova – drahé
- Substituční reakce – ušlechtilější kov je vyredukován méně ušlechtilým kovem
- Příklad: „srážení“ rtuti železem v tavenině $\text{HgS} + \text{Fe} \longrightarrow \text{Hg} + \text{FeS}$
- Příklad: „cementace“ mědi z vodného roztoku síranu měďnatého: $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \longrightarrow \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$
- Sloučeniny (CO , SO_2 , CaC_2 , KCN , aj.) $\text{PbMoO}_4 + \text{CO} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{Pb} + \text{Na}_2\text{MoO}_4 + 2 \text{CO}_2$
 - Velké uplatnění postup používaný k výrobě kovů z kvalitních sulfidických rud
 - Část rudy se pražením převádí na oxid: $2 \text{PbS} + 3 \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{PbO} + 2 \text{SO}_2$
 - Po uzavření přívodu vzduchu se vzniklý oxid redukuje zbylým sulfidem:

$$2 \text{PbO} + \text{PbS} \longrightarrow 3 \text{Pb} + \text{SO}_2$$
 - Takto připravené kovy jsou vysoce pórovité, popř. houbovitě nebo přímo prášky – musí se proto někdy ztavovat na kompaktní materiál

Tepelné rozklady

- Tuhé látky – rozklad v trubicích nebo ve válcích, v nichž je látka uložena na lodičce nebo přímo na dně reakčního prostoru – ten se zahřívá zvenčí a těkavé produkty se odvádějí pryč (destilací, odsáváním nebo procházejícím ochranným plynem)
- Plynné látky – rozklad na vyhřátém kovovém vlákně, drátu, kontaktním tělese nebo na lokálně vyhřívané části rozkladné trubice
- Metalurgicky se nejvíce využívají:
 - rozklady oxidů a azidů kovů $2 \text{HgO} \longrightarrow 2 \text{Hg} + \text{O}_2$
 - z plynných látek: tepelné dekompozice některých karbonů, halogenidů a hydridů
 - Mondův proces – výroba velmi čistého práškového Ni: $\text{Ni}(\text{CO})_4 \longrightarrow \text{Ni} + 4 \text{CO}$
 - Dekompozice Arsanu $2 \text{AsH}_3 \longrightarrow 2 \text{As} + 3 \text{H}_2$
 - van Arkelova-de Boerova metoda = rozklad jodidů (nebo bromidů) na žhavém vlákně

$$\text{TiI}_4 \longrightarrow \text{Ti} + 2 \text{I}$$

Elektrolýza

- Nejpoužívanější
- U některých kovů je to jediná cesta výroby
- Elektrolýza vodních roztoků
 - Při normální teplotě (výjimečně vyšší – do 100 °C)
 - Do roztoku v tzv. elektrolytické vaně jsou vnořeny vodivé elektrody pod stejnosměrným napětím
 - Katoda – redukční děje, vylučuje se elementární kov (z roztoku příslušné soli)
 - Anoda – oxiduje složky v roztoku; jako anoda může být použit surový kov, který se v důsledku anodické reakce rozpouští (za vzniku příslušné soli) a je v čistě formě vylučován na katodě = Elektrolytická rafinace kovu
 - Kovy, které se na katodě nevylučují – neušlechtilé, záporný elektrodový potenciál (Cs, Li, K, Ba, Sr, Ca, Na, La, Mg, Be, Al, Zr,...)
 - Na katodě dochází přednostně k redukci protonů na elementární vodík

$$(2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O})$$
 - Plynný vodík uniká z prostoru katody a kov se nevylučuje
 - Lne pouze při použití vrstvy rtuti jako katody (Vodík se na rtuti vylučuje neochotně, vykazuje přepětí a tím se mění pořadí reakcí)
- Elektrolýza tavenin
 - Vyšší teploty (vnější ohřev nebo vývin tepla při průchodu proudu lázní)
 - Kov vyredukovaný na katodě je nejčastěji kapalný (vyšší teplota než je bod tání kovu)
 - Kapalný kov se odčerpává nebo je chlazen a mechanicky se odstraní
 - Menší teplota než je bod tání – produkt je pórovitý a musí se ztavovat

- Elektrolyzují se obvykle taveniny halogenidů, halogenkomplexů, hydroxidů a oxidů
- Veliká energetická náročnost – velká proudová hustota, nahrazování teplotních ztrát
- Ekologický problém - reakce na anodě jsou zdrojem znečištěného kyslíku nebo halogenů a plyny uvolněné z prostoru elektrolyzéry v důsledku koroze elektrod se obtížně zachycují

5. Rafinační postupy zlepšující čistotu kovu

- Primární kov většinou svou čistotou nevyhovuje účelům – musí se čistit
- Několik čistících operací = předrafinace, konečný proces = rafinace
- Čisté kovy vyhovují jako konstrukční materiály, složky slitin, výchozí látky pro přípravu některých sloučenin
- Fyzikálně chemické postupy
 - elektrolýza
 - Nejčastěji
 - Princip: Kationty kovů se na katodě vylučují teprve, když dosáhnou svého depolarizačního potenciálu
 - Významné: Amalgámová elektrolýza – katoda je Hg
 - Běžné: Jednoduchá elektrolýza s rozpustnou anodou, kterou tvoří surový kov (Cu, Pb, Sn, Sb, Cr)
 - Extrakce
 - Princip: vodný roztok soli kovů se uvede do styku s určitým org.rozpouštědlem, dělení = kovy se liší tendencí přejít do org. fáze
 - Měníče iontů
 - = přírodní nebo umělé nerozpustné vysokomolekulární látky, které mají schopnost zachycovat na svém povrchu v důsledku chemické (acidobazické) reakce ionty z roztoku elektrolytů
 - Fyzikální metody
 - K získávání materiálů vysoké čistoty, vždy finální operace
 - Pochody za sníženého tlaku - Princip: rozdílná těkavost kovu a znečišťujících komponent
 - Zonální rafinace
 - Princip: opakovaný jednosměrný průchod protáhlého ingotu kovu místem, kde je kov vyhřát na teplotu blízkou jeho bodu tání; příměsi dobře rozpustné v kapalném kovu v materiálu migrují a jsou po mnohonásobném opakování operace shromážděny na odlehlém konci ingotu (tam, kde ingot zónu opouští). Málo rozpustné příměsi se naopak koncentrují na straně, kterou ingot do zóny vstupuje. Střední část ingotu = vysoce čistý kov
 - pěstování monokrystalů kovů
- Dva postupy
 - Převedení kovu na vhodnou sloučeninu, která se fyzikálně-chemickou separační metodou oddělí od reakčních zbytků = odstranění mnoha nečistit (Ni, Ti, Au)
 - Chemické atakování příměsí obsažených v surovém kovu, reakcí jsou převedeny na snadno separovatelnou formu (Sn, Bi, In, Fe)

Využití

- Kované prvky mají mimořádný technický význam (strojírenství, v elektrotechnice, ve spotřebním průmyslu a ve stavebnictví); kov \rightarrow elementární forma \rightarrow požadované produkty a výrobky
- Ruda = nerost nebo směs nerostů, z nichž jde v dané etapě technického rozvoje v průmyslovém měřítku a s prospěchem, tedy ekonomicky, vyrábět elementární kovy, jejich slitiny nebo i sloučeniny

LITHIUM

- Z - křemičitany (lepidolit, spodumen $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), fosforečnany (trifylin $(\text{Li}, \text{Na})(\text{Fe}, \text{Mn})\text{PO}_4$), chloridy ($\text{Na}^I, \text{K}^I, \text{Mg}^{II}$) s izomorfně přítomným Lithiem
- V - tavná elektrolýza směsi LiCl a KCl při 400°C (na grafitové anodě vzniká chlor, na železné katodě kapalné Li)
metalotermicky (působením Ca nebo Al) z Li_2O nebo LiOH při $800 - 1000^\circ\text{C}$, rafinace destilací za sníženého tlaku
- P - zušlechťující a deoxidační přísada v metalurgii Al , Cu , Zn , Fe ; teplotnosné médium v jaderných reaktorech, příprava organolithných sloučenin, redukční prostředek v organické syntéze, polymerační katalyzátor

SODÍK

- Z - chloridy (halit NaCl), mořská voda
- V - tavná elektrolýza směsi NaCl s některými dalšími halogenidy (CaCl_2 , KCl , NaF) při $600 - 650^\circ\text{C}$; na grafitové anodě vzniká chlor, na železné katodě kapalný sodík; rafinace destilací za sníženého tlaku
- P - výroba tetraethylolova v organické syntéze, výroba kovů (Ti , Zr , Th , U) redukcí kapalným sodíkem, výrobě sodných sloučenin

DRASLÍK

- Z - chloridy – sylvin KCl , karnalit $\text{KMgCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$
- V - karbiotermicky při $600 - 800^\circ\text{C}$ z KF nebo KCl : $2\text{KF} + \text{CaC}_2 \rightarrow 2\text{K} + 2\text{C} + \text{CaF}_2$
metalotermicky z KCl redukcí sodíkem při 840°C (vzniká slitina sodíku s draslíkem)
tavnou elektrolýzou KOH , KNO_3 nebo K_2CO_3 rozpuštěných v tavenině KCl ; rafinace destilací za sníženého tlaku
- P - teplotnosné médium v jaderných reaktorech, slitina se sodíkem jako redukovadlo v organické syntéze

RUBIDIUM, CESIUM

- Z - draselné soli (karnalit $\text{KMgCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, lepidolit) obsahující izomorfně přítomné Rb^I a Cs^I ; přímým zdrojem jsou mateční louhy po zpracování karnalitu
- V - metalotermicky redukcí oxidů, chloridů nebo hydroxidů nebo i chromanů obou kovů působením elementárního Mg , Ca , Zr , Ba nebo Al v proudu vodíku nebo za sníženého tlaku při $t = 500 - 800^\circ\text{C}$
tavnou elektrolýzou chloridů nebo hydroxidů
- P - výroba speciálních těžkovitelných skel (Rb), velektronice (obrazovky, fotonásobiče), v osvětlovací technice (výbojky Rb , Cs)

BERYLLIUM

- Z - hlinitokřemičitany (beryl $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$), křemičitany (fenakit Be_2SiO_4)
- V - tavnou elektrolýzou směsi BeCl_2 a NaCl při 350°C , na grafitové anodě vzniká chlor, na niklové katodě práškové Beryllium
metalotermicky redukcí BeF_2 nebo BeCl_2 roztaveným hořčíkem v elektrické peci redukcí BeO uhlíkem v elektrické peci při 1400°C ; po slinutí kovu lisováním, rafinace destilací za sníženého tlaku
- P - moderátor neutronů v jaderných reaktorech, výroba slitin Be s některými kovy (před. Cu = berylliové bronzy) – velmi tvrdé a houževnaté, tepelně i chemicky značně odolné

HOŘČÍK

- Z - chloridy (karnalit, bischofit), uhličitany (dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$; magnesit MgCO_3)
- V - tavnou elektrolýzou MgCl_2 s přísadkou KCl , LiF , NaF nebo CaCl_2 při 650 – 750 °C; na grafitové anodě vzniká chlor, na železné katodě kapalný hořčík
redukci MgO uhlíkem, karbidem vápenatým nebo křemíkem (ferrosiliciem) při 1200 – 2200 °C
$$2 \text{MgO} + \text{Si} + 2 \text{CaO} \longrightarrow 2 \text{Mg} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4;$$
- P - zušlechťování kovů (zejména hliníku, mědi a železa), výroba kovů Krollovým způsobem, organické syntézy (Grignardova činidla)

VÁPŇÍK

- Z - uhličitany – vápenec CaCO_3 , dolomit, fluorit (kazivec) CaF_2
- V - tavná elektrolýza směsi CaCl_2 a CaF_2 při 700 – 800 °C; na železné katodě narůstá vrstva Ca, elektroda se zvolna mechanicky zvedá a z taveniny se vytahuje ingot surového Ca
metalotermicky reakcí CaCl_2 s elementárním hliníkem: $3 \text{CaCl}_2 + 2 \text{Al} \longrightarrow 2 \text{AlCl}_3 + 3 \text{Ca}$
- P - výroba kovů kalciothermií, slitina Pb-Ca – jako ložiskový kov, deoxidační přísada při výrobě oceli

STRONCIUM

- Z - izomorfne přítomno v některých minerálech obsahujících vápník, zácné minerály: stroncianit SrCO_3 , celestin SrSO_4
- V - tavná elektrolýza směsi SrCl_2 a KCl při 700 °C, metalotermicky z SrO (aluminotermií)

BARRYUM

- Z - síran (baryt BaSO_4), uhličitán – witherit BaCO_3
- V - elektrolýza vodného roztoku BaCl_2 za použití rtuťové katody
metalotermicky redukcí BaO s účinkem Al nebo Si: $3 \text{BaO} + \text{Si} \longrightarrow \text{BaSiO}_3 + 2 \text{Ba}$
tavná elektrolýza BaCl_2 ; vrstva roztaveného olova tvoří katodu, vzniká slitina Pb-Ba
- P - Pb-Ba jako ložiskový kov

RADIUM

- Z - koncentrát připravený při zpracování uranových rud

HLINÍK

- Z - oxid-hydroxidy – bauxit $\text{AlO}(\text{OH}) \times \text{Al}(\text{OH})_3$, hlinitokřemičitany – nefelin
- V - Tavnou elektrolýzou Al_2O_3 rozpouštěného v tavenině kryolitu (Na_3AlF_6) nebo chiolitu; na katodě (grafitové vaně elektrolýzéro) vzniká kapalný Al, na anodě (taky grafitové) se vyvíjí O_2 a poskytuje s uhlíkem elektrody CO a CO_2 ; čistý Al_2O_3 je připravován z bauxitu – Bayerova metoda: na bauxit se působí roztokem NaOH za zvýšeného tlaku a zvýšené teploty:
- P - slitiny hliníku (konstrukční materiál, elektrické vodiče, antikorozní povlaky), aluminotermie

GALLIUM

- Z - izomorfne přítomno v bauxitu, sfaleritu a v některých druzích uhlí
- V - elektrolýza vodných roztoků gallitanu sodného, tavná elektrolýza GaCl_3
- P - polovodičová technika, sluneční články

INDIUM

- Z - provází olovo, zinek a cín
- V - cementace zinkem z vodného roztoku síranu inditého
- P – polovodiče, zušlechťující komponenta ložiskových kovů

THALLIUM

- Z - provází olovo a zinek - přímý zdroj je ulétavý prach z pražení těchto sulfidických rud
- V - redukce TiCl_4 kyanidem draselným, cementace zinkem z vodného roztoku síranu thallného, elektrolýza vodného roztoku síranu thallného
- P - slitiny s některými kovy (Pb, Ag, Au, Hg)

GERMANIUM

- Z - ulétavý prach (popílek) při spalování některých druhů uhlí, provází zinkové rudy
- V - redukce GeO_2 vodíkem při 550°C , redukce GeCl_4 zinkem při 930°C (Popílek se přetaví, rozpustí se v HCl a destiluje se GeCl_4)
- P - polovodiče

CÍN

- Z - kassiterit SnO_2
- V - redukce SnO_2 uhlíkem při 1300°C $\text{SnO}_2 + 2 \text{C} \longrightarrow \text{Sn} + 2 \text{CO}$
- P - protikorozi ochrana kovových materiálů, výroba pájecích kovů

OLOVO

- Z - galenit PbS , anglesit PbSO_4 , cerussit PbCO_3
- V - redukce PbO uhlíkem při 1000°C = pražně-redukční pochod (redukci předchází pražení rudy)
- P - Surové olovo je meziprodukt pro výrobu kovů doprovázejících olovo v jeho rudách (Ag, Au, In, Tl), výroba akumulátorů, tetraethylolova

ARSEN

- Z - sulfidické rudy (arsenopyrit FeAsS), arsenid (FeAs_2)
- V - tepelný rozklad arsenopyritu při $700 - 800^\circ\text{C}$ $\text{FeAsS} \longrightarrow \text{FeS} + \text{As}$
tepelný rozklad arsenidu při 700°C $\text{FeAs}_2 \longrightarrow \text{FeAs} + \text{As}$
- P - polovodiče, slitiny

ANTIMON

- Z - sulfidické rudy (antimonit Sb_2S_3)
- V - redukce Sb_2O_3 uhlíkem po předchozím pražení Sb_2S_3 $2 \text{Sb}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} \longrightarrow 4 \text{Sb} + 3 \text{CO}_2$
redukce Sb_2S_3 elementárním železem při 700°C $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3 \text{Fe} \longrightarrow 2 \text{Sb} + 3 \text{FeS}$
- P - výroba slitin, ochranné povlaky na některé kovy

BISMUT

- Z - sulfidy (bismutinit Bi_2S_3), oxid-soli (bismutit)
- V - Redukce Bi_2S_3 elementárním železem při 700°C („srážení“) $\text{Bi}_2\text{S}_3 + 3 \text{Fe} \longrightarrow 2 \text{Bi} + 3 \text{FeS}$
Redukce Bi_2O_3 uhlíkem při 900°C
- P - Speciální slitiny (magnetické Bi-Mn, použití v jaderné technice)

SKANDIUM, YTTRIUM, LANTHANOIDY

- Z - prvky s větším poloměrem kationtů (La, Ce, Pr, Nd, Sm – ceritové zeminy) – křemičitany (cerit, orthit), fosforečnany (monazit, apatity), ostatní lanthanoisy + Z + Sc – křemičitany (gadolinit), fosforečnany (xenotim), promethium v přírodě není
- V - Tavná elektrolýza soli/elektrolýza vodných roztoků solí
- P – přísady v hutnictví Fe

TITAN

- Z – oxidické rudy (rutil, anatas, brookit TiO_2)
- V – Redukce plynného TiCl_4 hořčíkem při 900°C (Krollův postup) za sníženého tlaku nebo pod ochrannou atmosférou (Ar, He)
- P – vynikající konstrukční materiál (lehký, pevný, chemicky odolný)

ZIRKONIUM A HAFNIUM

- Z – zirkon ($ZrSiO_4$), baddeleyit (ZrO_2), izomorfní příměs hafnia
- V – redukce halogenidů obou kovů kapalnými kovy (Krollova metoda); redukce koncentrátů s velkým obsahem ZrO_2 křemíkem nebo hliníkem
- P – Zirkonium jako výborný konstrukční materiál (jaderná technika)

THORIUM

- Z – fosforečnany vzácných zemin (monazit)
- V – metalotermicky (redukce fluoridu, chloridu nebo oxidu thoričitého sodíkem neb vápníkem)
- P – výchozí látka pro výrobu $^{233}_{92}U$ jaderným procesem (U pak slouží jako jaderné palivo)

VANAD

- Z – rudy železa s obsahem vanadu, v minerální složce některých rop (venezuelská)
- V – Kalciotermie nebo Silikotermie z V_2O_5 při $900^\circ C$: $V_2O_5 + 5 Ca + 5 CaCl_2 \longrightarrow 2 V + 5 CaO + 5 CaCl_2$
- P – legování oceli, magnetické slitiny (Co-Fe-V)

NIOB, TANTAL

- Z – niobičnan-tantaličnany (columbit, tantalit)
- V – Redukce Nb_2O_5 uhlíkem za sníženého tlaku ($1000^\circ C$); redukce Nb_2O_5 nebo Ta_2O_5 hliníkem za přítomnosti oxidů železa (vznikají feroslitiny)
- P – konstrukční materiály vysoké pevnosti (raketová, letecká, jaderná technika); ferrotantal a ferroniob jako přísada do nerezavějící oceli

CHROM

- Z – chromit $FeCr_2O_4$
- V – redukce chromitu v elektrické peci uhlíkem (vzniká ferrochrom), elektrolýza vodných roztoků kyseliny chromové, aluminotermicky z čistého Cr_2O_3
- P – ferrochrom jako legující přísada do oceli, ochranné povlaky (galvanické pokovování)

MOLYBDEN

- Z – molybdenit MoS_2
- V – redukce koncentrátů obsahujících až 90% MoO_3 uhlíkem nebo aluminotermicky (ferromolybden), tavná elektrolýza MoO_3
- P – legování oceli a litiny (kolejnice), vakuová technika

WOLFRAM

- Z – wolframit, scheelit $CaWO_4$
- V – Redukce uhlíkem nebo vodíkem z čistého WO_3 , metalotermicky redukcí WO_3 zinkem
- P – ferrowolfram na legování oceli, obráběcí zařízení

URAN

- Z – minerály, v jejichž struktuře je UO_2 nebo UO_3 (uraninit, smolinec)
- V – redukce UF_4 hořčíkem nebo vápníkem $UF_4 + 2 Mg \longrightarrow U + 2 MgF_2$
- P – palivové články pro jaderné reaktory

MANGAN

- Z – burel MnO_2 , doprovod železných rud
- V – redukce oxidů manganu uhlíkem v elektrické peci $MnO + C \longrightarrow Mn + CO$ (vyšší oxidy se termicky štěpí na MnO)
- P – deoxidační a zušlechťující přísada k ocelím a ke slitinám niklu

RHENIUM

- Z – vzácné, doprovází molybden v MoS_2
- V – redukce $KReO_4$ nebo NH_4ReO_4 vodíkem při $1000^\circ C$
- P – slitiny s platinou a wolframem (velká tvrdost a chemická odolnost)

ŽELEZO

- Z – oxidické rudy (magnetit Fe_3O_4 , hematit Fe_2O_3 , limonit $\text{FeO}(\text{OH})$), uhličitán (siderit FeCO_3), sulfidické rudy (pyrit, markasit FeS_2)
- V – Chemicky čisté železo se získává redukcí oxidů železa vodíkem při 1000°C , elektrolýzou vodných roztoků železnatých solí a termickým rozkladem $\text{Fe}(\text{CO})_5$
Technické železo s obsahem uhlíku se získává redukcí oxidů železa uhlíkem (CO) ve vysokých pecích
- P – konstrukční a nástrojový materiál (ocel, litina), katalyzátor

KOBALT

- Z – arsenidy (smaltin CoAs_2)
- V – Redukce Co_3O_4 uhlíkem při 1100°C , elektrolýza vodného roztoku síranu kobaltnatého
- P – vysoce žárovzdorné slitiny (raketová a jaderná technika, tryskové motory), endoprotézy

NIKL

- Z – sulfidické rudy (pentlandit, millerit NiS)
- V – Redukce NiO uhlíkem při 1260°C , redukce NiO sněsí CO a H_2 při 400°C , elektrolýza vodného roztoku síranu nikelnatého
- P – legování ocelí, slitiny magnetických vlastností, slitiny pro letecký průmysl

PLATINOVÉ KOVY

- Z – ryzí přírodní platina
- V – termický rozklad při 1000°C nebo redukce uhlíkem při 1000°C sloučenin typu $(\text{NH}_4)_2(\text{PtCl}_6)$
- P – elektrotechnika (Pt velmi odolává korozi)

MĚĎ

- Z – sulfidické rudy (chalkopyrit CuFeS_2 , covellin CuS), oxidické rudy (kuprit Cu_2O , malachit, azurit)
- V – redukce Cu_2O účinkem Cu_2S v tzv. měďařském konvertoru $\text{Cu}_2\text{S} + 2 \text{Cu}_2\text{O} \longrightarrow 6 \text{Cu} + \text{SO}_2$
(touto operací končí tzv. žárová výroba mědi při zpracování sulfidické rudy)
Redukce plynného chloridu měďného vodíkem při 800°C (pracuje se v reaktoru s oxidickou rudou křemičitanového typu za přítomnosti malého množství NaCl)
Elektrolýza vodných roztoků síranu měďnatého
- P – elektrotechnika, potravinářský průmysl

STŘÍBRO

- Z – hl. zdrojem jsou sulfidické rudy olova, zinku, mědi a niklu, stříbřité sulfidické rudy (argentit Ag_2S)
- V – Oddělení stříbra ze surového olova získaného ze stříbronosných rud – krystalizací z taveniny olova (pattinsonování) nebo separací pomocí zinku (pakesování)
Olova a zinku se zbavujeme oxidací („shánění“ za vzniku PbO) a destilací zinku.
Amalgamace elementárního stříbra přítomného v surovině – přidávají se látky, které sloučeninu rozloží (elementární železo) $\text{Ag}_2\text{S} + \text{Fe} \longrightarrow 2 \text{Ag} + \text{FeS}$
Kyanidové loužení ze suroviny obsahující elementární Ag a následná cementace zinkem
- P – výroba klenotů a mincí, optika (zrcadla), katalyzátory, elektrotechnika

ZLATO

- Z – v přírodě jako elementární kov, doprovází sulfidické rudy mědi, olova a zinku
- V – amalgamace elementárního zlata, kyanidové loužení
$$4 \text{Au} + 8 \text{KCN} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \longrightarrow 4 \text{K}(\text{Au}(\text{CN})_2) + 4 \text{KOH}$$
- P – klenoty a umělecké předměty, rubínové sklo, zubní lékařství

ZINEK

- Z – hlavně sulfidické rudy (sfalerit ZnS)
- V – redukce ZnO uhlíkem při 1200°C $\text{ZnO} + \text{C} \longrightarrow \text{Zn} + \text{CO}$
(páry zinku destilují z retortové peci a jsou jímány do předlohy)
- P – pozinkování kovových materiálů (plech, trubky, dráty)

KADMIUM

- Z – zinkové rudy s obsahem kadmia
- V – Prvé frakce zinku destilující z retorty obsahují hodně kadmia – kadmium se získá vydestilování za současné redukce uhlíkem
- P – alkalické akumulátory, lehkotavitelné slitiny a speciální pájecí kovy, legování mědi, pokovování elektrotechnických součástek

RTUŤ

- Z – rumělka (cinnabarit HgS), v přírodě i v elementární formě
- V – Pražení rudy na vzduchu při 500°C a kondenzaci rtuťových par $\text{HgS} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Hg} + \text{SO}_2$
Rozklad rudy za nepřístupu vzduchu pálením s oxidem vápenatým nebo tzv. „srážení“ železem
 $\text{HgS} + \text{Fe} \longrightarrow \text{Hg} + \text{FeS}$
- P – amalgamové elektrody při elektrolýze, amalgamační výroba stříbra a zlata