

Kapitola 23, ELEMENTÁRNÍ KOVY

Výskyt

- Mezi první desítkou prvků nejrozšířenějších v přírodě je i 7 kovů – Al, Fe, Ca, Na, K, Mg a Ti

Vznik

- Základní pochod = tuhnutí magmatu (tavenina převážně křemičitanů mnoha různých kovů)
- Tuhnutí magmatu:
 - o První fáze
 - Likvidace = odměšování dvou kapalných fází (nej. oddělování kapalného FeS)
 - Vznik: oxidy, křemičitany, fosforečnany kovů, elementární platinové kovy, diamant
 - o Druhá fáze
 - Spontánní tuhnutí valné části dosud kapalného magmatu
 - Vznik krystalů horninotvorných nerostů (křemičitany a hlinitokřemičitany)
 - o Třetí fáze = pegmatitová fáze
 - Krystalizace posledních kapalných zbytků magmatu
 - Vznikají již jen žilní nerosty vyplňující mezery mezi bloky horninotvorných minerálů
 - o 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
 - vznikají krystaly minerálů obsahující Sn, W, Mo, Fe
 - o Hydrotermální procesy
 - Při poklesu teploty v hornině pod kritický bod vody (374°C)
 - Křemen, především sulfidy těžkých kovů (Bi, As, Cu, Zn, Pb, Sb, Hg, Au, U)

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
 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
 - TEPELNÉ ROZKLADY - Tuhé látky – rozklad v trubiciích nebo ve válcích, v nichž je látka uložena na lodičce nebo přímo na dně reakčního prostoru
 - Plynné látky – rozklad na vyhřátém kovovém vláknu, drátu, kontaktním tělese nebo na lokálně vyhřívané části rozkladné trubice
 - Mondův proces – výroba velmi čistého práškového Ni: $\text{Ni}(\text{CO})_4 \rightarrow \text{Ni} + 4 \text{CO}$
 - ELEKTROLÝZA – nejpoužívanější, u některých kovů je to jediná cesta výroby
 - o Elektrolýza vodních roztoků - Při normální teplotě (výjimečně vyšší – do 100°C)
Do roztoku v tzv. elektrolytické vaně jsou vnořeny vodivé elektrody pod stejnosměrným napětím
 - o 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)
 5. **Rafinační postupy** zlepšující čistotu kovu
 - Primární kov většinou svou čistotou nevyhovuje účelům – musí se čistit
 - Fyzikálně chemické postupy: elektrolýza, extrakce, měniče iontů, zonální rafinace

Využití

- kov \rightarrow elementární forma \rightarrow požadované produkty a výrobky

LITHIUM

- Z - lepidolit, spodumen
- V - tavná elektrolýza směsi LiCl a KCl při 400 °C
- P - zušlechťující a deoxidační přísada, teplotnosné médium v jaderných reaktorech

SODÍK

- Z - halit NaCl, mořská voda
- V - tavná elektrolýza směsi NaCl
- P - výroba tetraethylolova v organické syntéze

DRASLÍK

- Z - sylvín KCl, karnalit
- V - tavnou elektrolýzou KOH, KNO₃ nebo K₂CO₃ rozpuštěných v tavenině KCl
- P - teplotnosné médium v jaderných reaktorech

RUBIDIUM, CESIUM

- Z - karnalit, lepidolit
- V - tavnou elektrolýzou chloridů nebo hydroxidů
- P - těžkovatelná skla (Rb), elektronika (obrazovky), osvětlovací technika (výbojky Rb, Cs)

BERYLLIUM

- Z - beryl, fenakit
- V - tavnou elektrolýzou směsi BeCl₂ a NaCl při 350°C, na grafitové anodě vzniká chlor, na niklové katodě práškové Beryllium
- P - moderátor neutronů v jaderných reaktorech

HOŘČÍK

- Z - dolomit CaMg(CO₃)₂; magnesit MgCO₃
- V - tavnou elektrolýzou MgCl₂ s přídavkem KCl, LiF, NaF nebo CaCl₂ při 650 – 750 °C; na grafitové anodě vzniká chlor, na železné katodě kapalný hořčík
- P - zušlechťování kovů (zejména hliníku, mědi a železa), výroba kovů Krollovým způsobem

VÁPŇÍK

- Z - vápenec CaCO₃, dolomit, fluorit (kazivec) CaF₂
- V - metalotermicky reakcí CaCl₂ s elementárním hliníkem: $3 \text{CaCl}_2 + 2 \text{Al} \longrightarrow 2 \text{AlCl}_3 + 3 \text{Ca}$
- P - výroba kovů kalciotermií, slitina Pb-Ca – jako ložiskový kov, deoxidační přísada při výrobě oceli

STRONCIUM

- Z - izomorfne v některých minerálech obsahujících Ca, vzácné: stroncianit SrCO₃, celestin SrSO₄
- V - tavná elektrolýza směsi SrCl₂ a KCl při 700 °C, metalotermicky z SrO (aluminotermií)

BARRYUM

- Z - baryt BaSO₄, witherit BaCO₃
- V - elektrolýza vodného roztoku BaCl₂ za použití rtuťové katody
- P - Pb-Ba jako ložiskový kov

RADIUM

- Z - koncentrát připravený při zpracování uranových rud

HLINÍK

- Z - bauxit AlO(OH) x Al(OH)₃
- V - Tavnou elektrolýzou Al₂O₃ rozpouštěného v tavenině kryolitu (Na₃AlF₆) nebo chiolitu; na katodě (C) vzniká kapalný Al, na anodě (C) se vyvíjí O₂ a poskytuje s uhlíkem elektrody CO a CO₂
- P - slitiny hliníku (konstrukční materiál, elektrické vodiče, antikorozi povlaky), aluminotermie

GALLIUM

- Z - izomorfne přítomno v bauxitu, sfaleritu a v některých druzích uhlí
- V - elektrolýza vodných roztoků gallitanu sodného, tavná elektrolýza GaCl₃
- 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 kyanidem draselným, cementace zinkem z 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
- 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 - protikorozní 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 - výroba akumulátorů, tetraethylolova

ARSEN

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

ANTIMON

- Z - sulfidické rudy (antimonit Sb_2S_3)
- V - redukce Sb_2O_3 uhlíkem po předchozím pražení Sb_2S_3 $2 \text{Sb}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} \longrightarrow 4 \text{Sb} + 3 \text{CO}_2$
- 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“) $\text{Bi}_2\text{S}_3 + 3 \text{Fe} \longrightarrow 2 \text{Bi} + 3 \text{FeS}$
- P - Speciální slitiny (magnetické Bi-Mn, použití v jaderné technice)

SKANDIUM, YTTRIUM, LANTHANOIDY

- Z - La,Ce,Pr,Nd,Sm – cerit, monazit, apatity; ostatní lanthanoisy + Z + Sc – gadolinit; Pm 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
- 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)
- 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 $^{233}_{92}\text{U}$ 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°C : $\text{V}_2\text{O}_5 + 5 \text{Ca} + 5 \text{CaCl}_2 \longrightarrow 2 \text{V} + 5 \text{CaO} + 5 \text{CaCl}_2$
- P – legování oceli, magnetické slitiny (Co-Fe-V)

NIOB, TANTAL

- Z – niobičnan-tantaličnany (columbit, tantalit)
- V – Redukce Nb₂O₅ uhlíkem za sníženého tlaku (1000°C)
- P – konstrukční materiály vysoké pevnosti (raketová jaderná technika); přísada do nerezavějící oceli

CHROM

- Z – chromit FeCr₂O₄
- V – redukce chromitu v elektrické peci uhlíkem (vzniká ferrochrom),
- P – ferrochrom jako legující přísada do oceli, ochranné povlaky (galvanické pokovování)

MOLYBDEN

- Z – molybdenit MoS₂
- V – redukce koncentrátů obsahujících až 90% MoO₃ uhlíkem nebo aluminotermicky (ferromolybden)
- P – legování oceli a litiny (kolejnice), vakuová technika

WOLFRAM

- Z – wolframit, scheelit CaWO₄
- V – Redukce uhlíkem nebo vodíkem z čistého WO₃, metalotermicky redukcí WO₃ zinkem
- P – ferrowolfram na legování oceli, obráběcí zařízení

URAN

- Z – minerály, v jejichž struktuře je UO₂ nebo UO₃ (uraninit, smolinec)
- V – redukce UF₄ hořčíkem nebo vápníkem $UF_4 + 2 Mg \longrightarrow U + 2 MgF_2$
- P – palivové články pro jaderné reaktory

MANGAN

- Z – burel MnO₂, doprovod železných rud
- V – redukce oxidů manganu uhlíkem v elektrické peci $MnO + C \longrightarrow Mn + CO$
- P – deoxidační a zušlechťující přísada k ocelím a ke slitinám niklu

RHENIUM

- Z – vzácné, doprovází molybden v MoS₂
- V – redukce KReO₄ nebo NH₄ReO₄ vodíkem při 1000°C
- P – slitiny s platinou a wolframem (velká tvrdost a chemická odolnost)

ŽELEZO

- Z – magnetit Fe₃O₄, hematit Fe₂O₃, limonit FeO(OH), siderit FeCO₃, sulfidické rudy (pyrit, markasit FeS₂)
- V - Chemicky čisté železo se získává redukcí oxidů železa vodíkem při 1000°C
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 CoAs₂)
- V – Redukce Co₃O₄ uhlíkem při 1 100°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 směsí CO a H₂ při 400°C
- 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 (NH₄)₂(PtCl₆)
- P – elektrotechnika (Pt velmi odolává korozi)

MĚĎ

- Z – chalkopyrit CuFeS_2 , covellin, kuprit Cu_2O , malachit, azurit
- V – redukce Cu_2O účinkem Cu_2S v tzv. měďařském konvertoru $\text{Cu}_2\text{S} + 2 \text{Cu}_2\text{O} \longrightarrow 6 \text{Cu} + \text{SO}_2$
- 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)
- 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
- P – klenoty a umělecké předměty, rubínové sklo, zubní lékařství

ZINEK

- Z – hlavně sulfidické rudy (sfalerit ZnS)
- V – redukce ZnO uhlíkem při 1200°C $\text{ZnO} + \text{C} \longrightarrow \text{Zn} + \text{CO}$
- P – pozinkování kovových materiálů (plech, trubky, dráty)

KADMIUM

- Z – zinkové rudy s obsahem kadmia
- V – Prvé frakce zinku destilující z retorty obsahují hodně Cd – Cd získáme vydestilováním
- P – alkalické akumulátory, lehkotavitelné slitiny a speciální pájecí kovy, legování mědi

RTUŤ

- Z – rumělka (cinnabarit HgS), v přírodě i v elementární formě
- V – Pražení rudy na vzduchu při 500°C a kondenzací rtuťových par $\text{HgS} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Hg} + \text{SO}_2$
- P – amalgamové elektrody při elektrolýze, amalgamační výroba stříbra a zlata