

Skupina mědi

Obecná charakteristika

- skupinu mědi tvoří prvky 12. skupiny = **měď, stříbro, zlato**
- valenční sféra atomů těchto tří prvků obsahuje 19 elektronů (= elektronová osmnáctka + 1 elektron navíc)
- stability dosahují odtržením elektronu -> dosáhnou konfigurace d^{10} (typické pro stříbro), měď a zlato spíše nepravidelné uspořádání: měď – konfigurace d^9 – oxidační stav II
zlato – konfigurace d^{10} – oxidační stav III
- výjimečně dosahují i jiných oxidačních stavů
- patří mezi přechodné prvky – to dokazuje především barevnost sloučenin a paramagnetismus
- malá snaha vytvářet sloučeniny
- reaktivita klesá od mědi ke zlatu
- ušlechtilé (ušlechtilost vzrůstá od mědi ke zlatu)
- pevné kovy, vysoké body tání, velká tepelná a elektrická vodivost

Měď (Cu - cuprum)

- červený, měkký, tažný kov
- na vlhkém vzduchu se její povrch pokrývá vrstvou zásaditých uhličitánů typické zelené barvy
- nerozpouští se v neoxidujících kyselinách
- dobře se rozpouští v kyselině dusičné, selenové, nebo v roztocích alkalických kyanidů
- reaguje s horkými koncentrovanými roztoky kyselin – např.
$$Cu + 2H_2SO_4 \leftrightarrow CuSO_4 + 2H_2O + SO_2$$
- při vyšších teplotách reaguje s většinou nekovů (neslučuje se s uhlíkem, vodíkem a dusíkem)
- ochotně tvoří komplexní částice a atomy dosahují při různých oxidačních stavech různých koordinačních čísel – typickými ligandy v komplexech mědi jsou: Cl^- , Br^- , CN^- , SCN^- , OH^- , NH_3 , H_2O , močovina
- tvorba organokovových sloučenin není pro měď charakteristická
- výskyt: v přírodě se nalézá ryzí vzácně, běžnější je výskyt v **nerostech** (chalkopyrit, bornit, kuprit, malachit, azurit,...)
- výroba: pražením chalkopyritu, který se dále čistí elektrolyticky
- sloučeniny mědi:
 - o **oxid měďný** (Cu_2O)
 - červené barvy, získává se redukcí měďnatých solí ve vodném roztoku
 - rozpouští se v kyselinách za vzniku komplexních částic:
 - $Cu_2O + 4HCl \leftrightarrow 2H[CuCl_2] + H_2O$
 - o **oxid měďnatý** (CuO)
 - černě zbarvený
 - vzniká oxidací Cu_2O nebo termickým rozkladem některých měďnatých sloučenin
 - v kyselinách se rozpouští za vzniku měďnatých solí
 - při zahřátí odštěpuje kyslík a přechází na Cu_2O

- **s halogenidy** – CuF (dosud nebyl připraven); CuI₂ – nestálá látka, která podléhá oxidačnímu ději, rozpadá se na CuI a I₂
 - **se sírou** - Cu₂S a CuS – připravují se přímou syntézou prvků
 - **Cu(CN)₂, Cu(SCN)₂** – vysoce nestálé
 - **měďnaté soli** – stálé, dobře dostupné – např. síran, dusičnan, chloristan... nebo nerozpustné uhličitany, křemičitany...
- použití:
- **elementární měď** hlavně v **elektrotechnickém průmyslu a hutnictví**; při výrobě neželezných slitin: **bronz** (90 % Cu + 10 % Sn), **mosaz** (70 % Cu + 30 % Zn)
 - **CuO** – oxidovadlo; důkaz halogenů (= Beilsteinova zkouška)
 - **CuCl** a **CuCl₂** – katalyzátory při anorganické a organické syntéze
 - **CuSO₄ · 5H₂O** – desinfekční prostředek, bazénová chemie, mořidlo, algicid, odstraňování mechů a lišejníků
 - některé **komplexní sloučeniny** v analytické chemii, fotografický průmysl, pigmenty, barviva, umělé hedvábí, laboratorní činidla:
 - Fehlingovo činidlo – k důkazu aldehydu nebo ketonu
 - Benediktovo činidlo – důkaz glukózy

Stříbro (Ag – argentum)

- bílý, měkký, tažný a lesklý kov – krystaluje v tetragonální soustavě
- valenční sféra má konfiguraci 5s¹ 4d¹⁰
- atomy stříbra mohou odtrhnout 1 elektron, aby dosáhly elektronové konfigurace elektronové osmnáctky (= stabilní stav)
- oxidační stav především tedy I, stav II zcela výjimečně (např. u AgF₂, AgO -> silná oxidovadla)
- ušlechtilější než měď
- malá snaha přecházet do sloučeného stavu
- největší elektrická a tepelná vodivost
- rozpouštění stříbra v roztocích oxidujících kyselin vede ke vzniku solí:
 - $3Ag + 4HNO_3 \leftrightarrow 3AgNO_3 + NO + 2H_2O$
 - $2Ag + 2H_2SO_4 \leftrightarrow Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$
- dále se ještě rozpouští v alkalických kyanidech; roztokům hydroxid alkalických kovů odolává
- sloučeniny:
 - **Ag₂O** – jediný stálý oxid
 - připravuje se dehydratací AgOH
 - při vyšší teplotě se rozkládá na prvky
 - silně bazický
 - řada **koordinačních sloučenin**, kde vystupuje většinou v oxidačním stavu I nebo III (např. K[AgF₄])
 - většina **solí** stříbra je nerozpustná ve vodě (výjimky: AgNO₃, AgClO₄, AgF)

- **Ag₃N** (nitrid stříbrný), **AgONC** (fulminát stříbrný), **Ag₂C₂** (acetylid stříbrný) -> silně výbušné účinky
- **výskyt:** přírodní stříbro je směs dvou stabilních izotopů: ¹⁰⁷Ag + ¹⁰⁹Ag
 - ryzí v přírodě v krystalické podobě; plechy, drátky, kostrovité agregáty
 - v minerálech!!! – argentit, pyrargyrit, galenit, allarglendum
 - na našem území byla významná ložiska stříbra (16. století) -> těžba -> Příbram, Kutná Hora, Jáchymov, Jihlava
- **výroba:** nejčastěji kyanidovým loužením stříbrných rud (dříve amalgamový postup)
- **použití:**
 - **elementární stříbro** se využívá ve vědeckém výzkumu, šperkařství, mincovnictví, zrcadla, elektrotechnika
 - **AgBr** – citlivé na světlo a uplatňuje se ve fotografickém průmyslu
 - **koloidní stříbro** – baktericidní účinky -> používá se v lékařství
 - potravinářské **barvivo E 174**
 - **AgCN** – galvanické postříbřování
 - **AgNO₃** – laboratorní činidlo v analytické chemii
 - **Ag₂O** – laboratorní činidlo v analytické chemii (= Tollensovo činidlo)

Zlato (Au – aurum)

- žlutá, lesklý, měkký, na vzduchu stálý kov
- valenční sféra má konfiguraci 6s¹ 5d¹⁰
- nejpřirozenějším způsobem dosáhnout stability je odtržení jednoho elektronu, dosažení oxidačního stavu I a získání stabilního stavu elektronové osmnáctky
- častěji se však atomy stabilizují **jiným způsobem** – atomy uvolňují tři elektrony a nabývají oxidačního stavu III s nepravidelnou elektronovou konfigurací d⁸
- atomy Au^{III} jsou stálejší a běžnější než atomy v oxidačním stavu I
- elementární zlato má snahu setrvávat v nesloučeném stavu
- rozpouští se:
 - v **lučavce královské** (= HNO₃ + 3HCl):
$$Au + 3HCl + HNO_3 \leftrightarrow AuCl_3 + NO + 2H_2O$$
 - ve vodném roztoku chlorovodíku nasyceném chlorem
$$2Au + 3HCl_2 + 2Cl^- \leftrightarrow 2[AuCl_4]^-$$
 - za přístupu vzdušného kyslíku ve vodných roztocích kyanidů alkalických kovů
$$4Au + O_2 + 8CN^- + 2H_2O \leftrightarrow 4[Au(CN)_2]^- + 4OH^-$$
- **výskyt:** přírodní zlato tvořeno stabilním izotopem ¹⁹⁷Au, V přírodě se zlato většinou vyskytuje na hydrotermálních křemenných žilách obvykle v doprovodu minerálů antimonu jako ryzí kov s izomorfní příměsí stříbra
- **výroba:** kyanidovým způsobem – redukcí neušlechtilým kovem z kyanozlatných komplexů
- **sloučeniny:**
 - **Au₂O** – fialový, vzniká hydrolýzou silně alkalického vodného roztoku AuCl, při vyšších teplotách disproportionuje

- **Au₂O₃** – hnědý, nestálý, při vyšších teplotách se rozkládá na kov a kyslík
 - s **halogenidy** – typ AuY a AuY₃ – všechny se termicky rozkládají na elementární kov a halogen
 - **binární** sloučeniny zlata – sulfidy, azidy, nitridy, fosfidy,...
 - **koordinační** sloučeniny se středovými atomy Au^I a Au^{III} -> typickými ligandy jsou pak CN⁻, SCN⁻, NO₃⁻, S²⁻, O²⁻, OH⁻,...
 - organokovových sloučenin ses zlatem není mnoho a většinou tvoří dimerní popř. polymerní struktury
- použití:
- **klenotnictví** – výroba šperků – ryzost zlata se udává v karátech (100% zlato má 24 karátů, běžně používané je 14karátové zlato, což je slitina zlata, mědi a stříbra s obsahem zlata 58,3%)
 - **elektrotechnika** – elektrické kontakty
 - **pozlacování** předmětů z méně ušlechtilých kovů
 - potravinářské **barvivo** E 175
 - **AuCl₃** – výchozí látka pro přípravu Cassiova purpuru, což slouží k barvení skla na červeno
 - **AuF₃** – silné fluorační činidlo