MASARYKOVA UNIVERZITA

Pedagogická fakulta

Katedra chemie

**Skupina mědi**

Vypracovala: Adéla Matoušková (423114)

V Brně 29. 11. 2015

**Obecná charakteristika skupiny**

Skupinu mědi tvoří prvky 11. skupiny, jejichž valenční sféry obsahují 19 elektronů. Obsahují tak elektronovou osmnáctku a jeden elektron navíc. Patří sem měď, stříbro a zlato.

Tyto prvky mohou existovat v oxidačním stavu I, protože se stabilizují odtržením jednoho elektronu. To platí především u stříbra. Pro měď a zlato to však není nejstabilnější konfigurace. Tyto dva prvky upřednostňují jiné, nepravidelné uspořádání. Pro měď je typická konfigurace d9, při které dosáhne oxidačního stavu II. Pro zlato je typická konfigurace d8, kdy odtrhává tři elektrony a nabývá tak oxidačního stavu III. Výjimečně mohou dosahovat i jiných oxidačních stavů.
Vzhledem k barevnosti jejich sloučenin a paramagnetismu se řadí k typickým přechodným kovům.

Body tání všech tří prvků jsou vysoké, jsou minimálně těkavé. Mechanicky jsou pevné, ale kujné s typickou tepelnou a elektrickou vodivostí.

Elementární atomy mědi, zlata i stříbra jsou velice komplexotvorné a všechny tři prvky mají význam v technice.

**Měď**

**Historie**

Značka mědi je Cu a je odvozena z latinského *cuprum*. Latinské cuprum pochází od Římanů, kteří mědi říkali kyperský kov (aes cyprium). Rok objevení ani objevitel mědi není známý, přibližně se datuje do období starověku, někdy mezi 8000 a 7000 léty př. n. l.

**Základní charakteristika**

Měď je červený, měkký tažný kov. Nachází se v oxidačním stavu I (konfigurace d10) nebo II (konfigurace d9). U oxidačního stavu I však účinkem vzdušného kyslíku snadno přechází na oxidační stav II. Poměrně dostupným, avšak málo stálým oxidačním stavem je také stav III a 0.

Měď je ušlechtilý kov nerozpustný v neoxidujících kyselinách. Částečně rozpustný je v systému s přítomným vzdušným kyslíkem.

**Chemické vlastnosti**

Velmi snadno reaguje s horkými koncentrovanými roztoky kyselin. To vyjadřuje následující rovnice:

Cu + H2SO4 $\rightarrow $ CuSO4 + 2H2O + SO2

Měď se také rozpouští v koncentrovaných roztocích kyanidů alkalických kovů za vývoje vodíku. Viz rovnice.

2Cu + $4CN^{–}$+ 2H2O $\rightarrow $ $\left[Cu(CN)\_{2}\right]^{–}$ + $2OH^{–}$ + H2

Měď je také ochotna za vysokých teplot reagovat s nekovy. Kromě uhlíku, vodíku a dusíku reaguje se všemi přímo.

**Sloučeniny**

Měď tvoří řadu sloučenin. Co však není pro měď typické, jsou organokovové sloučeniny. Z oxidů je typický oxid měďný a oxid měďnatý.

**Oxidy mědi**

Oxid měďný (Cu2O) je červený kov, nerozpustný ve vodě, avšak rozpustný v kyselinách. Jeho reakci s kyselinami vyjadřuje rovnice:

$Cu\_{2}O + 4 HCl \rightarrow 2H\left[CuCl\_{2}\right]+H\_{2}O$.

V kyselinách, u kterých jejich anion není vhodný jako ligand a zároveň je koncentrace této kyseliny nedostačující k oxidaci, dochází k disproporcionaci:

$Cu\_{2}O+ H\_{2}SO\_{4}\rightarrow CuSO\_{4}+Cu+H\_{2}O$.

Druhým oxidem mědi je oxid měďnatý (CuO). Oxid měďnatý je černě zbarvený. Rozpouští se v kyselinách za vzniku měďnatých solí, při zahřátí snadno odštěpuje kyslík a přechází na CuO. Lze ho připravit termickým rozkladem: $2Cu(NO\_{3})\_{2 }\rightarrow 2CuO+ 4NO\_{2}+O\_{2}$.

**Hydroxidy mědi**

Z hydroxidů mědi je znám pouze hydroxid měďnatý (Cu(OH)2), jež vzniká alkalizací vodných roztoků měďnatých solí. Tento hydroxid je světlé modré barvy. Je rozpustný v kyselinách a je amfoterní. V koncentrovaných roztocích alkalických kovů se částečně rozkládá na nestálé měďnatany.

**Halogenidy mědi**

S halogeny tvoří měď dva typy. Buď s oxidačním číslem I nebo II. Halogenidy, v nichž je měď v oxidačním stavu I jsou bezbarvé sloučeniny v bezvodém stavu. Ovšem halogenidy měďnaté exitují jako bezvodé, tak i jako hydráty a jsou barevné. Dosud se ale nepodařilo připravit fluorid měďný (CuF). K velice nestálým látkám patří také jodid měďnatý (CuI2). Ten se totiž rozpadá na CuI a I2.

**Sulfidy mědi**

Ze sulfidů je známý sulfid měďnatý a sulfid měďný. Oba se dají připravit přímou syntézou z prvků. Dále se CuS může připravit srážením měďnatých solí ve vodném roztoku se sulfanem. Cu2S vzniká z CuS redukcí vodíkem.

**Další sloučeniny mědi**

Dalšími sloučeninami mědi jsou kyanidy a thiokyanatany. Tyto sloučeniny jsou velmi nestálé, jelikož podléhají oxidačně-redukčním změnám. Jejich rozpadem vzniká velmi stabilní polymerní kovalentní kyanid či thiokyanatan měďný, který se vyznačuje vysokou odolností vůči vzduchu.

Ostatní měďnaté soli jsou stálé a dobře dostupné sloučeniny. Jde o sírany, dusičnany, chloridy, chloristany atd. Uhličitany, křemičitany aj. jsou nerozpustné sloučeniny. Jako intermediární sloučeniny jsou označovány hydrid mědi (CuH) a nitrid mědi ($Cu\_{3}N)$.

**Komplexy tvořené mědí**

Atomy CuI tvoří komplexní částice s koordinačními čísly 2, 3 a 4 (lineární, trigonální a tetraedrické koordinace). Atomy CuII tvoří koordinační čísla 4, 5 a 6 (tetraedrická, tetragonální, tetragonálně pyramidální, trigonálně bipyramidální, oktaedrická a tetragonálně bipyramidální koordinace středového atomu).

Nejběžnějšími ligandy v komplexech mědi jsou Br–, Cl–, CN–, SCN–, OCN–, OH–, molekuly NH3 a H2O, močovina, thiomočovina, aminy a organické ligandy.

**Výskyt**

Vzácně se v přírodě nachází ryzí měď. Častější je výskyt mědi v nerostech, například v chalkopyritu CuFeS2, malachitu CuCO3∙Cu(OH)2, azuritu 2Cu(CO)3∙Cu(OH)2.

**Výroba**

Měď se vyrábí pražením chalkopyritu, který se dále elektrolyticky čistí.

**Použití**

Velmi rozsáhlé je použité elementární mědi, jež se využívá v elektrotechnickém průmyslu a při hutní výrobě neželezných slitin. Dále v katalytické chemii a při deoxygenaci plynů.

Sloučeniny mědi mají použití menší. Oxid měďnatý (CuO) slouží jako oxidovadlo, chlorid měďný a měďnatý (CuCl, CuCl2) jako katalyzátory při anorganické i organické syntéze. Chlorid měďnatý (CuCl) zároveň slouží jako redukovadlo při odstraňování nebezpečných organických peroxidů z reakčních směsí. Své využití má také síran měďnatý (CuSO4), který se používá jako mořidlo, insekticid a výchozí látka pro výrobu dalších sloučenin mědi. Některé komplexní sloučeniny mědi se využívají například ve fotografickém průmyslu, v analytické chemii, jako pigmenty a barviva.

**Stříbro**

**Historie**

Římané stříbru říkali *Argentin*. Odtud pochází i název a symbol. Popřípadě může pocházet od sanskrtského *argentos* – jasný. Český název pochází ze slovanského *serebro.* Sříbro patří mezi 20 prvků, které John Dalton v roce 1880 opatřil symboly a určil jejich hmotnosti. Stejně jako měď, ani u stříbra není znám rok objevení a objevitel. Opět se datuje do období starověku, někdy mezi 8000 a 7000 léty př. n. l.

**Základní charakteristika**

Stříbro je bílý, měkký, tažný a lesklý kov, který krystaluje v tetragonální soustavě. Atomy stříbra mají elektronovou konfiguraci 5s1 4d10 a dosahují oxidačního stavu I (d10), neboť odtržením jednoho elektronu mohou nabýt struktury elektronové osmnáctky. V tomto oxidačním stavu je stříbro velice stabilní a nemá výraznější oxidačně-redukční vlastnosti. Pouze velice výjimečně nabývá stříbro oxidačního stavu II. V tomto oxidačním stavu se nachází například v oxidu stříbrnatém (AgO), fluridu stříbrnatém (AgF2) a v některým komplexních sloučeninách.

**Chemické vlastnosti**

Elementární stříbro je ušlechtilejší než měď, nerozpouští se tedy v neoxidujících kyselinách. Rozpouští se v roztocích oxidujících kyselin, což vede ke vzniku solí. Příkladem je reakce stříbra s kyselinou dusičnou:

$$3Ag+4HNO\_{3} \rightarrow 3AgNO\_{3}+NO+2H\_{2}O. $$

Dále se ještě rozpouští v alkalických kyanidech, ale roztokům hydroxidů alkalických kovů odolává.

**Sloučeniny**

Stříbro je prvek, který je spíše neochotný tvořit sloučeniny z důvodu jeho vysoké ušlechtilosti. Přesto se však s mnohými sloučeninami můžeme setkat. Jde o oxid stříbrný, sloučeniny stříbra nerozpustné ve vodě, ale i sloučeniny stříbra rozpustné ve vodě nebo koordinační sloučeniny stříbra. Stejně jako pro měď, i pro stříbro nejsou typické organokovové sloučeniny.

**Oxidy stříbra**

Jediným oxidem stříbra je oxid stříbrný Ag2O. Lze jej připravit dehydratací nestálého AgOH. Při zvýšené teplotě se rozkládá na prvky, což svědčí o vysoké ušlechtilosti stříbra a jeho neochotě tvořit sloučeniny. Je silně bazický a s kyselinami tvoří soli stříbrné, se zásadami nereaguje.

**Další sloučeniny**

Existuje několik sloučenin stříbra, které nejsou rozpustné ve vodě. Jsou to: AgCN, AgSCN, AgCl, AgBr, AgI, Ag2S2O3, Ag2S, Ag3N a další.

Ve vodě rozpustnými látkami jsou dusičnan, chloristan a částečně i síran stříbrný.

**Příprava sloučenin**

Některé sloučeniny lze připravit přímou syntézou z prvků. Jedná se o binární sloučeniny. Ostatní lze připravit konverzí stříbrných solí ve vodném roztoku.

**Koordinační sloučeniny stříbra**

Stříbro je výrazně komplexotvorné. Rozpouští se v nadbytku roztoku s dostatečnou koncentrací příslušného komplexotvorného aniontu:

$AgCN + CN\rightarrow \left[Ag(CN)\_{2}\right]$.

Stříbro v komplexech nabývá koordinačního čísla 2, 3 nebo 4. Dobře tvoří také amminokomplexy stříbrné:

$AgCl + NH\_{3}\rightarrow \left[Ag(NH)\_{3}\right]^{+}+Cl^{–}$.

Diamminstříbrný kation má lineární tvar (hybridizace sp). Koordinační číslo stříbra v kationu diamminstříbrného je 2, vyšší koordinační čísla mají trigonální nebo tetraedrickou strukturu.

**Výskyt**

Ryzí stříbro se v přírodě nachází v krystalické podobě, častěji však ve formě plechů, drátků nebo kostrovitých agregátů a v minerálech, např. v argentitu, galenitu, andoritu. Na našem území byla v minulosti významná ložiska stříbra. Nejdůležitější lokalitou těžby byla Příbram, Kutná Hora, Jáchymov a Jihlava. Historicky nejstarší stříbrný důl byl ve Stříbře.

**Výroba**

Nejčastější metodou získávání stříbra je kyanidové loužení stříbrných rud.

**Použití**

Elementární stříbro se využívá ve vědeckém výzkumu, ve šperkařství, v mincovnictví, na výrobu zrcadel (u těch dnes spíše hliník než stříbro), v elektrotechnice, bromid stříbrný ve fotografickém průmyslu, jelikož je citlivý na světlo. V lékařství nachází své využití koloidní stříbro, které má antibakteriální účinky.

**Zlato**

**Historie**

Římany bylo zlato nazýváno *aurum*, což je z latiny přeloženo jako úsvit, nebo *aurora* – zbarvení ranních červánků. Český název pochází ze slovanského *zoloto*. Stejně jako u předchozích dvou prvků nejsou rok ani objevitel známé.

**Obecná charakteristika**

Zlato je červený, měkký a tažný kov. Řadí se mezi 21 mononuklidických prvků. Elektronová konfigurace valenční sféry je 6s1 5d10. Odtržením jednoho elektronu tedy dosahuje oxidačního stavu I. Stabilizace zlata také probíhá uvolňováním tří elektronů. Nabývá tak oxidačního stavu III s nepravidelnou elektronovou konfigurací d8. I přesto, že zlato v tomto oxidačním stavu jeví výrazné oxidační účinky, je tento stav stálejší a v jednoduchých sloučeninách zlata i běžnější než stav I.

**Chemické vlastnosti**

Elementární zlato je na vzduchu stálé a nereaguje s většinou kovů. Je tedy ušlechtilým kovem. Reaguje s vodným roztokem chlorovodíku nasyceného chlorem za vzniku kyseliny tetrachlorozlatité nebo jejich solí:

$$4Au+3Cl\_{2}+2Cl^{–}\rightarrow 2\left[AuCl\_{4}\right]^{–}$$

Zlato se rozpouští v lučavce královské a ještě lépe za přístupu vzdušného kyslíku ve vodných roztocích kyanidů alkalických kovů:

$$4Au+O\_{2}+8CN^{–}\rightarrow 4\left[Au(CN)\_{2}\right]^{–}+8OH^{–}$$

**Sloučeniny**

Z oxidů je známý oxid zlatný (Au2O) a oxid zlatitý (Au2O3). Oxid zlatný je fialový a vzniká hydrolýzou silně alkalického vodného roztoku AuCl. Oxid zlatný se rozpouští v kyselinách a vznikají sloučeniny zlatné. Při vysokých teplotách tento oxid disproporcionuje:

$$3Au\_{2}O\rightarrow 4Au+Au\_{2}O\_{3}$$

Oxid zlatitý je hnědý a lze jej získat opatrnou dehydratací žlutohnědého hydroxidu zlatitého Au(OH)3, který se vylučuje z roztoku tetrachlorozlatitanů alkalickou hydrolýzou:

$$\left[AuCl\_{4}\right]^{–}+3(OH)^{–}\rightarrow Au(OH)\_{3}+4Cl^{–}$$

Tento oxid zlatitý je však poměrně termicky nestálý a rozkládá se na kov a kyslík.

S halogenidy zlata vytváří sloučeniny typu AuY a AuY3.Halogenidy typu AuY3 se vyskytují i v hydratovaných formách a tvoří krystaly. Všechny halogenidy zlata se termicky rozkládají na elementární kov a halogen.

Známé jsou i binární sloučeniny zlata – sulfidy, azidy, nitridy, fosfidy, a jiné.

Běžné jsou i koordinační sloučeniny se středovými atomy AuI a AuIII. Zlato v nich nabývá koordinačního čísla 4, výjimečně 6.

Organokovových sloučenin ses zlatem není mnoho a většinou tvoří dimerní popř. polymerní struktury.

**Výskyt**

V přírodě se zlato nejčastěji vyskytuje na hydrotermálních křemenných žilách, obvykle v doprovodu minerálů antimonu jako ryzí kov s izomorfní příměsí stříbra.

**Výroba**

Zlato se získává tzv. kyanidovým loužením, které se provádí působením velmi zředěného roztoku KCN nebo NaCN a vzdušného kyslíku na jemně rozemletou zlatonosnou horninu. Zlato ve formě zlatného kyanidu [Au(CN)2]− přejde do roztoku, ze kterého se vyloučí pomocí práškového zinku. Ze sraženiny se přebytečný zinek odstraní promýváním zředěnou kyselinou sírovou.

**Použití**

Elementární zlato má velké využití v technické praxi. Své využití nachází i ve šperkařství, mincovnictví a v lékařství. Ke galvanickému pozlacování předmětů se využívají sloučeniny zlata, např. kyselina tetrachlorozlatitá. Zlato se využívá také k malbě na sklo a porcelán a ve fotografii.

**Použitá literatura:**

1. Obecná a anorganická chemie [Klikorka, 1985]. KLIKORKA, Jiří, Bohumil HÁJEK a Jiří VOTINSKÝ. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1985. 591 s
2. JANČÁŘ, Luděk. Periodická soustava prvků. 1. vyd. Brno: Masarykova univerzita, 2014, 154 s. ISBN 978-80-210-6621-2.
3. *Periodická tabulka: Chemické prvky* [online]. [cit. 2015-11-29]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/>