# Prvky podskupiny mědi

Prvky – měď, stříbro, zlato.

## Vlastnosti:

Všechny prvky této podskupiny obsahují ve valenční sféře ns jeden elektron a ve sféře (n-1) osmnáct elektronů. Prvky podskupiny mědi jsou výborné elektrické a tepelné vodiče. Jsou tažné a kujné, znamená to, že se dají zpracovávat – nejčastěji za pomoci velkého tepla. Mají vysoké teploty tání a varu. Jsou málo reaktivní. Patří mezi ušlechtilé kovy – odolávají korozi a oxidaci na vzduchu. Jsou tvrdé a mechanicky teplé. Typickým oxidačním stavem je +I. Běžně se však mohou vyskytovat také ve vyšších oxidačních stavech, typicky v oxidačním stavu II nebo III (CuII, AuIII), děje se to na základě toho, že energetický rozdíl mezi ns a (n-1)d elektrony není příliš velký, takže se částečně mohou uplatňovat ve vazbách i (n-1)d elektrony.

Od alkalických kovů se prvky podskupiny mědi značně liší, i když mají obdobnou konfiguraci ns1. Prvky podskupiny mědi mají větší výběr oxidačních stavů, ale odlišují se také vlastnostmi. Alkalické kovy jsou velmi reaktivní a lehké, zatímco měď, stříbro a zlato patří mezi kovy ušlechtilé s vysokou hustotou. Rozdíly nacházíme také v jejich sloučeninách – soli alkalických kovů jsou iontové a ve vodě dobře rozpustné, sloučeniny CuI, AgI, AuI jsou převážně kovalentní a ve vodě málo rozpustné. Měď, stříbro a zlato tvoří na rozdíl od alkalických kovů řadu komplexních sloučenin, např. s méně častým oxidačním číslem dvě: [Ag(NH3)2]+, [Au(CN)2]-.

V přírodě se všechny tři kovy vyskytují i v ryzí podobě. Dříve byly využívány k výrobě mincí, proto jsou často označovány jako „mincovní“. Používány jsou již od starověku, kdy sloužily k výrobě šperků i jako platidla, proto patří mezi nejdéle známé kovy. Dobře tvoří také slitiny, např. bronz (Cu + Sn), jehož výroba a využití charakterizuje celé období lidské společnosti, které nazýváme dobrou bronzovou.

Reaktivita kovů klesá od mědi ke zlatu. S kyslíkem se slučuje pouze měď a to za žáru, se sírou měď i stříbro. Měď i stříbro se rozpouští v koncentrovaných kyselinách s oxidačními účinky (HNO3, H2SO4), zlato se však rozpouští v lučavce královské (směs HCl + HNO3 v poměru 3 : 1).

Tab 1: Charakteristické vlastnosti prvků podskupiny mědi:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Prvek | Cu | Ag | Au |
| Elektronová konfigurace | (Ar) 3d104s1 | (Kr) 4d105s1 | (Xe) 4f145d106s1 |
| Elektronegativita | 1,9 | 1,9 | 2,4 |
| Poloměr (pm) kovový | 128 | 144 | 144 |
| Poloměr iontový MI | 77 | 115 | 137 |
| Poloměr iontový MII | 72 | 94 |  |
| Poloměr kovalentní | 117,6 | 134,2 | 133,9 |
| Nejstálejší ox. čísla | **I**, **II**, III | **I**, II, III | **I**, **III**, V |
| Teplota tání/teplota varu (°C) | 1083/2570 | 961/2155 | 1064/2808 |
| Hustota (g/cm3) | 8,95 | 10,49 | 19,32 |

### Měď (latinsky Cuprum)

## Vlastnosti:

Patří k nejdéle známým kovům. Jedná se o načervenalý kov, je kovově lesklá. Od mědi známe spoustu měďných i měďnatých sloučenin, sloučeniny s vyššími oxidačními čísly (III, IV) jsou vzácné, např. (K3CuF6). U komplexů CuI jsou typická koordinační čísla dvě a čtyři, v CuII komplexech čísla čtyři, pět a šest. Měďnaté sloučeniny mají modrozelenou barvu, která souvisí s absorpcí světla při přechodech elektronů mezi rozštěpenými d-orbitaly centrálního atomu mědi. Měď nereaguje s vodou, ale dlouhodobým působením na vzduchu vzniká zelená vrstva měděnky (CuCO3 . Cu(OH)2), která ji účinně chrání proti další korozi (tzv. pasivace).

Měď je dobře tvárná jak za studena, tak i za tepla, při teplotě okolo 800 °C. Velmi dobře se svařuje i pájí. Využitelnost mědi závisí na druhu a množství nečistot, které měď obsahuje. Stříbro, nikl, arsen a antimon jsou běžnou součástí mědi v surovinách, pokud je množství těchto příměsí okolo setin procent, nemají podstatnější vliv na její mechanické vlastnosti. Některé nečistoty mohou i v malých množstvích ovlivnit elektrickou vodivost mědi. Olovo a bismut zhoršují tvářitelnost mědi za studena i za tepla, obsah olova i bismutu je přípustný do 0,01%.

U určitého druhu mědi, se při teplotě vyšší než 400 °C vyskytuje tzv. vodíková nemoc. Jedná se o měď, která obsahuje nad 0,003% O2 (u bezkyslíkové mědi nad 0,002% O2). Do této mědi za vysoké teploty pronikne kyslík, který se následně naváže na kyslík uvnitř mědi a tím vytváří molekuly vody ve formě vodní páry. Vodní pára pak působí tlakem na okolní strukturu materiálu a vznikají malé trhliny, čímž dochází ke zhoršení mechanických vlastností mědi. Měď krystaluje v kubické plošně centrované soustavě.

## Rozpustnost:

Nerozpouští se v HCl a zřeď. H2SO4.

Rozpouští se v koncentrované H2SO4  za horka:

Cu + 2 H2SO4  CuSO4  + SO2 + 2 H2O

Dále se rozpouští ve zředěné a koncentrované HNO3:

3 Cu + 8 HNO3 zřeď. 3 Cu(NO3) + 2 NO + 4 H2O

Cu + 4 HNO3 konc. Cu(NO3)2 + 2 NO2 + 2H2O

## Výskyt:

Ryzí měď se vyskytuje výjimečně. V zemské kůře je její obsah přibližně 55 -70 mg/kg, v mořské vodě 0,003 mg/l. Měď patří mezi biogenní prvky – nachází se v hemocyaninu (respirační bílkovina, která je schopna vázat kyslík) krve měkkýšů.

Především se vyskytuje v rudách:

* Cu2S chalkosin (leštěnec)
* Cu2O kuprit
* CuFeS2 chalkopyrit (sulfid měďnatoželezitý)
* CuS covellin
* CuCO3 . Cu(OH)2 malachit
* 2CuCO3 . Cu(OH)2 azurit

Většina rud má malý obsah mědi, proto je nutné suroviny koncentrovat.

Největšími producenty mědi ve světě jsou Chile, Peru, USA, Nové Mexiko a Utah. V České republice se měděné rudy přestaly těžit v roce 1990, ale stále zde evidujeme některé netěžené lokality, např. v Kutné Hoře nebo ve Zlatých horách – východ, Hornické skály.

## Výroba:

Měď se vyrábí tzv. pražením, což je oxidace za vysoké teploty.

V rudě přítomný FeS se oxiduje na FeO, který přechází do strusky:

2FeS + 3 O2 2 FeO + 2 SO2

2 Cu2S + 3 O2O 2 Cu2O + 2 SO2

Oxid měďný se redukuje na měď uhlíkem (pražně-redukční způsob):

Cu2O + C 2 Cu + CO

Nebo častěji reakcí s Cu2S (pražně-reakční způsob)

2 Cu2O + Cu2S 6 Cu + SO2

V laboratoři lze připravit:

Fe + CuSO4 Cu + FeSO4

Hydrometalurgicky se zpracovávají chudé měděné rudy. V tomto procesu dochází k loužení rudy kyselinou sírovou (nebo roztokem síranu železitého):

Cu2O + H2SO4  CuSO4 + Cu + H2O

## Rafinace:

Surová černá měď vykazuje čistotu 94 – 97%, a proto se musí rafinovat. Méně dokonalá rafinace probíhá v nístějové peci s dřevěným uhlím, vzniklá hutní měď vykazuje čistotu 99,7%. Účinnější rafinace probíhá pomocí elektrolýzy se síranem, takto vzniklá měď má čistotu až 99,95%. Při elektrolytické rafinaci se vylučují odpadní kaly na anodě, které jsou významné při výrobě dalších prvků, např. selenu, telluru, ruthenia, palladia, stříbra, atd.

## Použití:

Měď společně se železem a hliníkem patří mezi nejdůležitější technické kovy. Jelikož měď vede výborně teplo i elektřinu, tak se používá k výrobě kotlů, trubek, radiátorů, v elektrotechnice   
(Cu - vodiče). Díky své odolnosti proti korozi se využívá na střešní krytiny, na materiál pro výrobu odolných okapů a střešních doplňků, trubic pro rozvody technických plynů (s výjimkou acetylenu, který s mědí tvoří acetelyd a materiál pak rychle koroduje).

Velký význam mají slitiny mědi:

Bronz (Cu + Sn) – kovové součástky čerpadel, kluzná ložiska, pružinová pera, často také součásti lodí a ponorek (bronz velmi dobře odolává působení mořské vody). Stejně jako v minulosti je bronz nyní materiálem pro výrobu soch, mincí, medailí a jiných předmětů.

Mosaz (Cu + Zn) – používá se k výrobě různých hudebních nástrojů a dekorativních předmětů, zhotovují se z ní součásti pro vybavení koupelen a drobné bytové doplňky, slouží pro výrobu bižuterie jako tzv. kočičí zlato. Elektrolytického mosazení se využívá k povrchové protikorozní ochraně především [železných](https://cs.wikipedia.org/wiki/%C5%BDelezo) předmětů.

Alpaka (Cu + Ni) – bižuterie, hračkářský průmysl, kvalitnější klíče, k výrobě hudebních nástrojů, kapesních nožů, mincí. Příkladem technického využití je konstrukce vodovodních potrubí a topných spirál.

## Sloučeniny mědi:

### CuI

Halogenidy měďné CuX – jsou známé kromě fluoridu (X = Cl, Br, I), při reakci s fluorem vzniká až CuF2. Například CuI získáme:

Cu2+ + 2 I- (CuI2) CuI + ½ I2

Tato reakce se používá v analytické chemii.

Oxid měďný Cu2O (kuprit) – červený ve vodě nerozpustný prášek. Vzniká například při důkazu redukčních vlastností cukrů pomocí Fehlingova roztoku. Používá se k barvení skla a smaltů, k hubení škůdců.

### CuII

Tvoří mnoho sloučenin s elektronovou konfigurací 3d9.

Halogenidy měďnaté CuX2: (kromě jodidu) Cu + X2 CuX2

CuF2 (bezbarvý), CuCl2 (nahnědlý), CuBr2 (černý)

Z vodných roztoků krystalují ve formě dihydrátů CuX2 . 2H2O:

CuF2.2H2O (modrý, špatně rozpustný ve vodě), CuCl2.2H2O (modrozelený, dobře rozpustný) CuBr2.2H2O (hnědozelený, dobře rozpustný ve vodě)

Oxid měďnatý CuO – černý prášek, nerozpustný ve vodě. Používá se k barvení skla a smaltů namodro, a jako oxidační činidlo v organické analýze.

Hydroxid měďnatý Cu(OH)2 – světle modrá sraženina.

Síran měďnatý CuSO4 bezvodý – bílá krystalická látka. Modře zbarvený pentahydrát, CuSO4.5H2O (skalice modrá), krystalizuje v trojklonné soustavě. Používá se na postřiky, k hubení škůdců, její roztok se používá k poměďování a k impregnaci dřeva. Ve skutečnosti vypadá takto: [Cu(H2O)4SO4].H2O, čtyři molekuly vody jsou vázány jako ligandy na centrální atom mědi a vázáním dvou SO42- skupin vždy přes jeden atom kyslíku.

Sulfid měďnatý CuS - covellin (černý), dusičnan měďnatý Cu(NO3)2 (modrý).

### CuIII

Oxid měditý Cu2O3 (granátově červený prášek).

### Stříbro (latinsky Argentum)

## Vlastnosti:

Ušlechtilý kov bílé barvy, měkký, lesklý. Je nejlepší vodič tepla a elektřiny. Nerozpouští se ve zředěné H2SO4 a v neoxidujících kyselinách. S koncentrovanou H2SO4 reaguje velmi pomalu:

2 Ag + 2 H2SO4  Ag2SO4 + SO2 + 2 H2O

Dobře se rozpouští v HNO3:

3 Ag + 4 HNO3 3 AgNO3 + NO + 2 H2O

Roztokům i taveninám alkalických hydroxidů a dusičnanů odolává, působením H2S černá vzniklým Ag2S. Za přítomnosti kyslíku se rozpouští v roztocích alkalických kyanidů za vzniku [Ag(CN)2]- (kyanostříbrnanový iont). Na suchém vzduchu je stříbro stálé, pokud se však dostane do styku i s velmi malým množstvím H2S, začne černat, protože na jeho povrchu začne vznikat vrstva A2S (sulfidu stříbrného).

Elementární stříbro je ušlechtilejší než měď, je méně reaktivní než měď. Stříbro je tvrdší než zlato, dobře tvoří slitiny. V oxidačním stavu AgI dosahuje stabilní elektronové konfigurace 4d10, takže stříbrné soli nemají redukční ani oxidační vlastnosti. Stříbro tvoří také koordinační sloučeniny s koordinačními čísly dvě až čtyři. Stříbro je velmi dobře zpracovatelné – je kujné a dobře se odlévá (dobrá stékavost). Stříbro krystaluje v tetragonální soustavě.

## Výskyt:

V přírodě se stříbro vyskytuje ryzí jen velmi vzácně. Průměrný obsah stříbra v zemské kůře činí okolo 0,07-0,1 mg/kg. V mořské vodě je koncentrace stříbra přibližně 3 mikrogramy na litr. Co se týče vesmíru, tak na jeden atom stříbra připadá asi 1 bilion atomů vodíku. Stříbro se vyskytuje především v sulfidických rudách, samostatně se vyskytuje poměrně vzácně. Samostatně doprovází sulfidické rudy olova, mědi a niklu. Skoro vždy je stříbro příměsí v ryzím zlatě.

* Ag2S argentit
* Ag3AsS3 prousit
* Ag3SbS3 pyrargyrit

Nejvýznamnější těžařskou lokalitou v České republice byla Příbram, dalším důležitým městem, kde se dobývalo a rafinovalo stříbro je Kutná Hora, dříve zde byla i královská mincovna, kde se razily stříbrné groše. Další lokality bychom nalezli v Krušných horách a na Českomoravské vysočině. Největšími světovými producenty stříbra jsou Mexiko, Kanada, Peru, Austrálie a USA.

## Výroba:

Stříbro se nejčastěji vyrábí kyanidovým loužením:

Ag2S + 4 CN- + 2 O2  2 [Ag(CN)2]- + SO42-

2 [Ag(CN)2]- + Zn 2 Ag + [Zn(CN)4]2-

Dále se vyrábí pražením sulfidických rud, čímž vzniká roztavená slitina s olovem, která se následovně oxiduje na PbO, které se hromadí na povrchu. Popřípadě se ze slitiny nejdříve vykrystaluje olovo (pattisování) a stříbro zůstane v tavenině. Do roztavené taveniny stříbra a olova také můžeme přidat zinek (parkesování) a během chladnutí přejde stříbro do zinkové vrstvy, ze které se odstraní destilací.

Při rafinaci niklu, mědi, zinku a olova vznikají odpadní produkty, ze kterých se chemickými procesy dá vyrobit stříbro.

V minulosti se k výrobě stříbra používal amalgamový způsob.

## Rafinace:

Rafinace je postup, při kterém se surovina zbavuje nečistot, různě upravuje a tím vzniká rafinovaný produkt. Může se provádět destilací, krakováním, odstředěním, atd.

Rafinace stříbra se provádí elektrolýzou, elektrolytem je 2% roztok dusičnanu stříbrného okyselený kyselinou dusičnou. Tato rafinace se provádí při teplotě 55-65 °C, při napětí 3V, proudová hustota se pohybuje mezi 2,5-5 A/dm2. Katoda je plech z čistého stříbra, anodou je surové stříbro zavěšené v plátěných vacích, ve kterých se zachytávají anodové kaly. Po elektrolytické rafinaci stříbra jsou tyto anodové kaly zdrojem zlata a platinových kovů.

## Použití:

Kovové stříbro se používá k výrobě mincí, zrcadel, pájek, v elektrotechnice, k výrobě šperků. Stříbro má katalytické účinky, kterých se využívá při výrobě formaldehydu oxidací methanolu. Využívá se v potravinářství jako potravinářské barvivo E 174, kterým se barví čokolády, likéry u cukrovinky. Je také důležitým legujícím prvkem při přípravě řady slitin hliníku, kde zvyšuje jeho odolnost proti korozi a pevnost. Koloidní stříbro má bakterocidní účinky a používá se v medicíně. K výrobě polopropustných membrán pro difúzní rafinaci surového vodíku až na 99,99% čistotu se využívá slitina stříbra a palladia. Tenká vrstvička kovového stříbra se používá jako záznamové médium na CD a DVD. Dále se využívá v zubním lékařství jako amalgám. Jedná se o slitinu stříbra, která se používá jako výplň otvorů vzniklých po odstranění zubního kazu. Hlavními složkami této slitiny jsou rtuť a slitiny stříbra s mědí a cínem. V medicíně se stříbro uplatňuje jako antiseptikum.

Sloučeniny stříbra jsou základem fotografického průmyslu

## Sloučeniny:

### AgI

Stříbro se nejčastěji vyskytuje ve stavu AgI. Kromě dusičnanu a fluoridu stříbrného se jedná o sloučeniny špatně rozpustné. Ve stavu AgII a AgIII se vyskytuje vzácně.

Halogenidy AgX jsou sraženiny, které vznikají reakcí stříbrné soli a halogenidu ve vodném roztoku:

Ag+ + X- ↓AgX

AgCl (bílý), AgBr (nažloutlý), AgI (žlutý) se využívají v analytické chemii, při kvalitativním důkazu a při kvantitativním stanovení stříbra. AgBr je významný pro jeho použití v klasické fotografii. V tomto procesu je AgBr nanesen v tenké vrstvě na film nebo fotopapír a při expozici na osvětlených místech filmu probíhají fotochemické reakce, které vedou ke vzniku atomárního množství (zárodku) stříbra (tzv. latentní obraz):

AgBr + hv Ag+ + Br + e-

Ag+ + e- Ag

Poté, co vyvoláme film, se tento efekt zesílí, jelikož ve vývojce dochází k dalšímu vylučování stříbra (přednostně okolo zárodku). Po vymytí a ustálení v ustalovači reaguje stříbro s thiosíranem sodným, tato reakce vede k odstranění nezreagovaného AgBr:

2 S2O32- + Ag+ [Ag(S2O3)2]3-

Po jejím proběhnutí obdržíme tzv. negativ s obrácenými kontrasty. Opakováním procesu použitím zvětšovacího přístroje na fotopapíře dostaneme pozitiv (fotografii).

Oxid stříbrný Ag2O (hnědočerná sraženina). Sulfid stříbrný Ag2S (černá velmi nerozpustná sraženina). Dusičnan stříbrný AgNO3 – tvoří bezbarvé kosočtverečné krystalky. Je nejznámější sloučeninou stříbra rozpustnou ve vodě. Používá se v analytické chemii, v lékařství (lapis – k léčení bradavic) a jako výchozí látka při syntézách.

### Zlato (latinsky Aurum)

## Vlastnosti:

Zlato je žlutý, lesklý kov, měkký, velmi kujný a tažný. Jedná se o nejušlechtilejší kov, je velmi stálé a odolné proti kyselinám i zásadám. Zlato je rozpustné v lučavce královské (1 díl HNO3 + 3 díly HCl):

Au + 3 HCl + HNO3 AuCl3 + NO + 2 H2O

Při nadbytku HCl vzniká kyselina tetrachlorozlatitá:

Au + 4 HCl + HNO3 H [AuCl4] + NO + 2 H2O

Dobře je rozpustné v kyselině selenové:

2 Au + 6 H2SeO4 Au2(SeO4)3 + 3 H2SeO3 + 3 H2O

Nebo ve vodném roztoku chloru:

2 Au + 3 Cl2 + 2 H2O 2 H [AuCl3(OH)]

Zlato nereaguje s O2 a S, s běžnými kyselinami a louhy. Je mimořádně odolné vůči chemickým i povětrnostním vlivům. Ochotně reaguje s halogeny. Tvrdost zlata lze zvýšit přidáním jiných kovů. Pozlacené plastické fólie výborně odráží světelné a tepelné paprsky. Čistota zlata se udává v karátech (100% čistotě zlata odpovídá 24 karátů).

## Výskyt:

Obsah zlata v zemské kůře je přibližně 4 – 5 μg/kg, v mořské vodě 0,011 μg Au/l. Přírodní zlato je tvořeno stabilním izotopem 197Au.

Ryzí zlato se v přírodě nachází zarostlé v horninách. Dříve se zlato rozpadem dostávalo z hornin do řek, odkud se rýžovalo. V řece se lehčí částečky hlušiny oddělily plavením od těžšího zlata. Dnes se těží primární ložiska, odkud se zlato získává hydrometalurgicky, avšak rýžovatelná ložiska jsou v dnešní době téměř vyčerpaná. Proces získávání zlata závisí na jemném namletí horniny, ve které je zlato rozptýleno, která se následně spojí s loužicím roztokem. Loužicí roztok je buď kyselý roztok s vysokým obsahem chloridových iontů v oxidačním prostředí, nebo roztok alkalických kyanidů probublávaný kyslíkem. Z loužicího roztoku se zlato získává redukcí (např. elektrochemicky – při průchodu el.proudu nebo pomocí redukčního činidla – hydrazin, kovový hliník atd.).

Největšími světovými producenty zlata jsou JAR, USA, Austrálie, Čína, Peru, Kanada a Rusko. V České republice bychom ložiska zlata našli ve středních Čechách, Jeseníkách a v okolí Kašperských hor.

Ve slitině se běžně vyskytuje se stříbrem (Elektrum).

## Výroba:

1. Amalgamový způsob – zlato se rozpouští ve rtuti za vzniku amalgámu, z něhož se zlato získá oddestilováním rtuti.
2. Kyanidový způsob – na zlato působí roztok kyanidu za vzniku komplexu:

2 Au + 4 CN- + H2O + ½ O2 2 [Au(CN)2]- + 2 OH-

Z komplexu se zlato vytěsní pomocí zinku:

2 [Au(CN)2]- + Zn 2 Au + [Zn(CN)4]2-

## Použití:

Na výrobu šperků a jiných ozdobných předmětů, k ražbě mincí, k pozlacování, v zubním lékařství a k výrobě elektrických kontaktů. V potravinářství se používá k barvení čokolád, likérů a cukrovinek jako potravinářské barvivo E 175. V klenotnictví se hojně využívají slitina zlata s dalšími kovy – slitina se stříbrem a zinkem (žluté zlato), zlato + nikl nebo palladium (bílé zlato), zlato + měď (červené zlato), s kadmiem (zelené zlato) a s kobaltem (modré zlato). Zajímavostí je slitina zlata s indiem, která se díky vlastnosti dokonale smáčet sklo, používá k utěsňování skleněných průzor v kosmických lodích. Zlato s germaniem se používá jako klenotnická páka.

## Sloučeniny:

Nejběžnější a nejstálejší sloučeniny zlata jsou v oxidačním AuIII, běžné jsou také zlatné soli.

### AuI

Chlorid zlatný AuCl (nažloutlý prášek), Kyanid zlatný AuCN.

### AuIII

Chlorid zlatitý AuCl3 – nejběžnější sloučenina zlata. Ve skutečnosti se jedná o dimer Au2Cl6. Slouží k přípravě Cassiova purpuru, jež barví sklo na rubínově červenou:

2 AuCl3 + 3 SnCl2  2 Au + 3 SnCl4

SnCl4 + 3 H2O H2SnO3 + 4 HCl

Cassiův purpur je rozptýlené zlato v kyselině cíničité.

Dále známe hydroxid, sulfid, oxid, kyanid zlatitý a kyanozlatitany.