

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 (Cu^{II} , Au^{III}), 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 ns^1 . 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 Cu^{I} , Ag^{I} , Au^{I} 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: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.

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 (HNO_3 , H_2SO_4), zlato se však rozpouští v lučavce královské (směs $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ v poměru 3 : 1).

Tab 1: Charakteristické vlastnosti prvků podskupiny mědi:

Prvek	Cu	Ag	Au
Elektronová konfigurace	(Ar) 3d ¹⁰ 4s ¹	(Kr) 4d ¹⁰ 5s ¹	(Xe) 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
Elektronegativita	1,9	1,9	2,4
Poloměr (pm) kovový	128	144	144
Poloměr iontový M ^I	77	115	137
Poloměr iontový M ^{II}	72	94	
Poloměr kovalentní	117,6	134,2	133,9
Nejstálější ox. čísla	I, II, III	I, II, III	I, III, V
Teplota tání/teplota varu (°C)	1083/2570	961/2155	1064/2808
Hustota (g/cm ³)	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 Cu^I jsou typická koordinační čísla dvě a čtyři, v Cu^{II} 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%.

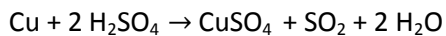
U určitého druhu mědi, se při teplotě vyšší než 400 °C vyskytuje tzv. vodíková nemoc. Jedná se o měď, která obsahuje nad 0,003% O₂ (u bezkyslíkové mědi nad 0,002% O₂). Do této mědi za vysoké teploty pronikne kyslík, který se následně naváže na kyslík uvnitř mědi a tím vytváří molekuly vody ve formě vodní 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.

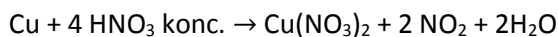
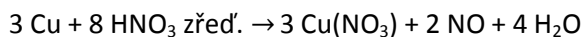
Rozpustnost:

Nerospouští se v HCl a zřed. H₂SO₄.

Rozpouští se v koncentrované H₂SO₄ za horka:



Dále se rozpouští ve zředěné a koncentrované HNO₃:



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 (leštělec)
- Cu₂O kuprit
- CuFeS₂ chalkopyrit (sulfid měďnatoželezitý)
- CuS covellin
- CuCO₃ . Cu(OH)₂ malachit
- 2CuCO₃ . Cu(OH)₂ azurit

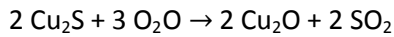
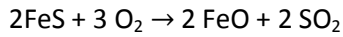
Většina rud má malý obsah mědi, proto je nutné suroviny koncentrovat.

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.

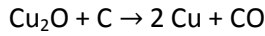
Výroba:

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

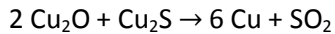
V rudě přítomný FeS se oxiduje na FeO, který přechází do strusky:



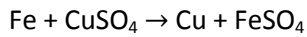
Oxid mědný se redukuje na měď uhlíkem (pražně-redukční způsob):



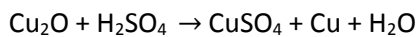
Nebo častěji reakcí s Cu_2S (pražně-reakční způsob)



V laboratoři lze připravit:



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



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 protikorozi ochraně především železných 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:

Cu^I

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



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.

Cu^{II}

Tvoří mnoho sloučenin s elektronovou konfigurací 3d⁹.

Halogenidy měďnaté CuX₂: (kromě jodidu) $\text{Cu} + \text{X}_2 \rightarrow \text{CuX}_2$

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: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$, čtyři molekuly vody jsou vázány jako ligandy na centrální atom mědi a vázáním dvou SO_4^{2-} skupin vždy přes jeden atom kyslíku.

Sulfid měďnatý CuS - covellin (černý), dusičnan měďnatý $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (modrý).

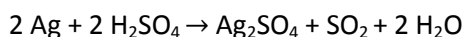
Cu^{III}

Oxid měditý Cu_2O_3 (granátově červený prášek).

Stříbro (latinsky Argentum)

Vlastnosti:

Ušlechtilý kov bílé barvy, měkký, lesklý. Je nejlepší vodič tepla a elektřiny. Nerozpouští se ve zředěné H_2SO_4 a v neoxidujících kyselinách. S koncentrovanou H_2SO_4 reaguje velmi pomalu:



Dobře se rozpouští v HNO_3 :



Roztokům i taveninám alkalických hydroxidů a dusičnanů odolává, působením H_2S černá vzniklým Ag_2S . Za přítomnosti kyslíku se rozpouští v roztocích alkalických kyanidů za vzniku $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ (kyanostříbrnanový iont). Na suchém vzduchu je stříbro stálé, pokud se však dostane do styku i s velmi malým množstvím H_2S , začne černat, protože na jeho povrchu začne vznikat vrstva Ag_2S (sulfidu stříbrného).

Elementární stříbro je ušlechtilejší než měď, je méně reaktivní než měď. Stříbro je tvrdší než zlato, dobře tvoří slitiny. V oxidačním stavu Ag^{I} dosahuje stabilní elektronové konfigurace $4d^{10}$, 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:

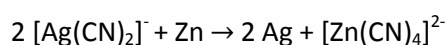
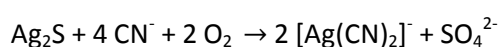
V přírodě se stříbro vyskytuje ryzí jen velmi vzácně. Průměrný obsah stříbra v zemské kůře činí okolo 0,07-0,1 mg/kg. V mořské vodě je koncentrace stříbra přibližně 3 mikrogramy na litr. Co se týče vesmíru, tak na jeden atom stříbra připadá asi 1 bilion atomů vodíku. Stříbro se vyskytuje především v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

- Ag_2S argentit
- Ag_3AsS_3 prouzit
- Ag_3SbS_3 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 našli 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:



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.

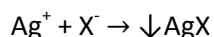
Sloučeniny stříbra jsou základem fotografického průmyslu

Sloučeniny:

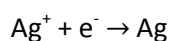
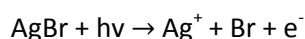
Ag^I

Stříbro se nejčastěji vyskytuje ve stavu Ag^I. Kromě dusičnanu a fluoridu stříbrného se jedná o sloučeniny špatně rozpustné. Ve stavu Ag^{II} a Ag^{III} se vyskytuje vzácně.

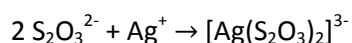
Halogenidy AgX jsou sraženiny, které vznikají reakcí stříbrné soli a halogenidu ve vodném roztoku:



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):



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:



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

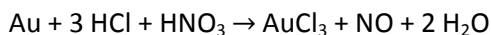
Oxid stříbrný Ag₂O (hnědočerná sraženina). Sulfid stříbrný Ag₂S (černá velmi nerozpustná sraženina). Dusičnan stříbrný AgNO₃ – tvoří bezbarvé kosočtverečné krystalky. Je nejznámější sloučeninou stříbra

rozpuštnou ve vodě. Používá se v analytické chemii, v lékařství (lapis – k léčení bradavic) a jako výchozí látka při syntézách.

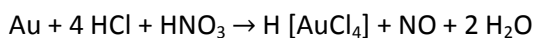
Zlato (latinsky Aurum)

Vlastnosti:

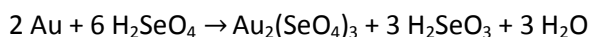
Zlato je žlutý, lesklý kov, měkký, velmi kujný a tažný. Jedná se o nejušlechtlejší kov, je velmi stálé a odolné proti kyselinám i zásadám. Zlato je rozpustné v lučavce královské (1 díl HNO₃ + 3 díly HCl):



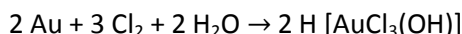
Při nadbytku HCl vzniká kyselina tetrachlorozlatitá:



Dobře je rozpustné v kyselině selenové:



Nebo ve vodném roztoku chloru:



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.

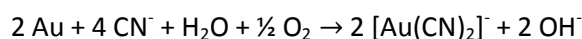
Ryzí zlato se v přírodě nachází zarostlé v horninách. Dříve se zlato rozpadem dostávalo z hornin do řek, odkud se rýžovalo. V řece se lehčí částice hlušiny oddělily plavením od těžšího zlata. Dnes se těžší primární ložiska, odkud se zlato získává hydrometalurgicky, avšak rýžovatelná ložiska jsou v dnešní době téměř vyčerpaná. Proces získávání zlata závisí na jemném namletí horniny, ve které je zlato rozptýleno, která se následně spojí s loužicím roztokem. Loužicím 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.

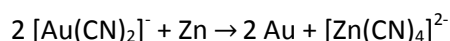
Ve slitině se běžně vyskytuje se stříbrem (Elektrum).

Výroba:

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



Z komplexu se zlato vytěsni pomocí zinku:



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 kadmíem (zelené zlato) a s kobaltem (modré zlato). Zajímavostí je slitina zlata s indiem, která se díky vlastnosti dokonale smáčet sklo, používá k utěšňování skleněných průzorů v kosmických lodích. Zlato s germaniem se používá jako klenotnická páka.

Sloučeniny:

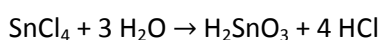
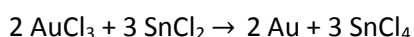
Nejběžnější a nejstálější sloučeniny zlata jsou v oxidačním Au^{III} , běžné jsou také zlatné soli.

Au^{I}

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

Au^{III}

Chlorid zlatitý AuCl_3 – nejběžnější sloučenina zlata. Ve skutečnosti se jedná o dimer Au_2Cl_6 . Slouží k přípravě Cassiova purpuru, jež barví sklo na rubínově červenou:



Cassiův purpur je rozptýlené zlato v kyselině cíničitě.

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

