

## 19. PRVKY I.B PODSKUPINY (11. SKUPINY), KOVY PODSKUPINY MĚDI

Podskupina zahrnuje ušlechtilé kovy, které se v přírodě nacházejí také ryzí: **měď** (*Cuprum*, **Cu**), **stříbro** (*Argentum*, **Ag**), a **zlato** (*Aurum*, **Au**).

### Měď

Měď byla známa již pravěkým lidem, její éra nastoupila hned po době kamenné.

První výrobky z mědi, původně ryzí, pocházejí z doby asi 5000 let př. n. l. Velice brzy začala být měď tavena z rud a vylepšována přísadami, které odstraňují její měkkost.

Po přidání cínových rud vznikly první bronz, datované do roku 3300 př. n. l.

Přídavkem zinkových rud vznikla slitina mosaz, známá již ve starém Babylónu kolem roku 3000 př. n. l. Tato znalost se pak vytratila, protože staří Egyptané mosaz neznali. Název mědi dal ostrov Cyprus, který byl hlavním nalezištěm mědi, tehdy zvané „cyperský kov“. Odtud získala měď latinský název *Cuprum*.

Nejběžnější rudou mědi je minerál **chalkopyrit**,  $\text{CuFeS}_2$ , jinou sulfidickou rudou je **chalkozín**,  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Přírodní povahy je také **modrá skalice**,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , čili minerál **chalkantit**. Měď obsahují i zásadité uhličitany, minerály **azurit** a **malachit**.

### Postavení v periodickém systému

Prvky této podskupiny mají elektronovou konfiguraci valenční sféry  $ns^1(n-1)d^{10}$ , takže d-orbitály jsou zcela zaplněny. Takové prvky by ovšem neměly být považovány za přechodné kovy, protože jediný valenční elektron ( $ns^1$ ) by je řadil ke skupině alkalických kovů.

II. A													III. A
Be													B
Mg													Al
Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga		
								Pd	Ag	Cd			
								Pt	Au	Hg			

### Vazebné možnosti prvků podskupiny mědi

Odštěpením elektronu z valenčního orbitalu ( $ns^1$ ) získá atom prvku **oxidační číslo (+I)**. To je však **stabilní jen u stříbra**. Prvky této podskupiny jsou elektronegativnější, než alkalické kovy, protože elektrony v d-orbitalech odstiňují elektron ( $ns^1$ ) od jádra méně účinně, takže je k jádru poután pevněji. Také proto mají sloučeniny převážně **kovalentní charakter** (elektron je v těchto sloučeninách poskytován ke společnému sdílení s vazebným partnerem, nikoli zcela odštěpován). Lonty vznikají až disociací látky v roztoku.

Typickým projevem přechodných kovů je poskytování d-elektronů do chemických vazeb, proto prvky vystupují i ve vyšších oxidačních číslech. **Nejstabilnější oxidační číslo mědi je (+II), zlata (+III)**.

Jedná se o měkké, kujné kovy, s výbornou tepelnou i elektrickou vodovostí. Jejich ušlechtilost roste, čili **reaktivita klesá od mědi ke zlatu**.

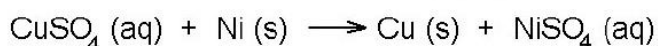
### Měď

**Červený kov reagující s kyselinami**, typická je reakce s koncentrovanou kyselinou dusičnou, při níž se vyvíjejí červenohnědé páry oxidu dusičitého (str. 547).

Na vzduchu pomalu reaguje s vlhkým  $\text{CO}_2$  za tvorby hydroxid – uhličitanu proměnlivého složení:  $x \text{CuCO}_3 \cdot y \text{Cu(OH)}_2$ . Vytváří se tím zelený povlak zvaný „**měděnka**“ například na střeších budov, pokrytých měděným plechem a chrání měď před další korozí.

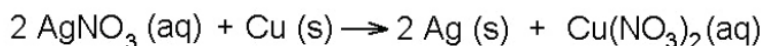
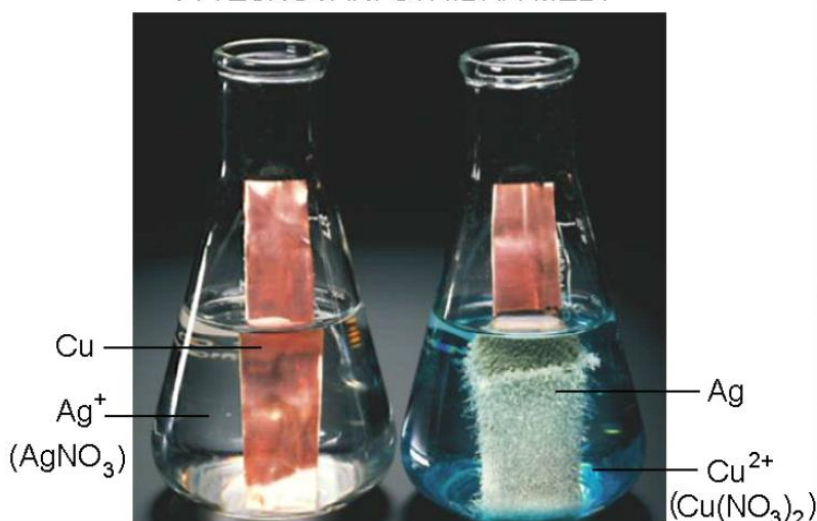
Pro posouzení elektrochemických dějů má zásadní význam umístění mědi v elektrochemické řadě napětí kovů (str. 373). Stojí vpravo od vodíku, takže má **kladný elektrodový potenciál**. To znamená, že ionty ( $\text{Cu}^{2+}$ ) mohou být z roztoku vytěsněny kovem, který stojí v řadě nalevo od mědi a má tedy záporný elektrodový potenciál, například niklem. Elementární měď se vylučuje z modrého roztoku (iontů  $\text{Cu}^{2+}$ ) na povrch kovu, do roztoku přecházejí ionty ( $\text{Ni}^{2+}$ ) a zbarví ho zeleně:

#### VYTĚSŇOVÁNÍ MĚDI NIKLEM



Naopak, prvky stojící v elektrochemické řadě napětí kovů vpravo od mědi, jež mají ještě kladnější elektrodový potenciál, než měď, mohou být měď vyredukovány z roztoku. To je třeba případ stříbra, stojícího v řadě napravo od mědi. Z bezbarvého roztoku dusičnanu stříbrného se na povrchu měděného plechu vyredukuje elementární stříbro, zatímco do roztoku přecházejí ionty ( $\text{Cu}^{2+}$ ) a zbarví ho modře:

#### VYTĚSŇOVÁNÍ STŘÍBRA MĚDÍ



Měď je **biogenní prvek**, v lidském těle je vázána na bílkovinu hemokuprein v červených krvinkách a v játrech, krví ji transportuje bílkovina ceruloplasmin. Měď je součástí enzymů oxidas, zajišťujících redoxní děje přenosem elektronu mezi ( $\text{Cu}^+$ ) a ( $\text{Cu}^{2+}$ ). Nedostatek mědi se projevuje anémií, v důsledku neschopnosti vstřebávat

železo, potřebné pro tvorbu krevního barviva hemoglobinu. Nadbytek mědi je ovšem toxický: neškodí samotný kov, ale roztoky ( $\text{Cu}^{2+}$ ), způsobující poškození ledvin a záněty trávicí trubice, provázené krvácením. **Měďnaté sloučeniny jsou velice toxické pro řasy a mechy.**

Jako vynikající vodič elektrického proudu se měď používá v **elektrotechnice**, zásadní technický význam mají také její **slitiny**: bronz ( $\text{Cu} + \text{Sn}$ ), mosaz ( $\text{Cu} + \text{Zn}$ ), alpaka ( $\text{Cu} + \text{Zn} + \text{Ni}$ ), mincovní kov ( $\text{Cu} + \text{Ni}$ ).



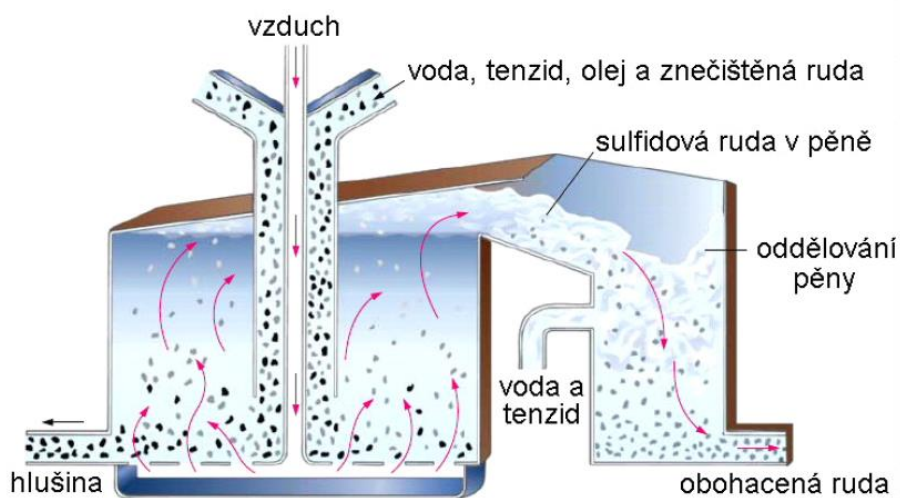
## VÝROBA KOVŮ PODSKUPINY MĚDI

### Měď

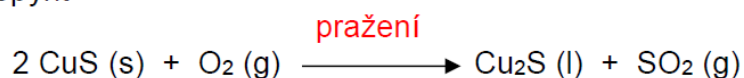
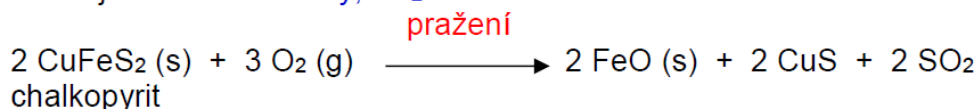
Měď se vyrábí hlavně **pyrometalurgicky**, i když k životnímu prostředí jsou šetrnější moderní **hydrometalurgické způsoby výroby**, založené na rozpouštění práškové rudy v roztocích chloridu měďnatého a železitého. **Biochemické způsoby výroby** jsou založeny na redukci měďnatých iontů prostřednictvím bakterií *Thiobacillus ferrooxidans*.

Hlavním zdrojem pro výrobu mědi jsou sulfidické rudy, především chalkopyrit. Pro pyrometalurgický způsob výroby se ruda nejprve rozele a zkoncentruje **flotací**. K surové rudě se přidá voda, olej a tenzid, pro vytvoření pěny. Směsí probublává stlačený vzduch a lehčí sulfidická ruda přejde do napěněné olejové fáze na hladině, odkud se oddělí. Těžší hlušina zůstane ve vodní fázi a odvádí se spodem, voda s olejem a tenzidem se poté recykluje.

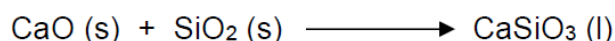
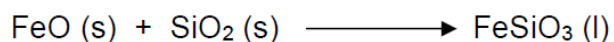
### ZKONCENTROVÁNÍ SULFIDICKÉ RUDY FLOTACÍ



Obohacená ruda se pak **oxidačně praží**: odstraní se tím síra vázaná na železo, které se zoxiduje na FeO. Síra se zoxidovala na **oxid siřičitý, který se využije pro výrobu kyseliny sírové**. Měď přešla nejprve do sulfidu měďnatého (CuS), který se v dalším kroku redukuje na **sulfid měďný, Cu<sub>2</sub>S**.



Do tavicí pece se přidají struskotvorné přísady, křemen a vápenec. Křemen na sebe váže FeO a převede ho do strusky, vápenec se teplem rozkládá za vzniku CaO, který zreaguje s nadbytkem křemene na křemičitan vápenatý, složku roztavené strusky:

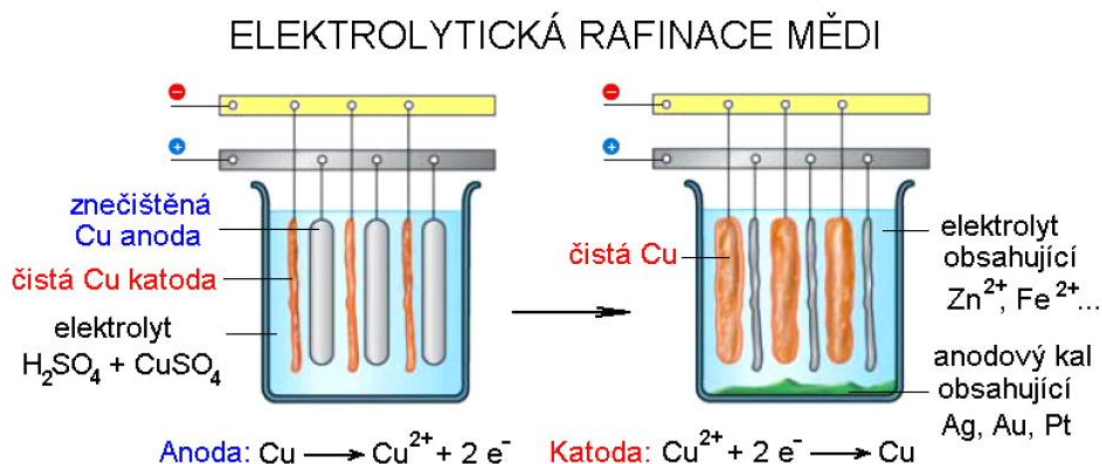


Produktem procesu tavení je tzv. **kamínek (lech)**, který **se oxiduje vzduchem v konvertoru** při 1200 – 1300°C na měď:



Surová měď není čistá, proto se z ní vyrábějí velké desky, anodické bloky, které slouží k **rafinaci mědi elektrolyzou**.

Jako **katoda** se zapojuje tenká deska vyrobená z čisté mědi, **anodou** je tlustá deska ze surové mědi a **elektrolytem** je směs kyseliny sírové a modré skalice. Ionty ( $\text{Cu}^{2+}$ ), uvolňované oxidací na anodě, putují elektrolytem ke katodě, na níž se zredukuje na elementární měď. Na dně elektrolytické vany se hromadí **anodové kaly**, obsahující významné prvky, které se později z anodových kalů získávají. Čistá měď způsobí nárůst katody, která se mění v silnou desku.



## SLOUČENINY PRVKŮ PODSKUPINY MĚDI

### Oxidační číslo (+I)

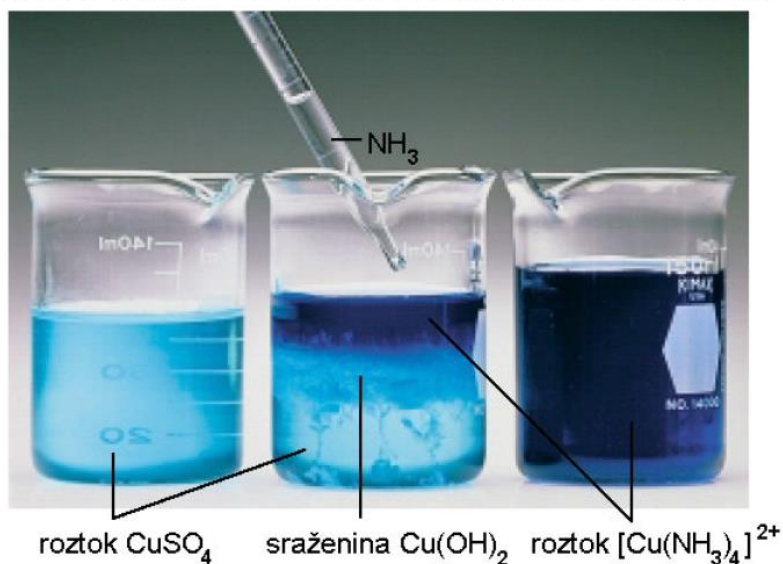
Je typické pro **stříbro**, **měďné sloučeniny** existují, ale jsou **nestabilní**. Některé jsou přesto významné: **redukci měďnatých solí** (Fehlingova roztoku) se v organické chemii dokazují látky s redukčními účinky, aldehydy. Z modrého roztoku  $\text{Cu}^{2+}$  se tak vyredukuje **červená sraženina oxidu měďného**,  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Měďné sloučeniny **se rozpouštějí v nadbytku amoniaku** a pak mají **schopnost pohlcovat toxický oxid uhelnatý**, proto se používají k odstraňování CO ze směsi plynů (z chloridu diaminměďného,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ , vzniká karbonylový komplex  $[\text{Cu}(\text{CO})]\text{Cl}$ ).

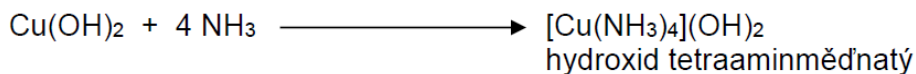
### Oxidační číslo (+II)

Týká se **chemie mědi**, jejíž sloučeniny jsou v tomto oxidačním čísle stabilní. Ionty ( $\text{Cu}^{2+}$ ) vytvářejí ve vodném **roztoku modře zbarvený aquakation**  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , který také způsobuje zbarvení roztoku **modré skalice** ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

### REAKCE AMONIAKU S ROZTOKEM SÍRANU MĚDNATÉHO



V zásaditém prostředí, po přidání amoniaku, se sráží modrý hydroxid měďnatý,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Nesmíme ho zahřát, protože by se už ve vodném roztoku dehydratoval na černou sraženinu oxidu měďnatého,  $\text{CuO}$ . V nadbytku amoniaku měďnaté sloučeniny vytvoří dobře rozpustný tmavě modrý komplex, kation tetraaminměďnatý,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Roztok v pravé kádince na fotografii pak už obsahuje pouze komplexní hydroxid tetraaminměďnatý:



Roztok tohoto hydroxidu se označuje jako **Schweizerovo činidlo** a průmyslově se využívá k rozpouštění celulózy při výrobě umělého hedvábí tzv. měďnatým způsobem.

Samotná **modrá skalice** se používá jako mořidlo, jako fungicid proti plísňovým chorobám rostlin a v lékařství jako silné emetikum (dávka 1g vyvolá zvracení). Vyšší dávky jsou toxické, dráždí kůži a sliznice, poškozují ledviny.

**Halogenidy měďnaté,  $\text{CuX}_2$** , krystalují jako dihydráty. Modrozelený chlorid měďnatý,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , je rozpustný ve vodě i v organických rozpouštědlech. V roztoku  $\text{HCl}$  přechází na žlutě zbarvený tetrachloroměďnatan,  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ .