

Skupina prvků mědi

Tvoří prvky skupiny 1B, které obsahují 19 elektronů, tzv. elektronovou osmnáctku $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}$ a jeden přebývající elektron ns^1 , díky čemuž se mohou stabilizovat odtržením jediného elektronu. Stříbro využívá této vlastnosti, díky které dosáhne oxidačního stavu I. a konfigurace d^{10} . Měď dává přednost konfiguraci d^9 a oxidačnímu stavu II. a zlato konfiguraci d^8 , tzn. oxidačnímu stavu III. Skupina prvků mědi máo kdy vytváří sloučiny a jsou velmi ušlechtilé. Nejvíce ušlechtilé je zlato, které je nejméně reaktivní a naopak nejméně ušlechtilá, avšak reaktivní je měď. Mají vysoké body tání, minimální těkavost, jsou pevné, ale kujné a mají velkou tepelnou a elektrickou vodivost. Všechny tři prvky jsou komplexotvorné. Všechny tři prvky jsou tažné, kujné a tepelně vodivé.

Měď Cu

- Elektronová konfigurace $4s^13d^{10}$, oxidační stavy I. a II., méně často 0 a III.,
- nerozpouští se v neoxidujících kyselinách,
- rozpuštnost v systému se vzdušným kyslíkem,
- rozpouští se v koncentrovaných roztocích kyanidů alkalických kovů za vývoje vodíku:
$$2\text{Cu} + 4\text{CN}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- + 2\text{OH}^- + \text{H}_2$$
- za vyšších teplot reaguje s většinou nekovů, ne přímo s C, H a N,
- Cu₂O** – červený, nerozpustný ve vodě, rozpustný v kyselinách:
$$\text{Cu}_2\text{O} + 4\text{HCl} = 2\text{H}[\text{CuCl}_2] + \text{H}_2\text{O}$$
$$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$$
- CuO** – černý, rozpouští se v kyselinách za vzniku měďnatých solí, při zahřátí snadno odštěpuje kyslík a přechází na Cu₂O, lze připravit termickým rozkladem:
$$2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{CuO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$$
- Cu(OH)₂** – světle modrý, alkalizací vodných roztoků měďnatých solí, rozpustný v kyselinách, amfoterní, v koncentrovaných roztocích alk. kovů se částečně rozkládá na nestálé měďnatany
- CuF** – dosud nebyl připraven
- CuI₂** – bezbarvý, vysoce nestálá látka, snadno se rozpadá na CuI a I₂
- Cu₂S a CuS** – příprava přímou syntézou z prvků, CuS vzniká srážením měďnatých solí ve vodném roztoku se sulfanem, Cu₂S redukcí CuS vodíkem
- Kyanidy a thiokyanatany** – vysoce nestálé látky
$$2\text{Cu}(\text{CN})_2 = 2\text{CuCN} + (\text{CN})_2$$
$$2\text{Cu}(\text{SCN})_2 = 2\text{CuSCN} + (\text{SCN})_2$$
- Kyanid nebo thiokyanatan** – jsou polymerní kovalentní látky, stabilní, odolné ox. kyslíkem
- Síran, dusičnan, chlorid a chloristan** – stálé dobře dostupné sloučeniny
- Uhličitany, uhličitan-hydroxidy, křemičitany** – nerozpustné
- CuH a Cu₃N** – mají charakter intermediárních sloučenin,
- chalkopyrit, kuprit, malachit, slitiny – bronz (90% Cu a 10% Sn) a mosaz (70%Cu a 30% Zn),
- na vzduchu se měď pokrývá vrstvou měďenky,

- Atomy Cu^{I} tvoří komplexy částice s koordinanými čísly 2,3 a 4 (lineární, trigonální a tetraedické koordinace),
- atomy Cu^{II} tvoří koordinační čísla 4,5 a 6 (tetraedická, tetragonální, tetragonálně pyramidální, trigonálně bipyramidální, oktaedrická a tetragonálně bipyramidální koordinace středového atomu),
- liandy v komplexech mědi: Br^- , Cl^- , CN^- , SCN^- , OCN^- , OH^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, molekuly NH_3 , H_2O , močovina, thiomčovina, aaminy a organické ligandy,
- tvorba organokovových sloučenin není typická,
- teprve nedávno připraveny první alkylové sloučeniny mědi,
- méně časté jsou koordinace molekulami alkenů, dienů, ox. uhelnatého ... ,
- použití: výroba neželezných slitin, oxidovadlo, redukovadlo, katalytická chemie, deoxygenace plynů, mořidlo, insekticid, analytická chemie, fotografie, pigmenty, barviva, rozpouštědlo celulosy, výroba hedvábí.

Stříbro Ag

- Atomy Ag^{I} nemají výraznější oxidačně-redukční vlastnosti,
- stav Ag^{II} nabývá zřítka jako AgF_2 , AgO a v některých komplexních sloučeninách se středovým atomem Ag^{II} (silná oxidovadla),
- nerozpouští se v neoxidujících kyselinách,
- malá snaha o přechod z el. stavu do sloučeného,
- rozpouští se roztocích oxidujících kyselin o střední a velké koncentraci:
$$3 \text{Ag} + 4 \text{HNO}_3 = 3 \text{AgNO}_3 + \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$$
$$2 \text{Ag} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$$
- nereaguje s roztoky hydroxidů alkalických kovů,
- reaguje s roztoky kyanidů alkalických kovů:
$$4 \text{Ag} + 8 \text{CN}^- + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 4 [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + 4 \text{OH}^-$$
- **Ag_2O** – jediný relativně stálý oxid, příprava dehydratací velmi nestálého AgOH , za zvýšené teploty se rozkládá na prvky, silně bazický, nerozpustný v zásadách, s kyselinami tvoří soli stříbrné
- **AgCN , AgSCN , AgCl , AgBr , AgI , $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Ag_2S , Ag_3N** – ve vodě nerozpustné
- **Dusičnan, chloristan a částečně síran** – jsou rozpustné
- Ag^{I} je výrazně komplexotvorný,
- rozpouští se v nadbytku roztoku s dostatečnou koncentrací příslušného kom. anionu:
$$\text{AgCN} + \text{CN}^- = [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$$
$$\text{AgCl} + \text{Cl}^- = [\text{AgCl}_2]^-$$
- středový atom Ag^{I} nabývá koordinačních čísel 2,3 nebo 4,
- velmi dobře tvoří amminokomplexy stříbrné,
$$\text{AgCl} + 2 \text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$$
- **diamminstříbrný kation** – má lineární tvar (hybridizace sp)
- typicky netvoří organokovové sloučeniny (popsána opouze reakce s alkeny, alkyly a ar. uhlovodíky),
- používá se ve vědeckém výzkumu, šperkařství, mincovnictví, fotografickém průmyslu – halogeny citlivé na světlo.

Zlato Au

- Nejčastější vazebná stabilizace atomů odtržením jednoho elektronu, ox. stav I.,
- další způsob uvolnění tří elektronů a ox. stav III.,
- stav III. má výrazné oxidační účinky a je postupně stálejší než stav I.,
- zlato se snaží setrvat v nesločeném stavu,
- na vzduchu zcela stálé,
- nereaguje s většinou nekovů,
- vysloveně ušlechtilý kov,
- rozpustné ve vodném roztoku chlorovodíku nasyceného chlorem:
$$2 \text{Au} + 3 \text{Cl}_2 + 2 \text{Cl}^- = 2 [\text{AuCl}_4]^-$$
- stejně se rozpouští v lučavce královské,
- ještě snadněji rozpustné ve vodných roztocích kyanidů al. kovů za přístupu vz. kyslíku:
$$4 \text{Au} + \text{O}_2 + 8 \text{CN}^- + 2 \text{H}_2\text{O} = 4 [\text{Au}(\text{CN})_2]^- + 4 \text{OH}^-$$
- **Au₂O** – fialový, vzniká hydrolyzou silně alk. vodného roztoku AuCl, při vyšších teplotách disproportionuje :
$$3 \text{Au}_2\text{O} = 4 \text{Au} + \text{Au}_2\text{O}_3$$
- **Au₂O₃** – hnědý, vznik dehydratací žlutohnědého hydroxidu zlatitého, termicky dosti nestálý, při vyšších teplotách se rozkládá na kov a kyslík, v roztocích hydroxidů alk. kovů tvoří hydroxozlatitany
$$[\text{AuCl}_4]^- + 3 \text{OH}^- = \text{Au}(\text{OH})_3 + 4 \text{Cl}^-$$
- **Halogenidy typů AuY a AuY₃** – snadno se termicky rozkládají na kov a halogen
- **H[AuCl₄].4H₂O** – tvoří žluté krystaly
- **Sulfidy, nitridy, azidy, fosfidy ...**
- tvoří kom. součiny se středovým atomem Au^I a Au^{III}, kde nejčastěji dosahuje koordinační číslo 4 nebo 6,
- tvoří ligandy halogenidových iontů: CN⁻, SCN⁻, OH⁻, O²⁻, S²⁻, NO₃⁻, aminy, alkylfosfan a organické ligandy,
- organokovové sloučeniny zlata mají vazbu Au-C typu σ (R₂AuY a RAuY₂ – R=alkyl, Y=halogen, kyanoskupina, hydroxylová sk.),
- použití ve šperkařství, mincovnictví, lékařství, galvanické pozlacování, malba na sklo a porcelán, ve fotografii ...