

O barwie (i nie tylko) niektórych metali słów kilka

Parafrazując słynne zdanie zapisane w XVIII wieku przez księdza Benedykta Chmielowskiego każdy z nas może powiedzieć „Złoto, jakie jest, każdy widzi”. To prawda, ale czy zastanawialiście się kiedyś – dlaczego?

Romuald Hassa

Większość metali w litej masie ma barwę od srebrzysto-białej do szarej. Jest jednak kilka pierwiastków metalicznych, które wyróżniają się z tłumu. Są to mianowicie: złoto (żółte), miedź (różowo-pomarańczowa/łososiowo-czerwona), cez (żółto-srebrzysty) i frans (prawdopodobnie żółty).

Barwa metali

Aby móc w dość nieskomplikowany sposób wyjaśnić barwę tych metali należy przypomnieć sobie konfiguracje walencyjne ich atomów w stanie podstawowym:

- złoto – $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$
- miedź – $3d^{10} 4s^1$
- cez – $6s^1$
- frans – $7s^1$

Zgodnie z regułą nieoznaczoności Heisenberga nie możemy jednoznacznie i zarazem jednocześnie określić położenia i momentu pędu (prędkości) poruszającego się elektronu. Możemy uczynić to tylko w sposób przybliżony, czyli z określonym prawdopodobieństwem. W 1928 roku Paul Dirac i Erwin Schrödinger wykazali, że elektron poruszający się w pobliżu jądra atomowego może osiągać prędkości bliskie prędkości światła. Oznacza to, że masa elektronu wzrasta, a tym samym maleje średnia odległość elektronu od jądra, ponieważ wzrasta przyciąganie elektrostatyczne między nimi.¹ Elektrony znajdujące się dalej od jądra poruszają się z mniejszymi prędkościami i słabiej od-

działają z jądrem. Są to tak zwane efekty relatywistyczne. Zatem efekty relatywistyczne są najwyraźniej widoczne dla elektronów z orbitali s (silnie zbliżają się do jądra i je ekranują), nieco słabiej dla elektronów z orbitali p , a dla elektronów d i f następuje wtórny, odwrotny efekt relatywistyczny (są one „odsuwane” od jądra).

Efekty relatywistyczne nasilają się wraz ze wzrostem ładunku jądra. Sumarycznie efekty te wpływają na rozmiar atomu. Np. promień atomowy złota wynosi 135 pm, podczas gdy promienie atomowe miedzi i srebra, znajdujących się we wcześniejszych okresach, wynoszą odpowiednio 135 pm i 160 pm! W atomach metali, tu: złota i miedzi istnieje przerwa energetyczna pomiędzy pasmem energetycznym w pełni zapełnionego orbitalu d (odpowiednio dla złota $5d$ oraz miedzi $3d$) a pasmem energetycznym zapełnionego częściowo orbitalu s (odpowiednio dla złota $6s$ oraz miedzi $4s$).

Przerwy energetyczne i barwy metalu

Efekty relatywistyczne sprawiają, że zgodnie z opisanym powyżej „mechanizmem” orbital $5d$ ulega rozszerzeniu, a $6s$ skurczeniu, co w efekcie przyczynia się do zmniejszenia przerwy energetycznej między tymi orbitalami. Wielkość tej przerwy odpowiada za barwę metalu, która jest wynikiem przejść elektronów między całkowicie zapełnioną podpowłoką d , a częściowo zapełnioną podpowłoką s : $ns^1 (n-1)d^{10} \leftrightarrow ns^2 (n-1)d^9$. Przejścia te są spowodowane absorpcją promieniowania.

Dla złota wielkość przerwy energetycznej wynosi 2,3 eV² i oznacza silną absorpcję kwantów promieniowa-

1 Za to odkrycie Paul Dirac i Erwin Schrödinger otrzymali Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki w 1933 roku.

2 Wartość tę ustalona doświadczalnie i jest ona zgodna z wynikami obliczeń uwzględniających efekty relatywistyczne.



Kryształ złota (<https://en.wikipedia.org/wiki/Gold>)



Samorodek miedzi (<https://en.wikipedia.org/wiki/Copper>)

nia o długościach fal odpowiadających barwom niebieskiej i fioletowej oraz odbicie promieniowania o długościach fal odpowiadających barwom żółtej i pomarańczowej. Przekłada się to na charakterystyczną dla złota obserwowaną barwę żółtą. Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku atomów miedzi. Pochłanianie fotonów o energii odpowiadającej barwom fioletowej, błękitnej i zielonej powoduje powstanie obserwowanej wypadkowej różowo-pomarańczowej barwy tego metalu.

Dla, jak to podano wcześniej, większego atomu srebra, pomimo bardzo zbliżonego układu pasm elektronowych, efekty relatywistyczne są znacznie słabsze. Energia przerwy energetycznej wynosi 3,5 eV. Wzbudzenie elektronów wymaga absorpcji światła o krótszych długościach fal i większej energii, czyli z zakresu ultrafioletu. W efekcie powoduje to odbijanie promieniowania obejmującego cały zakres światła widzialnego i sprawia odbiór srebrnej barwy.

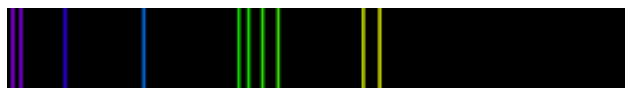
Ciekawostką jest to, że bardzo cienkie płatki złota są półprzezroczyste i mają barwę czerwoną. Następuje bowiem bardzo silne pochłanianie promieniowania odpowia-

dającego barwom niebieskiej i zielonej; promieniowanie przechodzące daje sumarycznie barwę czerwoną.

W przypadku atomów litowców w szeregu od litu do fransu, wraz ze wzrostem promienia atomowego, maleje wielkość energii potrzebnej do wzbudzenia elektronu walencyjnego. Mniejsza energia pochłanianej fali oznacza jej większą długość. Dla pierwiastków od litu do rubidu długość pochłanianych fal odpowiada promieniowaniu ultrafioletowemu, ale dla cezu i prawdopodobnie fransu obejmuje długości fal odpowiadających barwie niebieskiej. Promieniowanie obejmujące pozostałe długości fal zakresu widzialnego są odbijane. Obserwowany skutek – oba metale mają złotą/żółtą barwę.

Stopy

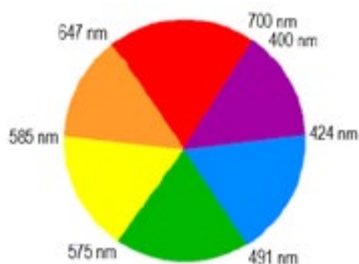
Wizyta w sklepie jubilerskim zmienia bardzo szybko nasze codzienne (powszednie) rozumienie pojęcia „barwa złota”. Oczywiście nie możemy już wówczas mówić o czystym pierwiastku, tylko o jego stopach. Barwy sto-



Widmo emisyjne miedzi (<https://www.dynamicscience.com.au/tester/solutions1/forensic%20science/spectroscopy1.htm>)



Widmo emisyjne cezu (<https://www.chemicool.com/elements/cesium.html>)



Koło barw z zaznaczonymi długościami fal w zakresie światła widzialnego (Vis). Barwa obserwowana jest barwą po przeciwnej stronie koła, w stosunku do barwy absorbowanej.



Kryształy cezu (złote) i kryształy rubidu (srebrzyste) (<https://en.wikipedia.org/wiki/Caesium>)



Obecnie stosowane w Polsce oznaczenia prób (cechy probiercze) złota wyciskane na przedmiotach z czystego złota lub jego stopów³ (<https://jubiler-topaz.pl/pl-PL/Proby-zlotakaraty>)

Prób złota zależą od stosowanych domieszkowanych metali i ich ilości. Złoto o czystości 100% / 1000‰ (w praktyce 999‰ lub więcej) jest z definicji 24-karatowe (24K), więc wszystkie złota kolorowe mają mniejszą czystość. Kolejne próby są następujące: 23-karatowe (23K; 960‰), 22-karatowe (22K; 916‰), 18-karatowe (18K; 750‰), 14-karatowe (14K; 585‰), 12-karatowe (12K; 500‰), 10-karatowe (10K; 417‰), 9-karatowe (9K; 375‰) i 8-karatowe (8K; 333‰). W Polsce spośród podanych, 6, to próby jubilerskie: 960, 750, 585, 500, 375 i 333, natomiast 3 to próby dla materiałów dentystycznych: 916, 833 i 750.

Stopy składające się ze złota, miedzi i srebra opisuje zamieszczony obok trójkątny diagram. W zależności od proporcji uzyskuje się stopy zwane białym, żółtym, zielonym, różowym⁴ lub czerwonym złotem. Typowe składy to złoto 18K: czerwone – Au: 75%, Cu: 25%; różowe (*pink*) – Au: 75%, Cu: 20%, Ag: 5%; różowe (*rose*) – Au: 75%, Cu: 22,25%, Ag: 2,75%. Dodatek cynku do (15%) do stopów bogatych w miedź prowadzi do uzyskania stopów żółtoczerwonych lub ciemnożółtych. Dodatek glinu pozwala uzyskać złoto różowe lub żółte (odpowiednio o składach): Au: 76%, Cu: 19%, Al: 5% i Au: 76%, Cu: 18%, Al: 6%;

Białe złoto jest stopem złota o białej barwie. Domieszkowymi metalami są nikiel i/lub pallad, platyna, srebro, mangan, cynk. Typowe białe złoto to stop o składzie: Au 90% i Ni 10%. Zwykle powierzchnię biżuterii wykonanej z białego złota pokrywa się dodatkowo rodem, który nadaje silny połysk. Ze względu na to, że nikiel wykazuje działanie uczulające, użytkownicy takiej biżuterii winni zapytać o skład stopu.

Złoto niebieskie jest stopem złota z żelazem i niklem. Opatentował je z końcem lat 80-tych XX wieku Ludwik Muller (szwajcarski jubiler). Jest to najrzadziej stosowany

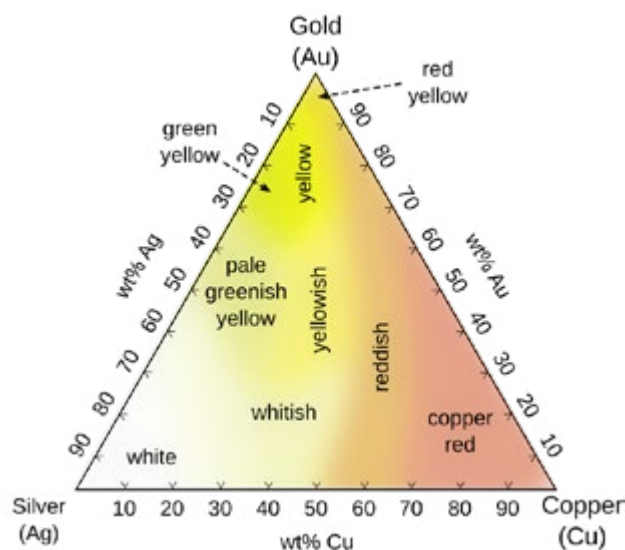
stop złota o składzie: Au: 74,5-94,5%, Fe: 5-25% i Ni: 0,5-0,6% (zwykle jest to złoto 21-karatowe). Trwałą niebieską barwę uzyskuje się w procesie utlenienia stopu w temperaturze 450-600°C przez okres 10-12 minut⁵. Inny rodzaj niebieskiego złota to stopy złota z galem lub indem, które zawierają związki międzymetaliczne AuGa₂ i AuIn₂. Efekt niebieskiej barwy jest bardzo delikatny. Pierwszy związek jest tak naprawdę szarawy, a drugi ma lekki niebieski odcień.

Złoto szare uzyskuje się przez stapianie złota z palladem.

Złoto purpurowe/fioletowe jest stopem złota z glinem, zawierającym związki międzymetaliczne AuAl i AuAl₂.

Złoto czarne obejmuje różne rodzaje stopów, w zależności od sposobu uzyskania żądanej barwy (od brązowej do czarnej). Złoto czarne można uzyskać przez elektrolityczne pokrycie powierzchni stopu rodem lub rutenem. Można także prowadzić proces patynowania działając związkami tlenu lub siarki, np. K₂S. Innym rozwiązaniem jest kontrolowane utlenianie stopów złota z chromem lub kobaltom. Tlenek chromu(III) nadaje oliwkową barwę, zaś kobaltu – barwę czarną.

Jako ciekawostkę można dodać, że efekty relatywistyczne są również odpowiedzialne za ciekły stan skupienia rtęci w warunkach normalnych. Siła wiązania metalicznego i wysokość temperatury krzepnięcia metalu zależą od stopnia zapelnienia powłok przez elektrony. W metalach elektrony walencyjne odrywają się od atomów i jako chmura zdecentralizowanych elektronów poruszają się prawie swo-



Stopy Ag-Au-Cu o różnych barwach (<https://en.wikipedia.org/wiki/Gold>)

³ Cechy probiercze w innych krajach mają inną postać graficzną. Patrz: <https://bip.oup.warszawa.gum.gov.pl/b11/dla-klienta/-tabele-cech> Np. czeskie cechy probiercze dla złota i jego stopów pokazano na poniższym rysunku.



⁴ W języku angielskim rozróżnia się dwie barwy (i tym samym dwa rodzaje stopów) odpowiadające polskiej – różowe złoto: *rose gold* i *pink gold*.

⁵ Podobny proces zmiany barwy na niebieską można zaobserwować podczas ogrzewania stalowych przedmiotów. Jednak w tym przypadku jest to zmiana chwilowa.



—	żółte złoto – próba 585
—	żółte złoto – próba 750
—	różowe złoto – próba 585
—	różowe złoto – próba 750
—	białe złoto – próba 750
—	białe złoto – próba 585
—	złoto palladowe – próba 585
—	złoto palladowe – próba 750
—	pallad – próba 950
—	platyna – próba 950

Barwy próbek złota (<https://ninaskidan.com/metale-szlachetne/>)



Obrączka wykonana z białego rodowanego złota (https://en.wikipedia.org/wiki/White_gold)

bodnie między rdzeniami atomowymi (o ładunkach dodatnich), co prowadzi do przewodnictwa prądu elektrycznego i wiązania rdzeni atomowych.

Konfiguracja elektronowa atomów rtęci: $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$ jest wyjątkowo stabilna. Elektrony podpowłoki 4f słabo ekranują jądro i elektrony z podpowłoki 6s są silniej przyciągane przez jądro (następuje zmniejszenie promienia atomowego rtęci w stosunku do wartości teoretycznie wynikającej z analizy trendów zmian właściwości pierwiastków w grupach⁶) i mniej chętnie „partycypują” w chmurze

elektronowej, przez co słabnie wiązanie metaliczne i przewodnictwo prądu (w porównaniu z cynkiem i kadmem)⁷. Stabilność podpowłoki 6s atomu rtęci jest największa ze wszystkich metali. Skutkiem tego jest także obniżenie temperatury topnienia (w stosunku do temperatur topnienia cynku i kadmu)⁸ do tego stopnia, że w normalnych warunkach rtęć jest cieczą.

Dr Romuald Hassa

IV Liceum Ogólnokształcące z Oddziałami Dwujęzycznymi
im. S. Staszica w Sosnowcu

6 Promienie atomowe cynku, kadmu i rtęci wynoszą odpowiednio: 134 pm, 155,1 pm i 155,1 pm, a promienie kowalencyjne wynoszą odpowiednio: 122±4 pm, 144±9 pm i 132±5 pm. Wartości pierwszych energii jonizacji – 906,4 kJ/mol, 867,8 kJ/mol i 1007,1 kJ/mol

7 Brak wypełnionej wewnętrznej podpowłoki 4f w atomach cynku i kadmu jest przyczyną silniejszych wiązań metalicznych, co przekłada się na wyższe temperatury topnienia (ale i tak niskie) tych metali i ich lepsze przewodnictwo elektryczne. W temperaturze pokojowej cynk jest 16 razy lepszym przewodnikiem prądu niż rtęć, a kadm – 13 razy. (Rtęć przewodzi prąd elektryczny aż 60 razy słabiej niż najlepszy przewodnik wśród pierwiastków metalicznych – srebra). Przewodność elektryczna (konduktywność) rtęci wynosi $1,04 \cdot 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, zaś opór właściwy (rezystywność) 961 nΩ·m (w temperaturze 25°C)

8 Temperatury topnienia wynoszą odpowiednio dla cynku, kadmu i rtęci odpowiednio: 419,53°C, 321,07°C i –38,83°C.

Literatura

- [1] A.H. Guerrero, H.J. Fasoli, J.L. Costa, Why Gold and Copper Are Colored but Silver Is Not, *J. Chem. Educ.*, 1999, 76(2), s. 200.
- [2] H. Schmidbaur, S. Cronje, B. Djordjevic, O. Schuster, Understanding gold chemistry through relativity, *Chemical Physics*, 2005, 311(1-2), s. 151-161.
- [3] P. Pyykko and J.P. Desclaux, Relativity and the periodic system of elements, *Acc. Chem. Res.*, 1979, 12(8), s. 276–281.
- [4] M. Orlik: Nowoczesne spojrzenie na konfigurację elektronową i układ okresowy pierwiastków, czyli o efektach relatywistycznych w chemii, *Wiadomości Chemiczne* (2023) 77 (9-10) 833 - 871
- [5] Strony internetowe (dostęp 10.07. – 02.08.2025)
<https://zapytajfizyka.fuw.edu.pl/pytania/dlaczego-zloto-i-miedz-nie-maja-srebrzysto-szarej-barwy-jak-inne-metale>
<https://www.sciencefocus.com/science/why-is-gold-yellow>
<https://chemistry.stackexchange.com/questions/16633/why-is-gold-golden>
<https://physics.stackexchange.com/questions/72368/why-are-most-metals-gray-silver>
<https://physics.aps.org/articles/v10/s3>
<https://jameskennedymonash.wordpress.com/2014/07/13/why-is-gold-yellow-the-chemistry-of-gold/>
<https://en.wikipedia.org/wiki/Gold> i [https://en.wikipedia.org/wiki/Mercury_\(element\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Mercury_(element)) oraz ich odpowiedniki w językach: polskim, rosyjskim, niemieckim i francuskim
<https://chemistry.stackexchange.com/questions/31970/why-is-mercury-liquid>
<https://bip.oup.warszawa.gum.gov.pl/b11/dla-klienta-tabele-cech>
<https://www.srebrnykruk.pl/metale-zloto.html>
<https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/zlota-stopy:4001759.html>
https://en.wikipedia.org/wiki/Colored_gold i jej odpowiedniki w językach: polskim, rosyjskim, niemieckim i francuskim