

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

Kupfer, Silber, Gold

Winfried Hardung
359 Bad Wildungen
Sudetenstraße 11
Tel.: 05621 / 31 47

Literatur

- 1) Seminar zum anorg. Praktikum 10.5.78, 12.5.78, 16.5.78
Dr. E. Gestner SS 1978
- 2) H.R. Christen, Grundlagen der allgemeinen u. anorganischen Chemie, Sauerländer - Sallé 4. Auflage, 1973
- 3) H. Remy, Lehrbuch d. anorg. Chemie
Bd. II., 11. Aufl., Leipzig 1961
Akad. Verlagsges. Geest & Portig K.-Gr.
- 4) Brauer, Präparative anorganische Chemie II,
Ferdinand Eike Verlag, Stuttgart, II. Aufl. 1962
- 5) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft
31 (II), 1762-65, (1898)
- 6) Chemie, Fakten und Gesetze
W. Schröter u.a.
Buch und Zeitschriftenverlag Köln / VEB Fachbuchverlag, Leipzig, 1974, 6. Auflage
- 7) Hollemann - Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 71.-80. Auflage, de Gruyter, Berlin, 1971
- 8) Mader / Fluck, Anorganisches Grundpraktikum
Verlag Chemie, Weinheim, 5. Aufl. 1976
- 9) Stapp / Hrachetky, Chemische Schulversuche, Teil 3,
Volk und Wissen Volkseigenes Verlag, Berlin 1979

LA-Vortrag Cu, Ag, Au

Gliederung

- 1) Einführung
- 2) Elektronenkonfiguration, edler Charakter
- 3) Spannungsreihe, Redoxverhalten
 - 3.1) Abscheidung aus Lösungen
 - 3.2) Auflösen in Säuren
 - 3.3) Beständigkeit der Oxidationsstufe
 - 3.4) Stabilisierung unbeständiger Ox.-Stufen
- 4) Komplexe
 - 4.1) Struktur d. Komplexe
 - 4.2) Komplexe von $Cu(II)$, Jahn-Teller-Effekt
 - 4.3) Farbigkeit der Komplexe
- 5) Anwendungen
 - 5.1) Cyanid-Laugerei
 - 5.2) Kupferseide
 - 5.3) Ag-Spiegel
 - 5.4) Deacon-Prozess
 - 5.5) Reaktionen mit Au
- 6) Zusammenfassung und eventuell Diskussion der Versuchsergebnisse

Die Münzmetalle Cu, Ag, Au1) Einführung:

Zur Gruppe der „Münzmetalle“

- 1. Nebengruppe des Periodensystems.

od. „Kupfergruppe“ - gehören die Metalle Kupfer, Silber und Gold.

Die Bezeichnung Münzmetalle entstand, weil diese Metalle aufgrund ihrer hohen Korrosionsbeständigkeit und ihrer relativen Seltenheit schon von altesher als Material zur Herstellung von Münzgold dienten.

1.1) Heute haben sich die Hauptverwendungsgebiete etwas ~~verändert~~ ^{verlagert}.

Kupfer dient hauptsächlich zur Herstellung von Legierungen wie Messing (Cu/Zn) und Bronze (Cu/Sn) und wegen seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit in reiner Form als Material für elektrische Leitungen.

Silber wird verwendet zur Herstellung von Schmuck, elektrischen Kontakten (höchste Leitfähigkeit aller Metalle), Spiegelbelägen, fotografische Schichten, Zahnfüllungen (Ag-Amalgam) und chemischer Gefäße.

Gold dient als Material für Schmuck, Zahnersatz ("Kronen"), Überzüge auf Kontakten und zum Färben von Gläsern (kolloidal gelöstes Au).

2) Vorkommen:

Die Münzmetalle kommen wegen ihres edlen Charakters alle gechiegen vor.

Kupfer findet sich gechiegen vor allem in Nordamerika, Chile und Australien. Gebräuchlich tritt es nur als Erze in Form von Oxiden, Sulfiden, Arseniden und Carbonaten auf.

Silber tritt ebenfalls gechiegen und in Form von hauptsächlich sulfidischen Erzen - Ag_2S (Silberglanz)

$CuAgS$ (Kupfersilberglanz)

Ag_3AsS_3 (helles Rotgültigerz)

Ag_3SbS_3 (dunkles Rotgültigerz)

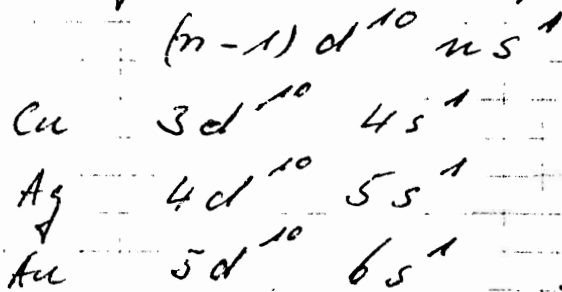
$AgCl$ (Hornsilber)

um nur einige Beispiele zu nennen.

Gold findet sich hauptsächlich gechiegen und selten auch gebunden an Tellur (z.B. Sylvanit $Au_{10}Te_4$ od. Calaverit $AuTe_2$)

3) Allgemeine Chemie

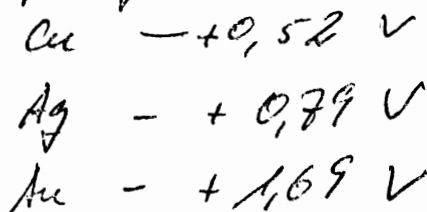
Die Elektronenkonfiguration der
Müermetalle ist entsprechend ihrer
Stellung im Periodensystem



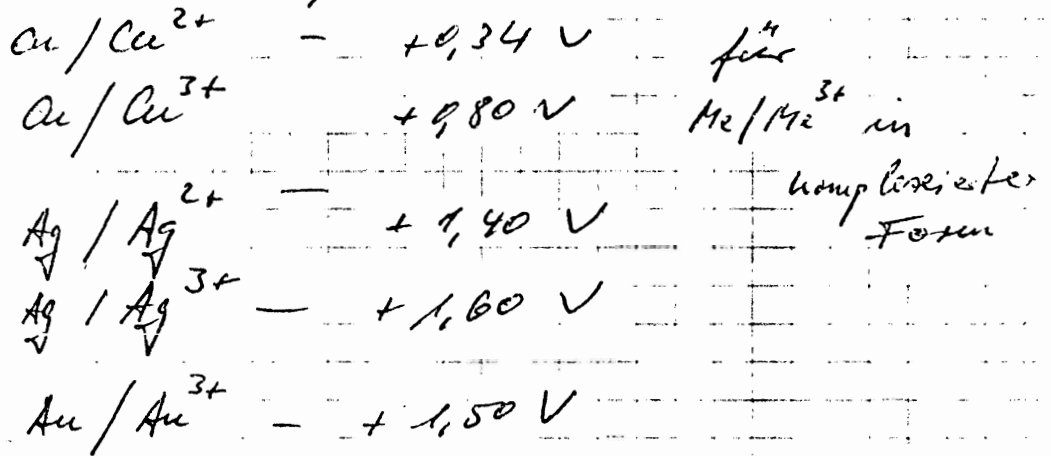
Ihr Atomradius ist im Vergleich zur
relativ großen Kernladung relativ gering.
Dies liegt an der unvollständigen Abschirmung
der Kernladung durch die äußere
18er Schale $(n-1)s^2 (n-1)p^6 (n-1)d^{10})$ der
Elemente der 1. Nebengruppe und die daraus
resultierende starken Ausziehung der positiven
Kernladung auf das äußere $n s^1$ -Elektron.

Dies macht den ^{edlen Charakter} edlen Charakter der
Müermetalle aus (Hohe $H_E + S_E$)
Abzulesen ist der edle Charakter dieses
Elemente an ihrer Stellung in der
Spannungsreihe. (Folie Spannungsreihe)

Die Normalpotentiale betragen für
den Übergang M^{2+} / M^{+} :

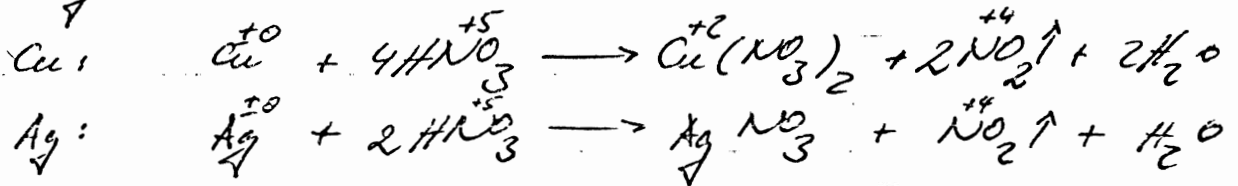


Die weiteren Normalpotentiale sind

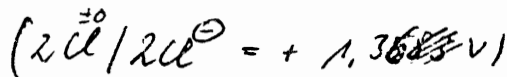
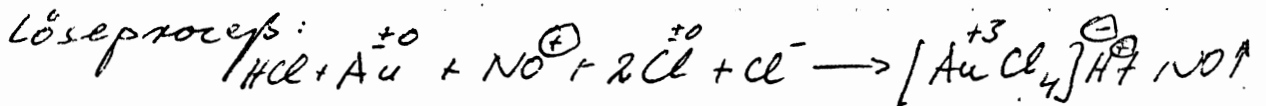
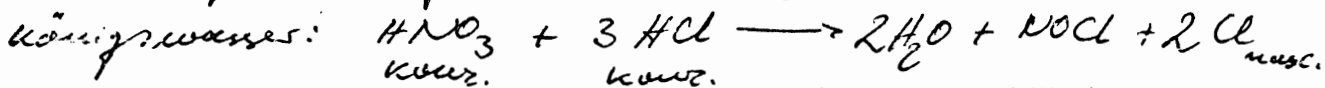


Ihres Stellung in der Spannungsreihe entspricht werden die Metalle mit von oxidierenden Säuren gelöst (z.B. HNO₃ : E₀ = + 0,96 V) Halbkonz.

Es gilt: (Versuch 1)



Für Au reicht zum Lösen HNO₃ nicht mehr aus. Die Oxidationswirkung ist zu gering. Hier muß Königswasser eingesetzt werden.



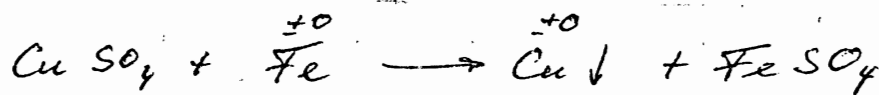
In nichtoxidierenden Säuren (z.B. HCl ohne O₂-Einwirkung) findet keine Auflösung statt. (Versuch Au)

Die Stellung der Elemente in der Spannungsreihe ist ursache Ursache dafür, daß sich die Metalle aus ihren Lösungen durch unedlere Metalle abscheiden lassen.

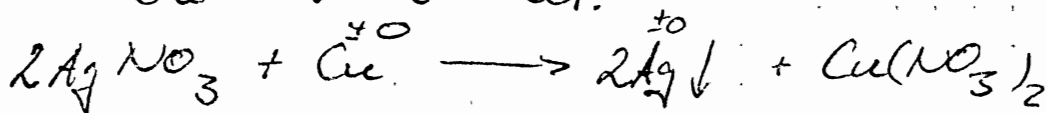
Diese Abscheidungen sollen an Lösungen von $CuSO_4$ und $AgNO_3$ gezeigt werden.

(Versuch 2):

Beim Einstellen eines Eisennagels oder Eisenbleches in eine $CuSO_4$ -Lösung überzieht sich das Eisen sehr schnell mit einem Belag aus elementarem Kupfer. Wenn man das Eisen lange genug in der Lösung beläßt scheidet sich das gesamte Kupfer in lockerer Form ab. Will man Kupfer auf diese Art gewinnen, so spricht man von "Zementation".



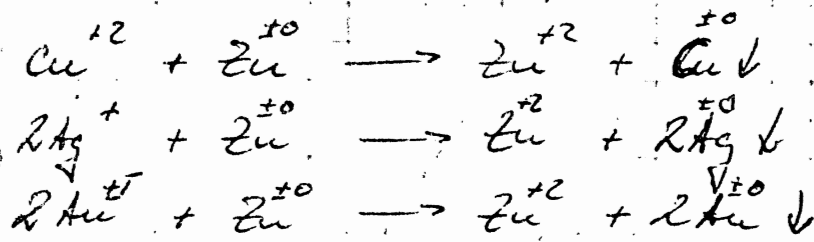
Gleiches läßt sich mit $AgNO_3$ -Lösungen erreichen. Hier wird allerdings zur besseren Sichtbarmachung kein Eisen sondern Cu-Blech verwendet.



Cu / Ag³¹

stätt mit Blechen kann man die Elemente Cu, Ag, Au auch mit Zn-Staub aus ihren Sulfatlösungen fällen (Versuch 3)

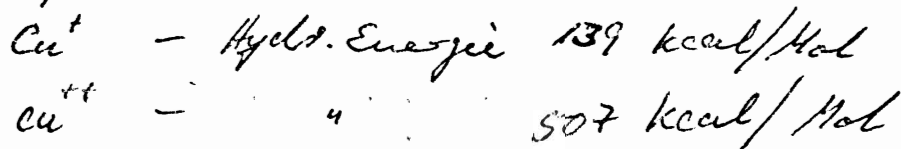
V 3
wurde
nicht
durchge-
geführt



Diesem Vorgang macht man sich bei der Herstellung von Ag und Au durch "Cyankalungerei" zunutze den wir nachher noch näher betrachten wollen.

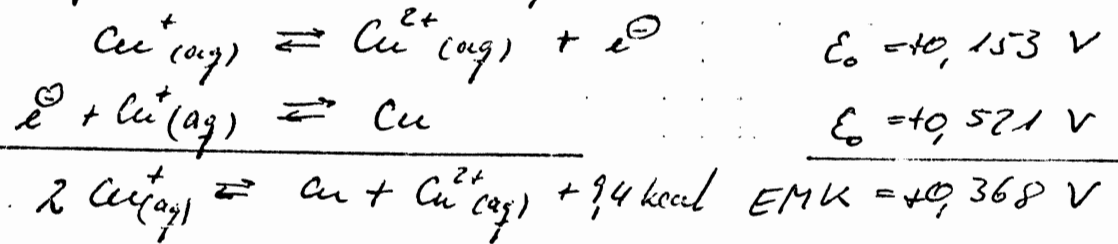
Bisher haben wir die Elemente Cu, Ag, Au (im Versuch) nur in ihren beständigen Oxidationsstufen betrachtet. Diese sind beim Cu die Stufe +2, bei Ag - +1 und bei Au - +3. In Foursche Verbindungen sind in wässriger Lösung mit diese stufen beständig. Dies liegt an den unterschiedlichen Hydratationsenergie der einzelnen Oxidationsstufen.

Beispiel:



Bei löslichen Cu^{+1} -Verbindungen tritt eine Disproportionsierung von Cu und Cu^{+2} ein. Dies wird auch durch die Potentiale des Vorgangs Cu/Cu^{+1} , Cu/Cu^{+2} in wässriger

Lösung zum Ausbruch gebracht.

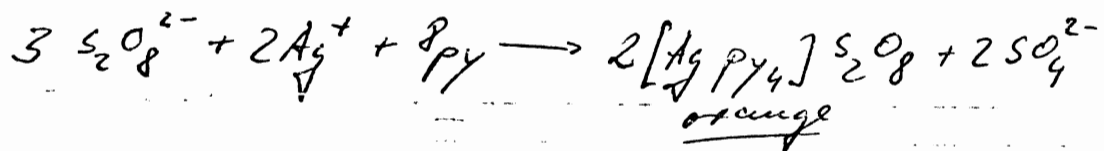


Die in wässriger Lösung nicht beständige Oxidationsstufe lässt sich in Gegenwart starker Komplexbildner oder durch Bildung unlöslicher Verbindungen (kovalent) stabilisieren

Beispiel (Versuch 4)

Silber der Oxidationszahl +2:

5%ige AgNO_3 + $\frac{1}{3}$ Vol. Pyridin einige ml ges. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

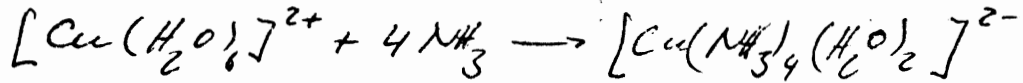


Die hier auftretende Komplexbildung ist für Übergangsmetalle typisch.

Komplexe werden von Cu, Ag und Au mit vielen Liganden gebildet wie H_2O , NH_3 , Halogenide, CN^- und org. Liganden um nur einige zu nennen.

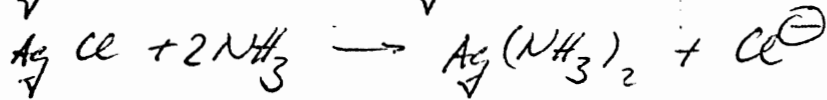
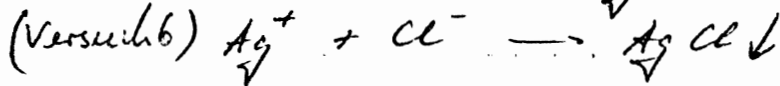
Die Bildung dieser Komplexe wird teilweise zur Identifizierung der Elemente benutzt wie zum Beispiel bei der Bildung

des Kupfer-Tetraammin-Komplexes (Versuch 5):



der durch seine tief oder blaue Farbe bekannt ist.

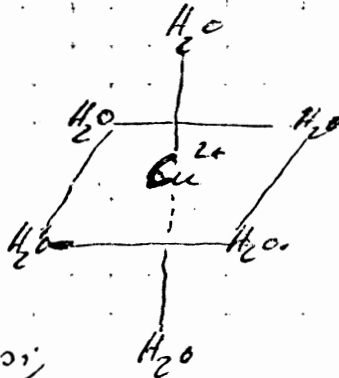
Die Bildung von NH_3 -Komplexen wird auch bei der Lösung von $AgCl$ benutzt.



Die Komplexe von Cu, Ag und Au sind von verschiedener Struktur.

So liegt Cu^{2+} Komplex gebunden meist in oktaedrischer Umgebung vor

z.B.



„Jahn-Teller-Effekt“
oktaedrische Verzerrung

Das $d_{x^2-y^2}$ Orbital (sp_3d_2) hybridisiert. (VB-Meth.)
 Cu^I -Komplexe dagegen sind entweder linear $[CuCl_2]^-$, $[Cu(NH_3)_2]^+$ sp -hybr.

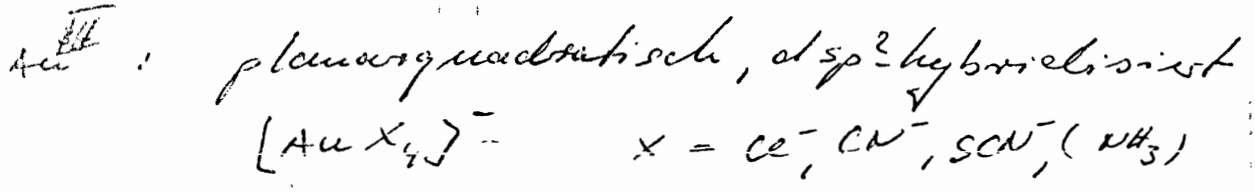
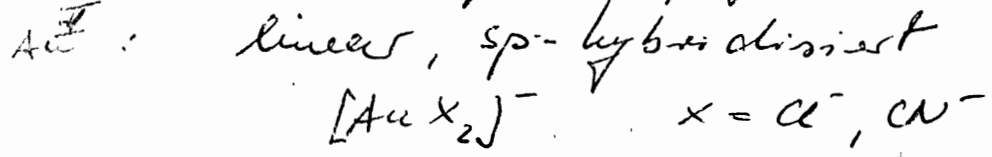
oder

tetraedrisch. $[CuCl_4]^{3-}$, $[Cu(CN)_4]^{3-}$ sp^3 -hybr.

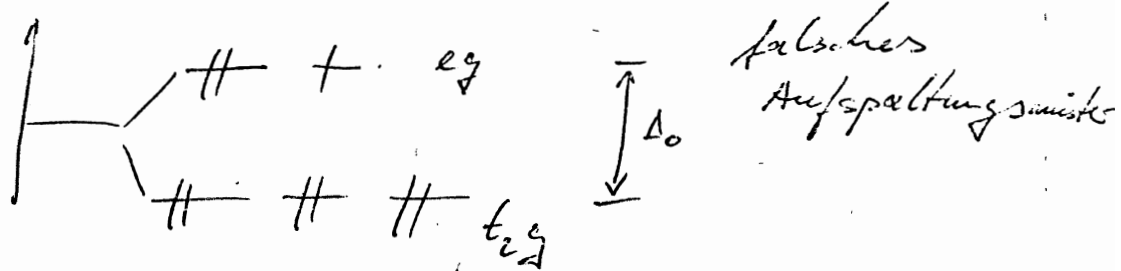
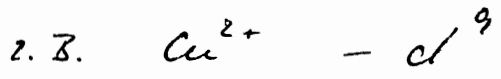
Silber tritt einwertig in linearen Komplexen

sp -hybridisiert auf z.B. $NH_3-Ag-NH_3$.

Gold bildet Komplexe folgender Forme:



Die Farbe der jeweiligen Komplexe ist abhängig davon, ob leicht anregbare d-Elektronen vorhanden sind.



Es gilt h·ν = Δ₀ → Cu²⁺ Absorption im Rot

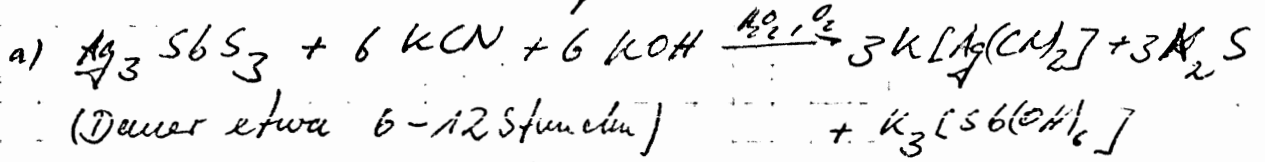
Die Bildung von Komplexen wird auch bei den folgenden zwei Versuche angewendet.

Darstellung von Ag durch Zyanidkugeln:
und die Herstellung von Cu-Seide:
(Versuch 7:)

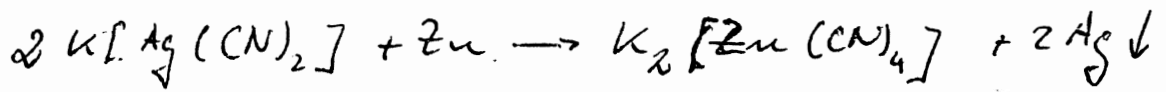
Bei der Herstellung von Ag durch Zyanidkugeln macht man sich zu Nutze, dass sowohl AgCl als auch Silber in sulfidischen Erzen durch Bildung von [Ag(CN)₂]⁻ Komplex in Lösung gelöst werden kann.

In unserem Versuch wird zur Zyanid-Laugerei ein feingemahlenes ^(dunkles) Feitgültigerz eingesetzt mit der Formel Ag_3SbS_3 .

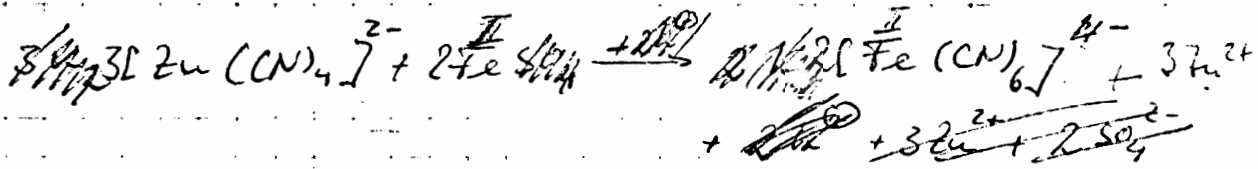
Die Reaktion verläuft



b) Das komplex gelöste Silber wird mit Zn-Staub gefällt:



c) Um die CN^- -Abfälle ungefährlicher zu machen, wird zur überstehenden Lösung $FeSO_4$ gegeben \rightarrow Bildung des sehr stabilen $K_4[Fe(CN)_6]$



Das gefällte Silber kann durch elektrolytische Raffination gereinigt werden.

(Versuch 8) Die Herstellung von Cu-Selene ist ein Beispiel der Komplexbildung mit organischen Liganden.

Hierzu wird zuerst sogenannte „Schweizers Reagenz“ hergestellt, ein Komplex der Gestalt $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$.

Man erhält ihn indem man aus gesättigter $CuSO_4$ -Lösung (aq) mit $NaOH$ (30%) elad

Kupfer als $Cu(OH)_2$ fällt und dann
 in 25%iger Ammoniaklösung zu
 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}(OH)_2$ mischt.

Dieser Komplex vermag Zellulose zu
 lösen. Dabei verdrängen die Zellulose-
 moleküle die NH_3 aus dem Komplex.
 Sie sind über die Hydroxylgruppen
 am Cu gebunden. Durch viel Wasser
 oder verdünnte Säure kann die gelöste
 Zellulose als "Kunstseide Faser" im
 Versuch wieder ausgefällt werden.

Zu letztem Teil
~~des Vortrages~~ des Vortrages möchte
 ich noch auf zwei Anwendungen
 von Cu und Ag in der Technik
 eingehen und einige Versuche mit
 Au durchzuführen.

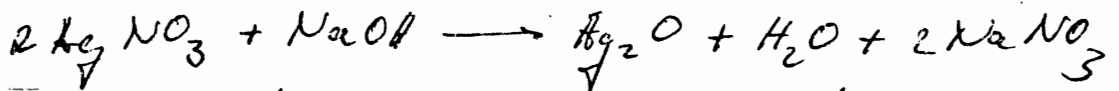
Eine typische Anwendung von Silber-
 verbindungen ist neben der Fotografie
 die Versilberung von Gegenständen.

(Versuch 9) Ich möchte eine Versilberung einer
Glasplatte im Sprüchverfahren durchführen.

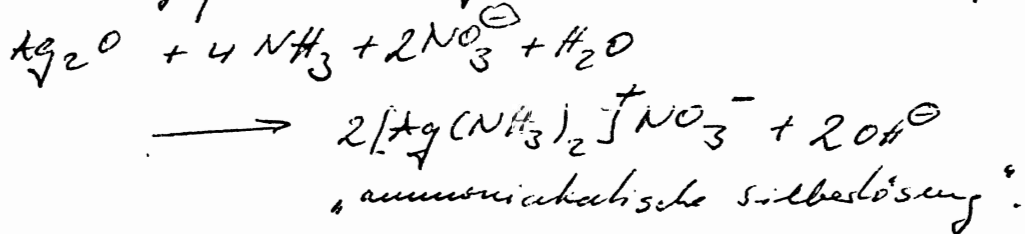
Hierzu muß man sich eine geeignete
 Silberlösung herstellen, eine sogenannte
 "ammoniakalische Silberlösung".

Hierzu fällt man aus einer $Hg(NO_3)_2$ -Lösung.

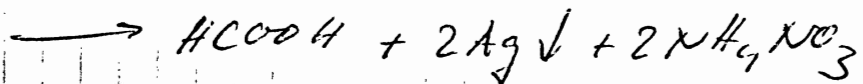
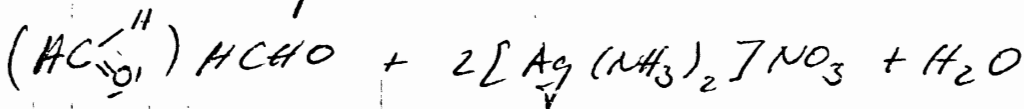
mit NaOH Silberoxid:



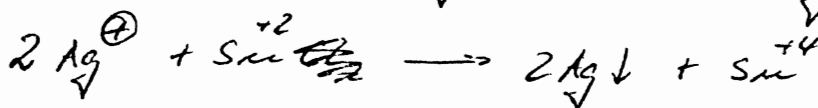
Durch Zugabe von konz. NH_3 löst sich das ausgefallene Ag_2O zu einem Komplex



Aus dieser Lösung läßt sich durch Zugabe von Formoldehyd metallisches Ag ausfällen. In unserem Falle geschieht dies indem man die Silberlösung und eine konzentrierte Formollösung angewärmt auf eine entfettete Glasplatte sprüht:



Durch pinverteiltes SnCl_2 auf der Platte kann man die Ag-Abscheidung beschleunigen.



Dies als Beispiel für eine typische Ag-Anwendung.

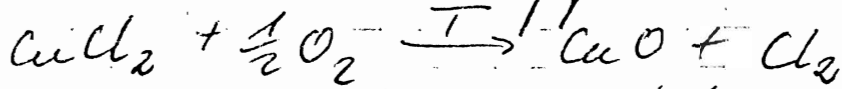
Ein Beispiel für eine früher oft gebrauchte, heute aber mehr historische Anwendung einer Kupferverbindung ist der Einsatz von CuCl_2 im „Deacon-Prozess“. (Versuch 10)

Der Deacon-Prozess dient der Darstellung von Cl_2 aus HCl und Luftsaauerstoff.

Dabei dient CuCl_2 als Katalysator.

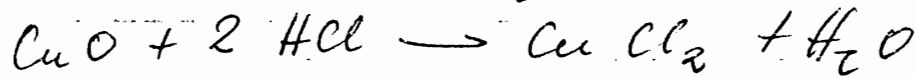
Versuch:

CuCl_2 wird im Reagenzglas erhitzt. Dabei bildet sich Kupferoxid nach



zusammen mit der Entstehung von Cl_2 .

Versetzt man das CuO wieder mit HCl so bildet sich CuCl_2 zurück:

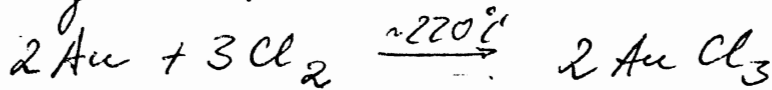


Als Abschluss des experimentellen Vortrags teils seien einige Versuche mit Gold vorgeführt. (Versuche 11 - 11!)

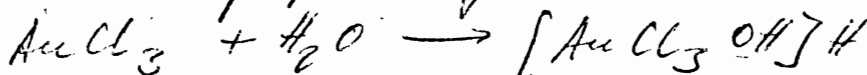
1-2 Stunden vor Beginn des Vortrags

wird in die auf der Folie gereichnete Apparatur Blattgold eingebracht

und bei $\sim 220^\circ\text{C}$ im Cl_2 -Strom zu AuCl_3 umgesetzt.



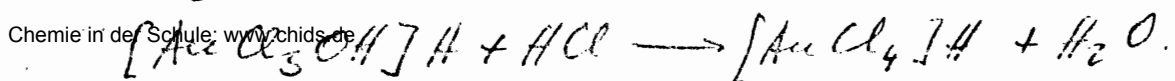
Nach Abstellen des Cl_2 -Strahls und Abkühlen, setzt sich AuCl_3 schon mit eintretender Luft feuchtigkeit um:



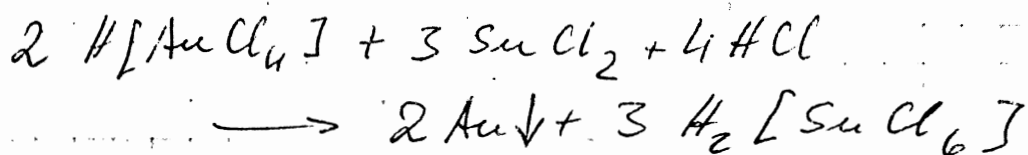
Versetzt man die entstehende rotbraune

Oxo-tetrachloro-Gold(III)-säure mit HCl

so bildet sich sofort gelbe Tetra-chloro-Gold(III)-säure:

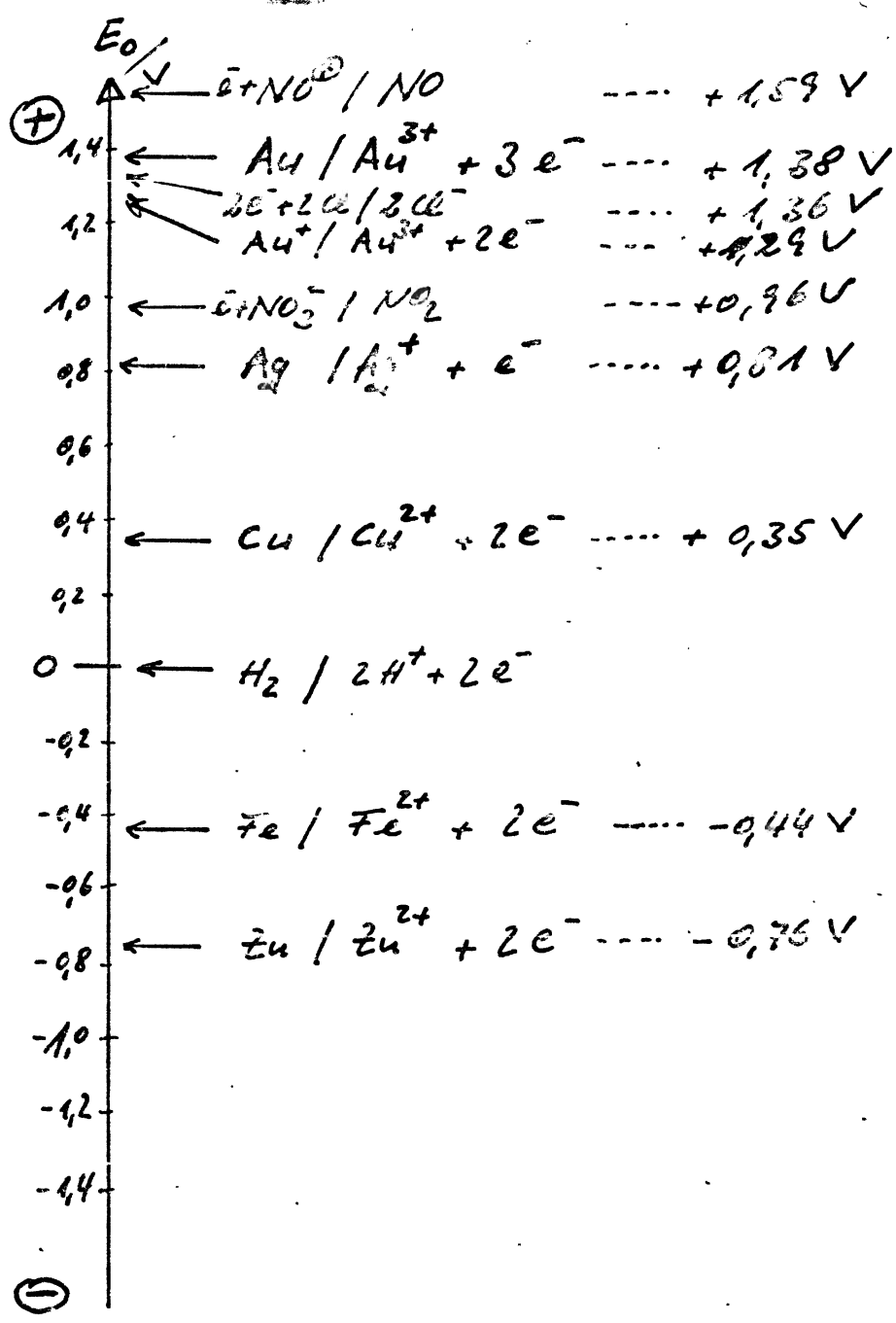


Aus der Tetrachlorogoldsäure (salzsaure durch überschüssiges HCl) läßt sich leicht wieder elementares Gold in Form von Cassiuschem Goldpulver herstellen.
(Reduktionsmittel $SuCl_2$ -Spuren):



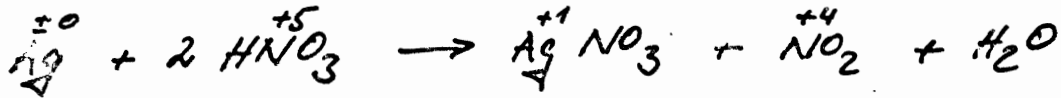
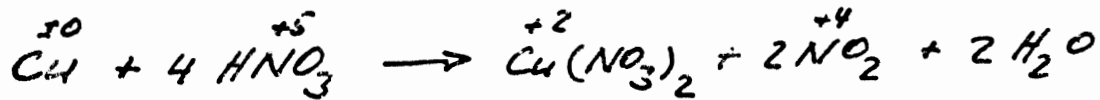
Beim Vortrag verwendete
Folien

Spannungsreihe



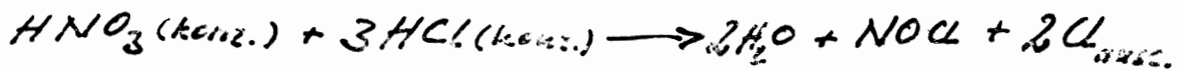
Reduzierende Wirkung nimmt zu

Auflösvorgänge

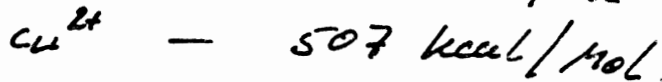
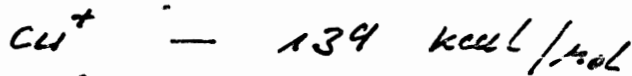


HNO₃ - halbkonzentriert

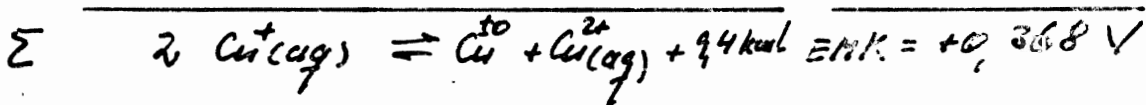
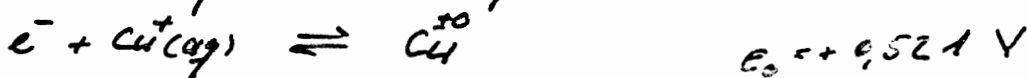
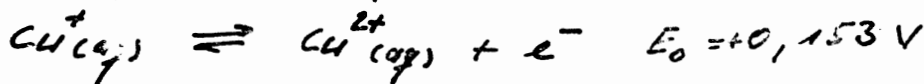
Königswasser:



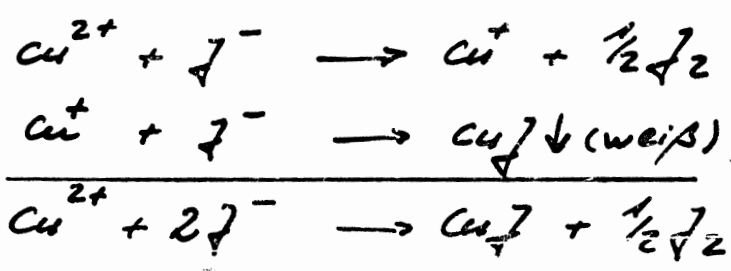
Hydrationsenergien



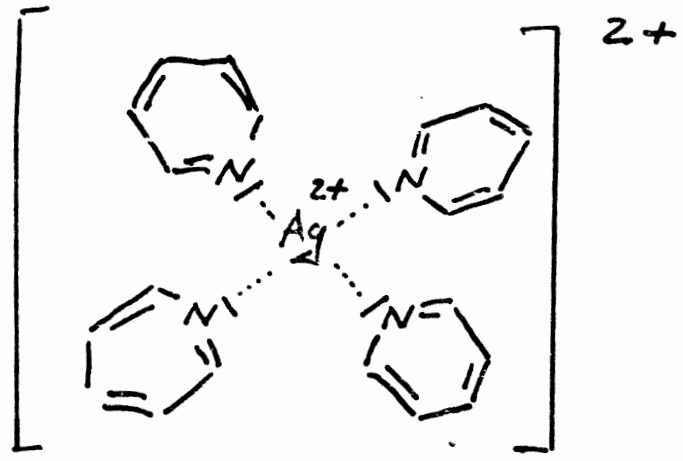
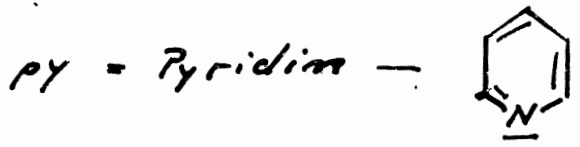
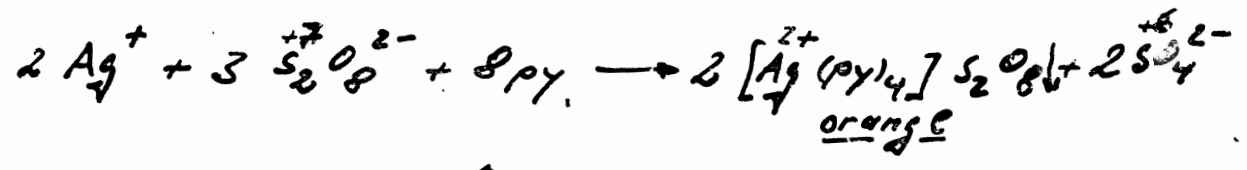
im wässriger Lösung:



Stabilisierung von Cu⁺



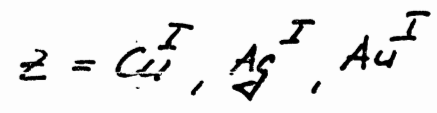
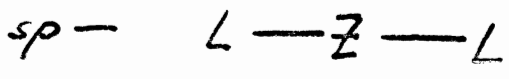
Stabilisierung von Ag²⁺



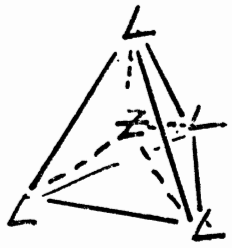
Komplexe

Liganden: H_2O , NH_3 , Halogenide, CN^- , org. Lig. u.a.

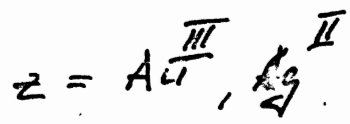
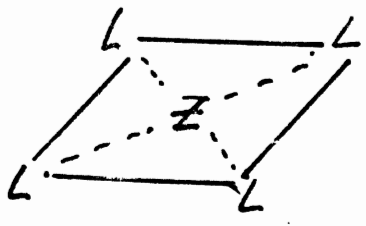
strukturen:



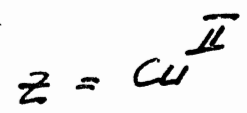
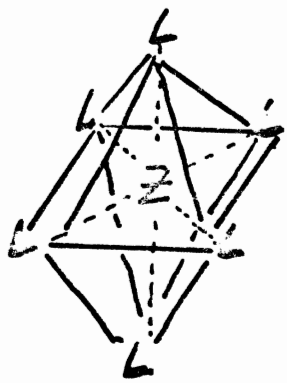
$sp^3 -$



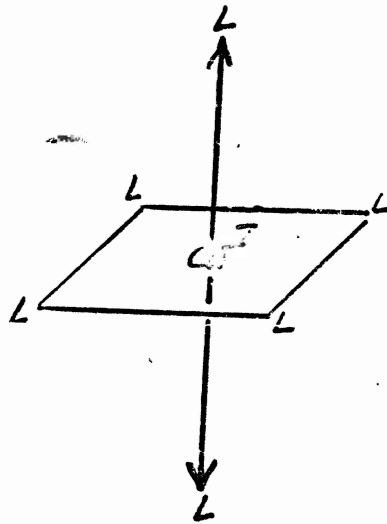
$dsp^2 -$



$sp^3d^2 -$



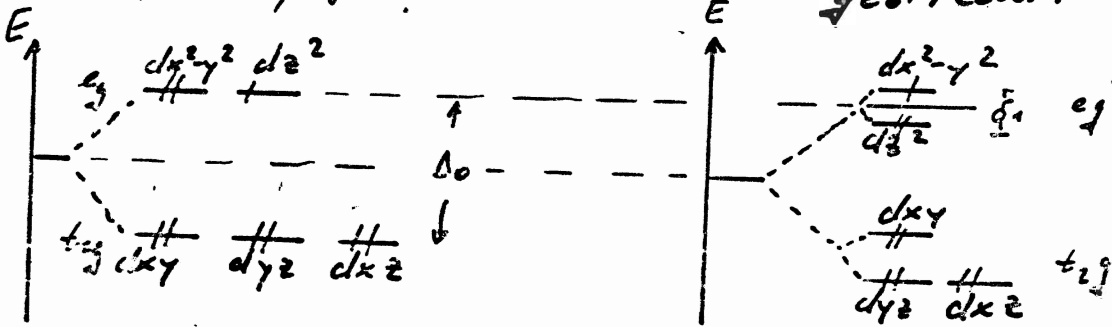
Cu^{II} - Oktaeder tetragonal gestreckt



dadurch Energievorteil: Cu-d^9

regelmäßig:

gestreckt:



„Jahn-Teller-Effekt“

Stabilisierung um $\frac{\Delta_0}{2}$

Farbigkeit falls leicht unregbare

d-Elektronen

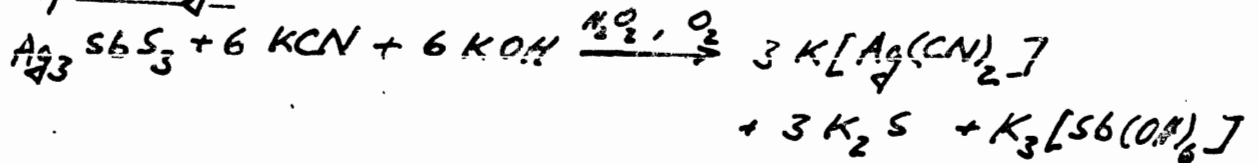
dann $h \cdot \nu = \Delta_0$ für Absorption

Cyanidlauge

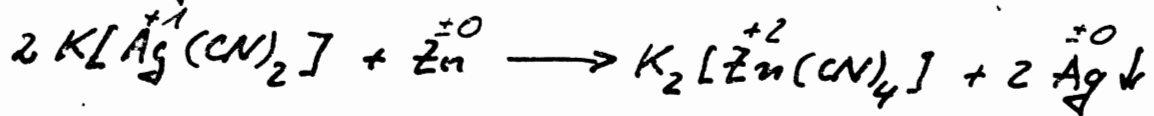
Darstellung von Ag u. Au aus Erzen

Ausgangsmaterial: Ag_3SbS_3 "dunkles Rotgültigere"

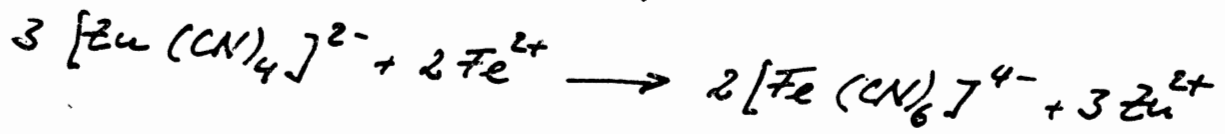
Auflösung:



Fällung:



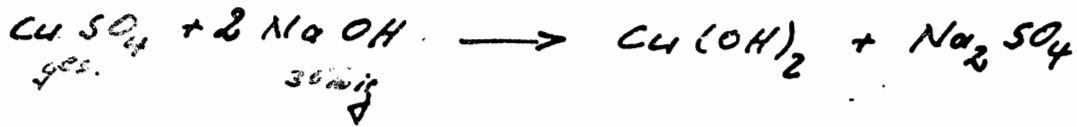
Behandlung der "Abfall-Lauge":



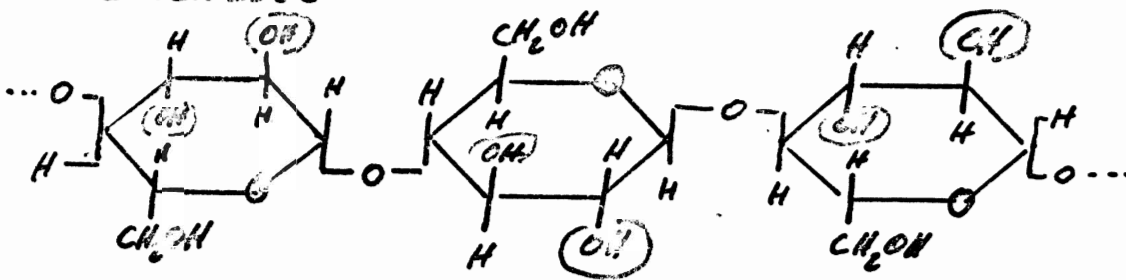
Reinigung des Ag durch elektrolytische Raffination.

Kupfer - Kunstseide

„Schweizers Reagenz“:

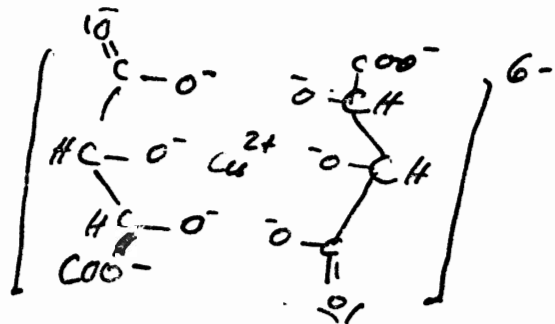


Zellulose:



Verdrängung von NH_3 im Komplex durch Zellulose. Bindung an Cu^{2+} über Hydroxylgruppen (OH) ähnlich

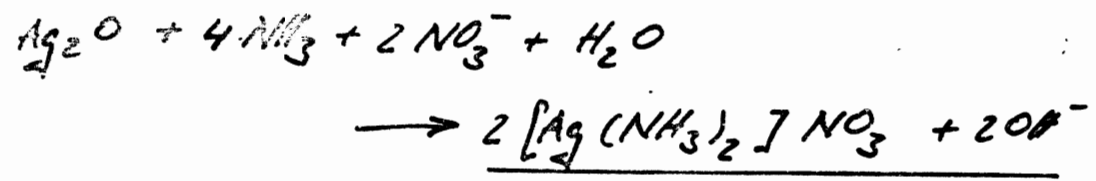
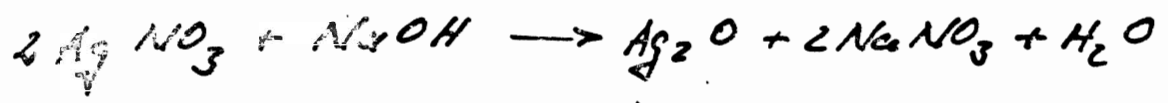
Cu -Tartarat-Komplex:



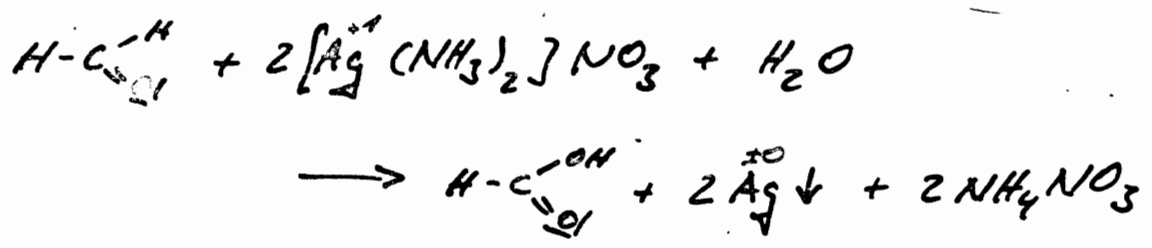
Fällung der Zellulose durch viel H_2O oder verdünnte Säuren (erneute Protonierung der Hydroxylgruppe)

Ag - spiegel

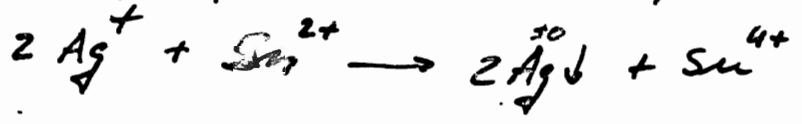
„ammoniakalische Silberlösung“:



Ag - spiegel:

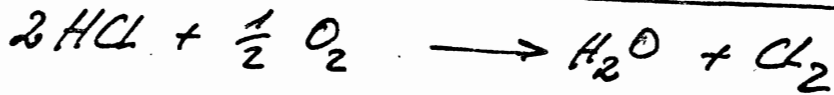
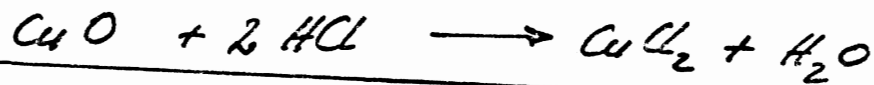
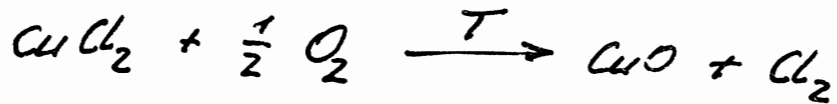


Beschleunigung der Abscheidung durch SnCl₂:



Reaktionen des CuCl_2 "Deacon-Prozess"

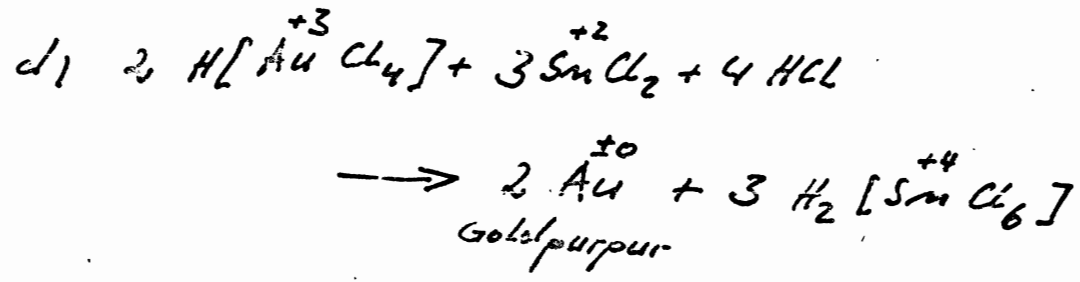
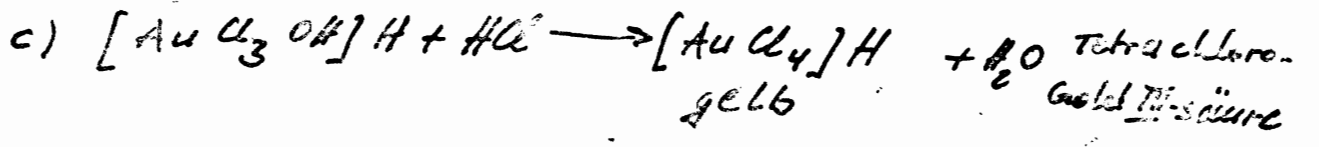
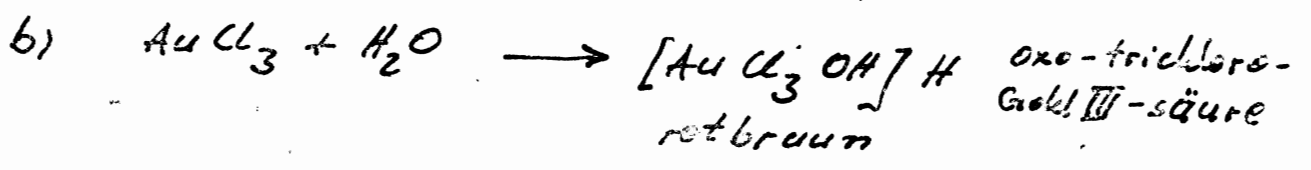
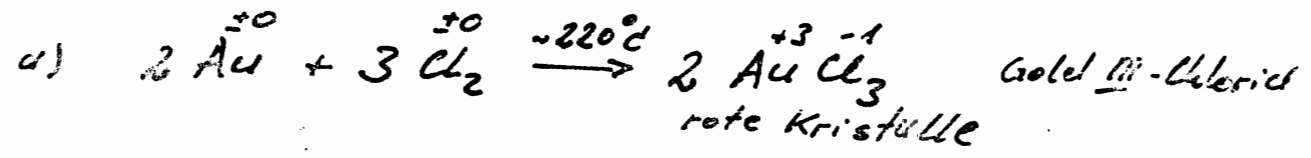
Deacon-Prozess: Darstellung von Cl_2 aus
 HCl und Luftsauerstoff
dabei dient CuCl_2 als Katalysator



Farbe von HCl -sauren CuCl_2 -Lösungen

- konz. $\text{CuCl}_2 \rightarrow$ grünbraun — Farbe des $[\text{CuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$
- mittel-
starke $\text{CuCl}_2 \rightarrow$ grün — Farbe des $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- stark
verdünnte $\text{CuCl}_2 \rightarrow$ blau — Farbe des $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Herstellung von AuCl₃ aus den Elementen
Herstellung von Tetrachlorogoldsäure
und Cassiuschem Goldpurpur



Aufbau:

