

Experimentalvorlesung

Anorganische Chemie II – AC IIA
Nebengruppenchemie unter ökologischen
Aspekten (Modul CH03)

*Axel Schulz
Institut für Chemie
der Universität Rostock
2015*



Chemie der Nebengruppen

■ Inhalt

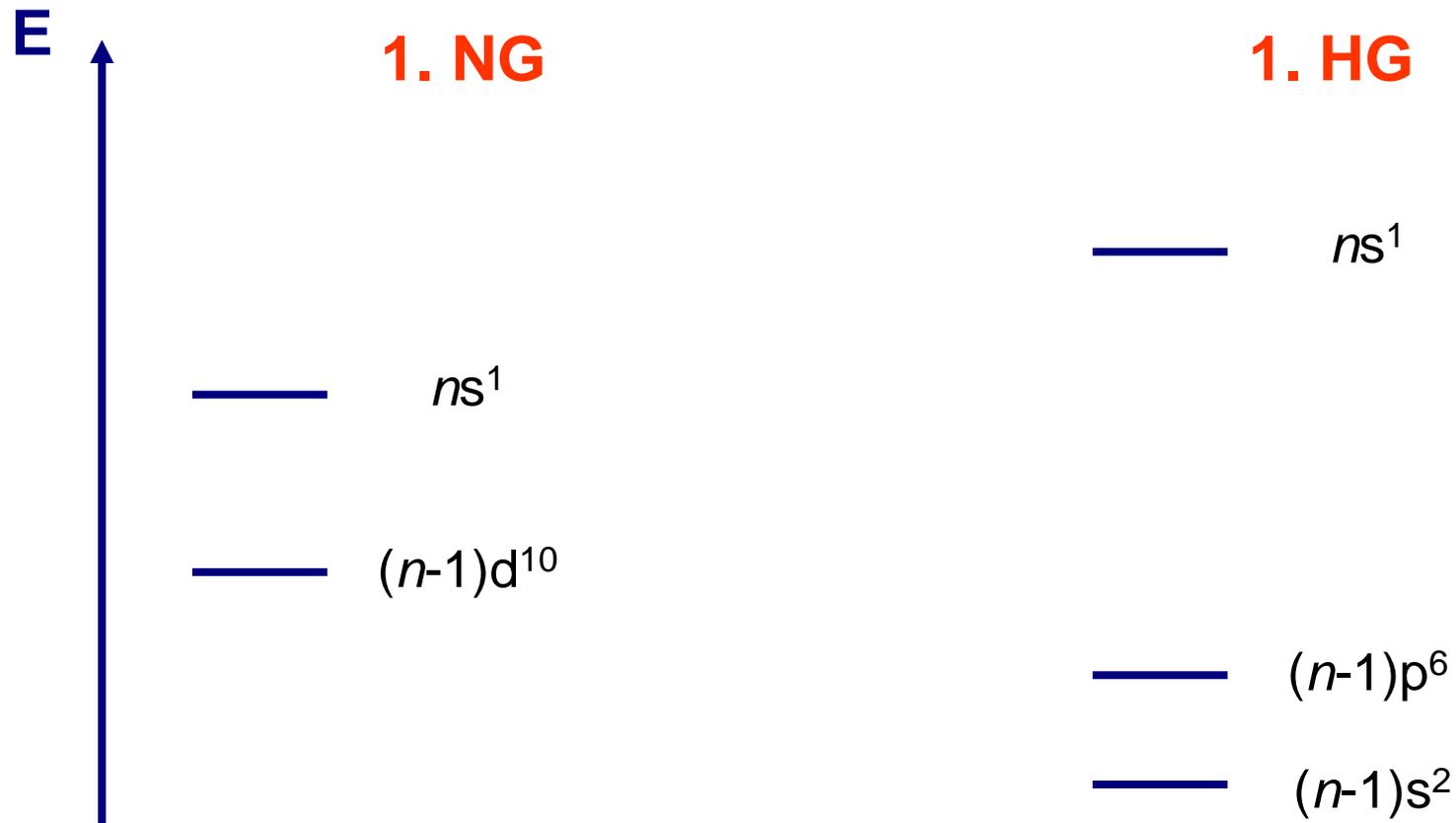
- 1. Nebengruppe (Cu, Ag, Au, Rg)

Alle Folien sind im Internet als pdf Dokument erhältlich:

<http://www.schulz.chemie.uni-rostock.de/>



1. Nebengruppe



In wässriger Lösung sind +II bei Cu, +I bei Ag und +III bei Au stabil – Warum?



Die Münzmetalle

Münzmetalle	Oxidationsstufen	edler Charakter	$E^\circ_{M/M^+[V]}$	MX	Komplex-Verbindungen
Cu	+I, $\textcircled{+II}$, +3		+0,52	Halogenide und Pseudohalogenide besitzen hohe kovalente Bindungsanteile, große U_g , schwer löslich	+I lineare und tetraedrische, +II verzerrt oktaedrische, und +III quadratisch planare Koordination
Ag	$\textcircled{+I}$, +II, +III		+0,80		
Au	+I, $\textcircled{+III}$		+1,69		

Häufigkeit (in der Erdkruste)

Cu 68 Ag 0.08 (vgl. Pd 0.015, Rh 0.0001) Au 0.004 (vgl. Pt 0.01, Ir 0.001) ppm

Preise (08.04.2013)

Au	Ag	Pt	Pd	Ir	Rh	Os	Ru	
43.45	0.79	40.30	19.65	27.40	32.3	9.89	2.50	EUR/g



Kupfer: *lat. cuprum* ("Erz aus Zypern")



hellrotes, hartes und gut schmiedbares Schwermetall.

Es lässt sich zu hauchdünnen Folien und zu Draht formen.

Gute Wärme- und elektrische Leitfähigkeit



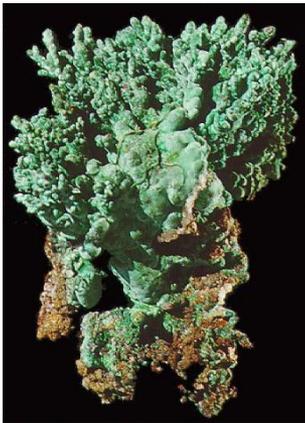
Hausdach mit **Kupferpatina** überzogen sind

Kupfermünze

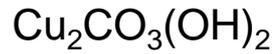




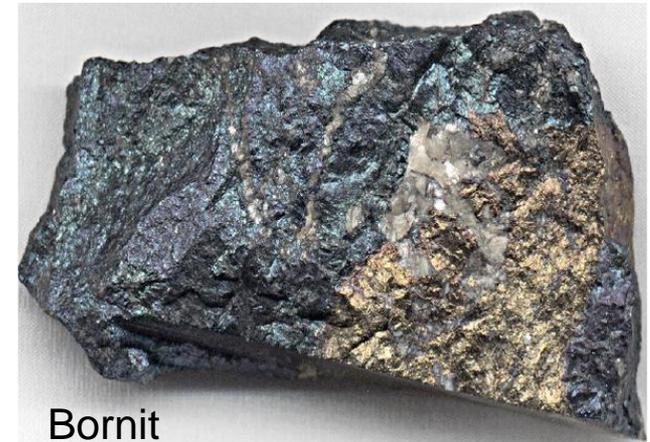
Kupfer: Vorkommen



gediegen



Malachit



Bornit



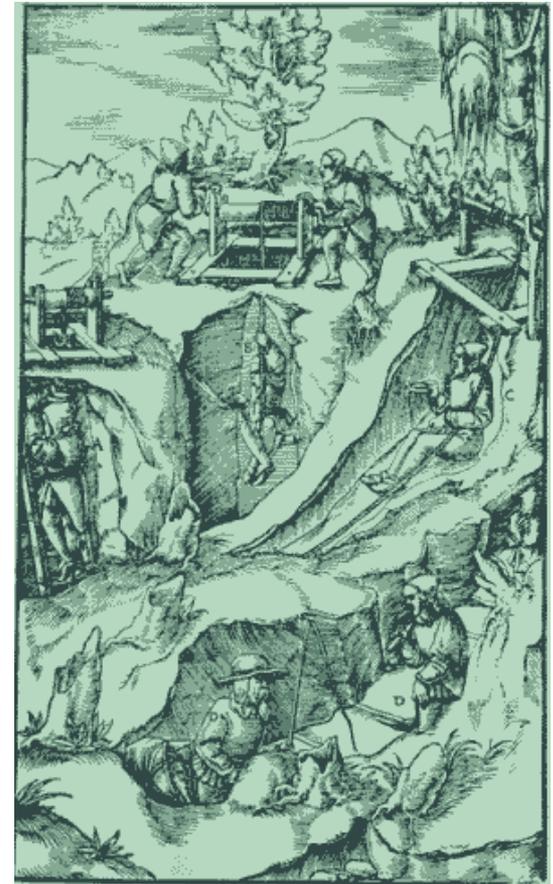
Kupferpyrit
 CuFeS_2
(Chalkopyrit)



CuS
(Covellin)



Kupferbergwerk



Herri met de Bles, *Kupferbergwerk*, Mitte 16. Jahrhundert



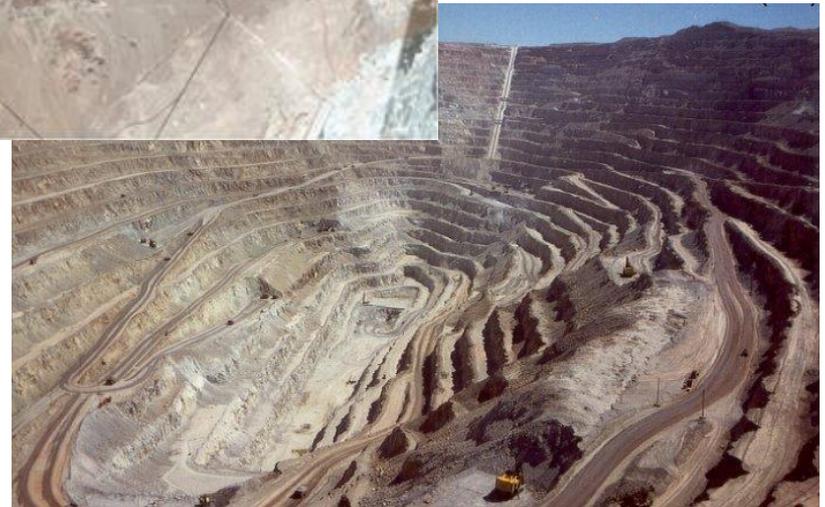
Chuquicamata ...

das größte vom Menschen geschaffene Loch!

Die Tagebaugrube
Chuquicamata:
4,1 km lang,
2,4 km breit,
1 km tief.



(Eisen-)Kupfer-
Sulfide:
•Digenit,
•Chalkopyrit und
•Bornit





1,7 Mio t Kupfer Jahresproduktion





Blei- und Kupfergewinnung

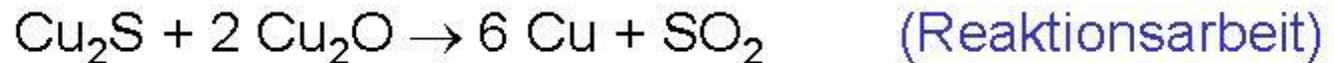
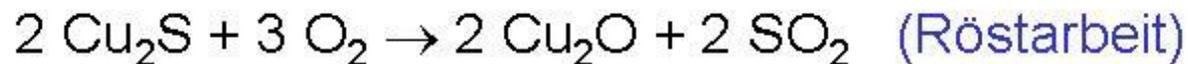
Röstreaktionsverfahren



Bleiglanz PbS

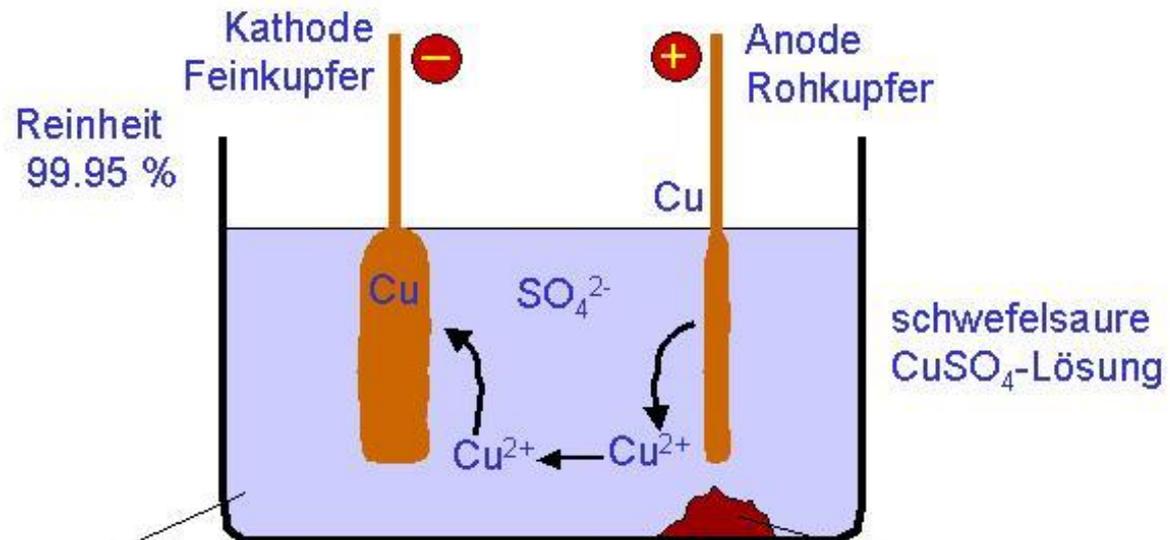


Kupferglanz Cu₂S



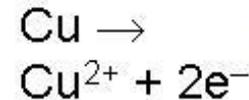
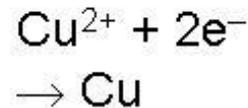


Raffination von Kupfer



Lösung

enthält die unedleren Metalle (Fe, Zn) die zwar anodisch oxidiert werden, aber kathodisch nicht abgeschieden werden



Anodenschlamm

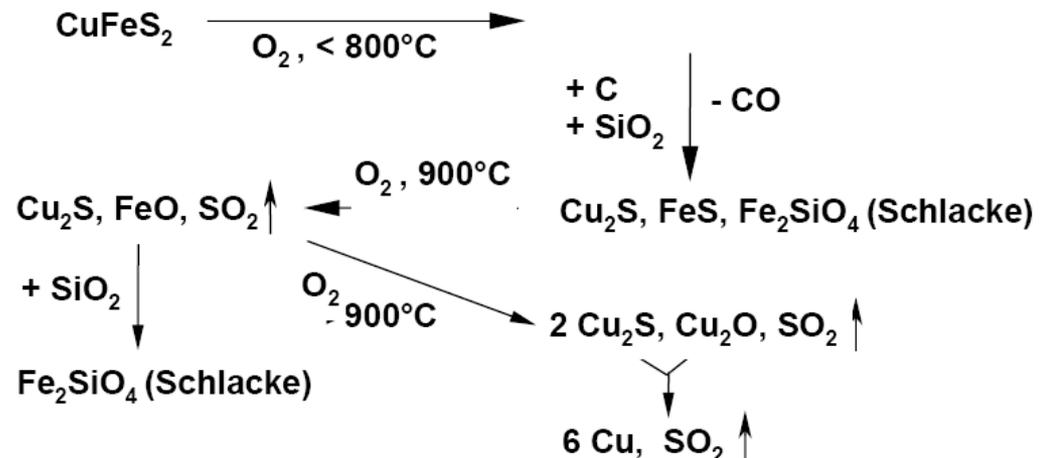
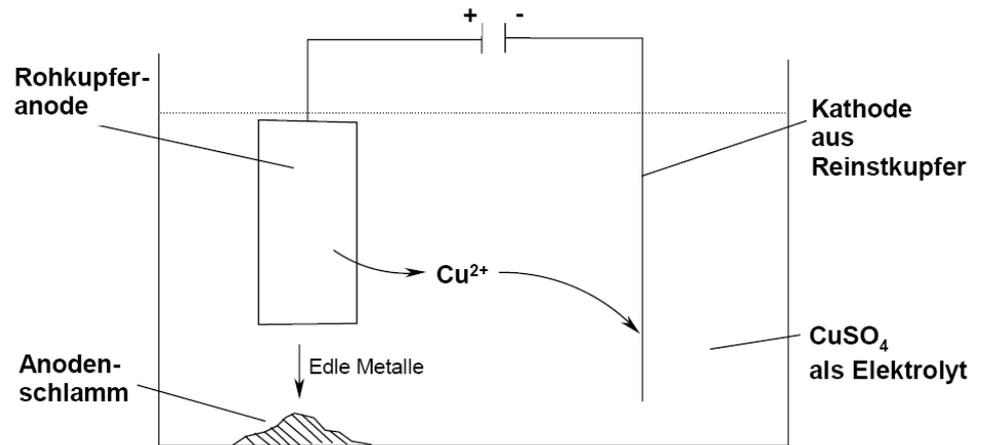
enthält die edleren Metalle Ag, Au, Pt, Pd ..., die nicht anodisch oxidiert werden



Kupfer: Darstellung - Zusammenfassung

Die Reduktion mit Kohlenstoff zu den Elementen ist im Prinzip möglich (keine Carbide).

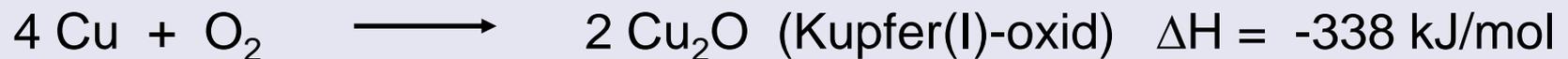
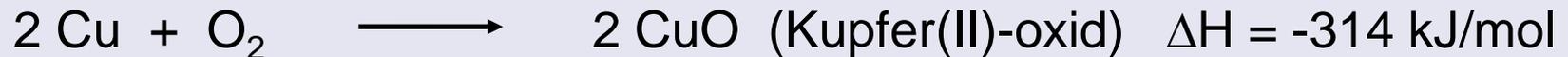
- Kupfer: $\text{Cu}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{CO}_2\uparrow + \text{Cu}$
- Kupfer: Aus sulfidischen Erzen, Schwierigkeit ist die Abtrennung von anderen Metallen sowie von S (aber auch As, Se oder Te)
- Reinstkupfer durch Elektrolyse





Kupfer: Chemische Eigenschaften

- An Luft bildet sich eine Schicht von **schwarzem Kupfer(II)-oxid**. Darunter findet man oft eine **mattrote Schicht von Kupfer(I)-oxid**.





Experimente

■ Kupferspiegel

1 kleine Spatelspitze Kupfer II-acetat in Wasser lösen und einige Tropfen Hydrazinhydrat zugeben, bis die Lösung leicht braun ist, anschließend über dem Brenner erhitzen.

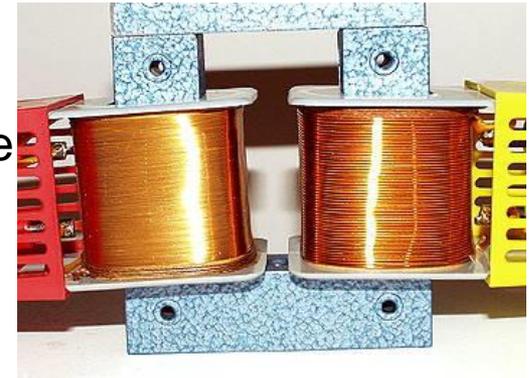
■ Fe-Blech in Kupfersulfat

Eine gesäuberte Eisenplatte wird in eine 10%ige Kupfer - sulfatlösung getaucht. Die Eisenplatte überzieht sich mit rotbraunem, metallischem Kupfer.



Kupfer: Verwendung

- Leitfähigkeit: Kupferdraht
- Korrosionsbeständigkeit Baumaterial für Dachbleche und Dachrinnen, aber auch im Maschinen- und Apparatebau, für Beschläge, für Patronenhülsen oder für Münzen



- Kupferlegierungen:

Rotmessing: 80-90% Kupfer + 10-20% Zink (für Modeschmuck und Kunstartikel)

Gelbmessing: 60-80% Kupfer + 20-40% Zink (für Maschinenteile und Küchengeräte)

Glockenbronze: 75-80% Kupfer + 20-25% Zinn (für Glocken und Kunstgegenstände)

Konstantan: 57% Kupfer + 41% Nickel + 1% Eisen + 1% Mangan, (elektr. Widerstände)

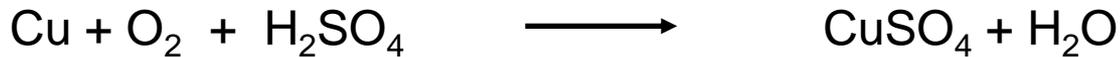
Neusilber: 45-68% Kupfer + 10-26% Nickel + 12-45% Zink (chir. Instrumente, Essbestecke)



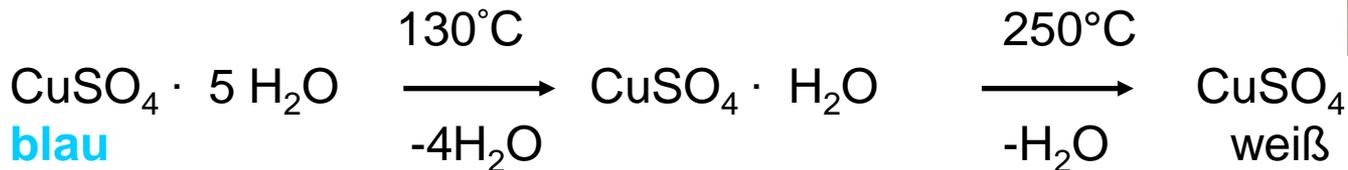
Kupfersulfat

$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ oder $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, blau

Darstellung:



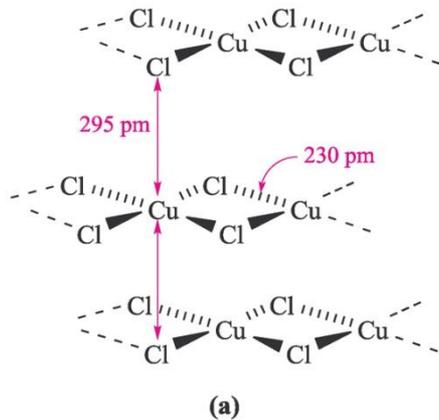
Entwässerung:



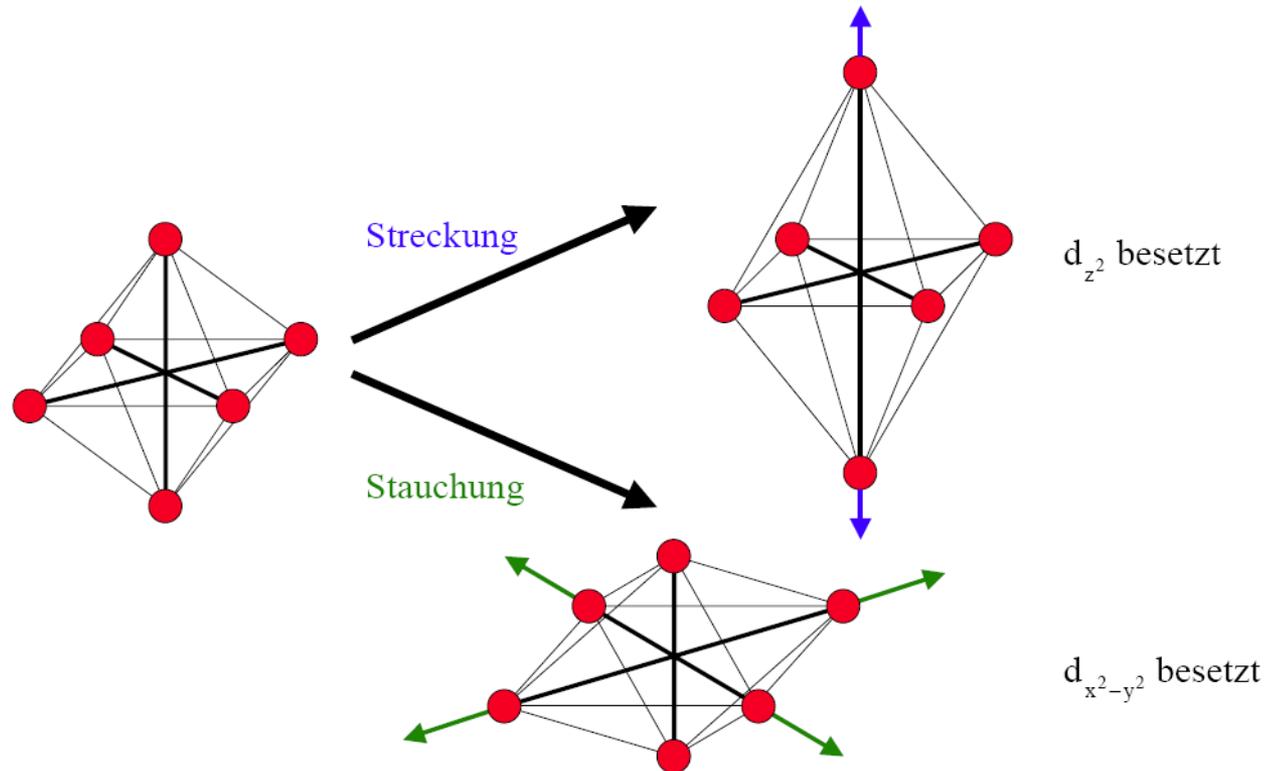
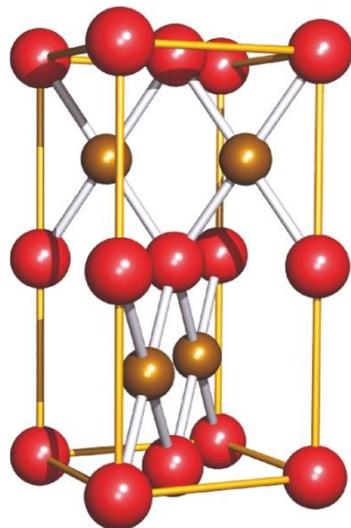
Kupfersulfat reagiert in Wasser sauer, da Kupfer(II)-hydroxid eine schwache Base ist.



Jahn-Teller-Effekt in Cu^{2+} -Verbindungen



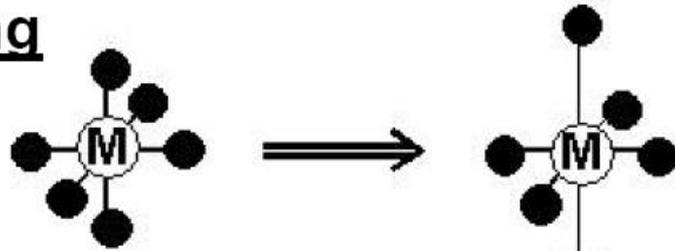
Festkörperstruktur von CuCl_2
in verzerrt oktaedrischer Umgebung
(Auch in $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ oder $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)



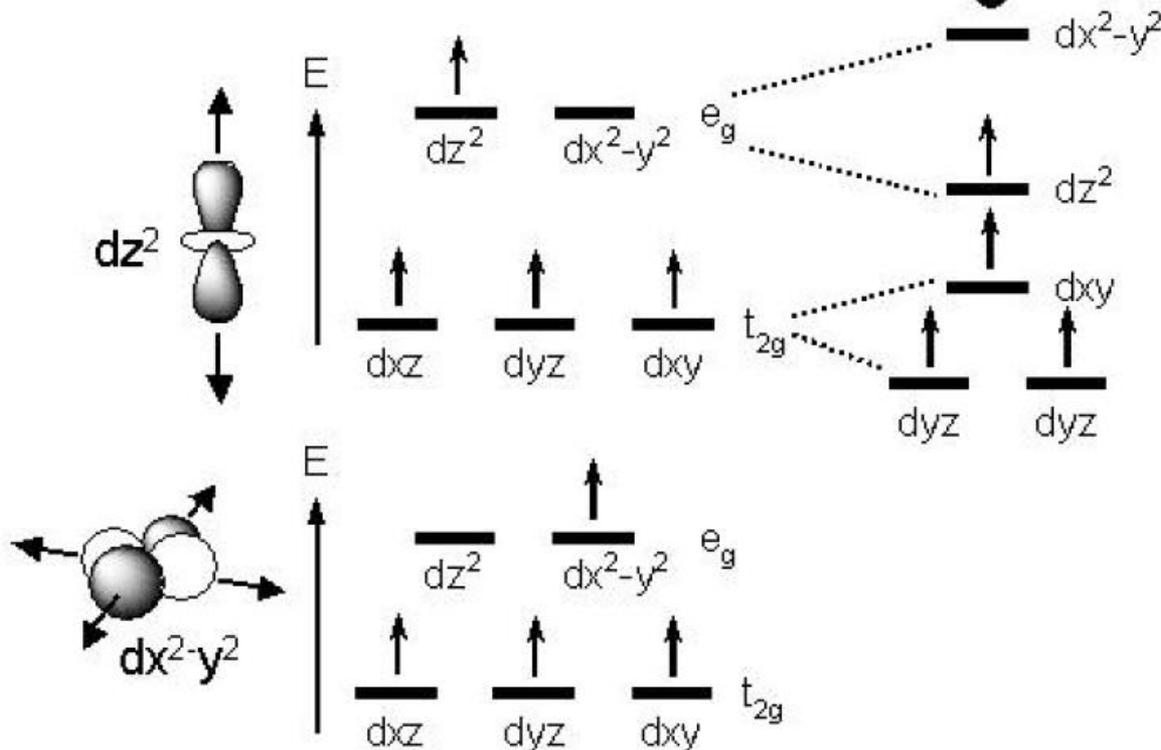


Jahn-Teller-Verzerrung

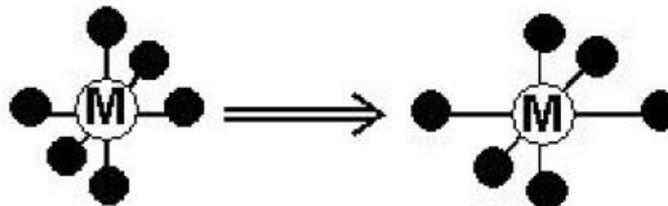
Streckung
entlang der z-Achse



JT-Verzerrung für:
d⁴-High-Spin
d⁷-Low-Spin
d⁹-Konfiguration
am Metallzentrum



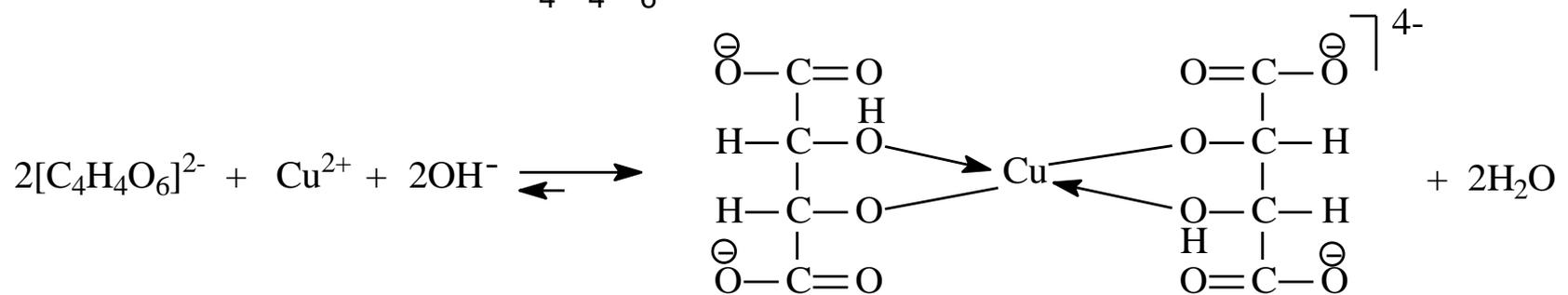
Stauchung entlang der z-Achse
wurde noch nicht
experimentell beobachtet



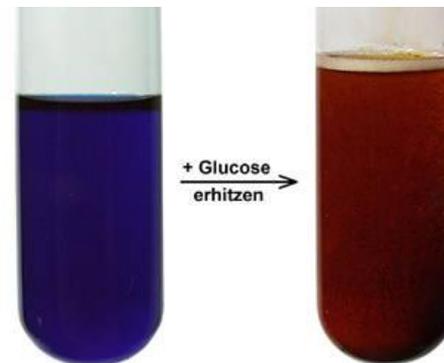


Fehlingsche Lösung (1850)

Kaliumnatriumtartrat: $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$

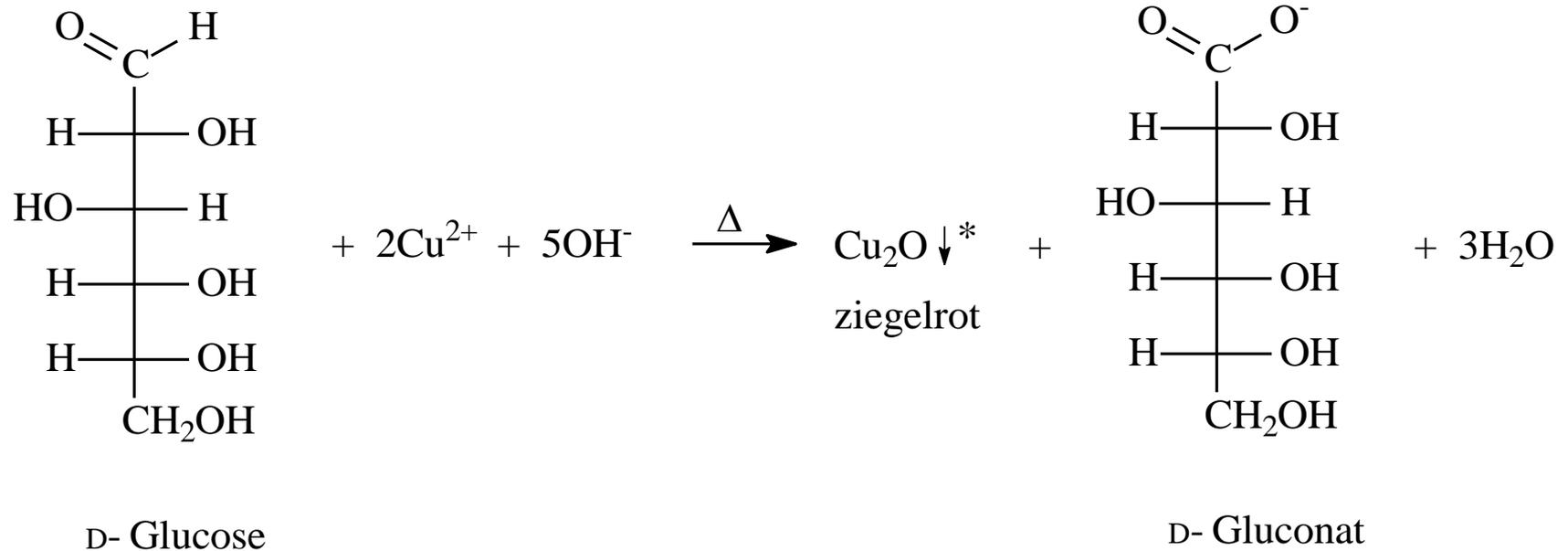


löslicher tiefblauer Cu(II)-Komplex



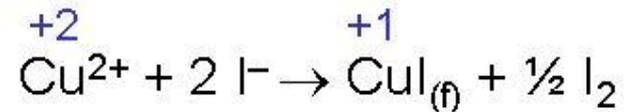


Reaktion zwischen Fehlingscher Lösung und „reduzierenden Zuckern“

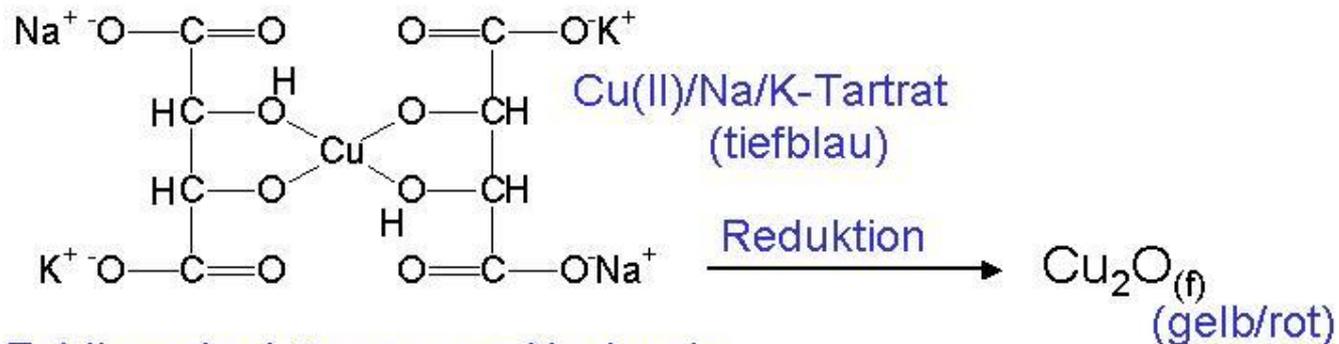
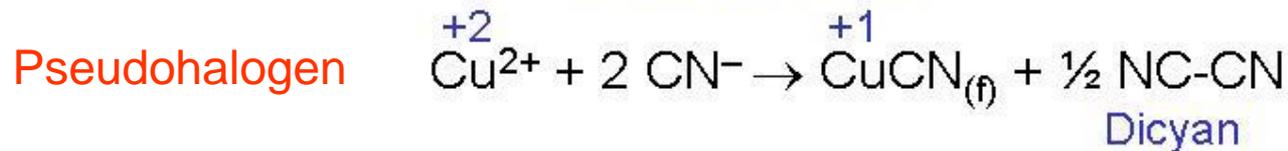




Redoxchemie des Kupfers



Zur quantitativen Erfassung von Cu
mittels Iodometrie



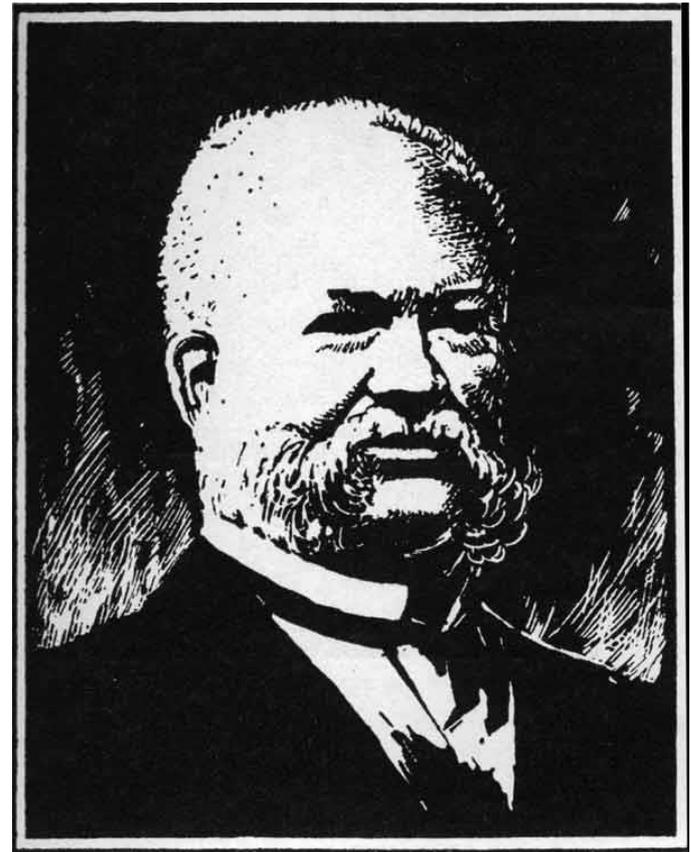
Fehlingsche Lösung zum Nachweis
reduzierender Stoffe wie Zucker etc.



Kupferseide



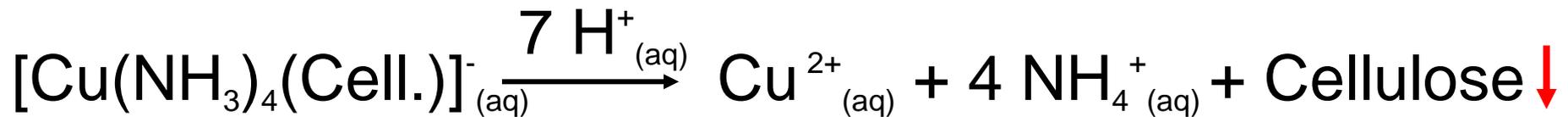
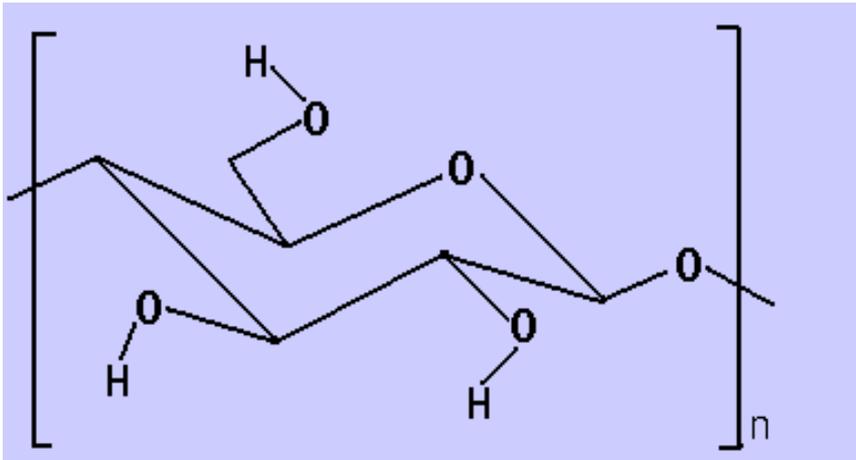
"Kiekste nach den Bemberg-Waden,
kommste **sicherlich zu Schaden.**"



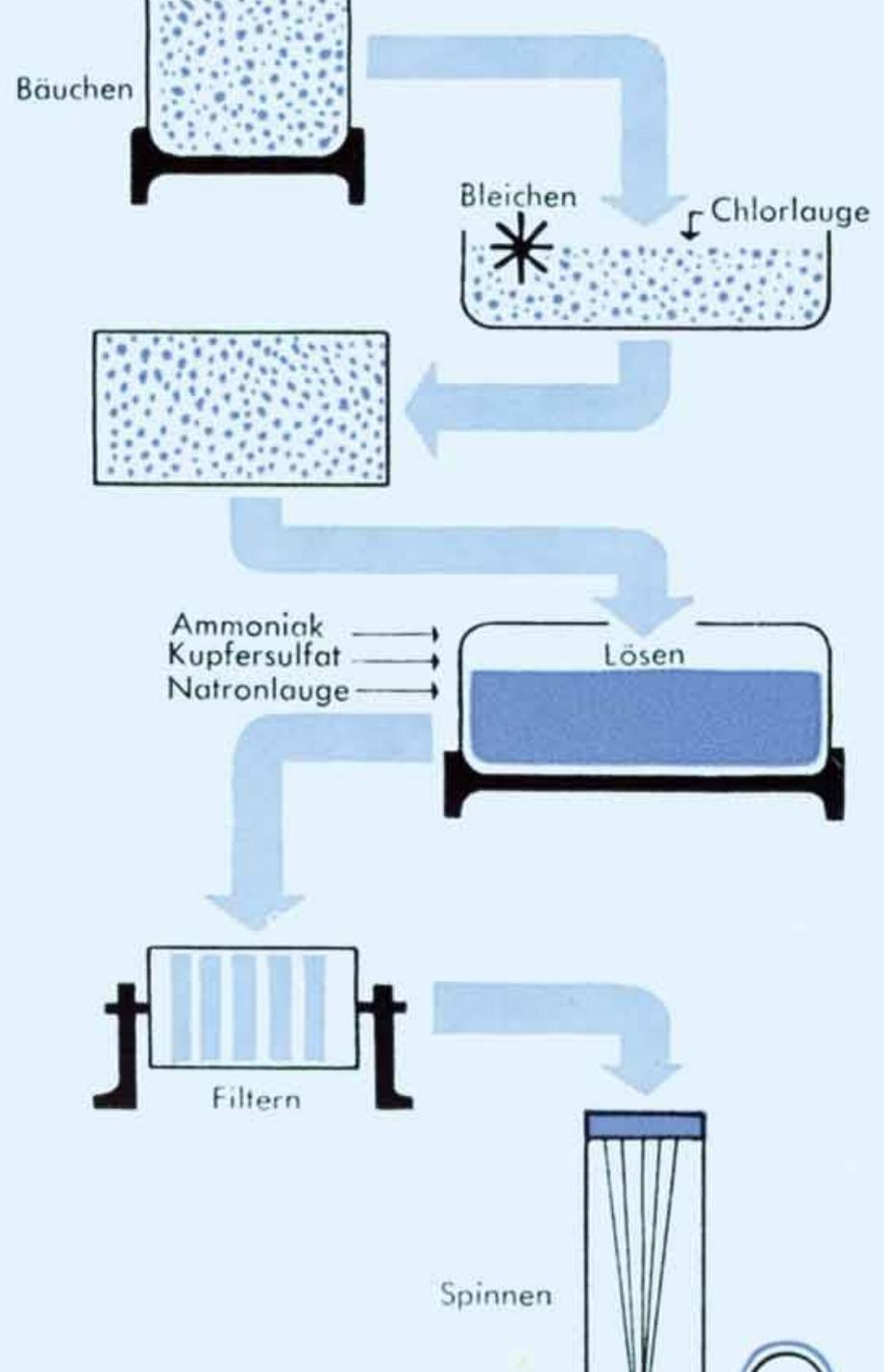
Graf Chardonnet im Jahre 1884



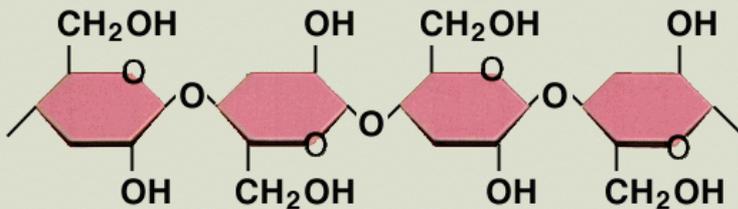
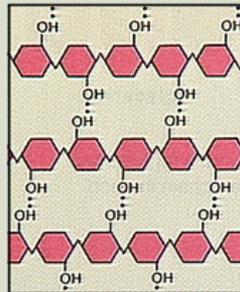
Darstellung der Kupferseide



Kupferseide-Prozeß



Cellulose





Silber: *lat. argentum* (Silber)

- Seit dem Altertum bekannt
- Die Assyrer kannten es als "sarpu", die Germanen verwandten das Wort "silabra", die Goten "silubr", die Römer nannten es "argentum" (nach dem griechischen Wort "argyros", was so viel heißt wie "**weiß-metallisch**")
- Im alten Griechenland wurde seit dem 7. Jahrhundert vor Christus Silbermünzen geprägt.
- Zunächst galt Silber wertvoller als Gold
- Anfang des 16. Jahrhunderts brachten die Spanier erhebliche Mengen des Edelmetalls aus Amerika nach Europa, der Wert des begehrten Metalls sank.
- Symbol Ag: J.J. Berzelius im Jahre 1814



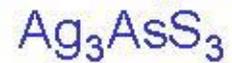
gediegenes Silber aus
Freiberg/Sachsen





Silbervorkommen

Lichtes Rotgültigerz



Selten, 66 % Ag



Bleiglanz



Enthält bis zu 1% Silber





Silber: Eigenschaften

- Weißglänzendes **weiches Edelmetall**
- Neben Gold das **dehnbarste Metall**
- besitzt die beste elektrische und thermische Leitfähigkeit aller Metalle
- Stabil gegen nichtoxidierende Säuren



Ag₂S-Belag



- Silber löst sich in Alkalicyanidlösungen, gegen Laugen ist es sehr beständig



Silber: Verwendung

- Versilbern (Spiegel)
- Schmuck
- Elektroden
- Legierungen („Sterlingsilber“ besitzt einen Feingehalt von 92,5% Silber, Amalgam)
- Münzen
- antibakteriell



Hornsilber:

AgCl-Belag auf Münzen
Oder gediegenem Ag





Reinigen von Silberbesteck

Um Silber zu reinigen, wurden ganze Generationen von Hausfrauen und Dienstmädchen verschlissen ...

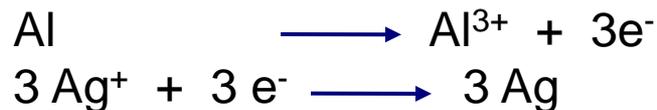
Ei, Erbsensuppe ...



Sauber?



Silber und Aluminium bilden ein Galvanisches Element.



Reines Silber erhitzen
(Vorsicht bei Legierungen):





Experimente

- Reinigen einer Silberschale mit Thioharnstofflösung
- Cu-Blech in 0,1M Silbernitratlösung
- Silberspiegel mit Glucose
- Explosion von Silberacetylid



Experiment

■ Chemischer Blitz

Silbernitrat 0,8g

Magnesiumpulver 0,3g

Durchführung

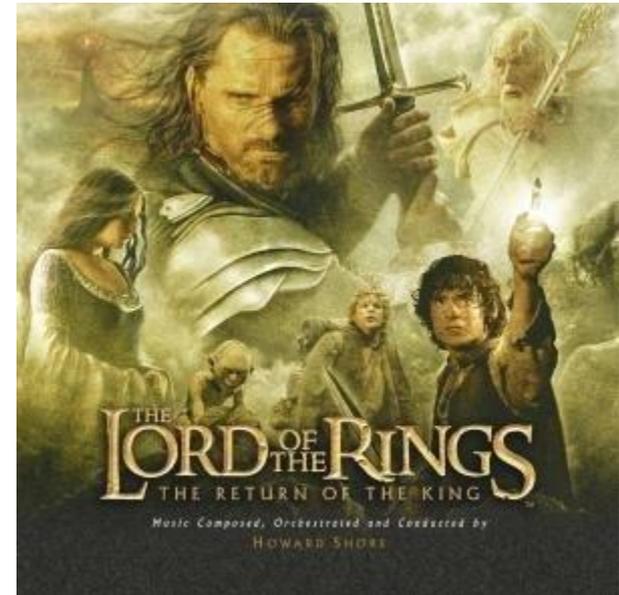
Silbernitrat wird vorsichtig mit Magnesiumpulver vermengt und auf eine feuerfeste Unterlage gegeben. Durch die Zugabe von einem Tropfen Wasser reagiert das Gemisch sofort! Es erfolgt eine heftige Verpuffung, verbunden mit einem grellen Lichtblitz.

(Experiment hinter einer Schutzabdeckung durchführen!)



Reinelementdarstellung

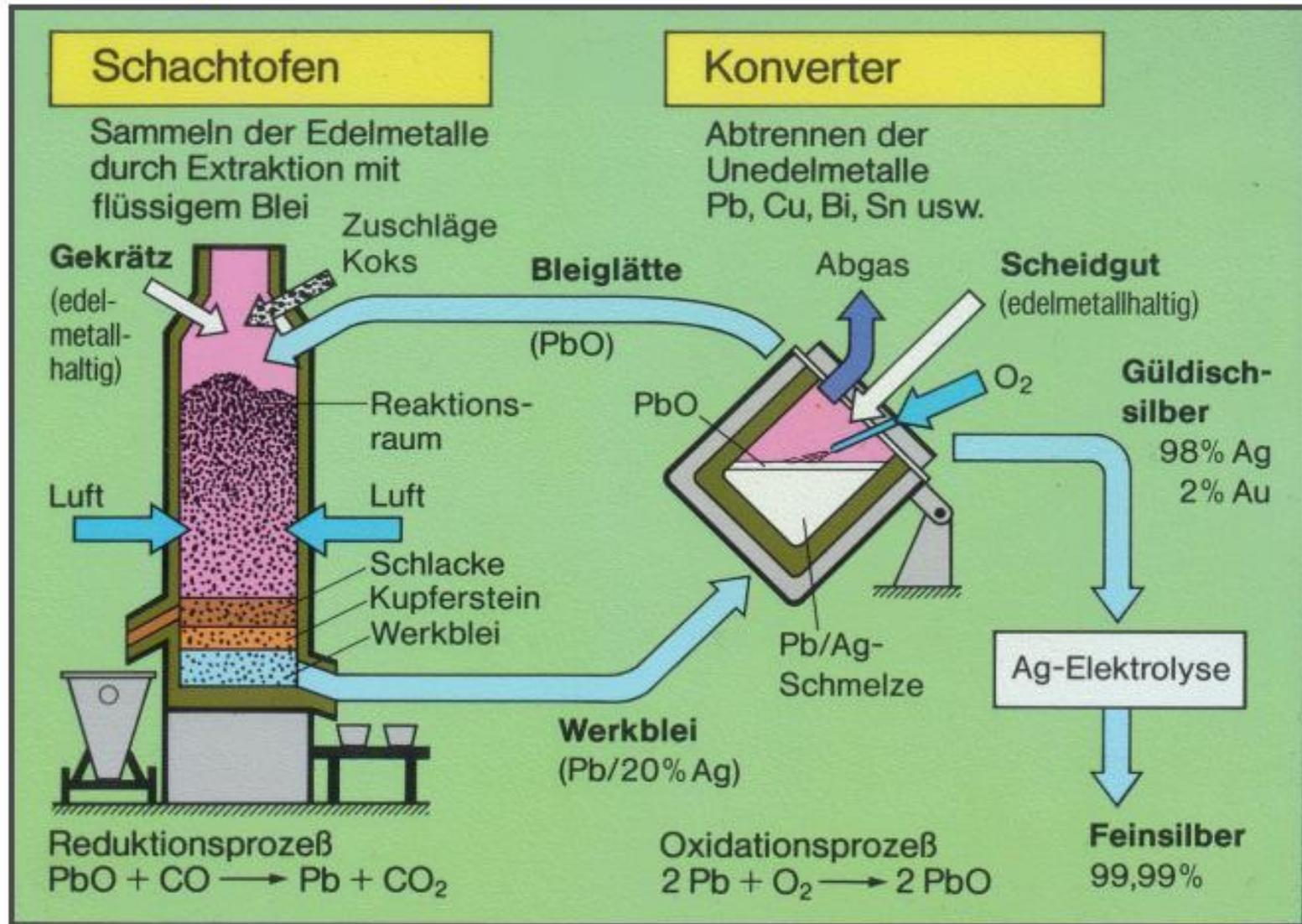
- *"Dann sprach Glóin von den Werken seines Volkes, von den großen Arbeiten in Thal und unter dem Berg. „Wir haben allerhand geleistet“, sagte er. „**Aber in der Metallbearbeitung bleiben wir hinter unseren Vätern zurück.** Sie hatten viele Geheimnisse, die uns verloren gegangen sind. Wir machen ordentliche Rüstungen und brauchbare Schwerter; aber Kettenhemden oder Klingen, wie sie geschmiedet wurden, bevor der Drache kam, bringen wir nicht mehr zustande. Nur im Bergbau und in der Baukunst sind wir heute weiter als die alten Herren. Du solltest die Wasserstraßen von Thal sehen, Frodo, und die Brunnen und Teiche!"*
Aus "Herr der Ringe" S. 253 [5]



- 1) **Anreicherung** (Flotation, Seigern, Laugung)
- 2) **Reduktion** (C/Mg/elektrochem.)
- 3) **Raffination** (elektrochem., Seigern, Zonenschmelzen)



Silbergewinnung aus Abfallstoffen und Altsilber



Aus Folienserie 12 (Edelmetalle) des Fonds der Chemischen Industrie



Silbergewinnung aus Abfallstoffen und Altsilber

Reaktionsraum (Schacht)

Werkbleiabstich Schachtofen-
sumpf

Luft

Konverterbirne

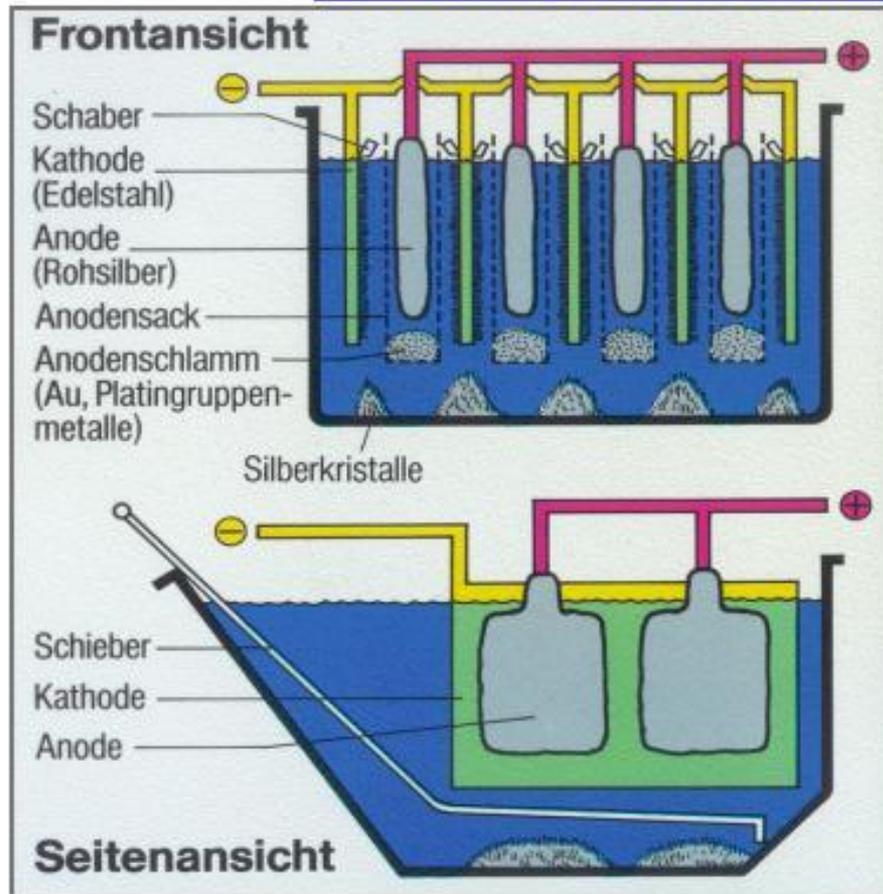
Bleiglätte

Seigerofen zur Schwerentrennung
von Kupferstein und Werkblei

Werkbleiabstich am Schachtofen **Bleiglätteabzug am Konverter**



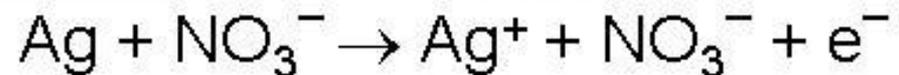
Silberraffination nach Möbius



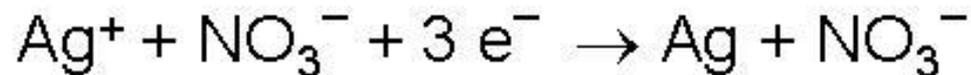
Zellspannung 2.5 V
Stromdichte 400 A/m²



Anode: \oplus

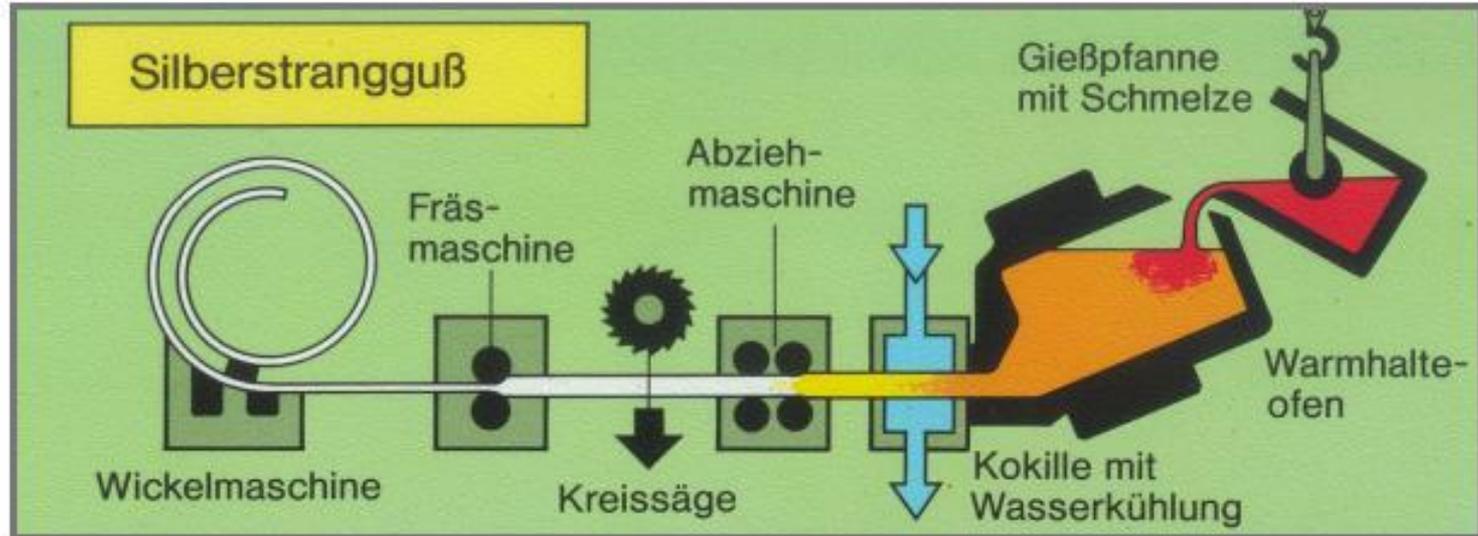


Kathode: \ominus





Silberverarbeitung



Silberwalzwerk

Band-Walzverfahren

2 Walzen mit 500 mm Durchmesser
 Maximaler Walzdruck 600 Tonnen
 Anfangsdicke der Bleche 20 mm
 Geringste Blechdicke 2 mm



Silberhalogenide

AgX	kovalenter Bindungsanteil	Löslichkeit	Löslichkeitsprodukt $L_p = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{X}^-)$	$c(\text{Ag}^+)$	Farbvertiefung
AgCl					farblos
AgBr					gelblich-weiß
AgI					gelb

lichtempfindlich
 hell \rightarrow dunkelviolett \rightarrow schwarz
 $h \cdot \nu + \text{AgX} \rightarrow \text{Ag} + \frac{1}{2}\text{X}_2$
 (Photographie)



Experiment

■ Fällern von Silberhalogeniden und Lösen der Niederschläge durch Komplexbildung

Zu einer 0,1M Silbernitratlösung werden nacheinander Lösungen von Kaliumchlorid, 10%igen Ammoniak, Kaliumbromid, Natriumthiosulfat, Kaliumiodid, Natriumcyanid und Natriumsulfid gegeben.



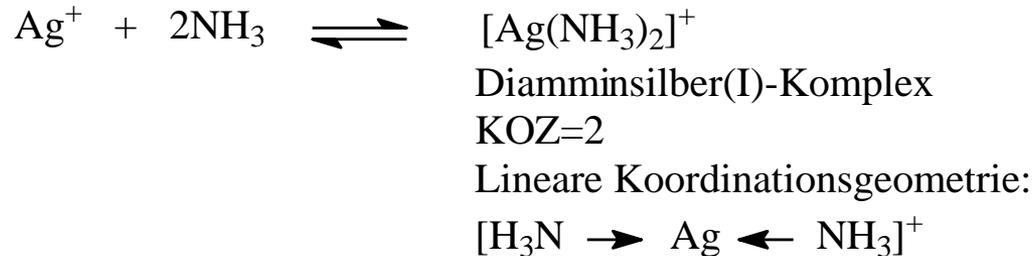
Experiment

■ Fällen von Silberthiosulfat und dessen Disproportionierung

In ein Reagenzglas wird eine 5%ige Silbernitratlösung gefüllt und mit 3 Tropfen 10%iger Natriumthiosulfatlösung versetzt. Es entsteht ein weißer Niederschlag von Silberthiosulfat. Der Niederschlag färbt sich durch Silbersulfidbildung über gelb, orange und braun nach schwarz.



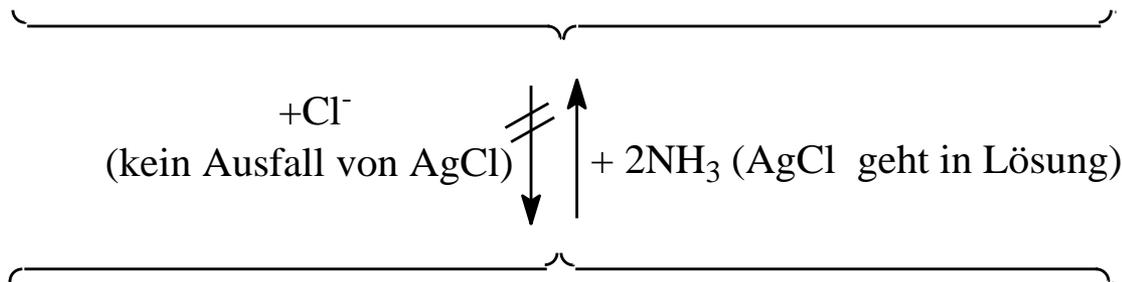
Gleichgewichtsüberlagerung: Auflösen von AgCl



K_B = Komplexbildungskonstante

$$= \frac{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)}{c(\text{Ag}^+) \cdot c^2(\text{NH}_3)} \quad c(\text{Ag}^+)$$

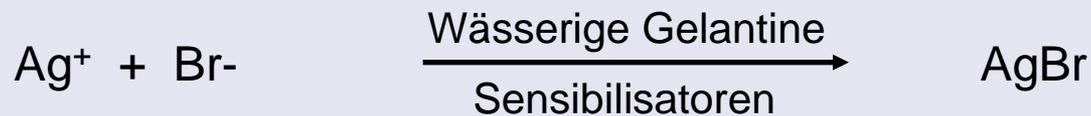
$$\approx 10^7$$





Der Photographische Prozeß I

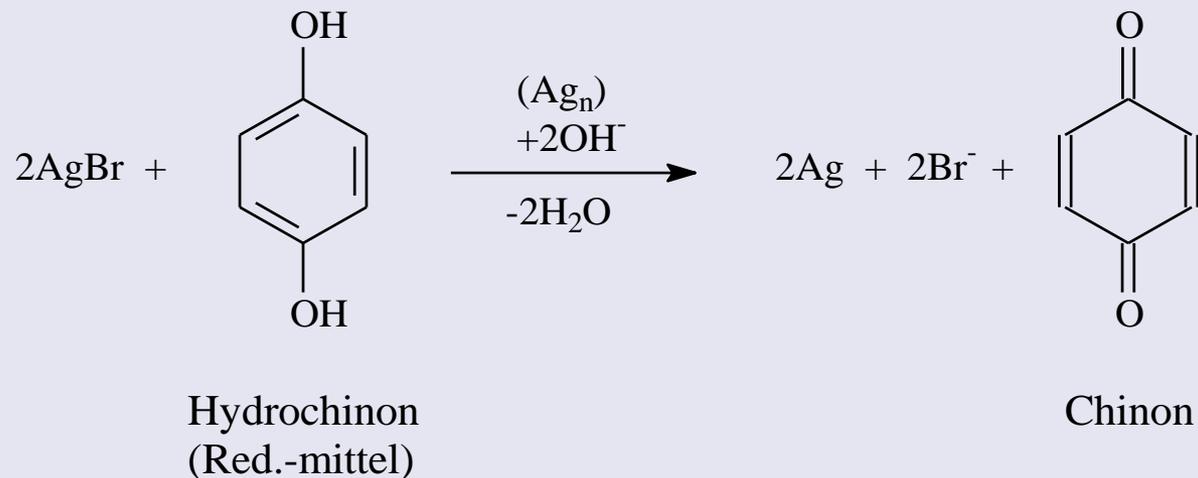
1. Photographische (lichtempfindliche) Schicht



2. Belichtung



3. Entwicklung





Der Photographische Prozeß II

4. Das Fixieren

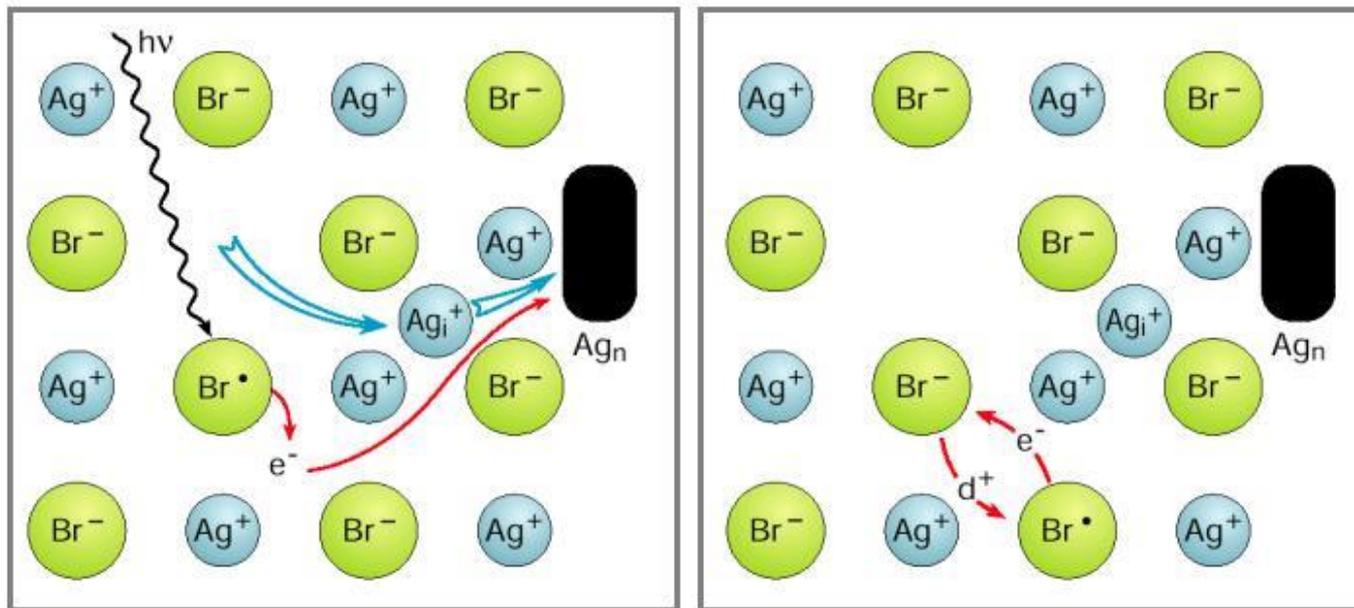


5. Das Kopieren

Zur Herstellung eines wirklichkeitsgetreuen Bildes („Positiv“) wird das durchsichtige Negativ in der Dunkelkammer mit lichtempfindlichem Papier bedeckt und dieses Papier durch das Negativ hindurch belichtet (2) und dann in gleicher Weise wie vorher entwickelt (3) und fixiert (4).



Der Photographische Prozeß III



- 1.) Erzeugung von Photoelektron und Defektelektron Br^\bullet durch Einwirkung von Licht
- 2.) Aggregation zu Silberkeimen

Wanderung eines Defektelektrons im Kristall durch Elektronentransfer



Experiment

■ Der photographische Prozess

Entwickler 1: 2g Metol in 200ml H₂O bei 35-40°C lösen, 50g Natriumsulfit in 300ml H₂O bei 50°C, dann Zugabe von 6g Hydrochinon--- lösen und in dunkle Flasche füllen

Entwickler 2: 100g krist. Na₂CO₃ und 1g KBr in 500ml H₂O lösen

Zum Versuch beide Entwickler 1:1 mischen

Mit Silberbromid beschichtetes Fotopapier benutzen. Belichtungszeit ca. 4-5 Sekunden

Unter dem Abzug arbeiten, nur bei Rotlicht!

Schale 1: Entwickler

Schale 2: Stoppbad verdünnte Essigsäure

Schale 3: Fixierbad 20%ige Na₂S₂O₃-Lösung

Schale 4: Waschwasser

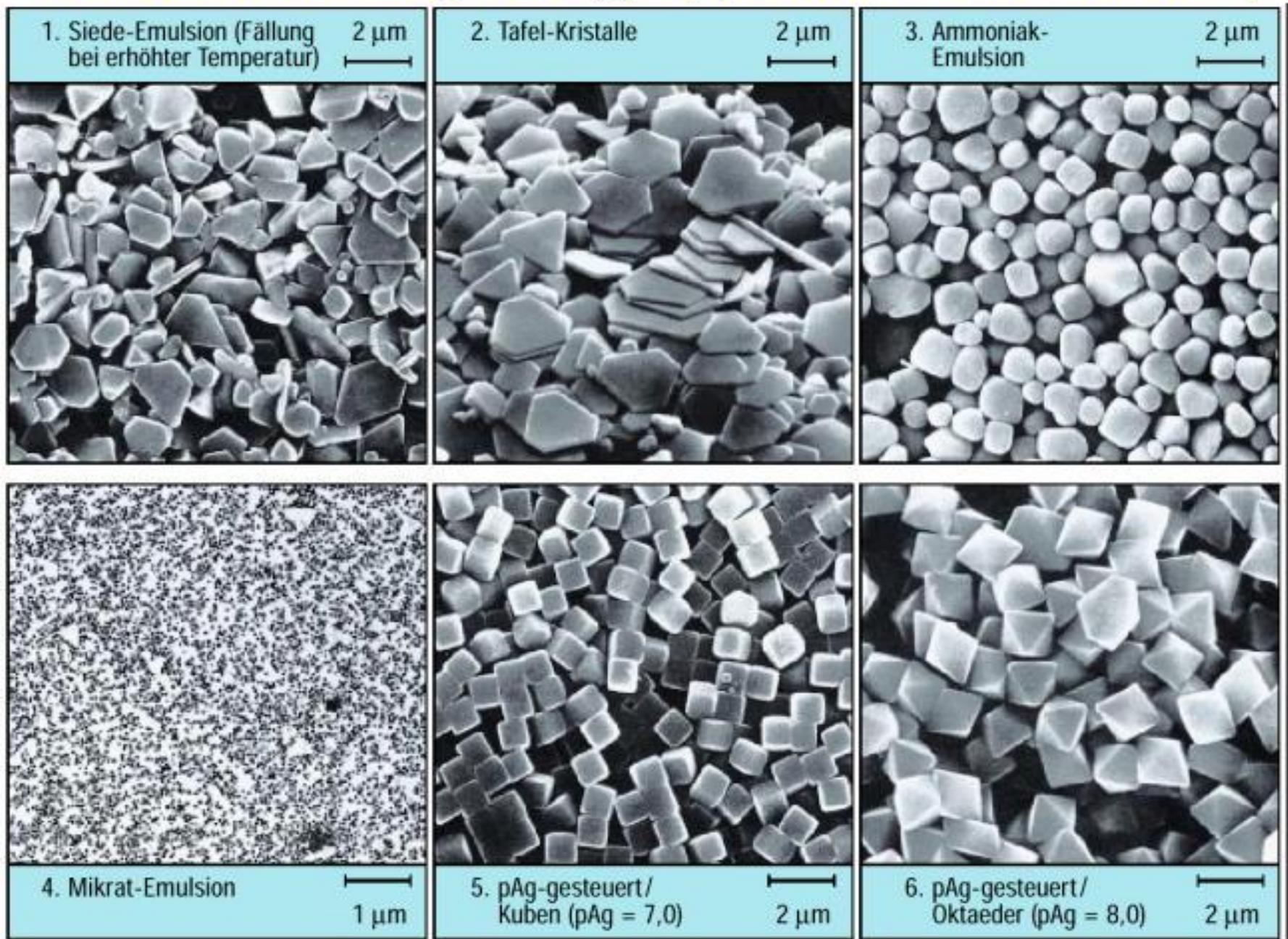
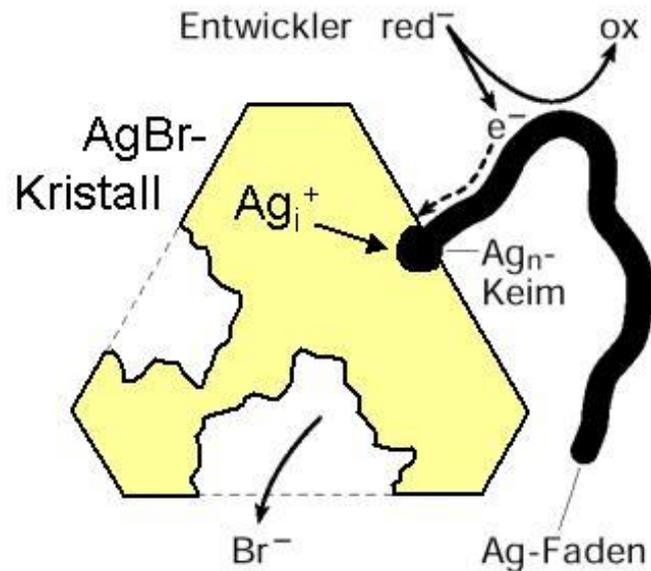


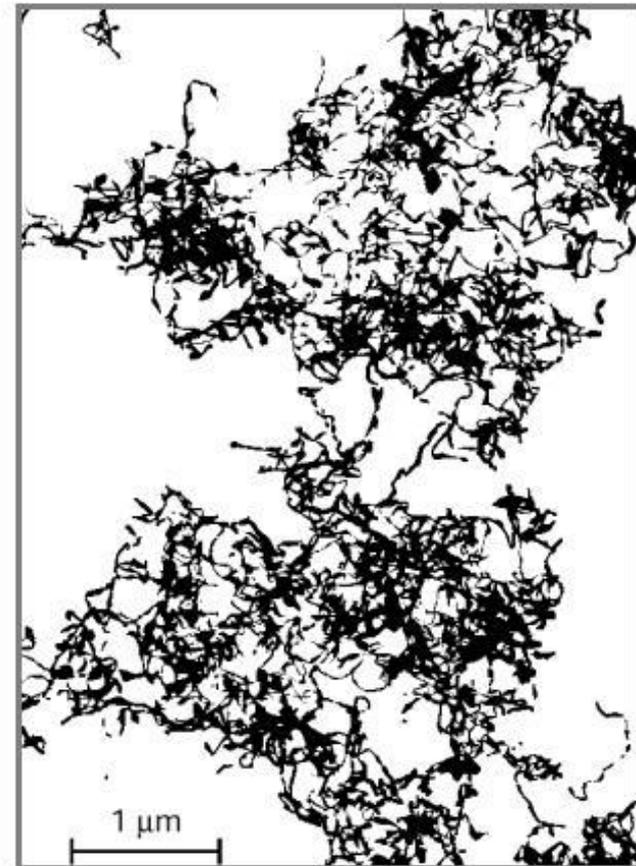
Bild aus Folienserie 26 (Fotographie) des Fonds der Chemischen I



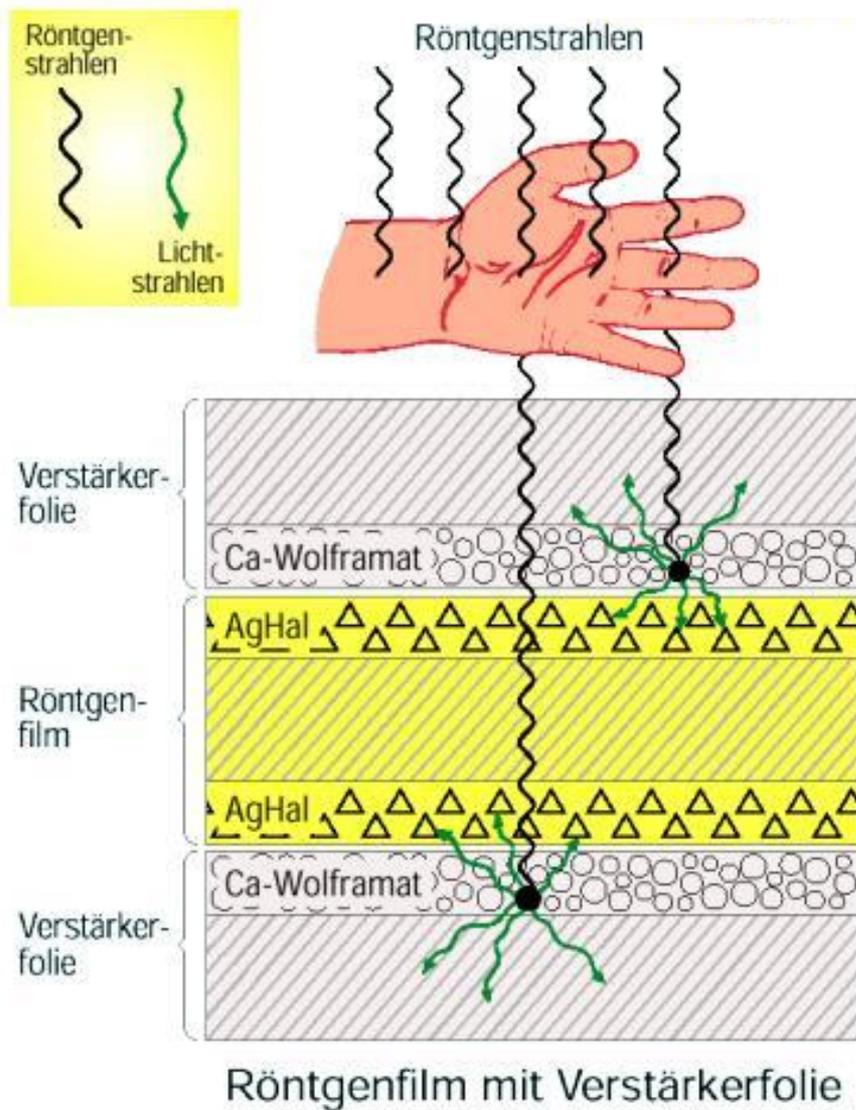
Silberabscheidung beim Entwickeln



„chemische“ Entwicklung
 Keimwachstum an der Grenzfläche AgBr/Ag_n
 (Transport von Ag_i⁺ im Kristall)



Silberabscheidung nach der Entwicklung

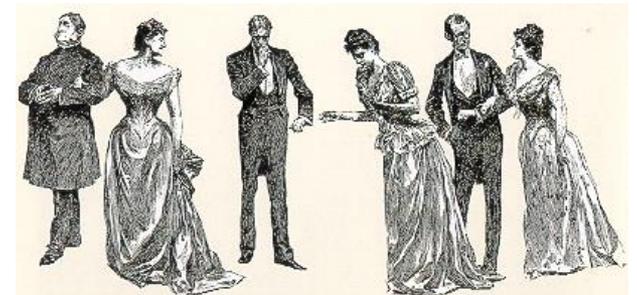
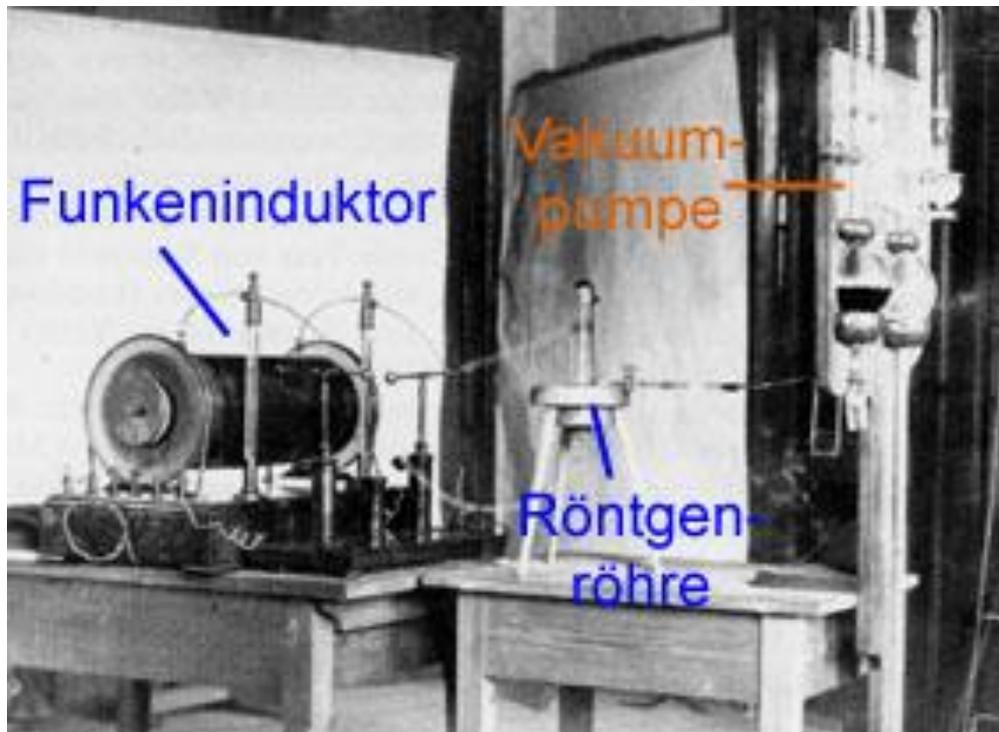
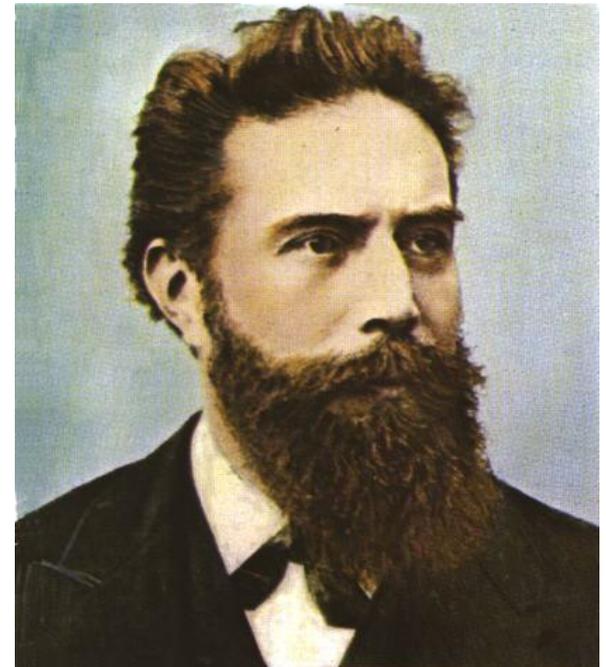


Röntgenaufnahme einer menschlichen Hand



X-Strahlen

- Röntgen, Wilhelm Conrad (1845-1923), deutscher Physiker, erster Nobelpreisträger der Physik.



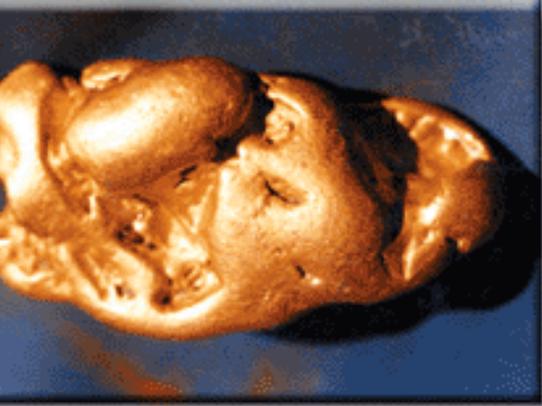


Gold: *lat. aurum* ("Gold") oder *aurora* ("Morgenröte")

- Seit dem Altertum bekannt
- Gold als göttliches Metall
- römische Weltreich wurde teilweise auf der Basis von geraubtem Gold und Silber errichtet
- Triebfedern für Christoph Kolumbus' Suche



Vorkommen: gediegen



Alchemie

300 v.Chr. - 1650 n.Chr.



- Hauptinteresse:

Umwandlung von Fe und Pb in das Edelmetall Au

- Umwandlungsagens „Stein der Weisen“

selbst in kleinsten Mengen umwandlungsaktiv

Metall der Könige

König der Metalle



Nebenprodukt: bis zu 735 Trilliarden Kilogramm Gold

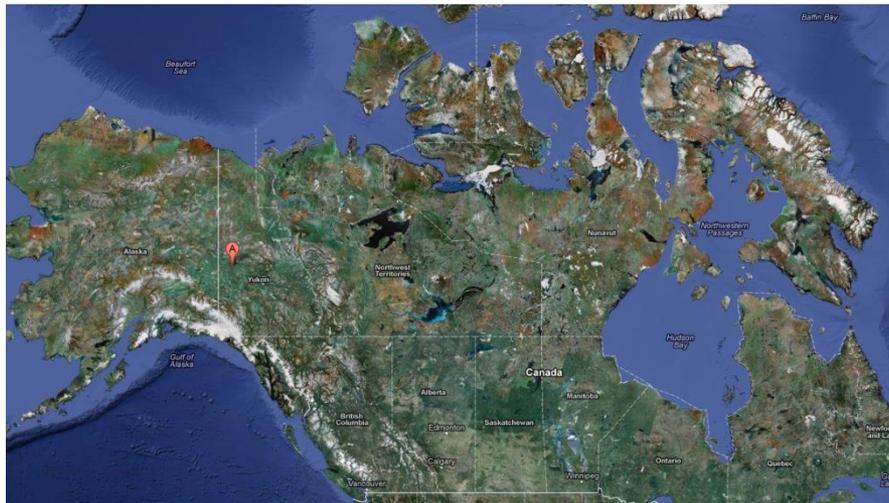
- Was aber passiert, wenn zwei dieser unglaublich dicht gepackten Sternenleichen kollidieren?





Gold Rush

Klondike: 1896 Yukon-area Indians Skookum Jim Mason and Tagish Charlie, along with Seattleite George Carmack found gold in Rabbit Creek, near Dawson, in the Yukon region of Canada





Gold: Eigenschaften

- **goldgelb** glänzendes Edelmetall, das eine sehr **hohe Dichte** besitzt
- **dehnbarste aller Metalle**, aus 1g Gold lässt sich ein 3km langer Draht ziehen
- Blattgold bis zu einer Dicke von ca. 1 Mikrometer
- sehr edles und korrosionsbeständiges Metall, das von Luft, Wasser und Säuren nicht angegriffen wird
- Nur Chlorwasser oder **Königswasser** vermögen Gold zu lösen





Gold: Verwendung

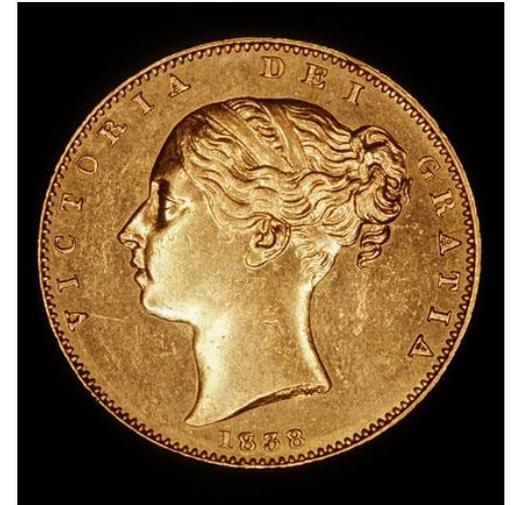
- Münzen
- Schmuck
- Spiegel
- Legierungen

1000/1000 = 24 Karat ("Gold 1000")

750/1000 = 18 Karat ("Gold 750")

585/1000 = 14 Karat ("Gold 585")

333/1000 = 8 Karat ("Gold 333")



Rotgold: 33,3-58,5% Gold, bis 30% Kupfer und 35% Silber

Weißgold: 65-80% Gold und 35-20% Palladium; oder aber auch:
33,3-75% Gold, bis 66,7% Nickel, bis 10% Kupfer und Zinn

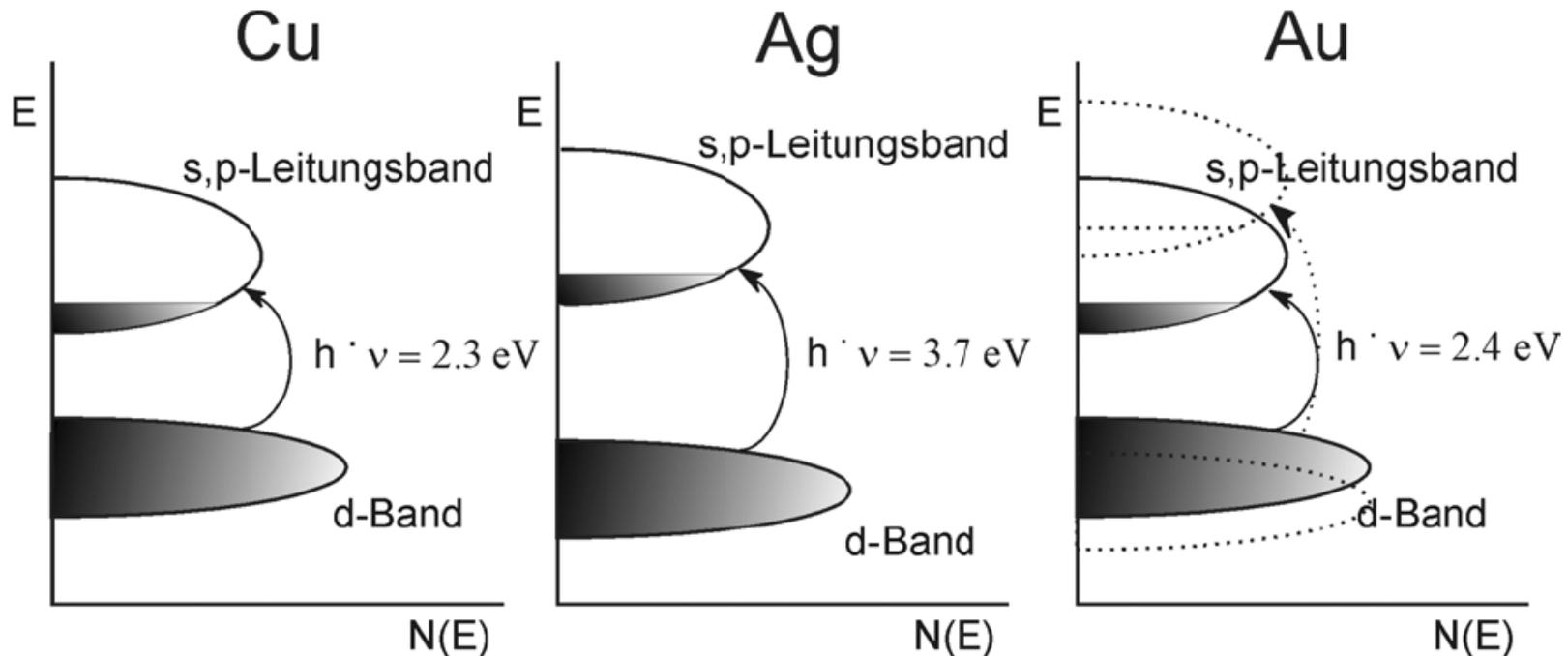
- Korrosionsschutz
- Cassiusscher **Goldpurpur** (Färben von Glas und Porzellan)



Relativistische Effekte

Exkurs: Die Farbe von Gold und andere relativistische Effekte

Die Farbe von Gold:



Bänder von Cu, Ag und Au ($E = \text{Energie}$, $N(E) = \text{Energiezustanddichte}$)



Nanotech: Cassius'scher Goldpurpur

- **Goldpurpur** ist ein 1685 von Andreas Cassius in Leiden entwickeltes Farbpigment. Es wird durch Reduktion von Gold-III-chlorid in wässriger Lösung mit Zinn-II-chlorid hergestellt. Die entstehende Lösung enthält purpurfarbiges, kolloidal gebundenes Gold auf Zinndioxid als Trägermaterial. Es ist sehr hitzebeständig und erscheint auch in größerer Schichtdicke nicht schwarz.

Goldpurpur wird zur Herstellung von rubinrotem Glas Goldrubinglas, in der Porzellanmalerei, bei Glasuren und Emaille verwendet. Heute ist es weitgehend durch preiswerteres Selenrubin Glas ersetzt

- Lösung Au: $\text{H}[\text{AuCl}_4] \times 6 \text{H}_2\text{O}$ gelöst in destilliertem Wasser (0,1 Gew. % bzw. 100mg / 100ml)
- Lösung Sn: SnCl_2 gelöst in destilliertem Wasser (1g / 100ml)
- Destilliertes Wasser



Kolloidale Goldlösung © Wolfgang Kühn



Experimente

■ Roter Goldpurpur

Zu 200ml siedendem destilliertem Wasser werden 0,1M Tetrachlorogoldsäurelösung, Natriumcarbonatlösung und Tanninlösung gegeben und umgerührt.

■ Blauer Goldpurpur

Zu 50ml kaltem destilliertem Wasser werden 0,1M Tetrachlorogoldsäurelösung, Natriumcarbonatlösung und Hydrazinhydrat (0,1%) gegeben und umgerührt



Experiment

■ **Aus Kupfermünzen werden Silbertaler und Goldmünzen**

Zinkstaub wird zu konzentrierter Kalilauge (35%ig) gegeben und zum Sieden erhitzt. Nun gibt man einige kupferhaltige Cent-Stücke in die siedende Flüssigkeit, danach mit Wasser abspülen und polieren. Die Kupfermünzen sind nun mit einer silbern glänzenden festen Schicht überzogen, anschließend die Silbermanzen in die nichtleuchtende Bunsenbrennerflamme geben, die Silbermanzen nehmen einen goldfarbenen Glanz an.



Experiment

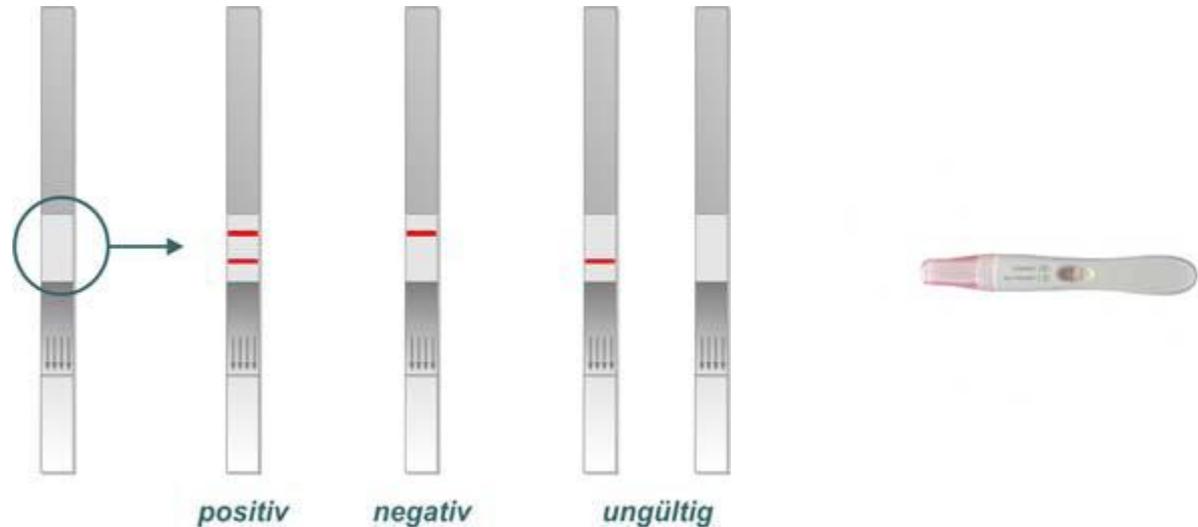
■ Vergolden

Gold III-chlorid und Natriumcyanid in Wasser lösen und auf ca. 30°C erwärmen, in die Lösung ein dünnes blankes Zinkblech geben. Nach ca. 3min hat sich das Blech mit einer dünnen glänzenden Goldschicht überzogen.

Goldbarren ausstellen

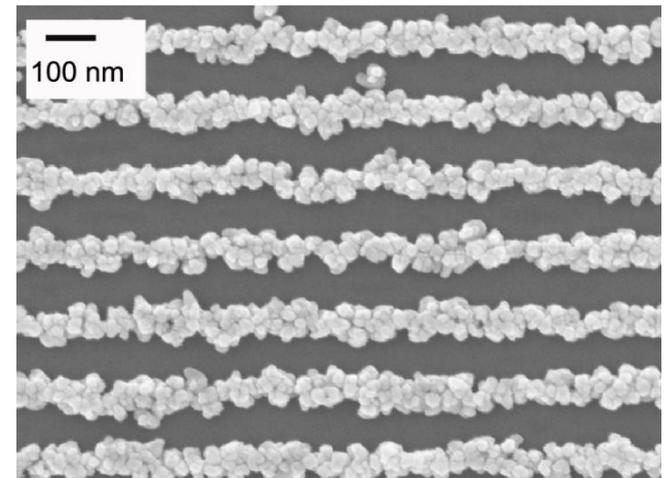


Von roten Gläsern zum Schwangerschaftstest



humanes Choriongonadotropin (hCG)

Ein Gold-Nanodraht unter dem Rasterelektronen-Mikroskop:
Tausende Gold-Nanopartikel bilden einen winzigen Draht.





Goldvorkommen

Primäre Lagerstätten



Gold ist oft an Quarzgänge gebunden

Sekundäre Lagerstätten



Gold- und Platinnuggets aus „Seifenlagerstätten“, die durch Verwitterung und Auswaschung primärer Vorkommen entstanden sind

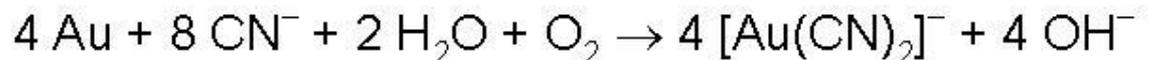
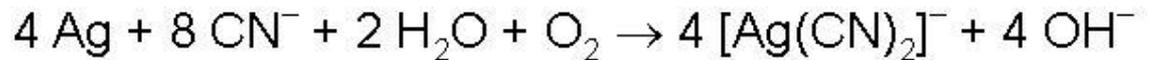


Cyanidlaugerei: Gold- und Silbergewinnung



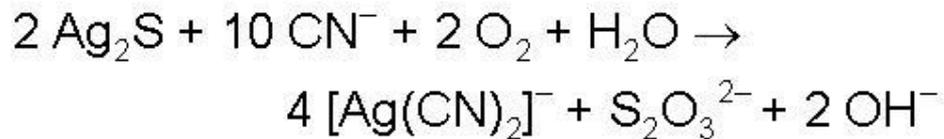
Goldwäscher,
Holzschnitt von Agricola 1556

Elementares Gold oder Silber

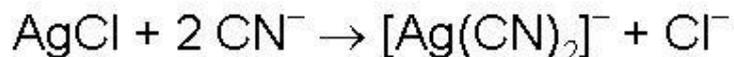


Triebkraft für die Oxidation zu Ag(I) und Au(I) ist die Bildung der extrem stabilen Cyanidkomplexe

Silbersulfid



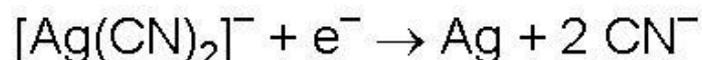
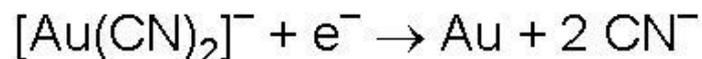
Silberchlorid



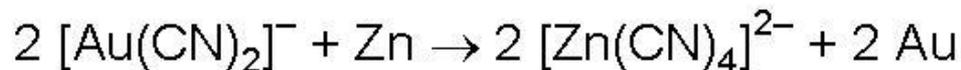
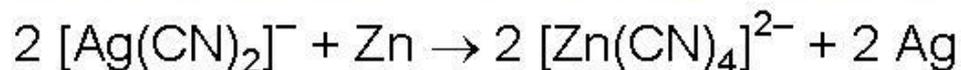


Abscheidung von Ag und Au aus Cyanidkomplexen

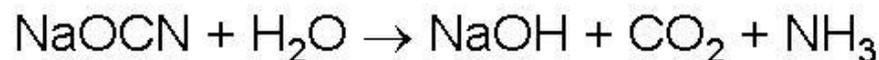
Elektrolyse



Zementation (Reduktion und Ausfällung durch Zink)

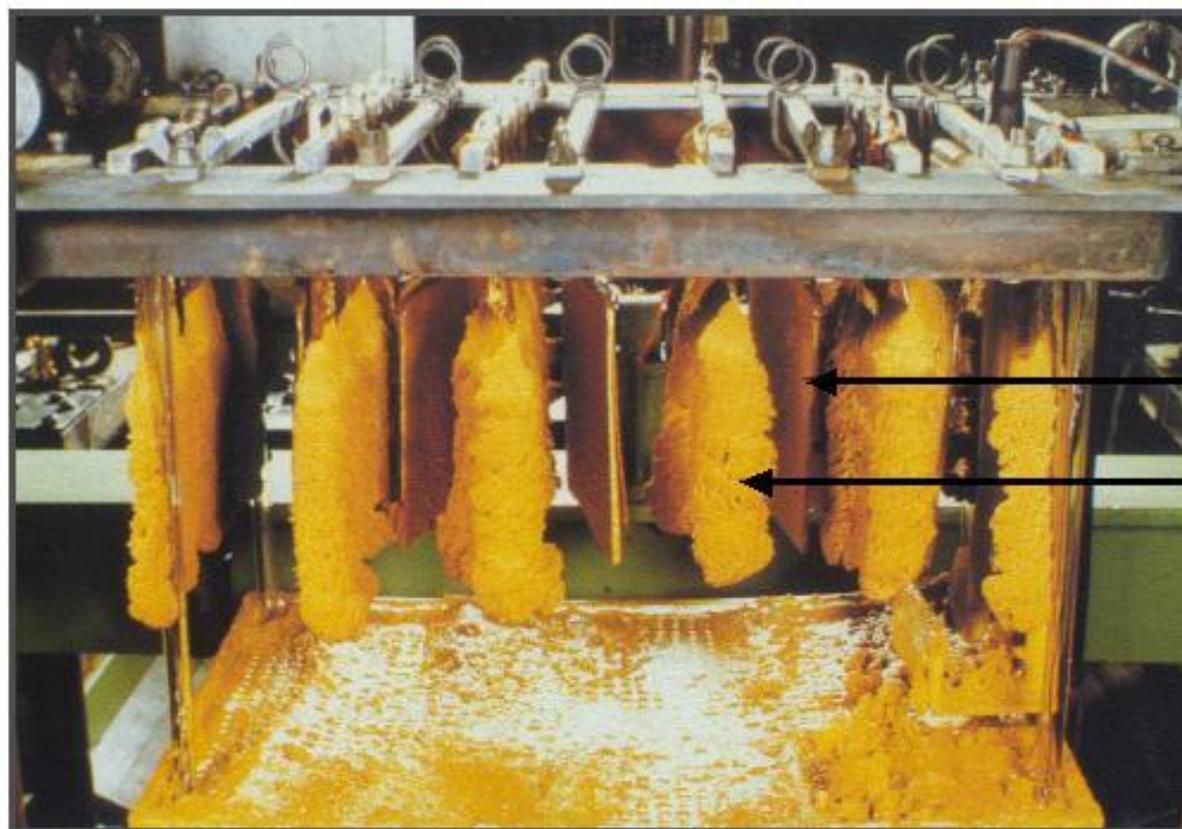


Entgiftung





Goldraffination nach Wohlwill



⊖ Kathode

⊕ Anode

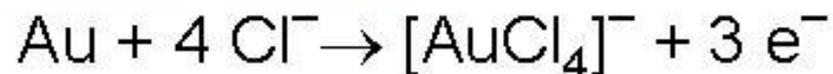
Zellspannung:

1 – 1.5 V

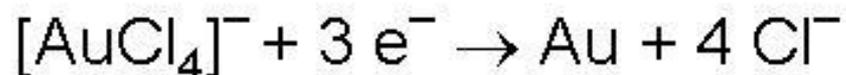
Stromdichte (Anode):

1500 A/m²

Anode: ⊕



Kathode: ⊖





Umweltproblematik - Cyanidlaugerei

Ok Tedi Goldmine / Papua-Neuginea

0.8 g/t Au



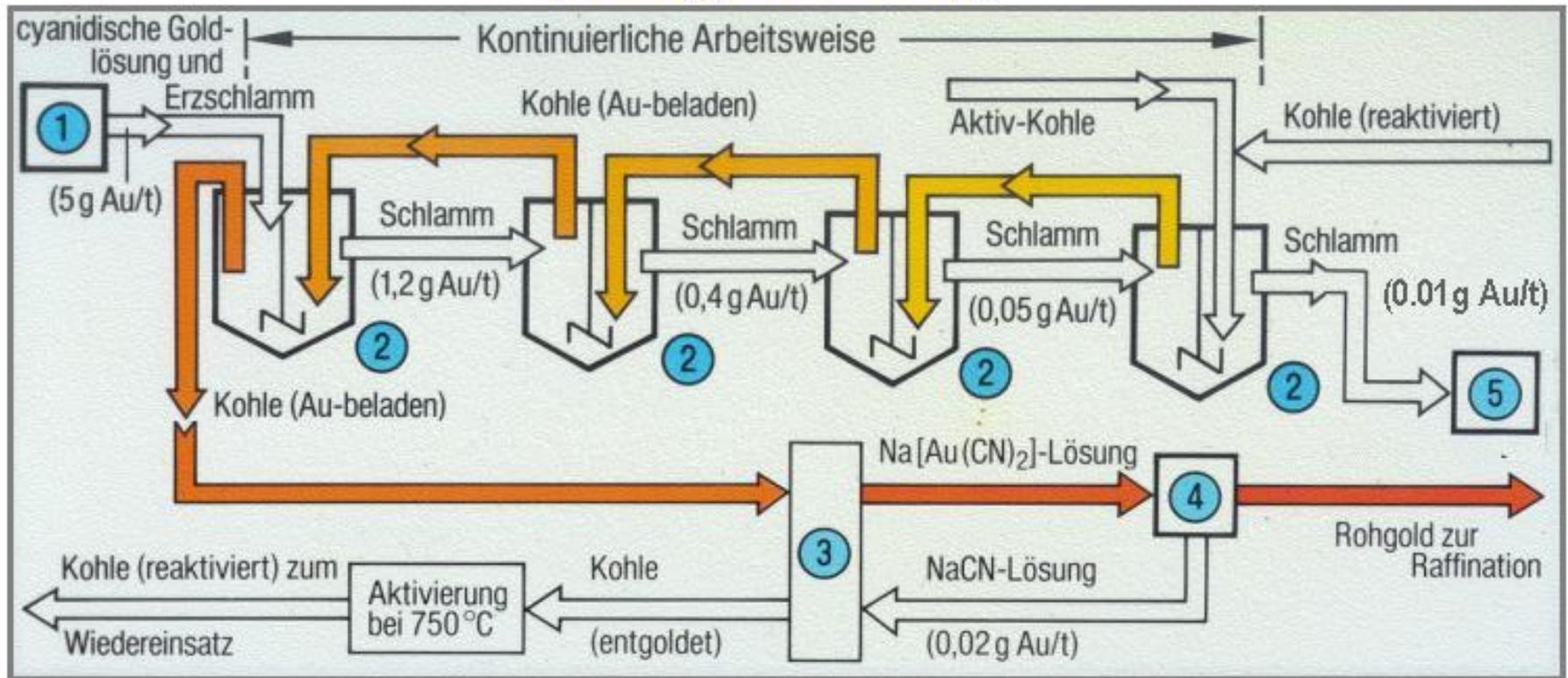
Goldmine Aurul / Rumänien

Am 30. Jänner 2000 barst der Damm eines Auffangbeckens für verseuchtes Wasser aus der Goldmine Aurul nahe der rumänischen Stadt Baia Mare. Rund 100.000 Kubikmeter Schlamm ergossen sich in den Fluss Lapus und über die Somes in die Theiß, die bei Belgrad in die Donau mündet. Monatlang war in den Gewässern durch die „Giftsuppe“ jedes Leben ausgelöscht.





Goldgewinnung

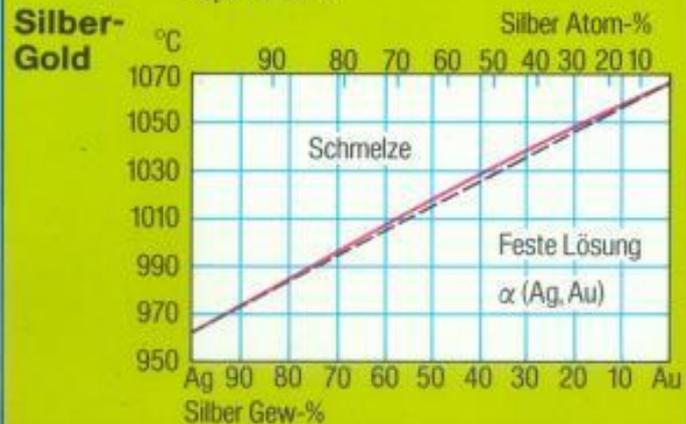
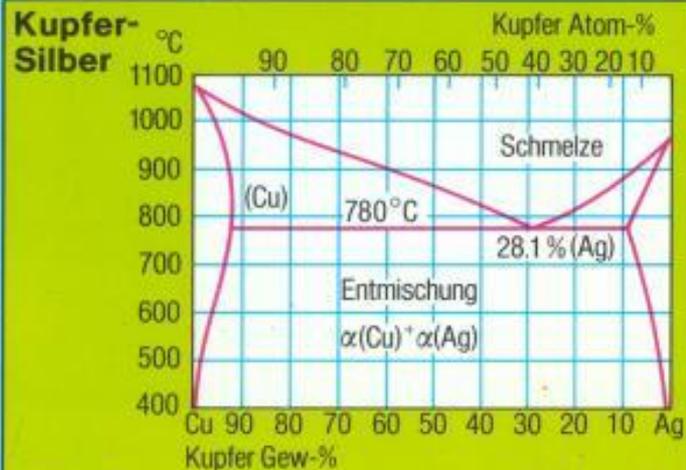


- | | |
|------------------------------|-------------------------------|
| ① Cyanidlaugung | ③ Eluierung bei 110°C |
| ② Adsorption an Aktivkohle | ④ Reduktion durch Elektrolyse |
| ⑤ Entgiftung durch Oxidation | |



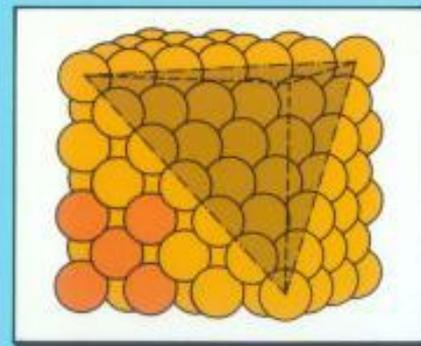
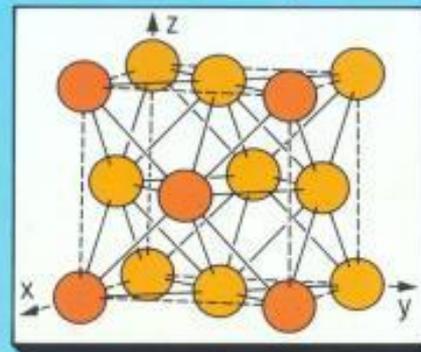
Silber und Gold- Zustandsdiagramme / Strukturen

Phasendiagramme



Metallstrukturen

Die kubisch dichteste Kugelpackung der Metalle Au, Ag, Pt, Pd, Rh





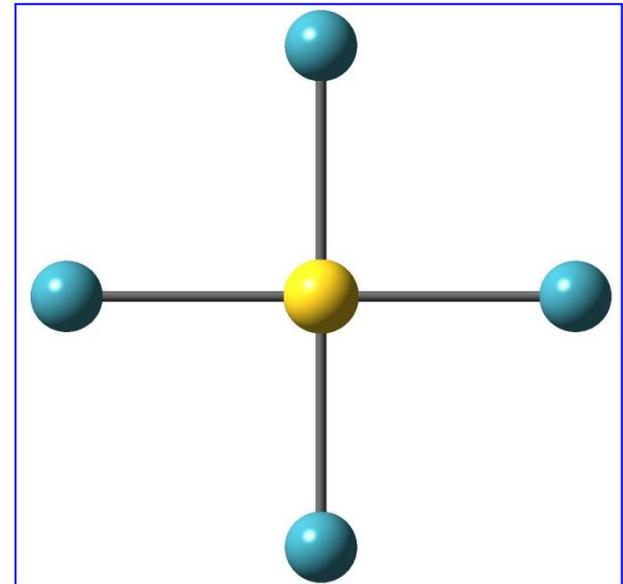
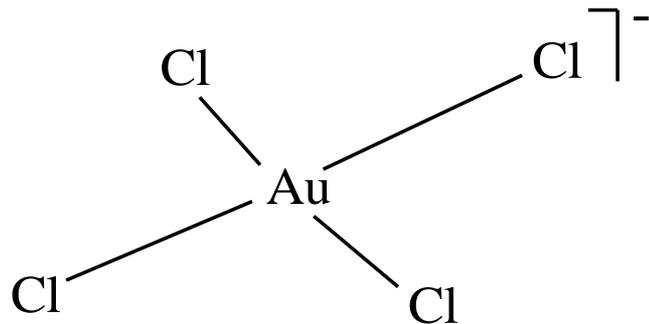
Gold- und Silberbarren





Quadratisch planare Komplexe

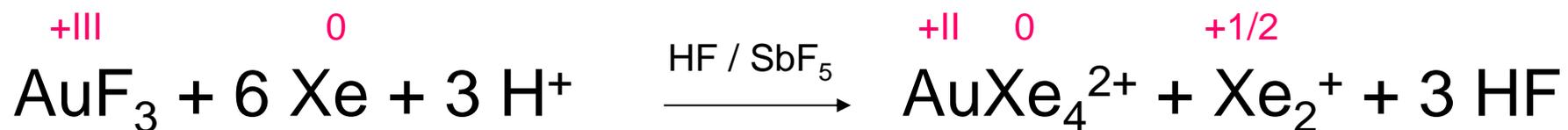
Aurate(III)



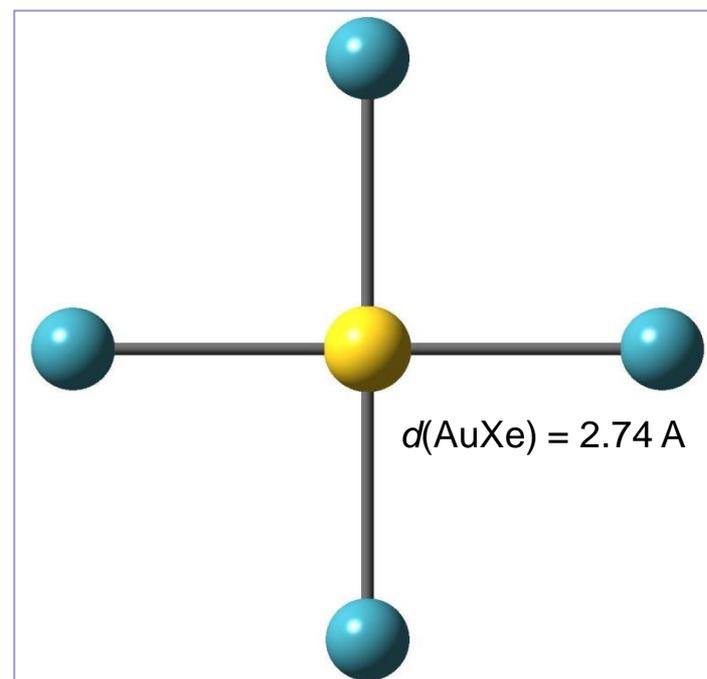
d^8	Ligandenfeldaufspaltung	Koordinationsgeometrie	
		quadratisch-planar	oktaedrisch
Ni^{2+}		$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
Pd^{2+}		$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	----
Pt^{2+}		$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	----



Gold-Edelgas-Verbindungen

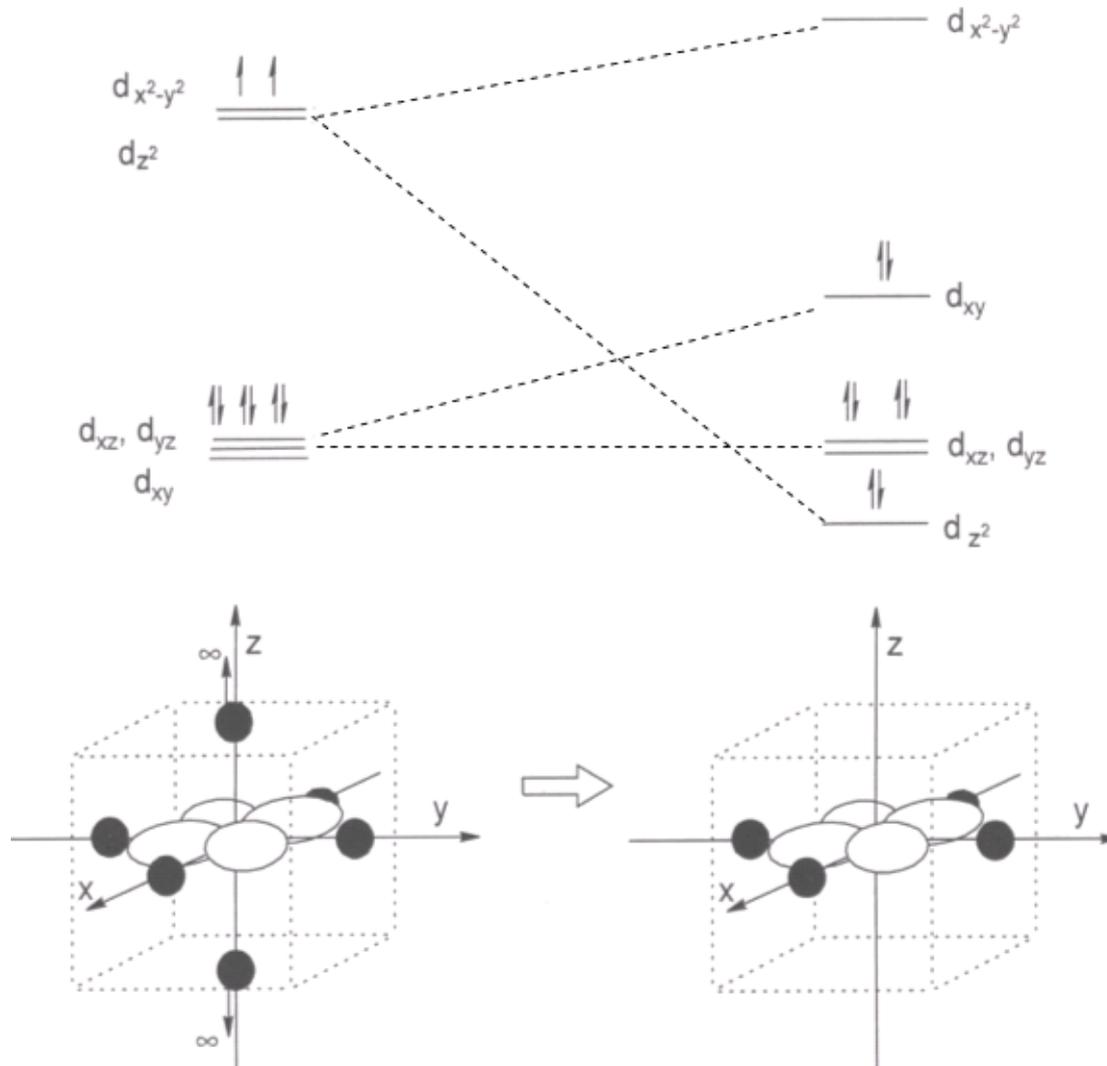


$T_{\text{Zersetzung}} = -40^\circ\text{C}$





Ligandenfeldaufspaltung

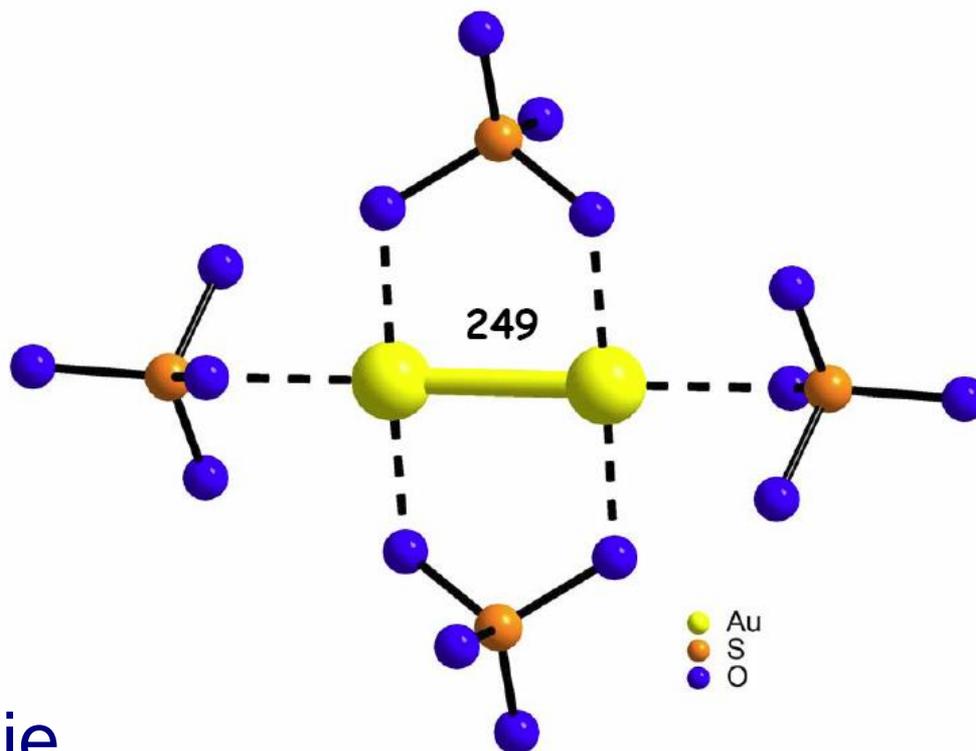




Gold(II): $\text{AuSO}_4 = [\text{Au}_2](\text{SO}_4)_2$

Früher: $\text{Au}^+/\text{Au}^{3+}$

Heute: X-ray $[\text{Au}_2]^{4+}$



Aurophilie



Roentgenium (Seit 17. November 2006)



Halbwertszeit des Isotops ${}^{272}\text{Rg} = 2042 \mu\text{s}$.

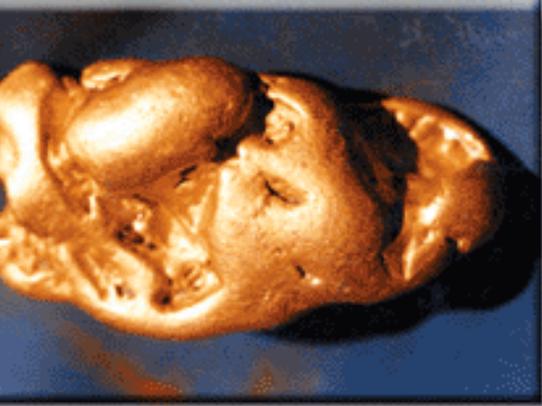
Elektronenkonfiguration
 $[\text{Rn}]5f^{14}6d^{10}7s^1$





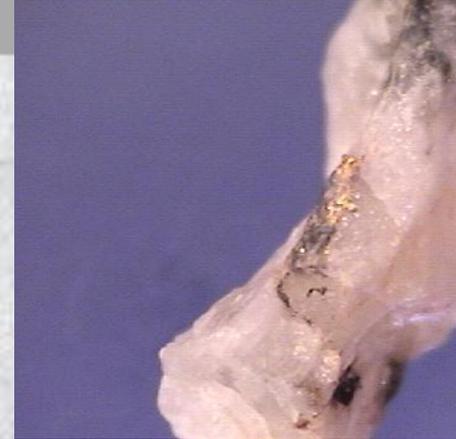
Zusatz: Weil wir Zeit haben ...

- Ein kleiner Vortrag zur Chemie der Goldhalogenide



Alchemie

300 v.Chr. - 1650 n.Chr.



- Hauptinteresse:

Umwandlung von Fe und Pb in das Edelmetall Au

- Umwandlungsagens „Stein der Weisen“

selbst in kleinsten Mengen umwandlungsaktiv

Metall der Könige



Gold(III)-Halogenide in der Gasphase



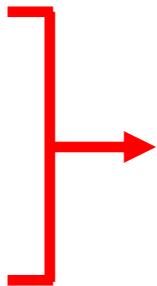
Strukturbestimmung - Vorhersage
(AuF_3 und Au_2F_6) - ED

A. Schulz, M. Hargittai,
J. Am. Chem. Soc., **2000**, 122, 3127.



Strukturbestimmung- Vorhersage
(Au_2Cl_6) - ED

M. Hargittai, A. Schulz,
J. Am. Chem. Soc., **2001**, 123, 1449.

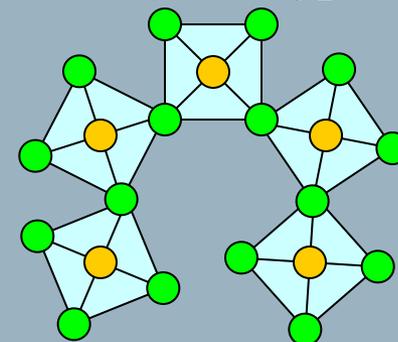


Quantenmechanische Vorhersage

A. Schulz, M. Hargittai,
Chem. Eur. J., **2001**, 7, 3657.

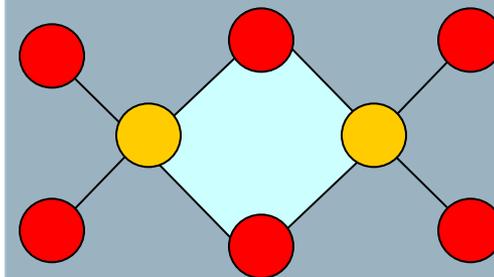


Festkörper (AuF_3)_n



Spiralförmige Ketten

Festkörper Au_2X_6 (X = Cl, Br)



Planare Dimere



Gold + Halogen

$$\text{Korrosion} = \sum [S_i(\text{Gold}) + S_i(\text{Halogen})]^{(1+?)}$$

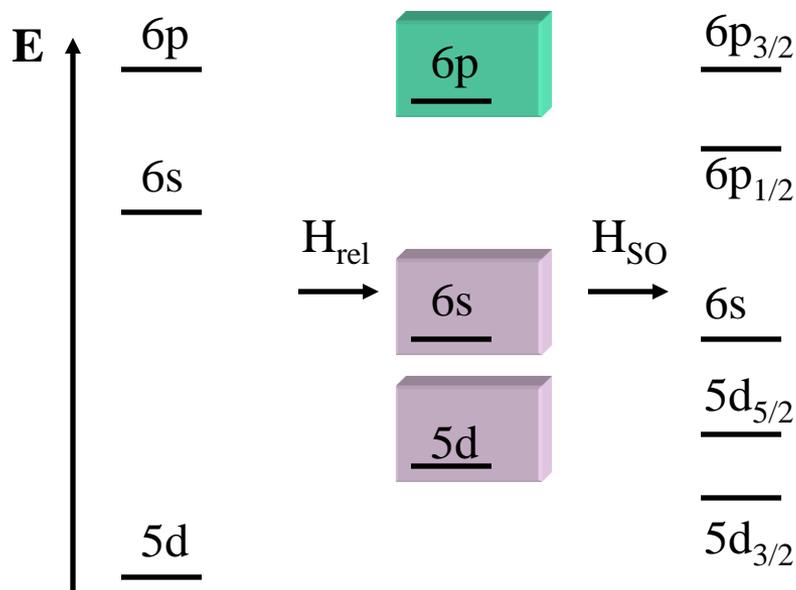
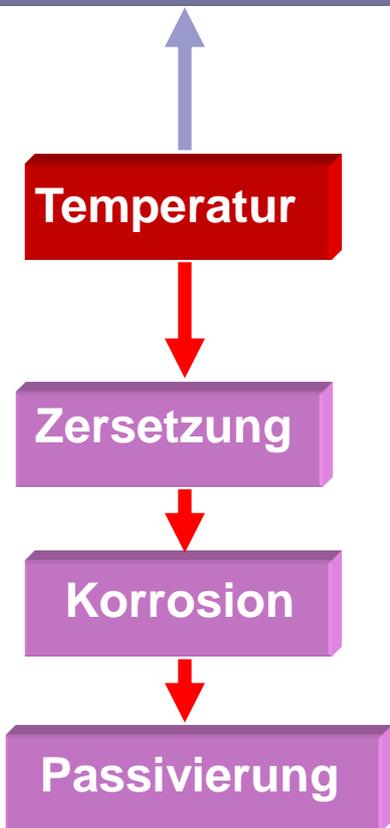
i = relativistische Effekte
(S = Schwierigkeit)



Starke Moleküldynamik

In der Gasphase

A. Schulz, M. Hargittai,
Chem. Eur. J., 2001, 7, 3657.



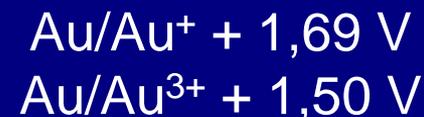
Relativistische Effekte



(außergewöhnliche) Eigenschaften

König der Metalle

Positivsten Redoxpotentiale



Pseudohalogenid

Größte Pauling EN

EN = 2.4 *cf.* 2.5 für Iod

Negativste EA, positivste IE

EA = -2.31 eV / IE = +9.22 eV

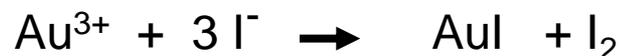
Au-Au, Au-cluster, AuX_n , Cs^+Au^-



Oxidationsstufen: +I, +II, +III und +V

Elektronenkonfiguration vom Gold: $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$

Gold(I)halogenide



Gold(III)halogenide



Gold(II)halogenide



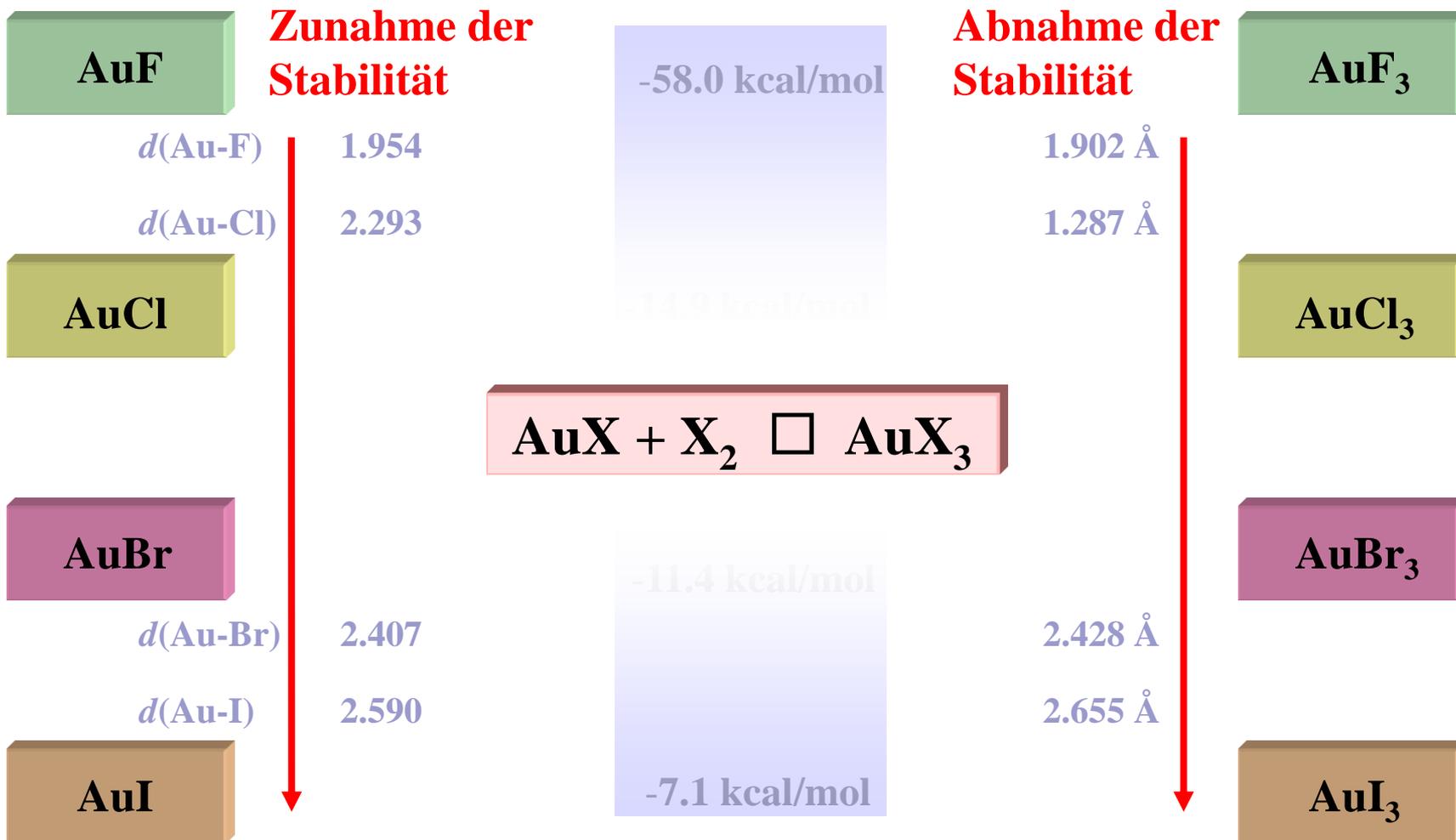
Gold(V)halogenide



Stabilste Oxidationsstufe + III für F, Cl, Br und + I für I



Gold(I)- vs. Gold(III)-Halogenide



DG₂₉₈[CCSD(T)]



Elektronenkonfiguration: AuX

Au⁺: (d¹⁰)

CCSD(T)

AuX	q(Au)	q(X)	BO (AuX)	Natural Electron Configuration
F	0.5273	-0.5273	0.4737	[core]6s(0.66)5d(9.74)6p(0.05)
Cl	0.5040	-0.5040	0.4853	[core]6s(0.61)5d(9.86)6p(0.02)
Br	0.4383	-0.4383	0.5471	[core]6s(0.66)5d(9.88)6p(0.02)
I	0.3386	-0.3386	0.6420	[core]6s(0.73)5d(9.91)6p(0.02)

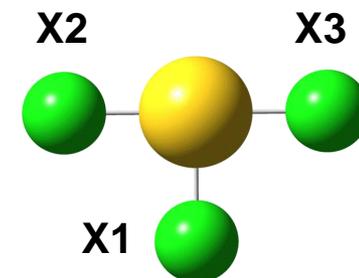
ca. 50 % Kovalente Bindungsanteile



Elektronenkonfiguration: AuX_3

$\text{Au}^{3+}: (d^8)$

A. Schulz, M. Hargittai,
Chem. Eur. J., **2001**, 7, 3657.



T- AuX_3	$q(\text{Au})$	$q(\text{X1})$	$q(\text{X2/X3})$	Natural Electron Configuration
F	1.438	- 0.378	-0.530	[core] 6s(0.51)5d(8.96)6p(0.09)
AuF	0.527			[core]6s(0.66)5d(9.74)6p(0.05)
Cl	0.969	-0.187	-0.391	[core]6s(0.62)5d(9.36)6p(0.04)
Br	0.785	-0.128	-0.328	[core]6s(0.69)5d(9.47)6p(0.05)
I	0.543	-0.060	-0.242	[core] 6s(0.79)5d(9.60)6p(0.06)
AuI	0.339			[core]6s(0.73)5d(9.91)6p(0.02)



Gasphasenstruktur des Au_2F_6

1. Elektronenbeugungsexperiment

600 K

100% Au_2F_6

$d(\text{Au}-\text{F}_{\text{terminal}})$

exp. 1.876 (0.006) Å

theo. 1.873 Å

$d(\text{Au}-\text{F}_{\text{verbrückt}})$

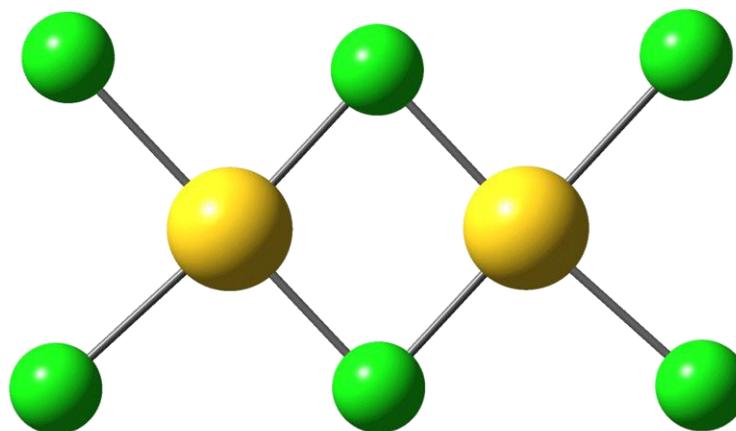
exp. 2.033 (0.007) Å

theo. 2.030 Å

$d(\text{Au}\cdots\text{Au})$

exp. 3.082 (0.006) Å

theo. 3.075 Å



MP2 Niveau

F: 6-311+G(3df)

Au: (2111111111,41111,211111,1111); au-ecp-mwb 4 60

2. Elektronenbeugungsexperiment

1094 K

94.4% AuF_3 + 5.6% Au_2F_6

$d(\text{Au}-\text{F}_{\text{terminal}})$

exp. 1.885 (0.011) Å

theo. 1.873 Å

$d(\text{Au}-\text{F}_{\text{verbrückt}})$

exp. 2.055 (0.014) Å

theo. 2.030 Å

$d(\text{Au}\cdots\text{Au})$

exp. 3.113 (0.021) Å

theo. 3.075 Å



Gasphasenstruktur des AuF_3

Elektronenbeugungsexperiment:

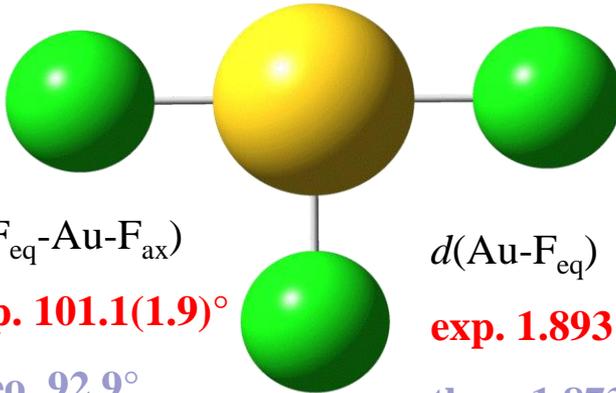
1094 K

94.4% AuF_3 + 5.6% Au_2F_6

$d(\text{Au}-\text{F}_{\text{ax}})$

exp. 1.913 (0.008) Å

theo. 1.903 Å



$\langle \text{F}_{\text{eq}}-\text{Au}-\text{F}_{\text{ax}} \rangle$

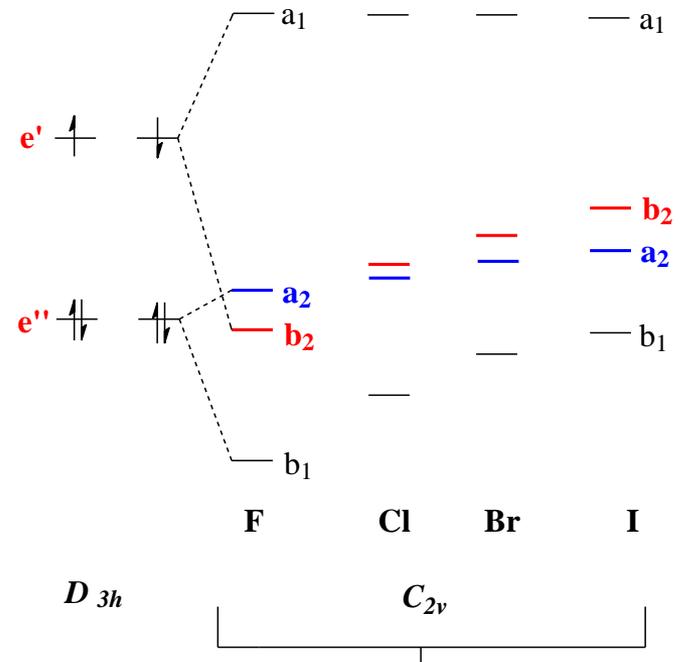
exp. 101.1(1.9)°

theo. 92.9°

$d(\text{Au}-\text{F}_{\text{eq}})$

exp. 1.893 (0.012) Å

theo. 1.873 Å



MP2 Niveau

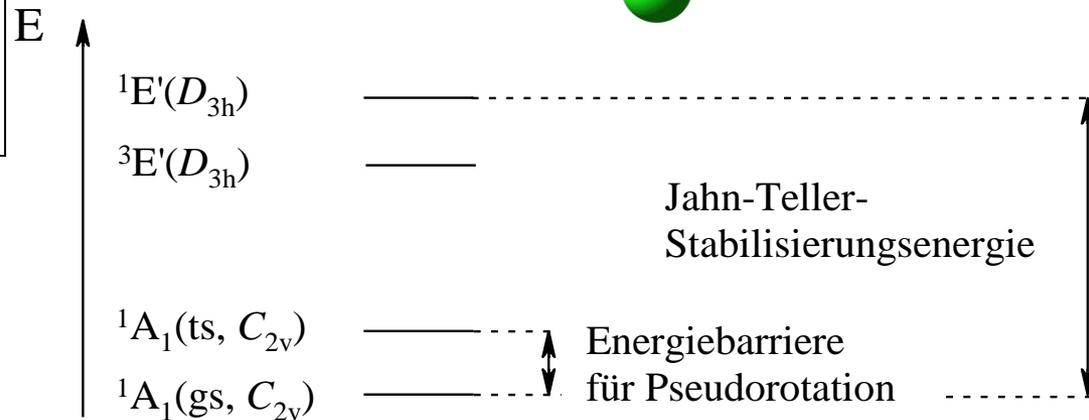
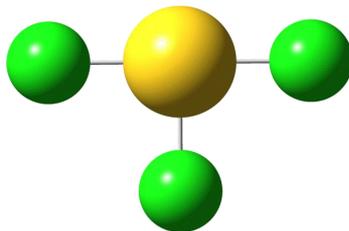
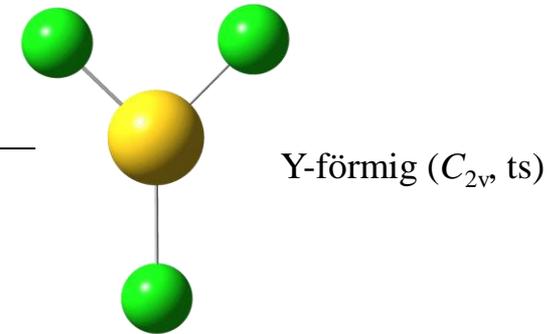
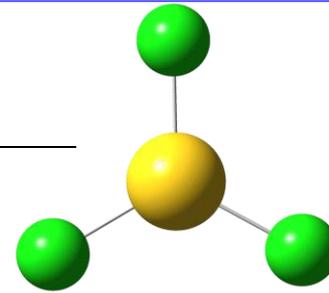
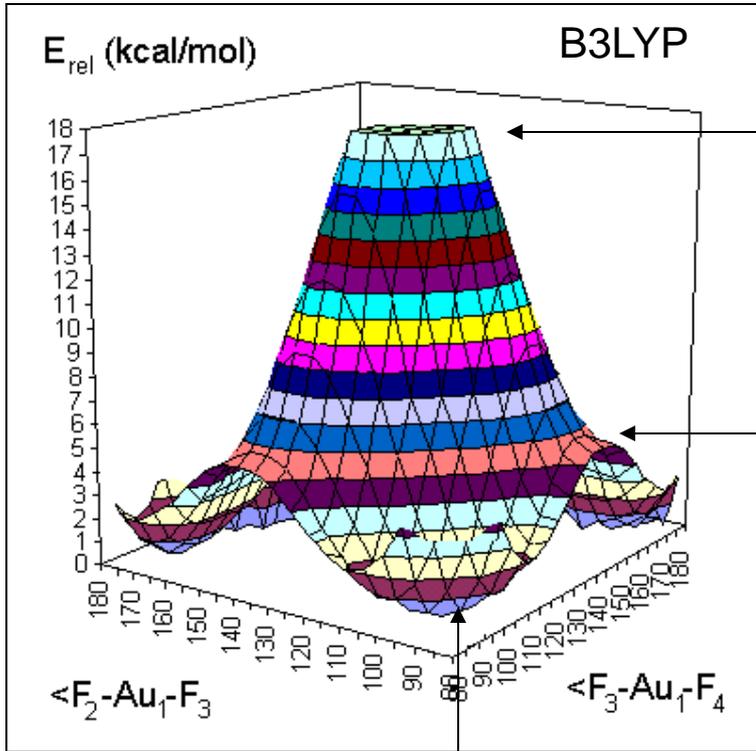
F: 6-311+G(3df)

Au: (2111111111,41111,211111,1111); au-ecp-mwb 4 60

Qualitatives MO-Schema des JT-Effektes

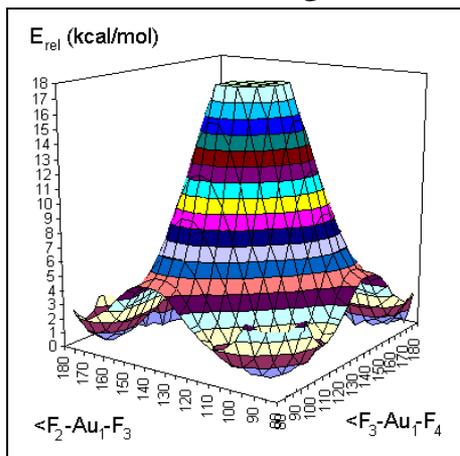


Jahn-Teller-Effekt im AuF_3 (gs = ground state, ts = transition state)



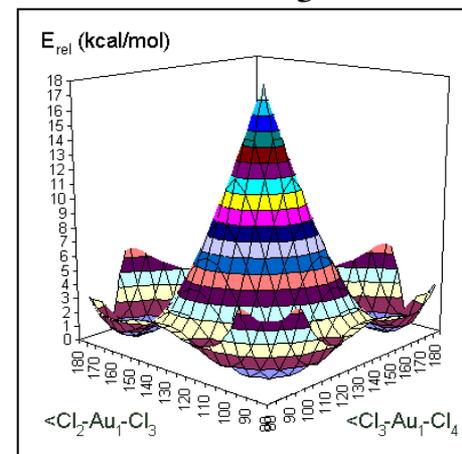


Jahn-Teller-Flächen in AuX_3



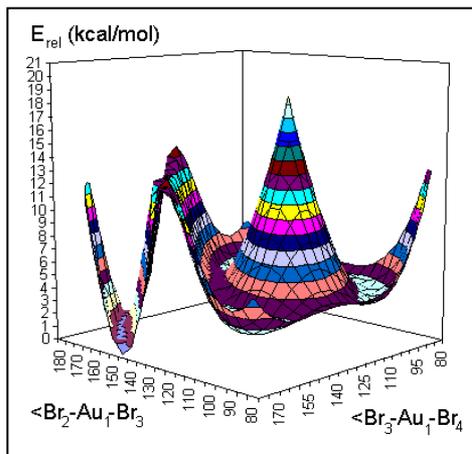
Statische
JT-Systeme

$$DE_{\text{T-Y}} \text{ (kcal/mol)} = 5.7 \quad 3.0$$

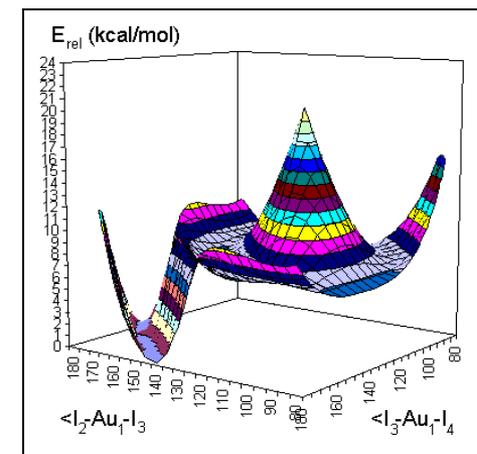


Dynamische
JT-Systeme

$$DE_{\text{T-Y}} \text{ (kcal/mol)} = 1.3 \quad -0.7$$

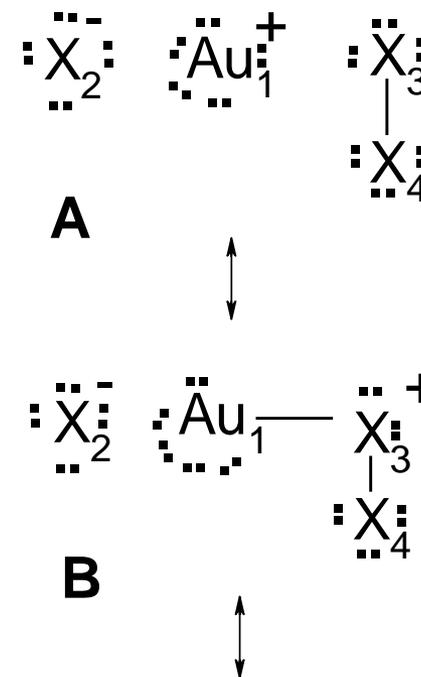
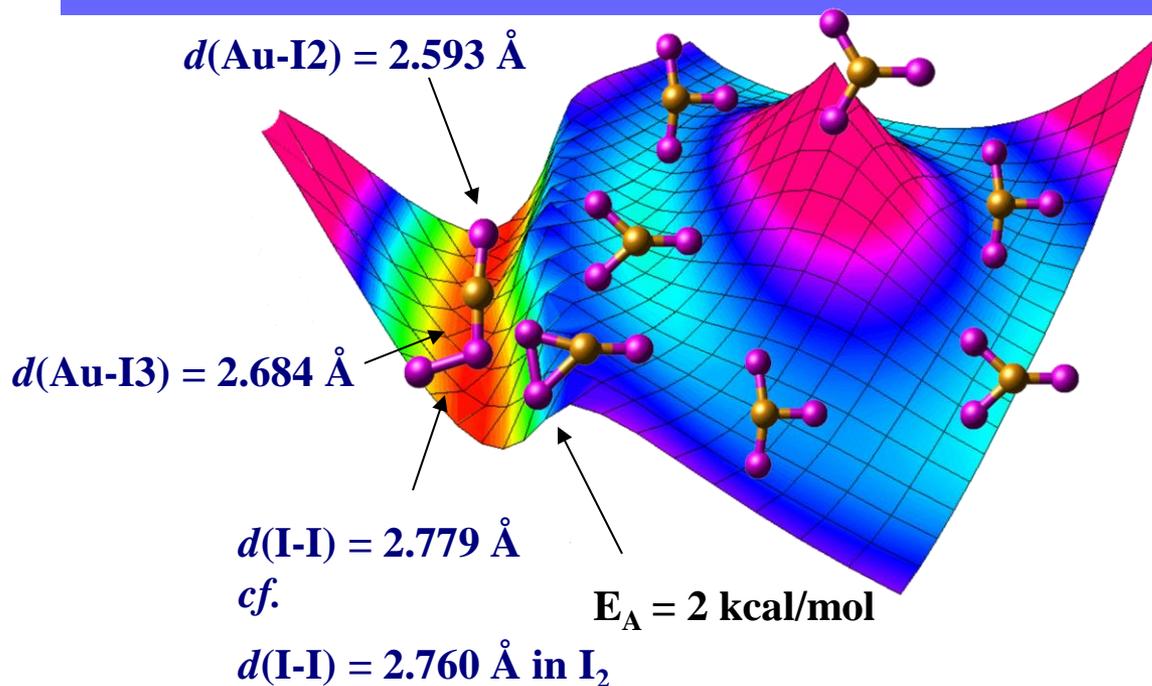


CCSD(T)





Closed-shell- Wechselwirkung im AuI...I₂-Addukt



CCSD(T)

Au: (2111111111,41111,211111,1111);

[Kr]4d¹⁰4f¹⁴;

I: (311,311,1);

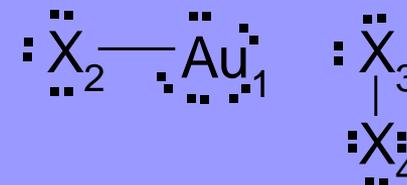
[Kr]4d¹⁰

**Donor-Acceptor-
Wechselwirkung (kcal/mol)**

I-Au → I-I 22

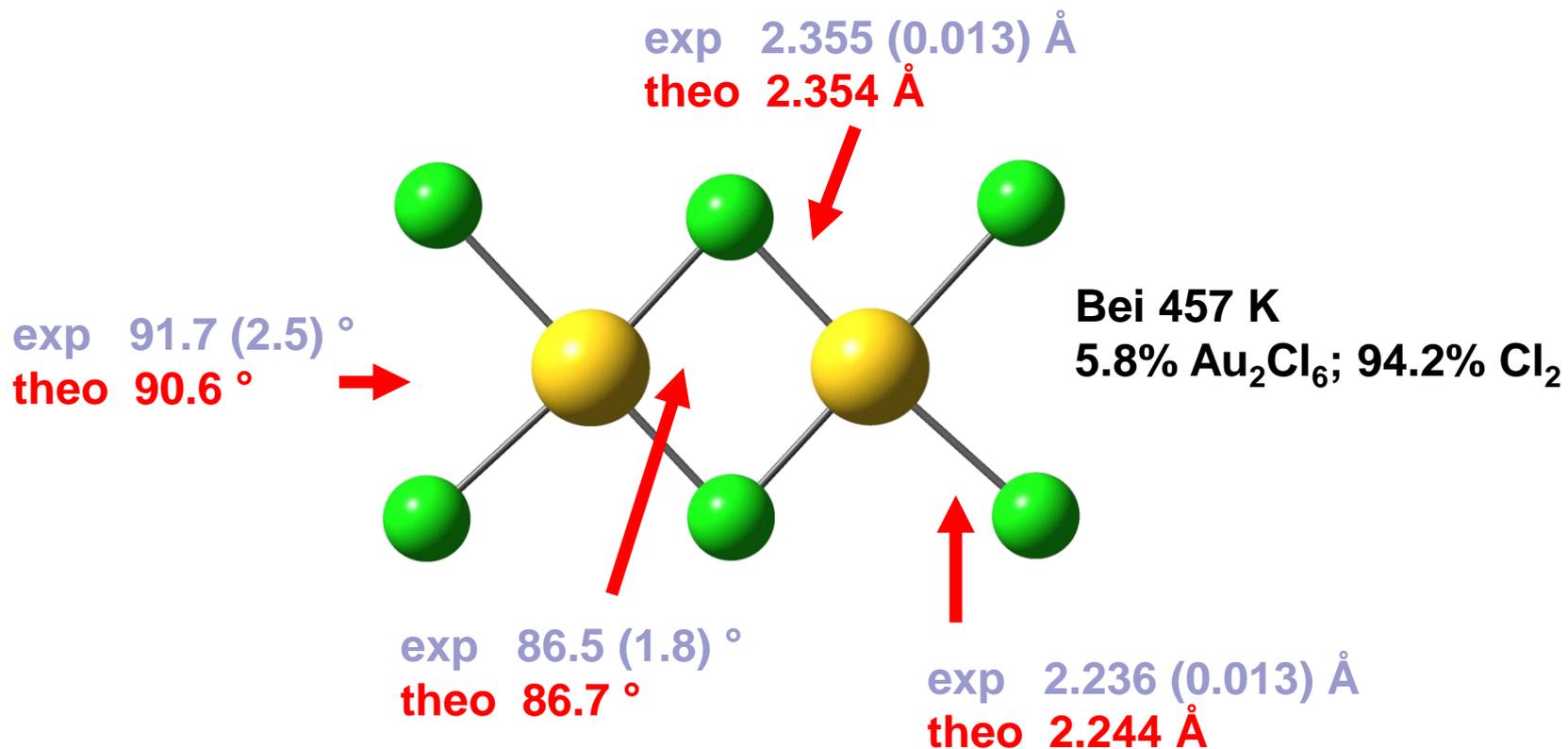
I-I → Au-I 127

p-LP(I) → s*(Au-I) 79





Au₂Cl₆: Gasphasenstruktur





Experimente

- 1) Elektrolytisches Verkupfern und Versilbern von Messern etc.
- 2) Blattgold projizieren
- 3) Cu-Stab biegen
- 4) $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ + Watte + Schwefelsäure (Cu-Seide)
Cu-formiat (5 g) im Rggl. Erhitzen
- 5) Nachweis von reduzierenden Zucker mit Fehling'scher Lösung
Fehling I : 30 g Seignette-Salz in 100 ml H_2O
Fehling II: 10 g CuSO_4 in 100 ml H_2O
- 6) CuSO_4 -Lösung (0,01 m) mit KI-Lösung (1,5 %) oder mit festem KI versetzen
- 7) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ -Lösung an Luft bringen
Die Cu(I)-Lösung wird aus 1 g CuSO_4 , 10 g Cu-wolle in 80 ml + 120 ml konz. NH_3 -Lösung hergestellt, mit Gummistopfen luftdicht verschlossen und stehengelassen
- 8) Hochtemperatur-Supraleiter vorführen mit Permanent-Magnet
- 9) Silbergegenstände (Löffel, Schale) putzen:
Löffel auf Alu-Folie, die Soda-Lösung enthält, legen Alu-Folie löst sich zum Teil auf, oder mit Thioharnstoff und Salzsäure
- 10) $\text{Ag} + \text{S}_8$