

Vergleich der Gruppen 11 und 12 (Neben-Gruppen Ib und IIb)

Thomas Heidl, WS 00/01

Gliederung

1	Allgemeines.....	1
2	Die Entdeckung der Metalle	1
3	Vorkommen und Darstellung der Metalle	2
4	Vergleich hinsichtlich physikalischer Eigenschaften	3
5	Das Redox-Potential.....	4
6	Die Oxidationsstufen der Metalle.....	4
7	Aspekte aus der Koordinationschemie	5
7.1	d ¹⁰ -Systeme.....	5
7.2	d ⁹ -Systeme	6

Einstieg:

1 Allgemeines

Bei den betrachteten Elementen handelt es sich um diejenigen der 11. und der 12. Gruppe des Perioden-Systems, also um die Metalle Kupfer, Silber und Gold sowie Zink, Cadmium und Quecksilber. Die noch namenlosen (instabilen) Elemente 111 und 112, die bereits hergestellt wurden, werden in die Betrachtung nicht mit einbezogen. Die Elektronen-Konfiguration in der Kupfer-Gruppe ist jeweils [Edelgas] s¹d¹⁰, in der Zink-Gruppe ist sie [Edelgas] s²d¹⁰. Die vollgefüllten d-Energie-Niveaus deuten bereits darauf hin, dass es sich bei den betrachteten Elementen nicht um typische Übergangsmetalle handelt. Eine Ähnlichkeit zu den Hauptgruppen-Metallen ist zu erwarten.

Da bereits große Unterschiede innerhalb der Gruppen bestehen, kann der Vergleich zwischen Kupfer- und Zink-Gruppe keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben, was die Nennung sämtlicher Ausnahmen angeht.

2 Die Entdeckung der Metalle

Ex 31, 1 - 11

Der Herr sprach zu Mose: ²Siehe, ich habe Bezalel [...] beim Namen gerufen ³und ihn mit dem Geist Gottes erfüllt, mit Weisheit, mit Verstand und mit Kenntnis für jegliche Arbeit: ⁴Pläne zu entwerfen und sie in Gold, Silber und Kupfer auszuführen [...]: ...und alle Geräte des Zeltens, ⁸den Tisch mit seinen Geräten, den Leuchter aus reinem Gold ...

Die Metalle der Kupfer-Gruppe sind schon sehr lange bekannt. Der Auszug des Volkes Israel aus Ägypten, auf den sich die oben zitierte Bibel-Stelle bezieht, wird auf etwa 1250 v. Chr. datiert. Doch die angesprochenen Metalle scheinen schon weit verbreitet und gut bekannt gewesen zu sein. Kupfer selbst wurde am Sinai nachweislich schon um etwa 5000 v. Chr. abgebaut. Die Zeitspanne von etwa 4.000 bis 3.200 v. Chr. erhielt sogar dessen Namen: Kupfer-Zeit. Schon bald erkannte man, dass sich die Eigenschaften des Metalls durch zu Legieren anderer Metalle, wie z. B. Zinn, vorteilhaft verändern lassen. Die Bronze-Zeit brach an.

Silber und Gold sind zuverlässig aus ägyptischen Königsgräbern der Zeit, um etwa 3.500 v. Chr. nachzuweisen. Doch vermutet man, dass die beiden Metalle schon weit früher (noch vor 5.000 v. Chr.) bekannt waren. Möglicherweise war Gold das erste Metall, welches sich der Mensch zunutze machte und an dem er die Grundlagen der Metallurgie erarbeitete. Ihre bereits frühe Verwendung für allerlei Gefäß und Gerätschaften sowie als Zahlungsmittel brachte den Elementen der Kupfer-Gruppe den Namen Münz-Metalle ein.

Bei den Metallen der Zink-Gruppe können wir in der Bibel und sonstigen Dokumenten dieser Zeit lange suchen. Zwar konnte in der Antike durch gemeinsame Verarbeitung von Zink- zusammen mit Kupfer-Erzen bereits Messing hergestellt werden, elementar ist das Zink jedoch ein Kind unseres Jahrtausends (entdeckt 1746, in China schon im 13. Jahrhundert). Cadmium ist seit 1817 bekannt. Quecksilber zählt zu den „antiken“ Metallen, wird aber frühestens im zweiten Jahrtausend v.Chr. vermutet. Da es nur in sehr wenigen Schriften auftaucht, vermutet man, dass das „flüssige Silber“ keinen großen Bekanntheitsgrad hatte.

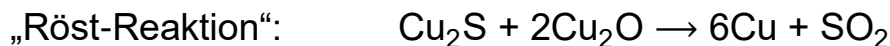
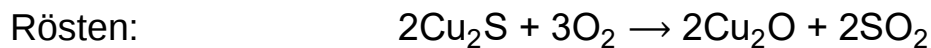
3 Vorkommen und Darstellung der Metalle

Folgende Tabelle soll eine erste Übersicht über Entdeckung, Vorkommen und Darstellung der betrachteten Metalle bieten.

Metall	Entdeckung	Vorkommen	Darstellung
Kupfer	ca. 5.000 v. Chr., Kupfer-Zeit von etwa 4.000 bis 3.200 v. Chr., anschließend Bronze-Zeit	Kupferkies $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_2$, Kupferglanz Cu_2S gediegen	Röstreaktionsverfahren
Silber	nachweislich ca. 3.500 v. Chr., wahrscheinlich älter	Silberglanz Ag_2S , im Pyrit FeS_2 gediegen	Cyanid-Laugerei, Amalgam-Verfahren
Gold	wahrscheinlich das erste vom Menschen genutzte Metall, mind. 5.000 v. Chr.	gediegen	Cyanid-Laugerei, Amalgam-Verfahren
Zink	Messing in der Antike bekannt, Zink selbst seit 1746	Zinkblende ZnS	Röstreduktionsverfahren
Cadmium	Entdeckung 1817	in Zinkblende ZnS	vgl. Zink-Darstellung
Quecksilber	2. Jahrtausend v. Chr.	Zinnober HgS selten auch gediegen	Röstverfahren

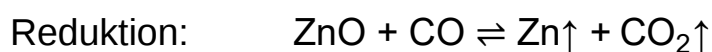
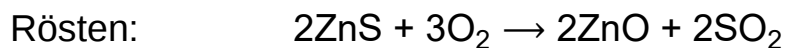
Ein Grund für die frühe Entdeckung der Münz-Metalle mag sein, dass sie auch gediegen (und nicht unbedingt besonders häufig!) in der Erdkruste zu finden sind und daher mehr oder weniger „aufgesammelt“ werden konnten. Das ist für Zink und Cadmium nicht der Fall. Gediegenes Quecksilber ist relativ selten. Zudem kann Kupfer sehr leicht aus seinen

Erzen (Kupferkies $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_2$, Kupferglanz Cu_2S) gewonnen werden, da es im Erz praktisch sein Reduktionsmittel (S^{2-}) gleich mitbringt. Man verwendete damals wie auch heute das sogenannte Röstreaktionsverfahren:

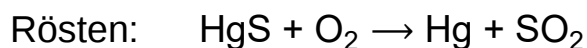


Die Reinigung des so gewonnenen Roh-Kupfers erfolgt meist durch die sogenannte **elektrolytische Kupfer-Raffination**.

Für die Gewinnung von Zink und Cadmium (z. B. aus Zinkblende ZnS) ist als Reduktionsmittel Kohlenstoff nötig. Bei dem sogenannten Röstreduktionsverfahren entsteht Metall-Dampf, der mit dem ebenfalls entstehenden Kohlenstoffdioxid rückreagieren kann. Dieser umstand verkompliziert die Darstellung und verlangt eine aufwändigere technische Realisierung.



Quecksilber entsteht direkt beim Röst-Vorgang aus Zinober



Silber und Gold werden heute meist durch Cyanid-Laugerei oder durch das Amalgam-Verfahren gewonnen. Bei ersterem werden die Metalle aus ihrem Mutter-Gestein mit Hilfe von Cyanid-Lösungen als Dicyanoaurate bzw. Dicyanoargentate herausgelöst und mobilisiert. Die Komplexe lassen sich mit Hilfe von Zink reduzieren, wodurch die Edel-Metalle dann freigesetzt werden.

4 Vergleich hinsichtlich physikalischer Eigenschaften

	Kupfer	Silber	Gold	Zink	Cadmium	Quecksilber
Metallstruktur	kdp ¹⁾	kdp ¹⁾	kdp ¹⁾	hdp ²⁾	hdp ²⁾	hdp ³⁾
Schmelzpunkt [°C]	1083	961	1063	419	321	-39
Siedepunkt [°C]	2595	2212	2660	908	767	357
elektrische Leitfähigkeit [10^6 S/m]	65	66	49	18	15	4,4
1. Ionisierungsenergie [eV]	7,7	7,6	9,2	9,4	9,0	10,4
Elektronenaffinität [eV]	-1,23	-1,30	-2,31	~0	~0	~0
Elektronegativität nach Pauling	1,90	1,93	2,54	1,65	1,69	2,00

1) Kubisch dichteste Packung

2) hexagonal dichteste Packung

3) hexagonal dichteste Packung mit Abwandlungen (komplizierte rhomboedrische Struktur)

Die Schmelzpunkte aller Metalle liegen relativ niedrig, was im Falle der Münz-Metalle wohl mit zu ihrer frühen Nutzung beigetragen haben mag. Die niedrigen Siedepunkte innerhalb der Zink-Gruppe erforderten kompliziertere Darstellungsmethoden, wie sie erst vor wenigen Jahrhunderten angewandt wurden. Gold hat die negativste Elektronen-Affinität und die höchste Pauling-Elektronegativität aller Metalle. Dies legt die Existenz negativ geladener Gold-Anionen nahe, wie sie tatsächlich im Cäsiumaurid (CsAu) und einigen anderen Verbindungen auftreten.

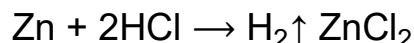
Die Metalle der Kupfer-Gruppe zeigen mit Abstand die höchste elektrische Leitfähigkeit.

5 Das Redox-Potential

Die Haupt-Ursache für das gediegene Vorkommen der Münz-Metalle und damit deren frühe Entdeckung ist wohl im Redox-Verhalten zu suchen. Folgende Reaktionen sollen den edlen Charakter der Münz-Metalle zeigen:

Versuch zum Redox-Verhalten von Kupfer und Zink

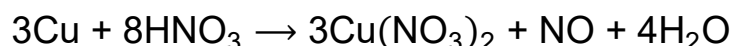
Auf einen Overhead-Projektor werden 3 Petrischalen gestellt. Zwei davon sind mit 1 N HCl, eine davon mit 1 N HNO₃ etwa 2 - 3 mm hoch befüllt. In eines der beiden Salzsäure-Schälchen wird nun eine Spatelspitze Zink-Pulver gestreut (evtl. durch ein feines Sieb hindurch streuen, da das Zink-Pulver manchmal klumpt), in das andere Salzsäure- sowie in das Salpetersäure-Schälchen wird je eine Spatelspitze Kupfer-Pulver gestreut. Folgende Reaktionen sind zu beobachten:



Das Zink-Pulver löst sich langsam unter Gas-Entwicklung in der Salzsäure.



Es ist keine Reaktion zu beobachten.



Das Kupfer-Pulver löst sich in der Salpetersäure. Dabei entstehen farblose bis leicht braunrote Gase (Stickoxide). In der Lösung ist eine blasse Blau-Färbung (von [Cu(H₂O)₆]²⁺) zu erkennen.

Folgende Normal-Potentiale sind zur Erklärung der Beobachtung notwendig:

Redoxsystem	E ₀ sauer [V]
Zn/Zn ²⁺	-0,76
Cd/Cd ²⁺	-0,40
H ₂ /2H ⁺	±0
Cu/Cu ²⁺	+0,34
Ag/Ag ⁺	+0,80
Hg/Hg ²⁺	+0,85
NO/NO ₃ ⁻	+0,96
Au/Au ³⁺	+1,50

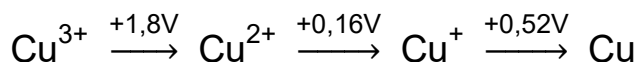
Zink und Cadmium lösen sich in Salzsäure unter Wasserstoff-Entwicklung (negative Normal-Potentiale der Metalle). Kupfer, Silber und Quecksilber lösen sich in der (oxidierenden) Salpetersäure unter Bildung von Stickoxiden (Normal-Potentiale der Metalle sind kleiner als das der Salpetersäure.). Zum Lösen von Gold ist Königswasser notwendig.

6 Die Oxidationsstufen der Metalle

	I	II	III	IV / V
Kupfer	CuH, Cu ₂ O, CuX (X = Cl, Br, I, CN)	CuO, CuSO ₄ , CuX ₂ (X = F, Cl, Br)	K ₃ CuF ₆ , CsCuF ₄ , KCuO ₂	K ₂ Cu ^{IV} F ₆
Silber	AgX (X = F, Cl, Br, I, CN)	AgF ₂ , [Ag(py) ₄] ²⁺	AgF ₃ , KAgF ₄	Cs ₂ Ag ^{IV} F ₆
Gold	AuX (X = Cl, Br, I)		AuX ₃ (X = F, Cl, Br) HAuCl ₄	AuF ₅ Cs[Au ^V F ₆]

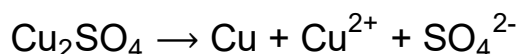
Zink		ZnX ₂ (X = F, Cl, Br, I) ZnO		
Cadmium		CdX ₂ (X = F, Cl, Br, I) CdO		
Quecksilber	Hg ₂ X ₂ (X = F, Cl, Br, I)	HgX ₂ (X = F, Cl, Br, I) HgO, HgS		

Die Tabelle wählt jeweils exemplarisch einige typische Beispiele aus. Die häufigsten und beständigsten Oxidationsstufen sind blau notiert. Beim Gold sind darüber hinaus auch die Oxidationsstufen -I, 0 bis I, II und IV bekannt. Auf einige weitere Besonderheiten wurde hier verzichtet. Besonders auffällig ist, dass in der Zink-Gruppe praktisch nur die Oxidationsstufe II (außer Hg₂²⁺) realisiert ist. Cu⁺ und Au⁺ disproportionieren in wässriger Lösung, wie aus folgenden Potential-Betrachtungen ersichtlich ist:

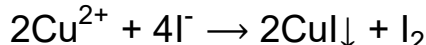


Einwertige Kupfer-Kationen disproportionieren in wässriger Lösung, wenn sie nicht als unlösliche Verbindungen (z. B. CuI) oder als Komplexe stabilisiert sind (Disproportionierung findet statt, wenn das Potential des Reduktionsprozesses positiver als das des Oxidationsprozesses ist!):

- Disproportionierung in wässriger Lösung:



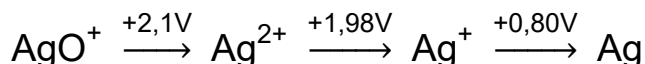
- Schwerlösliche Kupfer-I-Verbindungen (Iodometrie):



- In wässriger Lösung stabile Kupfer-I-Komplexe:



Silber-Kationen neigen nicht zur Disproportionierung:



Einwertige Gold-Kationen disproportionieren in Au und Au³⁺, wenn stabilisierende Liganden fehlen.



7 Aspekte aus der Koordinationschemie

7.1 d¹⁰-Systeme

Es treten verschiedenste Koordinationszahlen und Geometrien auf. Das Augenmerk sei hier jedoch nur auf die wichtigsten gerichtet. Einige typische Beispiele sind ausgewählt worden. Cu⁺ bildet vorwiegend tetraedrische und lineare Komplexe, Ag⁺ und Au⁺ bevorzugen die lineare Geometrie:

tetraedrisch: Cu(CN)₄³⁻, Cu(NH₃)₄⁺, Cu(py)₄⁺, Ag(SCN)₄³⁻

linear: CuCl₂⁻, (CuCN)_x, Cu(CN)₂⁻, Ag(CN)₂⁻, Ag(NH₃)₂⁺
Ag(S₂O₃)₂³⁻, Au(CN)₂⁻, AuI, [H₃C-Au-CH₃]

Zn^{2+} bevorzugt tetraedrische Koordination, Cd^{2+} tetraedrische und oktaedrische und Hg^{2+} und Hg_2^{2+} lineare Koordination.

tetraedrisch: $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, CdCl_4^{2-} , $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$

linear: $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, Cl-Hg-Hg-Cl , $\text{H}_3\text{C-Hg-CH}_3$

oktaedrisch: $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{2+}$

7.2 d^9 -Systeme

Cu^{2+} und Ag^{2+} (übrigens auch Au^{4+} -d7-low spin) bevorzugen ein oktaedrisches Liganden-Feld. Doch sind die Oktaeder aufgrund des Auftretens des Jahn-Teller-Effektes verzerrt und in z-Richtung gedehnt (selten auch gestaucht). Dies führt zu einer energetischen Vergünstigung aller Orbitale, die eine z-Komponente enthalten. Im Extremfall führt die Verzerrung zu einer quadratisch planaren Geometrie. Ein Beispiel dafür ist der bekannte blaue Kupferhexaqua-Komplex $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

Die Ligandenfeldtheorie

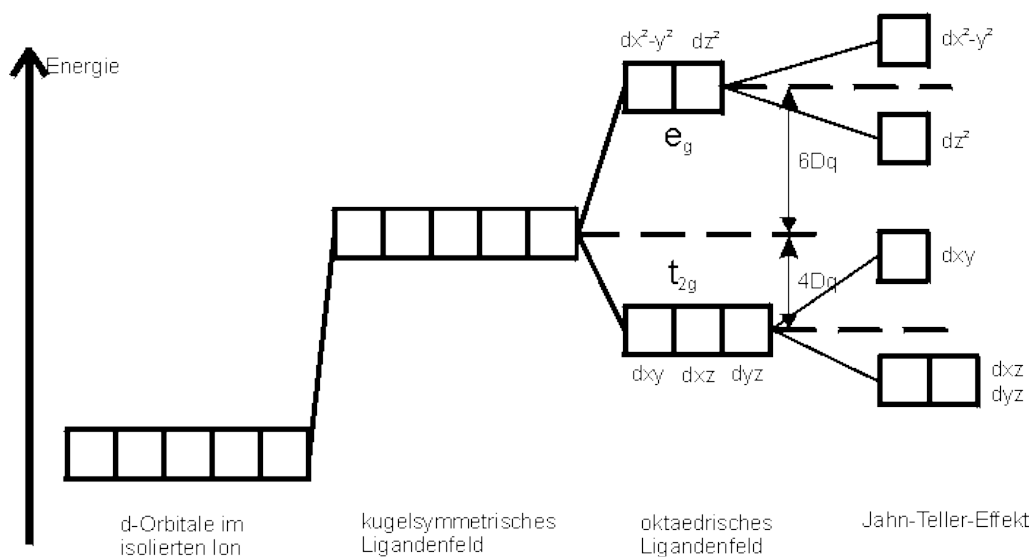


Abb. 1: Aufspaltung von d-Orbitalen im Liganden-Feld

Beachte: Die Abbildung ist nicht maßstabsgetreu gezeichnet und daher nur qualitativ richtig

Zusammenfassung. Wir können heute mit Hilfe komplexchemischer Kenntnisse erklären und begründen, was bereits vor Jahrhunderten und Jahrtausenden angewandt wurde und mehr oder weniger gut funktioniert hat. Schon lange wurde Gold und Silber gewonnen, aber erst heute kennen wir die relevanten Spezies der effektivsten Methode: Die linearen Komplexe $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ und $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ bei der Cyanid-Laugerei.

Abschluss: fehlt.

Quellen:

1. Holleman, Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1995/101
2. E. Riedel, Anorganische Chemie, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1994
3. F. X. M. Zippe, Geschichte der Metalle, Dr. Martin Sändig oHG, Wiesbaden, 1967
4. Herbert W. Roesky, Chemie en miniature, WILEY-VCH, Weinheim, 1998
5. Greenwood, Earnshaw, Chemie der Elemente, VCH, Weinheim, 1990
6. Lucien F. Trueb, Die chemischen Elemente: ein Streifzug durch das Periodensystem, Hirzel, Stuttgart, 1996
7. Die Bibel, Einheitsübersetzung