

Kreisprozesse mit Kupfer

Heinz Schmidkunz

Natur und Chemie

Die Natur war schon immer ein Vorbild für die Chemie. Als man die chemische Struktur der farbgebenden Komponente der Indigopflanze erkannt hatte, suchte man nach Wegen, die Substanz synthetisch zu erzeugen. Natürlich suchte man auch die Zwischenprodukte der Synthese in den Pflanzen, um die den Syntheseweg nachvollziehen zu können. Manchmal ist es schwierig, den in der Natur vorgezeigten Weg im Reagenzglas zu gehen, so daß eigene Aufbauschritte gefunden werden mußten. Die Chemie hat dazu die Möglichkeiten.

Die Bedeutung der natürlichen Vorgänge hat in der letzten Zeit durch den Einsatz biotechnologischer Verfahren zur Synthese organischer Verbindungen enorm zugenommen, außerdem ist eine Akzentverschiebung zu Gunsten des Umweltschutzes eingetreten. In der Natur gibt es keine Abfälle. Stoffe, die bei einem Prozeß als Neben- oder Abfallprodukt anfallen, werden wieder verwertet. Das ist nur möglich, weil die Natur in Kreisprozessen arbeitet. Aus dieser Sicht kann man die Natur als ein vernetztes System von Kreisläufen auffassen.

Kreisprozessen und deren Bedeutung für die Chemiedidaktik

Ein Kreisprozeß ist ein System von meist mehreren stofflichen und (oder) energetischen Zuständen, die miteinander verbunden sind. Ein Stoff, der durchaus chemischen Veränderungen unterworfen sein kann, durchläuft diese Zustände, um zum Ausgangszustand zurückzukehren. Es ist deshalb gleich, an welcher Stelle man in den Kreisprozeß einsteigt, nach einer bestimmten Reihe von Zuständen, gelangt man wieder zum Ausgangszustand. In einem Kreislauf können Stoffe und (oder) Energien aufgenommen oder abgegeben werden. In der Natur stammen diese Stoffe von anderen Kreisläufen, wie auch die abgegebenen Stoffe von anderen Kreisprozessen aufgenommen werden. Kreisprozesse sind deshalb ökonomisch und ökologisch und können Vorbild für menschliches Handeln sein [1].

Es gibt allerdings auch einen interessanten didaktischen Aspekt, Kreisprozesse im Unterricht zu behandeln. Im Anfangsunterricht geht es darum, den Schülerinnen und Schülern das "Wesen" der Chemie zu vermitteln, bei ihnen ein Chemieverständnis zu erzeugen. Mit experimentell durchgeführten Kreisprozessen lassen sich diese Erkenntnisse nachhaltig vermitteln. Der Unterschied zwischen einem Element (Grundstoff) und seinen Verbindungen und den verschiedenen Erscheinungsformen der Verbindungen lassen sich mit Experimenten leicht erfahren. Kreisläufe mit Kupfer und Kupferverbindungen haben sich hier besonders bewährt. Es geht darum zu zeigen, dass das metallische Kupfer in unterschiedliche Kupferverbindungen überführt werden kann, in denen das Kupfer in der gewohnten Form nicht mehr sichtbar ist. Dass bei diesen Vorgängen das Kupfer dabei nicht verloren geht,

kann eindrucksvoll gezeigt werden, wenn das Kupfer aus einer Verbindung wieder in die metallische (elementare) Form überführt wird. Dieser Vorgang ist schließlich auch die Grundlage der Kupfergewinnung aus Kupfererz.

Auch Aspekte des Umweltschutzes können beim Übergang von einer zu einer anderen Verbindung angesprochen werden, wenn z.B. die Frage gestellt wird, ob die Überführung vollständig (quantitativ) verläuft. So wird sich manchmal der Nachweis führen lassen, dass etwas Kupfer bzw. eine kleine Menge der Kupferverbindung zurückbleibt. Für Kupfer (hier sind Kupfer-Ionen gemeint) gibt es ein empfindliches Nachweisverfahren mit Ammoniakwasser bei der Überführung der Kupfer-Ionen in den intensiv blauen Tetrammin-Komplex.

Kreisprozesse

Zunächst sei ein sehr einfacher Kreisprozess angesprochen. Durch Erhitzen an der Luft wird metallisches Kupfer (empfehlenswert ist hier Kupferpulver) in Kupferoxid überführt, aus dem durch Reduktion mittels Kohlenstoff das metallische Kupfer wieder gewonnen werden kann. In Abb. 1 ist diese Reaktionsfolge als Kreisprozess dargestellt. Die diesen Reaktionen zu Grunde liegenden Vorgänge lassen sich (je nach Kenntnisstand der Schülerinnen und Schüler) rein summarisch oder mit Redox - Gleichungen aufzeigen.

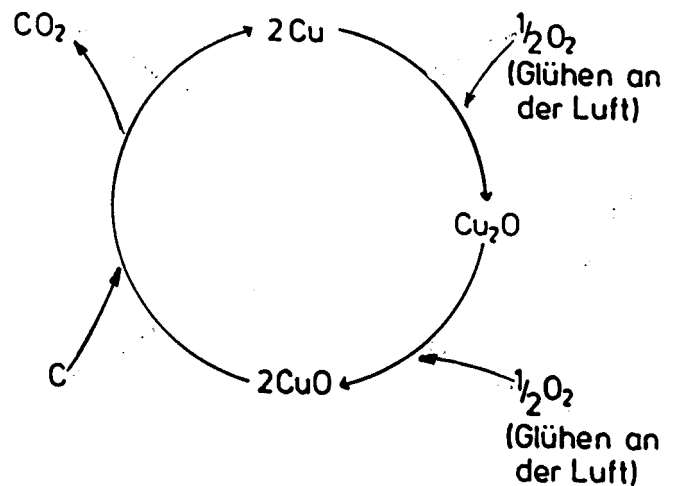
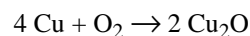
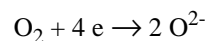
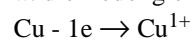


Abb. 1: Ein einfacher Kreisprozess mit Kupfer

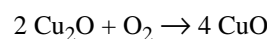
Die Oxidation des Kupfers an der Luft läuft in zwei Stufen ab. Zunächst entsteht ein dunkelrotes Kupfer(I)-oxid:



bzw. die Redoxgleichung

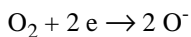
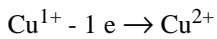


Das dann zum schwarzen Kupfer(II)-oxid weiter oxidiert wird:

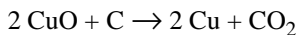


bzw. die zu Grunde liegende Redoxgleichung

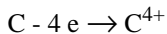
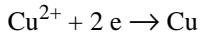
emer. Univ.Prof. Dr. Heinz Schmidkunz, Univ. Dortmund



Bei den beiden Redoxgleichungen muß noch ein Abgleich der abgegebenen und aufgenommenen Elektronen erfolgen. Aus dem Kupfer(II)-oxid läßt sich das Kupfer durch Reduktion mit Kohlenstoff zurück gewinnen.

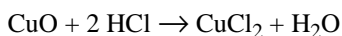


bzw. die Redoxgleichung:



Der Kreisprozess kann beliebig oft wiederholt werden. Allerdings bereitet der beim letzten Prozess nicht umgesetzte und mit metallischem Kupfer vermischte Kohlenstoff gewisse Schwierigkeiten. Wird das Gemisch in einem Tiegel mit dem Laborbrenner erhitzt, so reagiert der Kohlenstoff mit dem Sauerstoff der Luft zu Kohlenstoffdioxid und verschwindet. Außerdem entsteht aus dem Kupfer wieder das schwarze Kupferoxid. Dieser Weg ist also nur dann gangbar, wenn der Kreislauf wiederholt werden sollte. Die einfachste und schnellste Möglichkeit der Stofftrennung ist hier das Herausklauben des Metalls mit einer Pinzette.

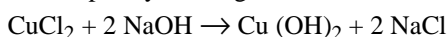
Die unterschiedlichen Erscheinungsformen des Kupfers in seinen Verbindungen wird durch einen Kreisprozess mit einer größeren Anzahl von Stationen noch deutlicher. Wie bereits weiter oben gezeigt, sollte man wieder mit der Oxidation des Kupfers durch einfaches Erhitzen des Metalls (Kupferpulver oder Kupferspäne) an der Luft beginnen. Das entstandene schwarze Kupfer(II)-oxid kann jetzt ohne Schwierigkeiten mit Salzsäure (2 molar) in eine wässrige Lösung von Kupfer(II)-chlorid überführt werden. Nach dem Filtrieren liegt eine klare grüne Lösung vor, die als farbgebende Komponente ein komplexes Kupferchlorid-Ion enthält:



bzw.



Aus dieser Lösung kann das Kupfer mit Natronlauge als hellblaues Kupferhydroxid gefällt werden.



bzw.

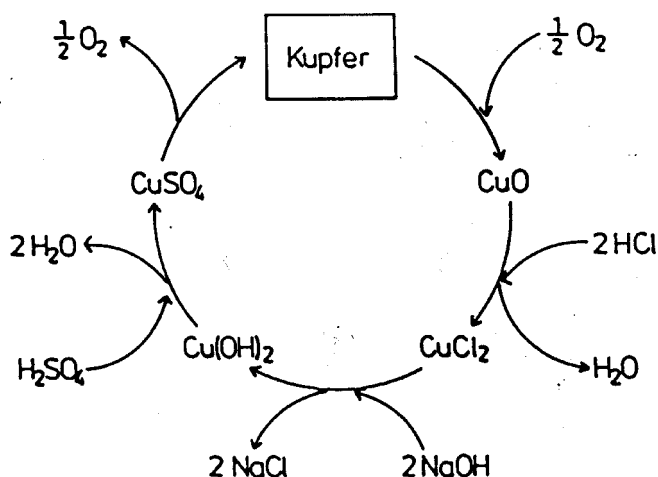
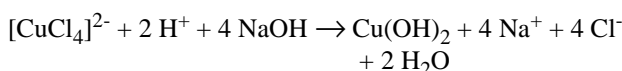
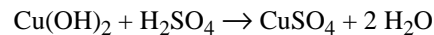
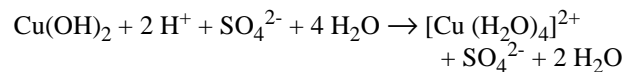


Abb. 2: Ein Kreisprozess mit vielen Stationen

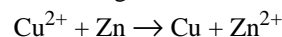
Dieser Niederschlag wird kurz mit Wasser gewaschen, abfiltriert und anschließend in ein Becherglas überführt. Das Kupfer liegt jetzt in einer wasserunlöslichen Verbindung vor. Mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, löst sich der Niederschlag schnell auf, und es bildet sich eine blaue Lösung von Kupfersulfat. Das Kupfer liegt als farbgebender Tetraaquo-Komplex vor. Für die Auflösung des Niederschlags sollte man nur einen geringen Überschuß an Säure verwenden.



bzw.



Aus der Kupfersulfatlösung kann das elementare Kupfer durch eine Reihe von Möglichkeiten gewonnen werden. Elegant ist zweifellos die elektrolytische Abscheidung des Metalls (Gleichstrom, einige Volt Spannung). Als Kathode kommt im Idealfall eine Platinelektrode in Frage, weil von dort das Metall leicht wieder ablösbar ist. Natürlich kann auch eine Kupferelektrode verwendet werden. Dann allerdings kann nur eine Gewichtszunahme die Kupferabscheidung bestätigen. An der Anode entsteht Sauerstoff. Im einfachsten Fall bewirken Zinkpulver oder Eisenpulver eine schnelle (und auch quantitative) Abscheidung des Metalls.



Vom nicht verbrauchten Zink (bzw. Eisen) wird filtriert und das Metall wird mit Wasser gewaschen. Da bei der Abscheidung des Kupfers auf den Zinkpartikeln das "Inlösgehen" des Zinkmetalls erschwert wird, kann es sein, daß die neu entstandenen Kupferpartikel im Zentrum noch etwas von dem nicht umgesetzten Metall enthalten. Es empfiehlt sich, das abgeschiedene Kupfer eine Zeit lang in verdünnte Salzsäure zu legen. Der Kreisprozess kann dann erneut gestartet werden. Die einzelnen Stationen der Prozessfolge sind in anschaulicher Darstellung der Abb. 2 zu entnehmen.

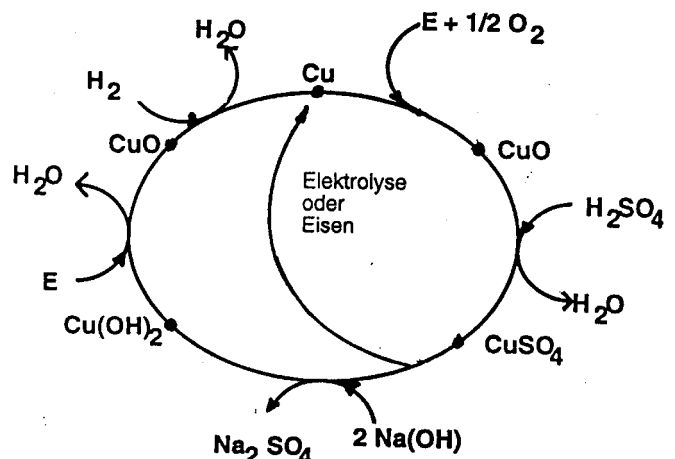


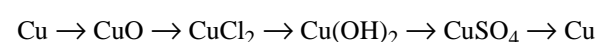
Abb. 3: Variante eines Kreisprozesses mit Kupfer

Die einzelnen Stationen des Kreisprozesses lassen sich auf unterschiedlichen Niveaustufen aufzeigen und beschreiben.

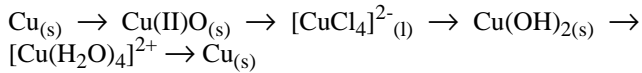
Wortgleichungen:

Kupfermetall → schwarzes Kupferoxid → grünes Kupferchlorid → hellblaues Kupferhydroxid → tiefblaues Kupfersulfat → Kupfermetall.

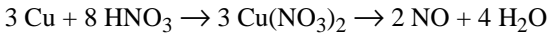
Chemisch summarisch:



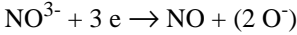
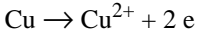
Chemisch exakt:



Eine weitere Variante eines Kreisprozesses kann durch die Oxidation des Kupfers mit halbkonzentrierter Salpetersäure eingeleitet werden. Wegen der Entstehung von Stickoxiden muß diese Reaktion im Abzug vorgenommen werden. Summarisch läßt sich diese Reaktion wie folgt formulieren:



bzw.



Das auf diese Weise erhaltene Kupfernitrat kann dann wie in den oben beschriebenen Kreisläufen weiter verarbeitet werden. In Abb. 4 ist ein solcher Kreisprozess dargestellt.

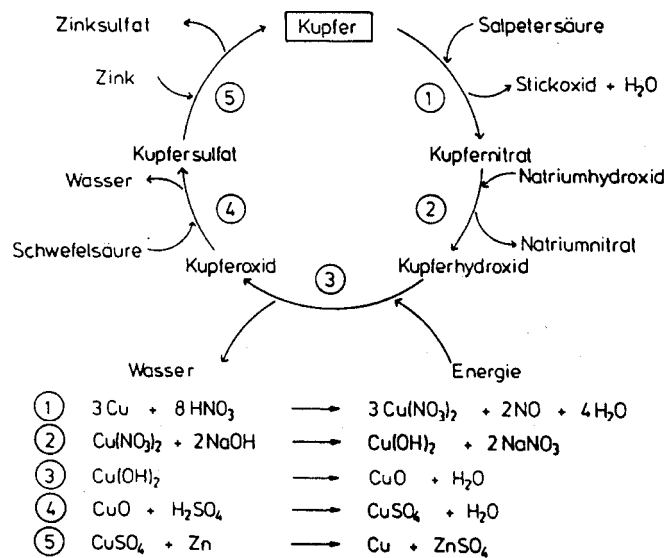
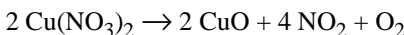


Abb. 4: Ein Kupferkreislauf nach dem amerikanischen IAC-Curriculum

Baumgärtner und Pfeifer [2] haben einen ähnlichen Kreislauf mit Kupfer im Reagenzglasmaßstab beschrieben. Interessant dabei ist, daß durch Reaktion des Kupferoxids mit Ameisensäure Kupferformiat hergestellt wird, das dann einfach thermisch zersetzt werden kann. Die einzelnen Reaktionsschritte seien kurz wie folgt beschrieben:

4. Die Oxidation des Kupfers mit Salpetersäure entspricht der oben dargestellten Reaktion.

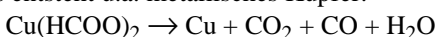
5. Nach dem Eindampfen der blauen Kupfernitrat - Lösung kann das ausgefallene Salz durch Erhitzen in Kupfer(II)-oxid überführt werden:



6. Das schwarze Kupferoxid wird mit 50%iger Ameisensäure zu einer Kupferformiat-Lösung umgesetzt

7. Beim Eindampfen der Lösung erhält man das Salz

8. Beim Erhitzen des Kupferformiates tritt Zersetzung ein und es entsteht u.a. metallisches Kupfer:



Bei den Reaktionen ist Vorsicht geboten, denn neben Stickoxiden entsteht auch Kohlenstoffmonoxid. Die Autoren weisen aber darauf hin, dass bei kleinen Mengen im Reagenzglas die Gase mit Aktivkohle adsorbiert werden können (z.B. mit einem speziellen Aufsatz der Firma Hedinger in Stuttgart), so dass diese Reaktionsfolge auch von Schülern vorgenommen werden kann.

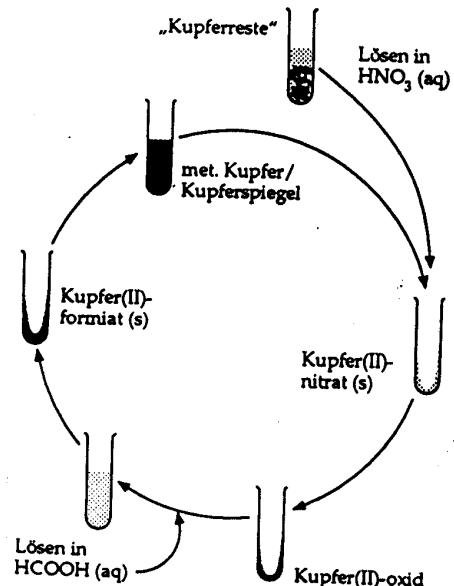


Abb. 5: Ein Kreislauf im Reagenzglas

Zum Schluß sei eine Reaktionsfolge von Kreisprozessen dargestellt, die zur Gewinnung von Kupfer aus Kupfererzen nach dem LIX (Liquid-Ion-Exchange)-Verfahren dient. Als Ausgangsmaterial werden Kupfererze eingesetzt, die möglichst kein Kupfersulfid enthalten sollten. Es ist also zweckmässig, die Erze vor dem Einsatz zu rösten, um evtl. Sulfide in Oxide zu überführen.

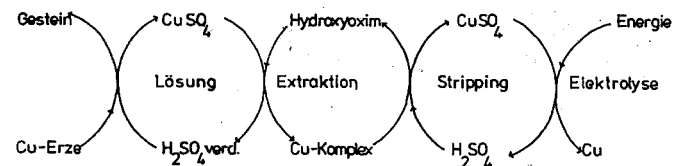


Abb. 6: Gewinnung von Kupfer aus Kupfererzen mit dem LIX (Liquid Ion Exchange)-Verfahren

Im ersten Vorgang wird das Erz mit Schwefelsäure behandelt. Aus dem Kupfer(oxid) entsteht Kupfersulfat, das als wässrige Lösung anfällt. Im zweiten Schritt wird die Lösung mit Hydroxyoxim behandelt (extrahiert). Das Kupfer löst sich dabei komplex in dem Extraktionsmittel. Dieser Schritt dient vor allem zur Reinigung der Substanz. Im dritten Schritt wird der Kupferkomplex durch Schwefelsäure zerstört, wobei sich erneut Kupfersulfat bildet, das bereits eine besonders große Reinheit aufweist. Im vierten Schritt wird das metallische Kupfer durch Elektrolyse gewonnen. Die in dem Verfahren benutzte Schwefelsäure wird kreisprozessartig geführt und kann immer wieder eingesetzt werden, bis Verunreinigungen eine Regeneration fordern, ebenso kann das organische Extraktionsmittel immer wieder im Kreisprozess gefahren werden.

Es lassen sich eine Reihe weiterer Kreisprozesse mit Kupfer formulieren, die sich als Kombination bekannter Stationen mit neuen Verbindungen verknüpfen lassen. Die oben aufgeführten Kreisläufe bieten dazu genügend Anregungen.

Literatur

- [1] Themenheft "Kreisläufe", *Unterricht Chemie*, Heft 32, März 1996, Friedrich Verlag Seelze
- [2] Baumgärtner, K., Pfeifer, P., Kupferkreislauf im Reagenzglas, *Unterricht Chemie*, Heft 32, März 1996, Friedrich Verlag Seelze