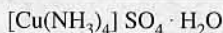


konz. Salzsäure, konz. Salpetersäure, konz. Schwefelsäure, schweflige Säure, Ethanol, Blaugel (Trockenmittel für den Exsikkator).

Durchführung

① Komplexbildung mit Ammoniak

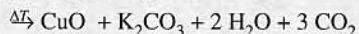
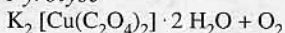


5 g Kupfersulfat-pentahydrat werden unter Erwärmen in 10 ml Wasser gelöst und mit 20 ml konz. Ammoniaklösung versetzt. (Ein intermediär gebildeter Niederschlag von Kupferhydroxid geht wieder in Lösung). Die klare, tiefblaue Lösung wird langsam unter Rühren in 30 ml Ethanol eingetragen. Durch den Übergang in das unpolare Medium fällt der Cu-Ammincomplex in Form blauer Kristalle aus. Er wird abgesaugt und dreimal mit jeweils 2 ml Ethanol gewaschen. Man saugt 5...10 min Luft durch den Filterkuchen, wonach er ausreichend trocken ist.

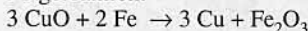
Der isolierte Komplex wird im Versuch 2 weiterverwendet, seine Mutterlauge im Versuch 4.

② Umkomplexierung mit Oxalat

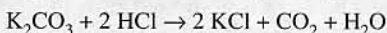
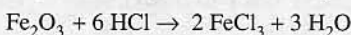
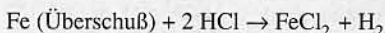
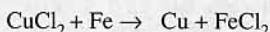
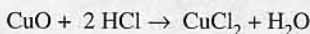
Pyrolyse



Folgereaktion:



saure Aufarbeitung



Das gesamte Produkt aus Versuch 1 wird verwendet und der Ansatz entsprechend umgerechnet: 12,2 g Kaliumoxalat werden in 40 ml Wasser in der Siedehitze gelöst. Zu der heißen Lösung gibt man tropfenweise eine Lösung von 4 g $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 10 ml Wasser, dem einige Tropfen konz. Ammoniaklösung zugesetzt werden. Man läßt langsam auf Raumtemperatur abkühlen und stellt dann noch ca. 30 min bis zur vollständigen Kristallisation in ein Eisbad. Die ausgefallenen türkisblauen Kristalle werden abgesaugt, mit wenig Eis-

Kombination von Experimenten der Kupfer-Chemie zu einem Kreislauf

VOLKER WISKAMP, KLAUS TRAGESER

Durch die Kombination werden die isolierten Zwischenprodukte sowie die Mutterlauge verwertet und kupferhaltige Abfälle vermieden. Der Ausgangsstoff Kupfersulfat wird am Ende der Versuchsreihe wiedergewonnen.

Geräte/Materialien

diverse Bechergläser, diverse Schraubdeckelflaschen (Sammelgefäße), 250-ml-Saugflasche mit Büchnertrichter, Filtriertrichter, Exsikkator, Reibschale mit Pistill, Porzellantiegel, Brenner.

Kupfersulfat-pentahydrat, Kaliumoxalat, Natriumchlorid, Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Eisenpulver, konz. Ammoniaklösung,

wasser gewaschen, zwischen Filterpapier trockengepreßt und über Nacht im Exsikkator über Blaugel getrocknet.

Das kristalline Produkt wird im Versuch 3 weiterverwendet, die Mutterlauge im Versuch 4.

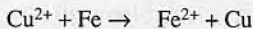
③ Kupfergewinnung

Das gesamte Produkt aus Versuch 2 wird verwendet und der Ansatz entsprechend umgerechnet: 5 g $K_2Cu(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ und 2,5 g Eisenpulver werden in einer Reibschale innig verrieben und dann in einen Porzellantiegel gefüllt. Man erwärmt langsam mit dem Brenner. Die Umsetzung beginnt am Tiegelrand und schreitet - gelegentlich unter Aufglühen - bis zur Tiegelmitte fort. Man entfernt den Brenner, läßt auf Raumtemperatur abkühlen und gibt den Tiegelinhalt in ein Becherglas. Darin wird er vorsichtig mit 20 ml halbkonz. Salzsäure versetzt und 10 min unter heftiger Gasentwicklung gekocht.

Man filtriert vom Kupfer ab, wäscht dieses mit etwas Wasser und trocknet es an der Luft oder im Trockenschrank.

Das erhaltene Kupferpulver wird im Versuch 5 weiterverwendet. Das Filtrat wird mit Natronlauge neutralisiert, filtriert und kann dann in den Ausguß gegeben werden.

④ Kupfergewinnung durch Zementation



Die Mutterlauge aus den Versuchen 1 und 2 werden vereinigt und mit 500 mg Eisenpulver versetzt. Man läßt ca. eine Stunde bei Raumtemperatur reagieren und rührt häufig um. Es bilden sich Kupferflocken. Man filtriert ab und wäscht den Filtrerrückstand (zementiertes Kupfer und überschüssiges Eisen) mit 1 ml Wasser. Der Filtrerrückstand wird in ein Becherglas gekratzt und mit 20 ml konz. Salzsäure versetzt. Unter heftiger Gasentwicklung geht das Eisen in Lösung. Man filtriert, wäscht das im Filter zurückbleibende Kupfer mit Wasser und trocknet es an der Luft oder im Trockenschrank.

Anmerkung: Wenn bei den Präparaten $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ und $K_2[Cu(C_2O_4)_2]$ gute Ausbeuten erzielt wurden, enthalten die Mutterlauge nicht mehr viel Kupfer, und die Menge des bei der Zementation mittels Eisen gebildeten elementaren Kupfers ist erwartungsgemäß gering.

Das Kupferpulver wird im Versuch 5 weiterverwendet. Das salzsaure, eisenhaltige Wasser-Ethanol-Filtrat wird mit Natronlauge neutralisiert. Nach Filtration wird der Alkohol vom Wasser durch fraktionierte Destillation abgetrennt und kann für einen neuen Versuch 1 als Fällungsmittel wiedergewonnen werden. Der Destillationsumpf wird in den Ausguß gegeben.

⑤ Kupfer(I)-chlorid

Die aus den Versuchen 3 und 4 erhaltenen Kupfermengen werden vereinigt vollständig verwendet. Der Ansatz wird entsprechend umgerechnet:

2,5 g Kupfersulfat-pentahydrat und 1,3 g Natriumchlorid werden mit 20 ml konz. Salzsäure versetzt. Man gibt 700 mg Kupferpulver hinzu und hält den Ansatz 30...35 min leicht am Sieden (Siedestab und Uhrglas verwenden). Die blaue Farbe des Kupfersulfats verschwindet, und der Ansatz wird hellgelb bis farblos. Die Kupfermenge nimmt deutlich sichtbar ab. Es bildet sich der Chlorokomplex des einwertigen Kupfers, der zunächst in Lösung gehalten wird.

In einem Becherglas werden während der Kochzeit bereits 150 ml Wasser, dem einige Tropfen schweflige Säure zugesetzt sind (soll einer möglichen Oxidation des entstandenen Kupfer(I)-chlorids durch Luftsauerstoff entgegenwirken), vorgelegt und im Eisbad gekühlt.

Die Reaktionslösung filtriert man nun direkt in das eisgekühlte Wasser. Weißes Kupfer(I)-chlorid fällt aus, wird abgesaugt und mit ganz wenig Ethanol trockengewaschen.

Das Kupfer(I)-chlorid wird im Versuch 6 weiterverwendet. Die Mutterlauge kann - falls sie weitgehend farblos ist - in den Ausguß gegeben werden.

⑥ Rückgewinnung

von Kupfersulfat-pentahydrat

Vorbemerkung: Der Versuch lohnt sich erst, wenn das Kupfer(I)-chlorid bzw. Kupfer aus mehreren Versuchen gesammelt wurde und wenigstens einige Gramm Produkt eingesetzt werden können.

Das Kupfer(I)-chlorid aus Versuch 5 bzw. das Kupferpulver aus den Versuchen 3 und 4 (falls

der Versuch 5 nicht durchgeführt wurde) wird mit kleinen Portionen konz. Salpetersäure mehrfach abgeraucht, bis es vollständig oxidiert worden ist. Man löst in Wasser und gibt tropfenweise konz. Natronlauge hinzu, bis ein pH -Wert von ca. 6...7 erreicht ist. Dann fügt man einige Spatelspitzen festes Natriumcarbonat hinzu und fällt so in der Siedehitze basisches Kupfercarbonat aus. Dieses wird abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen, in wenig Wasser dispergiert und mit der gerade nötigen Menge konz. Schwefelsäure in der Siedehitze zu Kupfersulfat gelöst. Aus der heiß gesättigten Lösung kristallisiert Kupfersulfat-pentahydrat beim Stehenlassen im Kühlschrank aus. Die Mutterlauge wird abdekantiert und bei einem späteren Recyclingversuch mit aufgearbeitet. Die großen Kristalle werden kurz mit wenig Eiswasser abgewaschen und im Exsikkator über Blaugel getrocknet.

Einsatz

Gymnasiale Oberstufe bei der Behandlung des Themas „Komplexchemie“,
Anorganisch-chemisches Einführungspraktikum an Fachhochschulen und Universitäten