

Aufarbeitung von Kupfer- und Silberabfällen zu Salzen

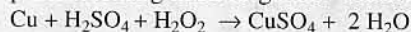
TILL VOGEL

Durch den Zusatz von Wasserstoffperoxid ist es möglich, die Aufarbeitung mit verschiedenen Säuren relativ einfach zu gestalten und die Entstehung gefährlicher Abprodukte zu vermeiden. Beschrieben wird die Herstellung von Kupfersulfat, -chlorid, -nitrat, -acetat und -formiat sowie von Silbernitratlösung.

Herstellung von Kupfersulfat

In vielen Versuchen entstehen Kupferabfälle, zugleich wird aber relativ viel Kupfersulfat benötigt. Es liegt also nahe, ein möglichst einfaches und billiges Verfahren zu entwickeln, diese Abfälle in festes Kupfersulfat zu

überführen. Das Problem besteht darin, daß Kupfer zu edel und deshalb nicht in der Lage ist, Hydroniumionen zu reduzieren. Kupfer löst sich bekanntlich nicht in verdünnten, nicht oxidierenden Säuren. Dieses Problem kann man umgehen, wenn man Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel verwendet. Kupfer reagiert mit schwefelsaurer Wasserstoffperoxidlösung nach folgender Gleichung:



Das Verfahren wird noch dadurch vereinfacht, daß das Kupfersulfat (aufgrund der hohen Konzentration der Lösung und der relativ geringen Löslichkeit in kaltem Wasser) am Ende der Reaktion überwiegend als Kristallmasse am Boden des Gefäßes liegt. Es muß nur noch abfiltriert und gewaschen werden.

Geräte/Chemikalien

1 Becherglas (400 ml, hohe Form), 1 Glas-trichter mit Filtrierpapier und ein geeignetes Auffanggefäß (z. B. Erlenmeyerkolben 100 ... 250 ml); 1 Pulverflasche zum Aufbewahren des festen Kupfersulfats; 1 Chemikalienflasche zum Aufbewahren der schwefelsauren Kupfersulfatlösung für Wiederholungen; 1 Gefäß zum Sammeln der Kupferabfälle Schwefelsäure $w = 30\%$ oder 50% , aber nicht höher!), Wasserstoffperoxidlösung $w = 30\%$, Spirituslösung (Spiritus: Wasser = 1:1), für Wiederholungen: konz. Schwefelsäure $w = 98\%$

Durchführung

Man wiegt die Kupferabfälle und gibt sie in das Becherglas, wobei nicht mehr als 50 g auf einmal verarbeitet werden sollten. Je Gramm Kupfer fügt man 2,2 ml 50%ige (oder 4 ml 30%ige) Schwefelsäure hinzu und stellt das Becherglas (vor allem, wenn man mit großen Mengen arbeitet) in eine Glasschale mit kaltem Wasser zur Kühlung. Man benötigt für die Reaktion mindestens 1,8 g Wasserstoffperoxid ($w=30\%$) je Gramm Kupfer. Zweckmäßigerweise wird aber mit einem deutlichen H_2O_2 -Überschuß (z.B. 2 g je Gramm Cu) gearbeitet, da Katalysatorsuren und die Erwärmung des Reaktionsgemisches, bedingt durch die stark exotherme Reaktion, einen Teil des Wasserstoffperoxids zu Sauer-

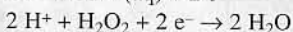
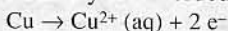
stoff und Wasser zersetzen. Aus diesem Grund darf man auf keinen Fall das gesamte H_2O_2 auf einmal zusetzen (die Lösung könnte sogar zum Sieden kommen!), sondern man gibt es in kleinen Portionen zu (1/8 bis 1/5 der Gesamtmenge), wenn das Gemisch wieder etwas abgekühlt ist (5 bis 10 min). Schon nach wenigen Sekunden bemerkt man eine deutliche Blaufärbung der Lösung, hervorgerufen durch die entstandenen Cu^{2+} -Ionen. Von Zeit zu Zeit sollte die Lösung umgerührt werden. Nach der letzten Wasserstoffperoxidzugabe sollte das Becherglas noch mindestens eine Stunde stehen (besser ist es, wenn man es über Nacht stehen läßt). Dann ist der Boden dick mit einer Schicht von Kupfer(II)-sulfatpentahydrat-Kristallen übersät.

Man rührt die Masse mit einem Glasstab durch und entfernt dabei möglicherweise noch vorhandene Kupferreste. Dann filtriert man durch einen Papierfilter. Das Filtrat wird in eine Vorratsflasche gefüllt und für eine Wiederholung des Versuchs aufgehoben. Der Rückstand wird mit 50%igem Spiritus, der in einer Flasche vorrätig sein sollte, übergossen, bis das Filtrat klar abläuft und danach einmal mit 96%igem Spiritus gewaschen. Der Papierfilter wird zum Trocknen ausgebreitet. Nach dem Verdunsten des Alkohols füllt man die Kristalle in die Vorratsflasche.

Will man das Verfahren mit neuen Kupferresten wiederholen, so verwendet man das Filtrat der vorhergegangenen Reaktion. Je Gramm Kupfer setzt man nun unter Umrühren vorsichtig(!) 0,9 ml (=1,55 g) konzentrierte Schwefelsäure (96%) zu. Ansonsten verfährt man wie oben beschrieben, jedoch darf man das Wasserstoffperoxid erst nach Abkühlen des Gemischs zugeben.

Herstellung verschiedener Kupfersalze

Kupfer setzt sich nicht nur mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid um, sondern auch mit beliebigen Säuren (das Verfahren bleibt aber annähernd das gleiche). Das folgende Redoxsystem verdeutlicht das:



Man kann somit aus Säure, Wasserstoffperoxid und Kupferabfällen beliebige Kupfersalze herstellen. Als saure Lösungen eignen sich zum Beispiel Salzsäure, Essigsäure oder Ameisensäure. Sogar Salpetersäure kann ohne Bedenken verwendet werden, da die Stickstoffdioxidbildung durch Zugabe von H_2O_2 ausbleibt.

Geräte/Chemikalien

1 Becherglas (250 ml bis 400 ml), 1 Abdampfschale, Bunsenbrenner, Drahtnetz und Dreifuß, Glasstab zum Umrühren

Salzsäure ($w = 33\%$), Essigsäure ($w = 50\%$ oder 25%), Salpetersäure ($w = 53\%$), Ameisensäure ($w = 50\%$), Wasserstoffperoxidlösung ($w = 30\%$)

Durchführung

Man gibt die gewogenen Kupferabfälle in das Becherglas und fügt je Gramm Kupfer mindestens folgende Säureportionen zu:

Salzsäure 2,9 ml,

oder Salpetersäure 1,4 ml

oder Essigsäure 1,7 ml ($w=50\%$) bzw. 3,4 ml ($w=25\%$)

oder Ameisensäure 2,5 ml.

Bei Verwendung von Salpetersäure mischt man die Säure vor(!) dem Zugießen zum Kupfer mit dem Wasserstoffperoxid und gibt das Gemisch dann in kleinen Portionen zu, um Überhitzung zu vermeiden. Je Gramm Kupfer benötigt man mindestens 1,8 ml H_2O_2 . Da die vorgeschlagenen Säuren flüchtig sind, sei darauf hingewiesen, daß durch die Erwärmung der Lösung während des Versuchs sowohl Säuregas (besonders bei Salzsäure) als auch Sauerstoff (durch katalytisch zersetztes H_2O_2) entweicht. Man sollte also von beiden Edukten etwa 10 % mehr nehmen als rechnerisch nötig, um die Verluste auszugleichen (deshalb die Angabe der Mindestmenge für die sauren Lösungen). Außerdem arbeitet man unter dem Abzug, um die Raumluft nicht mit Säuredämpfen zu belasten.

Der Lösung wird portionsweise das Wasserstoffperoxid zugesetzt, wobei darauf zu achten ist, daß sich die Lösung nicht zu stark erhitzt. Deshalb läßt man zwischen den einzelnen H_2O_2 -Zugaben reichlich Zeit (mehrere

Minuten) und stellt gegebenenfalls das Becherglas in eine Schale mit kaltem Wasser. Gelegentlich umrühren.

Sollte längere Zeit (1/2 bis 1 Stunde) nach der letzten Wasserstoffperoxidzugabe noch Kupfer vorhanden sein, welches sich nicht merklich löst, dann ist meist nicht mehr genügend Säure vorhanden (die Auflösung in Essigsäure dauert länger als z. B. in Salzsäure). In diesem Fall prüft man den pH-Wert der Lösung mit einem pH-Stäbchen. Sollte er um mehr als 1-2 pH-Punkte vom Normalwert (Essigsäure: 2-3; andere Säuren: 0-1) abweichen, so setzt man noch etwas Säure und Wasserstoffperoxid zu, bis alles gelöst ist. Oder man entfernt die Kupferreste mit dem Glasstab.

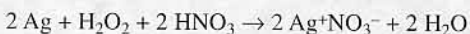
Dann wird die Kupfersalzlösung im Becherglas bis fast zur Trockene eingeeengt. Man gießt die Lösung in die Abdampfschale und dampft bis zur Kristallbildung ein. Dies muß unter dem Abzug geschehen, da eventuell reichlich Säurenebel entweichen. Will man kristallwasserfreies Kupfersalz, so trocknet man anschließend im Trockenschrank bei 120 °C.

Herstellung von Silbernitratlösung

Das Verfahren zeigt, wie Silber ohne giftige Nebenprodukte in Silbernitrat übergeführt werden kann. Damit lassen sich alle Versuche ausführen, bei denen man sonst das käufliche Salz einsetzt.

Hat man nicht genügend Silberabfälle zur Verfügung, so kann man sich auch einen Feinsilberbarren (99,9 % Reinheit) bei der Bank besorgen. Man zahlt dann für die gleiche Menge Silbernitrat weniger als den halben Kaufpreis des Salzes.

Die Oxidation des Silbers erfolgt mit Wasserstoffperoxid in salpetersaurer Lösung, wobei sich keine Stickstoffdioxide bilden können:



Geräte/Chemikalien

Becherglas (250 ml), stufenlos regelbare Heizplatte, Silber (z. B. aus Vorversuch), Sil-

beroxid (für Vorversuch), Salpetersäure ($w = 15 \%$), Wasserstoffperoxid ($w = 30 \%$)

Vorversuch

Man erhitzt im Reagenzglas etwa fingerhoch trockenes Silberoxid mit der rauschenden Bunsenflamme. Nach einiger Zeit hält man einen glimmenden Holzspan in das Reagenzglas. Das Aufflammen des Spans zeigt den bei der Thermolyse freigesetzten Sauerstoff an. Man schlägt den unteren Teil des Reagenzglases ab, entfernt die Glassplitter und sammelt die Silberportionen.

Durchführung

Je Gramm Silberabfälle füllt man mindestens 4 ml Salpetersäure in das Becherglas, fügt mindestens 0,5 ml Wasserstoffperoxid zu und gibt dann die Silberabfälle hinzu. Man läßt diesen Ansatz zwei Tage unter gelegentlichem Umrühren stehen. Erwärmt man die Lösung kontinuierlich auf 30 °C - 40 °C, so beschleunigt sich der Lösevorgang erheblich. Dann entfernt man evtl. nicht aufgelöste Silberreste (die man für das nächste Mal aufhebt).

Will man einen Silberbarren auflösen, so gibt man die oben angegebenen Mengen Salpetersäure und Wasserstoffperoxid in das Becherglas, und zwar soviel, wie man Silber lösen möchte, und legt den Barren hinein. Nach einigen Tagen nimmt man den Rest heraus, spült ihn ab und hebt ihn für spätere Versuche auf. Die so erhaltene Silbernitratlösung wird auf dem Heizgerät (am besten eignet sich ein heizbarer Magnetrührer), dessen Regler man auf 100 °C - 120 °C einstellt, so lange erhitzt, bis das Silbernitrat als trockene Kristallmasse auf dem Boden des Gefäßes vorliegt und auch die Wände des Becherglases trocken sind. Auf diese Weise ist gewährleistet, daß alles überschüssige H_2O_2 und HNO_3 verdampft ist und das reine Silbernitrat vorliegt.

Hat man keine geeignete Heizplatte zur Verfügung, so engt man die Lösung vorsichtig über dem Bunsenbrenner ein und läßt auf dem Wasserbad auskristallisieren. Wiegt man das leere Becherglas vor dem Versuch und danach (mit dem Silbernitrat), so kann man die Masse des Salzes berechnen und damit Salzlö-

sungen festgelegter Konzentration herstellen. Um wieder zum Silberoxid zu gelangen, versetzt man die Lösung mit Natronlauge im Überschuß, kocht auf, damit sich das Silberoxid etwas zusammenklumpt, filtriert und erhitzt nach dem Trocknen im Trockenschrank auf 120 °C. Dieses Silberoxid kann für den obigen Versuch eingesetzt werden.

Literatur

Chemie in der Schule. – 40(1993) Beiheft