

zungen, die bei Nekrotisierung chirurgisch behandelt werden müssen. Als Gegenmittel sollte daher immer eine Lösung eines Calciumsalzes bereitstehen, die wieder harmloses CaF_2 bildet.

Beobachtung: auf der Glasplatte ist das Motiv deutlich zu erkennen. Das Glas erscheint matt.

Auswertung: Flusssäure besitzt ätzende Wirkung und greift das Glas an, wodurch es zum matten Erscheinungsbild kommt.

Entsorgung: Den Inhalt des Becherglases vorsichtig mit „klarem Kalkwasser“ neutralisieren und dann mit viel Wasser in den Abfluss spülen.

Anregungen für mögliche Fluornachweise

Einfach, aber nicht spezifisch ist die Entfärbung des Eisen(III)-thiocyanates durch Fluoride.



Abb. 4: Fluorit

Foto: by-studio – Fotolia.com

Die „Kriechprobe“ beruht auf dem „fettigen Ablaufen“ der Schwefelsäure, wenn die Wand des Reagenzglases durch HF angeätzt wird.

Eine wässrige Lösung von Alizarin S gibt mit Zirkonsalzen einen charakteristisch dunkelrot gefärbten Farbtest. Dieser wird bereits durch geringe Spuren löslicher Fluoride gelb gefärbt.

Ein besonders empfindlicher Nachweis wurde von Feigl beschrieben: Es wird aus einem Aluminiumsalz und einer Lösung von 8-Hydroxychinolin ein Aluminiumoxinat hergestellt. Dieses wird abfiltriert und trocken in etwas Methylenchlorid gelöst. Damit ein Filterpapier tränken und den HF-Dämpfen aussetzen. Die getroffenen Stellen fluoreszieren nicht mehr im UV. Mit dieser Methode können noch 0,05 Mikrogramm Fluorid in einer Verdünnung von 1:1 000 000 nachgewiesen werden!



Abb. 3: Intensiv leuchtet dieser im sichtbaren Licht fast farblose Kristall im UV.

2 Verwendung von Fluorverbindungen

Nach dem Flussspat ist wahrscheinlich der Kryolith, Na_3AlF_6 , von größerer Bedeutung. Er wird in so großen Mengen zur Schmelzflusselektrolyse von Bauxit benötigt, dass er heute synthetisch erzeugt wird.

Der Fluorapatit, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, wird eigentlich hauptsächlich als Phosphat genutzt. Seine Bedeutung liegt aber in der

Kariesprophylaxe. Der Zahnschmelz, die härteste natürliche Substanz in unserem Körper, ist ein Hydroxylapatit. Wenn während der Wachstumsphase des Zahnes ausreichend Fluorid mit der Nahrung aufgenommen wird, so hat der Zahnschmelz den beständigeren Fluorapatit, was eine deutlich geringere Kariesanfälligkeit mit sich bringt. Allerdings ist die heute übliche Fluorierung von Zahnpasten eher



Abb. 5: Flussspat

Foto: Eva Kröcher, lizenziert unter GNU FDL 1.2

von sehr geringer Wirkung. Lösliche Fluoride sind ja an sich Gifte, und Zahnpasten unterstehen der Lebensmittelgesetzgebung. Daher darf eine Zahnpasta nur toxikologisch unbedenkliche Mengen Fluorid enthalten. Als Chemiker kann man daher bei dieser geringen Konzentration und der kurzen Einwirkungszeit massive Ionenaustauschvorgänge eigentlich nicht erwarten. Eine gewisse Hemmung der kariesverursachenden Bakterien ist allerdings möglich. Ob Fluor als essentielles Spurenelement gilt, ist ebenfalls wissenschaftlich umstritten.

Eher kurios ist eine südafrikanische Pflanze, die als Fraßschutz in ihren Blättern Fluoracetate einlagert. Fluoressigsäure ist sehr giftig. Durch Blockade des Enzyms Aconitase unterbricht sie den Citratcyclus.

Das Uranhexafluorid ist die einzige geeignete Substanz für die Isotopentrennung bei Uran. Es ist auch die Ursache für die Erfindung des PTFE („Teflon“), das der chemisch inerteste organische Festkörper ist. Im Alltag sind Bratpfan-

nenbeschichtungen bereits überall im Einsatz.

Interessant ist auch das Schwefelhexafluorid SF_6 , das ein äußerst reaktionsträges, unbrennbares und ungiftiges Gas ist und eine etwa fünfmal höhere Dichte als Luft besitzt. Es wird vor allem als Isoliergas in der Hochspannungstechnik eingesetzt. Allerdings ist es auch ein extrem starkes Treibhausgas. Ein Kilogramm davon soll den gleichen Effekt wie 22 800 kg CO_2 haben.

Die Fluorierung von Kunststoffen (etwa für Benzintanks bei Autos) wird heute aus Umweltgründen weniger durchgeführt. Die problematischen Treibgase vom Typus FCKW wollen wir hier nur erwähnen.

Edelgasfluoride sind seit der Vorhersage von Linus Pauling schon zahlreich erzeugt worden (mit Ausnahme der kleineren Edelgase Helium und Neon).

Wie man sieht, gibt es eine Fülle von interessanten Verbindungen rund um das Element Fluor. Daher ist unser Flussspat durchaus ein didaktisch wertvolles Mineral.

Literatur

- [1] R. L. Parker, Mineralienkunde. Ott-Verlag, München, 1959
- [2] J. Ladurner, F. Purtscheller, Das große Mineralienbuch. Pinguin-Verlag, Innsbruck, 1988
- [3] A. F. Hollemann, E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie. de Gruyter, Berlin 1994
- [4] J. Fries, H. Getrost, Organische Reagenzien für die Spurenanalyse. Merck, Darmstadt, 1975
- [5] W. Werner, Qualitative anorganische Analyse, Thieme Verlag, 2006
- [6] Feigl, Heisig, Anal. Chim. Acta 3, 563 (1949)

Anschrift des Verfassers

OstR Prof. Mag. Alfred Moser,
Schottengymnasium Wien, E-Mail:
alfred.moser@schottengymnasium.at

Der Malachit – ein für die Schulchemie interessantes Mineral

Einführung in die Kupferchemie mit der Halbmikrotechnik

A. Schad

Der vorliegende Aufsatz beschreibt eine Vielzahl von Möglichkeiten, den Malachit und seine Eigenschaften in verschiedene sachliche Zusammenhänge des Chemieunterrichts einzubinden. Die ausführlichen Versuchsbeschreibungen (HMT-Technik) sind in der Online-Ergänzung abrufbar.

Stichwörter: Kupferlagerstätten, Kupfererz, Kupferbeil

1 Mineralogie und Archäologie des Malachits

Der Malachit ($\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$) gehört neben dem Azurit ($\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$) zu den typischen Mineralien der Oxidationszone von Kupfer-Lagerstätten. Er tritt hier häufig vergesellschaftet mit Eisen(III)-Mineralen auf (Eiserner Hut), die wie Malachit und Azurit durch Oxidation von Kupferkies (CuFeS_2) und anderen Eisen-Kupfermineralen im Kontakt mit dem Luftsauerstoff und carbonatischen Nachbargesteinen entstehen. Die charakteristischen Farben

dieser Mineralien (Malachit: grün, Azurit: blau, Eisenoxide: rot bzw. rotbraun) zogen schon früh die Aufmerksamkeit von Menschen auf sich. Einer der bisher ältesten Nachweise der Verwendung von Ockerpigmenten (Eisenoxide) durch Menschen stammt aus einer Höhle bei Kapstadt und ist ca. 100 000 Jahre alt [1].

Schon im alten Ägypten wurde Malachitstaub in der Kosmetik verwendet und schließlich war der Malachit das erste Kupfererz, das der Mensch vor ca. 6000 Jahren zu verhütten lernte.

Einer der ältesten Nachweise für eine regelrechte Kupferindustrie stammt aus Tal-I-Iblis (Kermangebirge, Iran,

ca. 4100 v. Chr.). Etwa gleichzeitig (ab 4000 v. Chr.) ist der Beginn des Malachitabbaus und der Malachitverarbeitung in Timna (Negev, Israel) nachzuweisen [2].

In der Nähe des Toten Meeres wurden in einer Höhle mehrere Hundert Gegenstände aus Arsen-Bronze gefunden, die etwa aus der Zeit um 3000 v. Chr. stammen. Aus etwa der gleichen Zeit stammen Funde aus Ur, die aus einer Zinn-Bronze mit 10–15% Zinn gefertigt wurden – wohl entstanden durch das Nebeneinander von Malachit und Cassiterit (SnO_2) in bestimmten Regionen des Kaukasus, aus denen vermutlich das Erz für die Objekte stammte [2].



Abb. 1: Quantitative thermische Zersetzung im Glühröhrchen

Schon in der Antike wurde Malachitstaub in Verbindung mit Fischleim verwendet, um Goldkugeln auf Goldblechen zu fixieren. In der Hitze des Holzkohlefeuers und angefacht durch ein Lötrohr wurde der Malachit reduziert und bildete so einen Lot, der die Kugeln dauerhaft fixierte (Granulationstechnik). Qualitativ besonders hochwertige Arbeiten in dieser Technik wurden von den Etruskern hergestellt und sind in vielen Museen zu bewundern (z. B. Vatikanische Museen, Rom).

So spielt der Malachit eine zentrale Rolle in der frühen Metallurgie. Daneben war der Malachit aber auch Schmuckelement im kleinen wie im großen Maßstab.

Die Säulen des antiken Diana-Tempels in Ephesus, die später in die Hagia Sophia in Istanbul übernommen wurden, bestehen ebenso aus Malachit wie die Säulen der St. Isaak-Kirche in St. Petersburg. Die letzteren wurden aus sehr ergiebigen Malachit-Vorkommen im Ural geschnitten, aus denen noch im 19. Jahrhundert Blöcke von bis zu 30 Tonnen Malachit am Stück geborgen werden konnten [3, 4]. Zur Zarenzeit entstanden in Russland große Vasen und Tischplatten aus dem wertvollen Material.

Noch heute ist der Malachit trotz seiner relativ geringen Härte (H: 3,5–4) ein geschätzter Schmuckstein, wozu die kräftige

Farbe und nicht zuletzt die meist achatartige Bänderung der häufig nierenförmigen Aggregate beiträgt. Die seltener auftretenden Kristalle sind faserig und zeigen Diamantglanz.

Malachit wie auch der verwandte Azurit spielten auch als Pigmente in der Buch- und Freskenmalerei des Mittelalters eine wichtige Rolle.

Für die Kupfergewinnung spielt das Mineral heute nur dann eine Rolle, wenn es in großen Mengen auftritt.

2 Malachit in der Erfahrungswelt von Schülern

Malachit begegnet den Schülern heute einerseits als Mineral besonders in Form von so genannten Trommelsteinen, unregelmäßig gerundeten und polierten Stücken, die in Mineraliengeschäften und - in letzter Zeit zunehmend – im esoterischen Umfeld angeboten werden (Heilsteine, Monatssteine...). Weiterhin sind Schmuck (Halsketten, Armbänder, Ringe etc.) und vielfältige Kleinplastiken aus Malachit auf dem Markt, die durch die intensive Färbung und Bänderung auffallen.

Daneben kennen Schüler natürlich auch die grüne Patina von Kupferdächern oder Bronze-Statuen, die in fast jedem Stadtbild zu finden sind. Ebenso begegnen Schülern die grünen Korrosionsspuren an kupferhaltigen Wasserarmaturen. Damit kann Malachit einen Kontext darstellen, der unmittelbare Erfahrungen von Schülern aufgreift und so motivierend wirkt.

3 Malachit in der didaktischen Literatur

Das Kupferbeil, das bei der Eismumie vom Hauslabjoch (genannt Ötzi) gefun-

den wurde, wurde verschiedentlich in der chemiedidaktischen Literatur als Aufhänger für die Betrachtung des Malachits im Chemieunterricht verwendet [z. B. 5, 6]. Die Darstellungen beziehen sich in der Regel auf den Anfangsunterricht und gehen häufig davon aus, dass das Kupferbeil aus Malachit durch Reduktion im Kohlefeuer entstanden ist. Die Autoren stellen in diesem Zusammenhang daher einerseits die thermische Zersetzung des Malachits dar. Andererseits wird die Reduktion des Zersetzungsrückstands und des Malachits mit Holzkohle bzw. anderen Reduktionsmitteln thematisiert. Insbesondere bei [6] findet sich ein sehr offener experimenteller Zugang für den Anfängerunterricht unter Verwendung eines Halbmikro-Experimentiersystems.

Von Schmidkunz, Wiskamp und Zenker werden Versuche mit Malachit als Edukt im anorganischen Praktikum vorgestellt [7]. Sie beschreiben u. a. die Bildung von Zement-Kupfer aus Malachit und die carbothermische Kupfergewinnung aus Malachit. Dabei thematisieren Sie insbesondere Fragen der Entsorgung.

Der Aufsatz von D. Büttner und S. Möller [8] beschreibt ebenfalls die Reduktion von Malachit mit Kohlenstoff, verfolgt dann aber andere Ziele, die nicht unmittelbar mit dem Malachit zusammenhängen.

4 Ziel des vorliegenden Aufsatzes

Im vorliegenden Aufsatz soll gezeigt werden, dass mit dem schon früher beschriebenen Experimentiersystem für die Halbmikrotechnik [11–16] neben den einfachen Materialuntersuchungen (Dichte, Härte, Strichfarbe, magnetische Eigenschaften, elektrische Eigenschaften) und den klassischen qualitativen Versuchen

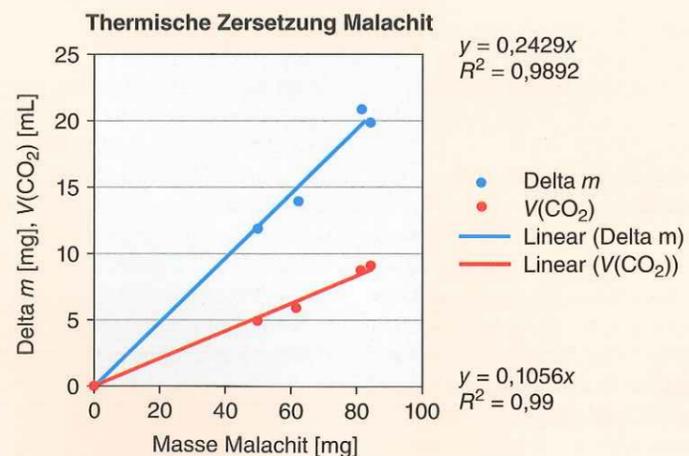


Abb. 2: Die Proportionalität des Massenverlusts und des Volumens von Kohlenstoffdioxid zur Einwaage von Malachit.

mit Malachit (thermische Zersetzung, Nachweis von Wasser und Kohlenstoffdioxid, Reduktion mit Kohlenstoff bzw. anderen Reduktionsmitteln) auch eine ganze Reihe von quantitativen Versuchen möglich ist, die etwa im Umfeld des Teilchenkonzepts und der chemischen Grundgesetze sinnvoll eingesetzt werden können.

Weiterhin bietet es sich an, den Kontext „Malachit“ im Zusammenhang mit der Reaktion von Carbonaten mit Säuren zu nutzen. Auch in diesem Umfeld lassen sich interessante quantitative Versuche mit einfachen Mitteln durchführen, die im Folgenden beschrieben werden sollen. Zudem können einige typische Nachweisreaktionen für Kupfer eingeführt werden (Flammenfärbung, Komplexaustausch, Tetraminkomplex, Zementation). Schließlich soll gezeigt werden, dass quantitative Untersuchungen des Systems Malachit + Säure für die Oberstufenchemie eine ganze Reihe interessanter Problemstellungen bereithält, die mit Methoden der Halbmikrotechnik angegangen werden können. (Spektroskopie, Fotometrie, Iodometrie auch mit potenziometrischer Indikation, Komplextometrie, Säure-Base-Titration unter Einbeziehung von Fällungen). Zudem kann mit Schulmitteln die Gültigkeit der Literaturformel für Malachit überprüft werden.

5 Malachit und seine spezifischen Materialeigenschaften

Die Untersuchung von Materialeigenschaften gehört im Chemieunterricht typischerweise in den Anfangsunterricht, wobei der Abgrenzung von Körpereigenschaften eine entscheidende Bedeutung zukommt. Alle klassischen Körpereigenschaften wie Masse, Volumen und Form lassen sich an Malachitproben untersuchen. So kann nieriener Malachit als Bruchstück, als Perle oder Trommelstein bzw. auch als Kleinplastik untersucht werden. Auch kristalliner Malachit kann in die Untersuchung einbezogen werden. Als Materialeigenschaften lassen sich die in der Mineralbestimmung wichtigen Größen Dichte¹, Härte nach Mohs² (in einer stark vereinfachten Form) sowie die Strichfarbe³ untersuchen. Daneben können magnetische Eigenschaften und die elektrische Leitfähigkeit mit geringem Aufwand getestet werden. Besonders interessant wird eine solche Untersuchung, wenn jeweils ein anderes Mineral zum Vergleich herangezogen wird. Hier eignet sich etwa der Hämatit⁴, da bei diesem Mineral erkennbar wird, dass Eigenfarbe und

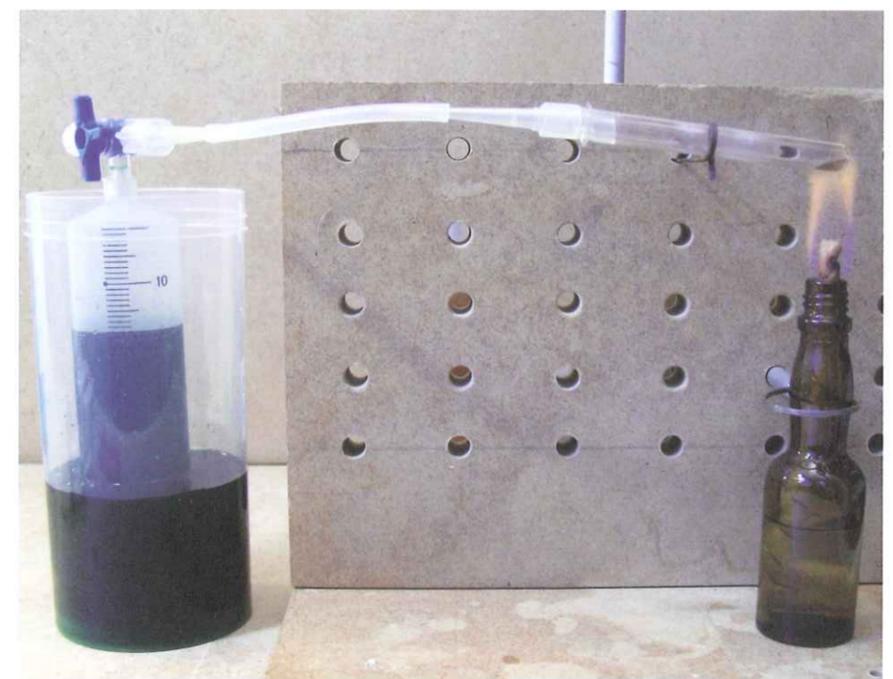


Abb. 3: Quantitative thermische Zersetzung mit Erfassung des Gasvolumens

Strichfarbe nicht identisch sein müssen (Hämatit: Farbe schwarz, Strichfarbe rot).

6 Malachit und seine Untersuchung im Zusammenhang der chemischen Grundgesetze und der Hinführung zu chemischen Reaktionen

Die weitere Untersuchung des Malachits kann zur Einführung in den Begriff der chemischen Reaktion dienen. Wird Malachit im Glühröhrchen⁵ mit dem Spiritusbrenner⁶ erhitzt, so erhält man ein rein schwarzes Pulver. Beim Erwärmen fällt ein farbloses Kondensat am kühleren Hals des Reagenzglases auf, das als Wasser identifiziert werden kann⁷. Parallel kann auch das gebildete Gas in einem Kleingasometer⁸ aufgefangen und anschließend durch die Reaktion mit Kalkwasser charakterisiert werden. Verwendet man definierte Einwaagen an Malachitpulver, so kann auch die strenge Proportionalität von eingewogener Masse und Massenverlust belegt werden. Für die (praktisch) quantitative Zersetzung von Malachit reicht bei Einwaagen im Bereich von unter 300 mg eine Erwärmungszeit von 4 Minuten über einer Spiritusflamme (Durchmesser ca. 8 mm) aus. Für die Halterung des Glühröhrchens in der Flamme sollte hier ein Träger aus Metall verwendet werden, der sich aus Federstahlband [12] herstellen lässt, damit beim Erwärmen auch das Kondensat vollständig verdampft werden kann, ohne die Halterung zu beschädigen.

Bei einer Einwaage von 122 mg Malachitpulver wurde so ein Massenverlust

von 33 mg festgestellt. Der ermittelte prozentuale Verlust von 27% entspricht sehr gut dem erwarteten Wert von 28%.

Bei geeigneter Führung (s. u.) des Versuchs lassen sich für jede Einwaage an Malachit sowohl der Massenverlust wie auch das Volumen gebildeten Kohlenstoffdioxids bestimmen. Die folgende Grafik zeigt die Proportionalität beider Messgrößen zur Einwaage.

Unter Berücksichtigung von Temperatur und Druck kann auch das Stoffmengenverhältnis von Kohlenstoffdioxid zu Malachit abgeschätzt werden. Bei der vorliegenden Messreihe liegt der Wert bei 0,95 statt des erwarteten Wertes von 1.

Der dargestellte Versuch eignet sich damit wegen des geringen Material- und Zeiteinsatzes ausgezeichnet zur Einführung des Gesetzes der konstanten Massenverhältnisse. Insbesondere bietet sich an, Schülergruppen jeweils unterschiedliche Massen von Malachitpulver auszugeben und nach dem Versuch sämtliche Werte zu sammeln und in einer Grafik Massenverlust bzw. Volumen des Kohlenstoffdioxids vs. Einwaage zusammenzufassen, was die Proportionalität unmittelbar bestätigt.

Soll gleichzeitig das Gasvolumen gemessen werden, so erfolgt die Verbindung zwischen Glühröhrchen und dem 3-Wegehahn am Gasometer durch ein Übergangsstück (Silikonschlauch 7*4 mm + Eppendorfspitze⁹), einen flexiblen Silikonschlauch (2*4 mm) und eine weitere Eppendorfspitze. Dabei sollte mit

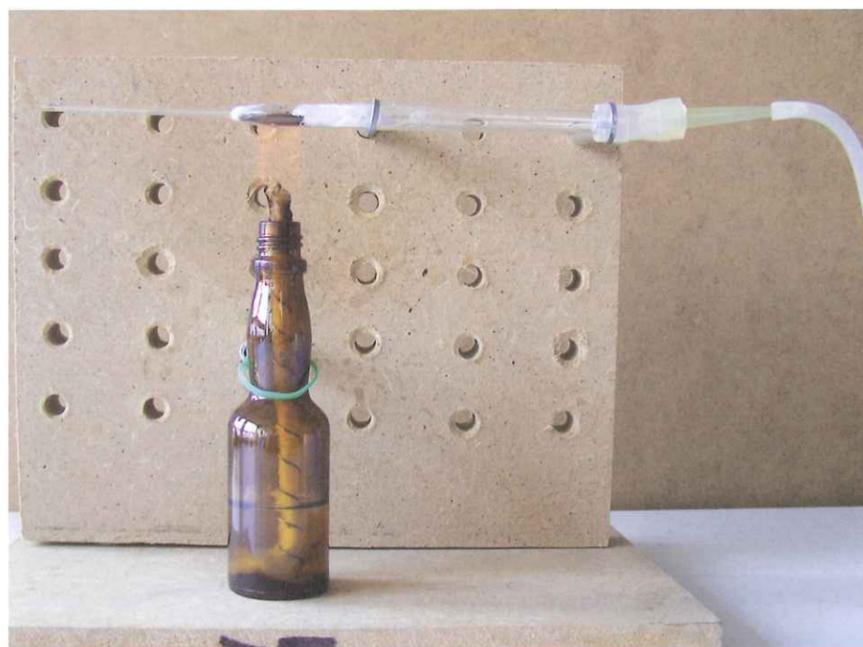


Abb. 4: Reduktion von Kupferoxid bzw. Thermolyse-Rückstand nach Mattson [17]

Essigessenz angesäuerte gesättigte Natriumchloridlösung als Sperrflüssigkeit des Gasometers verwendet werden.

Durch eine weiterhin mögliche Dichtebestimmung des gebildeten Gases bzw. von Kohlenstoffdioxid aus einer Gasflasche in einer 50-mL-Spritze kann auch der Anteil des Massenverlustes durch Kohlenstoffdioxid quantitativ erfasst werden¹⁰. Die Dichtebestimmung erfolgt in einer präparierten 50-mL-Spritze.

Dabei wird zunächst die Spritze auf das Volumen 0 mL eingestellt. Eine Verschlusskappe wird auf den Luer-Konus aufgeschraubt. Danach wird die Spritze auf ca. 50 mL aufgezoogen und durch einen Nagel in einem entsprechenden Loch im Spritzenkolben arretiert. Die leere Spritze wird gewogen. Anschließend wird die gleiche Spritze mit dem im Gasometer gespeicherten Gas bis zur entsprechenden Position befüllt¹¹ und dann erneut gewogen (mit Nagel und Verschlusskappe). Alle Wägungen müssen auf 1 mg genau erfolgen. Die Differenz ergibt die Masse der eingeschlossenen Gasportion. Zusammen mit dem eingestellten Volumen ergibt sich die Dichte. Unter Berücksichtigung des beim Versuch gebildeten Gasvolumens und der ermittelten Dichte wird die Masse des Gases ermittelt, die sich dann auf die Masse der eingesetzten Malachitportion beziehen lässt.

7 Gewinnung von Kupfer durch Reduktion

Der Kupfergehalt sowohl des Malachits wie auch des Thermolyserückstands

lässt sich durch Reduktion auf Grillkohle (Probe mit Natriumcarbonat ca. 1:1 vermischt) vor dem Lötrohr mit Hilfe eines kleinen Lötbrenners zeigen. Auch im Glühröhrchen ist die entsprechende Reaktion mit Holzkohlepulver möglich (Wloka [6] gibt auch andere mögliche organische Reduktionsmittel an). Sehr interessant ist auch der Vorschlag von B. Mattson, die Reduktion von Kupferoxid mit Wasserstoff in einer Pasteurpipette durchzuführen, zumal bei diesem Versuch neben dem Produkt Kupfer auch die Kondensation von Wasser in der dünnen Pipettenspitze erkennbar und nachweisbar ist. Mit zwei Glaswolle-Bäuschen wird die Rückstandsprobe in der Pasteurpipette festgelegt. Der Wasserstoff wird aus einem Gasspeicher¹² in eine 50 mL-Spritze aufgenommen und über einen Schlauch und ein entsprechendes Übergangsstück¹³ dem dicken Ende der Pipette zugeleitet. Die Apparatur wird dann zunächst mit 10 mL Wasserstoff gespült; danach wird der Thermolyse-Rückstand mit dem Spiritusbrenner 15 bis 20 Sekunden erwärmt und schließlich das Restgas langsam über das heiße Kupferoxid geschoben [17].

8 Malachit und sein Verhalten gegenüber Salzsäure

Durch Zugabe von Salzsäure (ca. 12%) zu Malachit bzw. dem Thermolyse-Rückstand lässt sich ebenfalls der Kupfergehalt beider Proben zeigen (grüne Lösung). Gleichzeitig erweist sich bei der Reaktion mit dem Rückstand mindestens qualitativ, wie vollständig die thermische Zerset-

zung war (Tritt noch nennenswerte Gasbildung auf?).

Bei der Verdünnung der grünen Lösung (Chlorokomplex) mit Wasser erfolgt Farbumschlag nach blassblau, der bekannten Farbe des Aquokomplexes; das Hinzufügen von Ammoniak führt zur Bildung des charakteristischen Amino-Komplexes. Gibt man festes Natriumchlorid zur Lösung des Aquokomplexes, so erscheint wieder die grüne Färbung des Chlorokomplexes. Diese typischen Reaktionen lassen sich in Tüpfeltechnik durchführen und können als Nachweismittel eingeführt werden. Sie können aber auch als Einstieg in die Komplexchemie des Kupfers und die beteiligten Gleichgewichte dienen, was für die Sekundarstufe II ein interessantes Feld eröffnet.

Durch Eintauchen von Eisendrähten lässt sich zusätzlich die Bildung von Zementkupfer erkennen. Schließlich kann mit der salzsauren Lösung die intensiv blaugrüne Flammenfärbung des Kupfers gezeigt werden.

Zugabe von Alkalilaugen zur salzsauren Lösung führt nach der Neutralisation des Säureüberschusses zur Fällung des blassblauen Kupferhydroxids, das sich beim Erwärmen schnell und vollständig in Kupfer(II)oxid umwandelt. Diese Reaktion wird verschiedentlich für Entgiftung und Recycling von sauren Kupferabfällen im Chemielabor empfohlen.

In Halbmikro-Gasentwicklern in Verbindung mit den oben beschriebenen Kleingasometern kann auch die quantitative Beziehung zwischen Einwaage von Malachit und dem gebildeten Kohlenstoffdioxid bei Säurezugabe untersucht werden. Nach Voruntersuchungen bietet sich hier an, den Parallelversuch mit basischem Kupfercarbonat durchzuführen, da bei Malachit als Ausgangsmaterial die gemessenen Werte – mindestens bei der mir vorliegenden Probe – systematisch von den erwarteten Werten abweichen. Bei verschiedenen Einwaagen für mehrere Schülergruppen kann hier dennoch die strenge Proportionalität zwischen Einwaage und gemessenem Volumen belegt werden.

Offenbar stimmen für basisches Kupfercarbonat die gemessenen Werte besser mit den Erwartungswerten überein als beim Malachit.

9 Quantitative Untersuchung salzsaurer Malachitlösungen

Zentrale Fragestellungen der Oberstufenchemie sind verschiedene Anwendungen des Massenwirkungsgesetzes. In diesem

Zusammenhang werden insbesondere Säure-Basereaktionen, Puffersysteme und Fällungsreaktionen untersucht. Methodisch spielen verschiedene Formen titrimetrischer Bestimmungen eine Rolle, die sich im Umfeld quantitativer Untersuchungen des Malachits bündeln lassen.

Die nachgewiesene bzw. leicht nachweisbare Kohlenstoffdioxidbildung durch Säurezugabe erfordert Protonenübergänge, die titrimetrisch erfasst werden können.

Dafür ist es erforderlich, zunächst die Konzentration der für die weiteren Reaktionen verwendeten Salzsäure genau zu bestimmen (verwendet wird eine ca. 12% Salzsäure¹⁴). Die Titration sollte unter Verwendung von zwei Indikatoren (Bromphenolblau und Phenolphthalein) erfolgen. Evtl. kann parallel auch potenziometrisch der pH-Wert mit einer Glaselektrode bestimmt werden. Jeweils wird 1 mL Säure vorgelegt, mit etwa 10 mL Wasser verdünnt und mit einer Tuberkulinspritze (1 mL/0,01 mL) mit aufgesetzter Eppendorfspritze mit 1,0 M KOH bzw. NaOH in einer Rollrandampulle (ca. 20 mL) titriert. Es zeigt sich, dass Bromphenolblau (BPB) zunächst umschlägt und nach etwa 0,02 mL zusätzlichem Titer das Phenolphthalein (PPT). Aus dem Mittelwert der beiden Volumina lässt sich der Äquivalenzpunkt für die reine Säure sehr genau bestimmen.

Weiterhin wird 1 mL von einer definiert angesetzten salzsauren Malachitlösung (z. B. 300 mg Malachit in 3 mL HCl ca. 12% s. o.) in entsprechender Weise titriert. Auch hier bietet sich die parallele potenziometrische pH-Messung an. Es stellt sich heraus, dass in diesem Fall die durch BPB und PPT bestimmten Äquivalenzpunkte deutlich voneinander abweichen. Weiterhin ist zu beobachten, dass zwischen dem Umschlagspunkt des BPB und dem des PPT ein Niederschlag ausfällt. Gewinnt man diesen blassblauen Niederschlag (z. B. durch Zentrifugation), so lässt sich zeigen, dass er beim Erwärmen schwarz wird (Hinweis: Kupferhydroxid).

Der Vergleich mit der potenziometrischen pH-Kurve zeigt, dass bis zum Umschlag von BPB die Restsäure in der Probe titriert wird, woraus sich auch der Säureverbrauch während der Reaktion ermitteln lässt. Aus dem gemessenen Volumen des CO₂ lässt sich der erwartete Verbrauch für die CO₂-Freisetzung ermitteln. Man findet, dass der tatsächliche Säureverbrauch etwa doppelt so hoch ist wie der für die CO₂-Bildung erforderliche. Daraus ergibt sich, dass im Malachit neben dem

Volumen CO₂ vs Masse Malachit

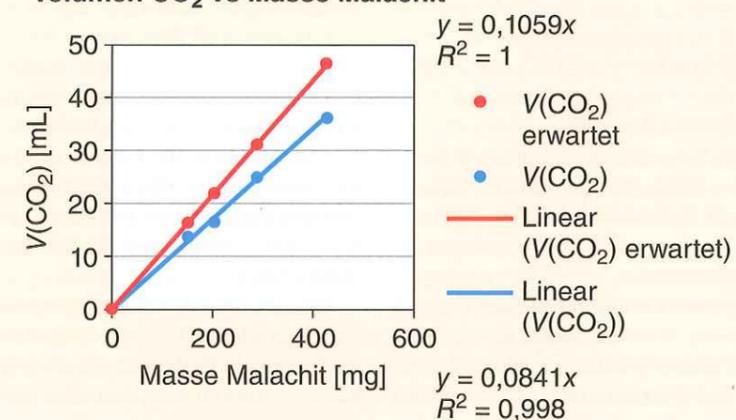


Abb. 5a: Die Darstellung zeigt die Proportionalität des Volumens gebildeten Kohlenstoffdioxids zur Masse eingewogenen Malachits (blau); die rot markierten Werte entsprechen den jeweiligen Erwartungswerten.

V(CO₂) vs m(bas CuCO₃)

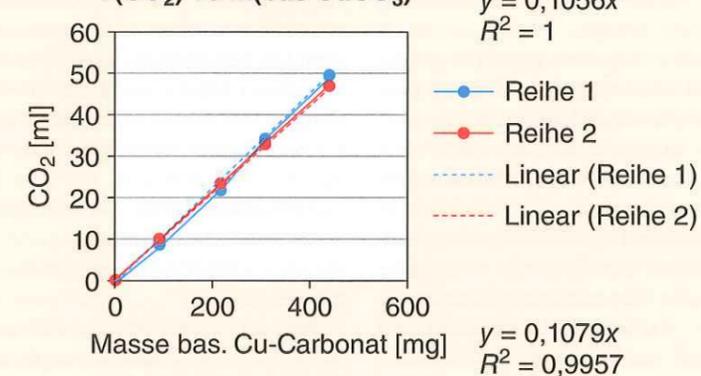


Abb. 5b: Die Darstellung zeigt die entsprechende Beziehung für basisches Kupfercarbonat. Reihe 1 entspricht den gemessenen Werten, Reihe 2 den laut Formel und Einwaage erwarteten Werten.

Titration von 1 mL Malachitlösung (433 mg in 5 mL HCl 3,72 M)

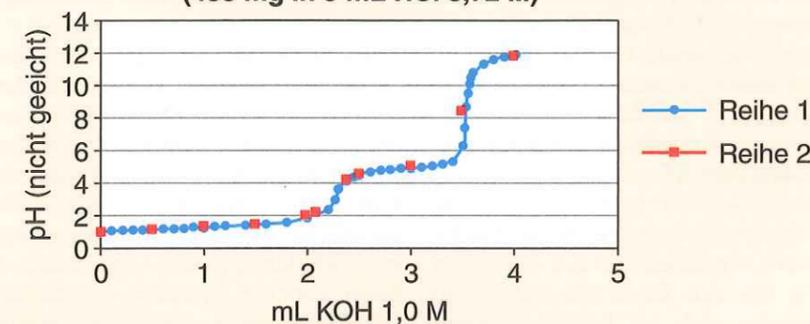


Abb. 6: Potentiometrische Titration einer salzsauren Malachitlösung mit Kalilauge. Es wurden 2 Titrationen von jeweils einem Milliliter der gleichen Stammlösung titriert, um die Reproduzierbarkeit der Messung zu bestätigen. Im zweiten Fall (Reihe 2) wurde in größeren Intervallen gemessen.

CO₃²⁻-Ion noch andere Basen vorhanden sein müssen, die für den zusätzlichen Protonenverbrauch maßgeblich sind. Ein Vergleich mit der „Formel“ des Malachits klärt die Ursache.

Ein konkretes Ergebnis

Aus dem Vergleich der Titration der eingesetzten Säure und dem ersten Äquivalenzpunkt der Malachit-Lösung (2,28 mL) ergibt sich der Verbrauch an Protonen zu 7,2 mmol/Ansatz.

Aus dem ermittelten Volumen des aufgefangenen Kohlenstoffdioxids (36 mL) folgt bei den gegebenen Druck- und Temperaturverhältnissen ein Protonenverbrauch von 2,98 mmol bezogen auf den gesamten Ansatz.

Der nachgewiesene Säureverbrauch (7,2 mmol/Ansatz) ist deutlich höher als der für die CO₂-Bildung erwartete (2,98 mmol/Ansatz). Unter Berücksichtigung der Formel des Malachits ist zu erwarten, dass der Säureverbrauch exakt doppelt so hoch ist wie der für die CO₂-Freisetzung benötigte.

Der Faktor ist hier deutlich größer als 2, weil einerseits die Salzsäure eine nennenswerte Löslichkeit für CO₂ aufweist – in einem Vorversuch wurden ca. 6 mL CO₂ in 8 mL Salzsäure 3,8 M gelöst. Daneben spielt auch die Löslichkeit in der verwendeten Sperrflüssigkeit (gesättigte Natriumchloridlösung) eine Rolle. Beide Effekte führen zu einer Unterschätzung der Kohlenstoffdioxidfreisetzung und damit auch des entsprechenden Protonenverbrauchs.

Aus der Differenz der Umschlagspunkte für BPB und PPT ergibt sich größenordnungsweise die Stoffmenge an Hydroxid-Ionen, die zur Fällung von Kupferhydroxid erforderlich sind. Damit lässt sich eine erste Abschätzung des Kupfergehalts im Malachit vornehmen.

Aus der Differenz der beiden Äquivalenzvolumina (3,54 mL und 2,28 mL) ergibt sich ein Verbrauch von Hydroxidionen von 6,3 mmol bezogen auf den gesamten Ansatz. Damit wäre die bestimmte Kupfermenge 3,15 mmol oder 200 mg Kupfer in 433 mg Malachit.

Dieser Wert führt zu einer Abschätzung des Kupfergehalts in der Malachitprobe von 46% verglichen mit den erwarteten 57,5%, die sich durch Iodometrie und Fotometrie auch gut bestätigen lassen (s. u.). Die Differenz zwischen der Abschätzung durch die Hydroxid-Fällung und die Bestimmung durch Fotometrie und Iodometrie deutet darauf hin, dass der Fällungsvorgang komplexer ist, als erwartet.

Trotz der Ungenauigkeiten der beiden Bestimmungen halte ich es für lohnend, diesen Weg einzuschlagen, weil eine Fülle von Fragen und Problemen der quantitativen Chemie in diesem Zusammenhang auftreten und so diskutiert werden können. Zudem ist die „Pufferwirkung“ von Kupferionen im Bereich der Fällung ein interessantes Phänomen, das zu einer Verknüpfung von Betrachtungen der Säure-Base-Chemie und der Fällungsreaktionen führt.

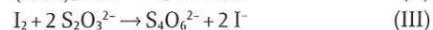
Für genauere Bestimmungen von Kupfer-Ionen bieten sich u. a. fotometrische Methoden an. In diesem Zusammenhang kann es sinnvoll sein, zunächst die Spektren des Chlorokomplexes, des Aquokomplexes und des Tetraminkomplexes zu bestimmen, um den unterschiedlichen Farbeindruck zu objektivieren und um die geeignete Wellenlänge für die Bestimmung des Kupfers als Tetraminkomplex zu finden.

Für die fotometrische Bestimmung von Kupfer hat sich in Anlehnung an [8] bewährt, von einer 1:10 mit Wasser verdünnten Malachitlösung (B) auszugehen und einen Ansatz aus 1 mL der Verdünnung + 3 mL Ammoniak 25% + 3 mL Wasser bei 620 nm gegen Wasser zu messen (E_{620(B)}). Ein Standard, der aus Kupfersulfatlösung angesetzt wird (1 mL Standardlösung + 3 mL Ammoniak 25% + 3 mL Wasser), wird ebenfalls gegen Wasser gemessen (E_{620(St)}).

Bei der Einwaage von 433 mg Malachit in 5 mL Salzsäure ergab sich für die 1:10 verdünnte Lösung die Extinktion E_{620(B)} = 0,703 und für die Standardlösung (0,1005 mmol/mL) eine Extinktion E_{620(St)} = 0,894. Damit ergibt sich eine Kupfer-Konzentration der Malachitlösung (B) von 0,079 mmol/mL und ein Gehalt der Malachitprobe (433 mg) von 3,951 mmol oder 251 mg Kupfer, was einem Gehalt von 58% der Einwaage entspricht (Erwartungswert: 57,5%).

Zur Sicherung des Ergebnisses kann die iodometrische Titration nach Bruhns vorgenommen werden [9]. Sie beruht auf der quantitativen Reduktion von Cu²⁺ zu Cu⁺ durch Thiocyanat (I), bei der das Kupfer(I)thiocyanat gefällt wird. Das dabei gleichzeitig gebildete Dirhodan wird von Iodid-Ionen zu Thiocyanat reduziert. Dabei entsteht zusätzlich elementares Iod als Oxidationsprodukt des Iodidions (II). Das gebildete Iod wird dann mit einer Thiosulfat-Maßlösung titriert, wobei Dithionat gebildet wird und erneut Iodid entsteht (III), das weiter entsprechend (II) reagieren kann, solange noch Dirhodan

vorhanden ist. Dadurch kann bei einem Überschuss von Thiocyanat die eingesetzte Kupfermenge durch den Verbrauch an Thiosulfat erfasst werden.



Der Ansatz der Vorlage sieht jeweils folgendermaßen aus:

1 mL Probe (evtl. verdünnt) + 5 mL H₂SO₄ 2M + 10 mL KI 0,1 M + 10 mL KSCN 10%

Titer: 0,1 N Na₂S₂O₃; Indikator: Stärkelösung

Die Endpunktanzeige erfolgt typischerweise durch Stärkelösung (1 mL), die kurz vor dem vollständigen Umsatz des gebildeten Iods hinzugegeben wird (Lösung milchig gelb, nach Zugabe der Stärkelösung blau).

Die Titration wird fortgesetzt bis zur vollständigen Entfärbung der Iod-Stärke für mindestens 1 Minute. Gegebenenfalls muss nach 60 Sekunden nachtitriert werden, aber nicht später!

Bei der Einwaage von 433 mg Malachit in 5 mL Salzsäure ergab sich für die 1:10 verdünnte Lösung ein Äquivalenzvolumen von 0,77 mL. Bezogen auf die Ausgangslösung ergibt sich daraus eine Konzentration von 50,3 mg/mL und ein Gesamtgehalt der Probe von 251,5 mg Kupfer in 433 mg Malachit, was einem Gehalt von 58% entspricht (Erwartungswert: 57,5%).

Damit liefert die Iodometrie den gleichen Gehalt wie die Fotometrie; beide Werte stehen in sehr guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von 57,5%.

Weiterhin kann bei der iodometrischen Bestimmung die Indikation des Endpunkts potentiometrisch erfolgen, indem man eine HMT-Platinelektrode kombiniert mit einer Strohalm-Halbzelle¹⁵ (Cu/Cu²⁺ mit Kaliumnitrat-Agar als Stromschlüssel) in die vorgelegte Flüssigkeit eintaucht. Wird während der Titration die Potenzialdifferenz zwischen der Platinelektrode und der Referenzelektrode gemessen, so kann beobachtet werden, dass beim Erreichen des Äquivalenzpunktes das Potenzial der Lösung, wie es von der Platinelektrode abgeleitet wird, sehr viel negativer wird.

Diese Messmethode ist eine konkrete Anwendung homogener Redoxsysteme und der Nernst-Gleichung, wie sie im Rahmen des Themenfeldes Elektrochemie behandelt werden.

Als weitere Bestimmungsmethode für Kupfer in der Malachitlösung bietet sich die Komplexometrie an. In diesem Zusammenhang verweise ich auf den Aufsatz von W. Proske und S. Venske und die Broschüre der Firma Merck [10].

10 Zusammenfassung

Die überwiegend einfachen quantitativen Bestimmungen, die im vorliegenden Artikel am Beispiel der Untersuchung von Malachit zusammengestellt wurden, erlauben es, Chemie als quantitative Wissenschaft für Schüler an einem konkreten Problemkreis erfahrbar zu machen.

Von besonderem Interesse ist, dass ausgehend vom trockenen Erhitzen des Malachitpulvers bei entsprechender Führung des Experiments sowohl der Massenverlust als auch das Volumen des gebildeten Gases quantitativ bestimmt werden kann. Im Rückstand kann durch Aufnehmen in einem definierten Volumen von Salzsäure eine Lösung erzeugt werden, in der der Kupfergehalt bestimmt werden kann. Durch die Säure-Base-Titration der Lösung kann auch der Protonenverbrauch für die Bildung von Wasser abgeschätzt werden, sodass bei einer einzigen Einwaage eine Vielzahl von Parametern erfasst werden kann.

Gleichzeitig wird hier ein motivierendes Umfeld erzeugt, in dem die sonst eher ungeliebten stöchiometrischen Berechnungen sinnvoll angewendet und zur Lösung von Problemen herangezogen werden können und müssen. ■

Anmerkungen

¹ Das Volumen sollte bei der Dichtebestimmung aus Gründen der Genauigkeit nach dem Prinzip der Mohrschen Waage bestimmt werden, da bei kleinen Stücken insbesondere die Ungenauigkeit der Volumenmessung sonst zu unbrauchbaren Ergebnissen führt.

² Untersuchung der Ritzbarkeit mit Fingernagel (Härte < 3), einem Messer (Härte < 5); Ritzbarkeit von Glas durch das Mineral (Härte ≥ 6)

³ Auf unglasiertem Porzellan (Boden einer Reibschale oder Tüpfelplatte aus Porzellan, Pistill) wird ein Strich erzeugt, dessen Farbe zu beurteilen ist.

⁴ Beim Erwerb von Hämatit sollte man einen Magneten bei sich haben, da vielfach Proben angeboten werden, die neben Hämatit (Fe₂O₃, nicht magnetisch) auch in unterschiedlichen Mengen Magnetit (Fe₃O₄) enthalten, der magnetisch ist.

⁵ Reagenzglas aus Fiolax 8 * 70 mm

⁶ Es sollte kein Gasbrenner verwendet werden, weil dessen Flammentemperatur so hoch ist, dass teilweise Kupfer(II)oxid in Kupfer(I)oxid und Sauerstoff zerfällt (ab etwa 900 °C).

⁷ Flüssigkeit mit Wattestäbchen aufnehmen und auf Kobaltchloridpapier bringen

⁸ Aus Becherglas 250 mL bzw. entsprechendem Kunststoffbecher und Spritzenzylinder einer 20- bzw. 50-mL-Spritze (Graduierung 1 mL) mit 3-Wegehahn

⁹ Die Eppendorfspitzen (gelb) werden durch Abtrennen des geriffelten Wulstes modifiziert. Sie passen dann gasdicht auf männliche Luer-Anschlüsse von Spritzen bzw. Hähnen. Durch ein kurzes Stück Silikonschlauch (7 * 4 mm), in das eine Eppendorfspitze eingesetzt wird, kann auch eine gasdichte Verbindung zu den Glühröhrchen hergestellt werden, wobei der Silikonschlauch in die Mündung des Glühröhrchens eingesetzt wird.

¹⁰ Wegen des Vorhandenseins von Luft in der Apparatur wird die Dichtebestimmung immer einen etwas zu niedrigen Wert erbringen; zudem besteht die Gefahr, Wasser bzw. Sperrflüssigkeit einzusaugen. Daher ist die Verwendung von CO₂ aus einer Kartusche vorzuziehen.

¹¹ Evtl. Gas aus mehreren Gasometern sammeln oder Gas aus Gasflasche bzw. Gaskartusche verwenden.

¹² Getränkeverpackung aus Kunststoffolie mit Schraubverschluss. In den Verschluss wird ein passender Gummistopfen eingesetzt und mit einer Kanüle durchbohrt. Über einen 3-Wegehahn kann Gas eingeleitet und entnommen werden.

¹³ Silikonschlauch + Eppendorfspitze

¹⁴ Herstellung aus Salzsäure aus dem Baumarkt (ca. 24%) durch Verdünnung mit gleichem Volumen Wasser

¹⁵ Die Strohalm-Halbzelle besteht aus einem ca. 12 cm langen dicken Strohalm, der an einem Ende in einer kleinen Flamme erwärmt und dann mit einer Zange zusammengedrückt wird. Mit einer heißen Nadel werden in der Nähe des Verschlusses zwei Löcher angebracht. Ca. 12 bis 15 entsprechend vorbereitete Strohhalme werden in ein passendes Gefäß gestellt und mit Kaliumnitratagar (1% Agar, 1 M KNO₃, aufkochen)

ausgegossen. Nach dem Erstarren können die Halbzellen aus dem Gelbett gezogen werden und mit Kupfersulfatlösung gefüllt werden (Pipette in die Halbzelle eintauchen und vom Gelpfropf beginnend auffüllen). Eine Kupferelektrode aus Draht mit Telefonbuchse wird in den Strohalm eingeführt. Mit einem Gummiband kann die so entstandene Referenzhalbzelle an der HMT-Platinelektrode befestigt und gemeinsam mit ihr in die Lösung eingetaucht werden.

Literatur
[1] ohne Autor; Verweis auf Bericht in Science, Steinzeit-Maler; Apothekenrundscha 12 B (2011) S. 57
[2] P. Knauth, Redaktion der Time-Life Bücher, Die Entdeckung des Metalls, Time-Life Books B. V. (1973)

[3] H. Schmidkunz: Kupferminerale – Erze, Schmucksteine, faszinierende Farben, NiU-Chemie 1/12 (2001) Nr 61 S. 29
[4] M. Holfeld: Interessantes über Carbonatminerale, NiU-Chemie 1/12 (2001) Nr 61 S. 32
[5] S. Schreiber: Ötzi Kupferbeil, NiU-Chemie 6/13 (2002) Nr 72 S. 14
[6] K. Wloka: Mit dem Kit dem Ötzi auf der Spur, PdN-Chemie 1/54 (2005) S. 15
[7] B. Schmidkunz, V. Wiskamp, S. Zander: Mineralien als Edukte im Anorganischen Praktikum PdN-Chemie 3/47 (1998) S. 27
[8] A. Stegmüller: Analyse von Messing, PdN-Chemie 4/41 (1992) S. 32
[9] L. Medicus; W. Poethke: Kurze Anleitung zur Maßanalyse – mit besonderer Berücksichtigung des DAB. 6 und des ERG.-B. 6, 17. Auflage, Verlag Theodor, Steinkopff, Dresden, Leipzig (1962) S. 232, s. a., G.-O. Müller: Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, 9. Auflage, S. Hirzel Verlag Leipzig (1967) S. 172
[10] W. Proske; S. Venske: Kupferanalytik in der Schule, NiU-Chemie 6/13 (2002) Nr., S. 23 s. a., E. Merck: Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex®, Darmstadt, ohne Erscheinungsjahr
[11] A. Schad: Von der Ampulle zum komplexen HMT-System I – Preiswerte Gasentwickler und Gasspeicher für die Halbmikrotechnik im Eigenbau, PdN-Chemie 5/60 (2011) S. 44
[12] A. Schad: Von der Ampulle zum komplexen HMT-System II – Ein preiswertes Halte- und Stativsystem für die Halbmikrotechnik im Eigenbau, PdN-Chemie 6/60 (2011) S. 36
[13] A. Schad: Von der Ampulle zum komplexen HMT-System III – Preiswerte Heiz- und Kühlgeräte für die Halbmikro-Technik im Eigenbau, PdN-Chemie 7/60 (2011) S. 42
[14] A. Schad: Von der Ampulle zum komplexen HMT-System IV – Preiswerte Magnetprüfer und Mikrobüretten für die Halbmikrotechnik im Eigenbau, PdN-Chemie 2/61 (2011) S. 35
[15] A. Schad: Von der Ampulle zum komplexen HMT-System V – Halbmikrotechnik in der Elektrochemie I: Leitfähigkeitsmessung und Elektrolyse, PdN-Chemie 3/61 (2011) S. 40
[16] A. Schad: Von der Ampulle zum komplexen HMT-System VI – Halbmikrotechnik in der Elektrochemie II: Galvanische Elemente, PdN-Chemie 4/61 (2011) S. 34
[17] B. Mattson: http://mattson.creighton.edu/Microscale_Gas_Chemistry.html (30.7.2012)

Anschrift des Verfassers
Albert Schad, Am Turm 23a, 26180 Rastede, E-Mail: albertschad@aol.com