



Chemical Education at School

Elektrolyse von gelöstem Malachit: Eine qualitative Analyse mit einfachsten und alltäglichen Materialien und eine quantitative Kupferbestimmung[#]

Klemens Koch*, Thierry Chuard^a und Beatrice Streit^a

*Korrespondenz: Dr. K. Koch, PHBern IS2, Departement für Chemie und Biochemie
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern, E-mail: klemens.koch@phbern.ch

^aPHBern IS1, Departement für Chemie und Biochemie, Freiestrasse 3,
CH-3012 Bern

Einführung

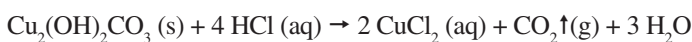
Malachit mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ist den Schülerinnen und Schülern aus ihrer Lebenswelt meist gut bekannt. Er wird als Schmuck- und Heilstein und für Ziergegenstände verwendet und vor allem für Modeschmuck häufig mit Kunststoffen imitiert. Die farbliche Bänderung mit den vielfältigen Farbeindrücken (teilweise richtungsabhängig: Pleochroismus) und den häufig konzentrischen Mustern ist immer wieder faszinierend. Die Schönheit tritt oft erst mit dem Schneiden und Polieren zum Vorschein (Fig. 1).^[1]



Fig. 1. Poliertes Malachit-Gestein^[2]

In diesem Artikel wird ein Experiment zur Gewinnung von metallischem Kupfer aus Malachit durch eine sehr einfache Elektrolyse vorgestellt. Im Prinzip ist das Verfahren für weitere Kupferminerale (z. B. Azurit) identisch anwendbar.

Zunächst wird der basische Malachit in Salzsäure aufgelöst:



Dann wird die so gewonnene Kupferchlorid-Lösung elektrolysiert, was zur Bildung von metallischem Kupfer (Kathode) einerseits und von gasförmigem Chlor (Anode) andererseits führt:



Das Besondere an diesem Versuch ist die einfache Elektrolyseapparatur: Benötigt wird nur eine gewöhnliche 4,5V-Flachbatterie, zwei Bleistiftminen und zwei Krokodilklemm-Kabel! Wenige Anpassungen erlauben auch eine quantitative Bestimmung des Kupfers (Elektrogravimetrie), welche in diesem Artikel auch beschrieben wird.

[#]Une version en français de cet article (format pdf) est disponible sur le site www.chimia.ch

Herkunft von Malachit

Die grössten Malachitstücke wurden im Ural gefunden und daraus z. B. ganze Säulen für die Isaaks-Kathedrale in St. Petersburg und den Kreml in Moskau gefertigt.

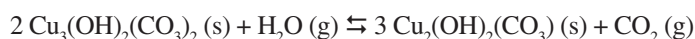
Es gibt auch in der Schweiz Malachit-Fundstellen. Die Schmucksteine kommen aber heute aus Afrika (Kongo, Namibia), Australien, China und den USA (Arizona). Malachit ist ein Sekundärerz, es entsteht v. a. aus der Zersetzung von Chalkopyrit CuFeS_2 und ist meist mit blauem Azurit $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ und oft mit weiteren Mineralien vergesellschaftet (Paragenese).^[1]

Malachit in der prähistorischen und heutigen Metallurgie

Gegen Ende der Steinzeit war Malachit (mit seinen vergesellschafteten Mineralien) das erste von Menschen verwendete Erz. Davor wurde selten vorkommendes gediegenes, also elementares Kupfer verwendet. Das Beil der 5300 Jahre alten Gletschermumie Ötzi besteht aus Kupfer aus dem Bundesland Salzburg/Österreich.^[3,4] Heute werden Malachit-Erze nur noch zusammen mit primären Kupfererzen abgebaut und verhüttet.

Malachit als Pigment

Bis in die Barockzeit hinein, also vor den synthetischen, war Malachit das wahrscheinlich am meisten verbreitete Grünpigment in Fresken. Malachit ist bei Umgebungsbedingungen stabil. Im Gegensatz dazu steht Azurit in Fresken unter der Einwirkung von Luftfeuchtigkeit im Gleichgewicht mit Malachit und CO_2 , so können ursprünglich blaue Himmel grün werden.^[5]



Malachit in der (Schul-) Chemie

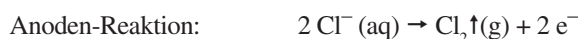
Malachit zeigt als Kupfer(II)-Verbindung eine vielfältige Redox- und Komplexchemie und als Ionenverbindung mit den zwei Anionenarten Hydroxid und Carbonat eine interessante Zusammensetzung und einfach verständliche Säure/Base-Reaktionen. Malachit lässt sich durch Thermolyse in Kupferoxid und dann mit verschiedenen Reduktionsmitteln zu elementarem Kupfer reduzieren, z. B. in einem simulierten Hochofenprozess.

Ein Malachitstein sollte als Edelstein glatt poliert sein und nicht in Kontakt mit Wasser (vor allem saurem) gebracht werden. Malachitstaub, raue Oberflächen und Kratzer sind zu vermeiden, sonst kann gesundheitsgefährdendes Kupfersalz in Lösung gehen. Das kann Anlass geben zu einer Vielfalt problembezogener chemischer Studien an Malachit.

In einem späteren Artikel werden wir über weitere Aspekte der Malachit-Chemie berichten, z. B. über die Synthese und weitere insbesondere metallurgische chemische Reaktionen.

Neben der Thermolyse wird die Elektrolyse in der Schule exemplarisch als ein Verfahren der chemischen Analyse (Spaltung von Verbindungen) im Gegensatz zu den physikalischen Fraktioniermethoden (Trennverfahren) erklärt. Fast immer wird als Beispiel die Elektrolyse der Verbindung Wasser in seine Elemente vorgestellt. Die in diesem Experiment vorgestellte alternative Elektrolyse von gelöstem Kupferchlorid ist für den Unterricht aussergewöhnlich gut geeignet: Die gebildeten Elemente sind nach kurzer Zeit (einige Sekunden) schon beobachtbar und werden ohne weitere Nachweisversuche von den Schülern direkt erkannt. Der

typische Schwimmbad-Geruch von Chlor (Anoden-Reaktion) und der metallische hellrote Glanz von Kupfer (Kathoden-Reaktion) sind allen bekannt.



Um die Erklärung im Anfangsunterricht zu vereinfachen, kann für die Elektrolyse statt Malachit direkt Kupferchlorid (CuCl_2) aufgelöst werden.

Die quantitative Elektrolyse benötigt mehr Zeit und sorgfältiges Arbeiten, sie ist vor allem für fortgeschrittene Schüler z. B. beim Thema Stöchiometrie geeignet.

Verfahren

Sicherheit

Beachten Sie die allgemeinen Sicherheitsregeln im Chemie-Labor.^[6]

Besondere Bemerkungen zu diesem Experiment:

– Die quantitative Durchführung der Elektrolyse dauert ziemlich lange (ca. 50 Minuten). Um das entstehende, stark riechende und giftige Chlor abzuleiten, wird das Arbeiten mit Belüftung empfohlen.

– Nach dem Experiment werden die Kupfersalz-Lösungen im Kanister für Schwermetalle gesammelt.

Material/Chemikalien

Malachit-Gesteine können günstig im Mineralien-Laden erworben werden. Wir haben unser Malachit-Gestein (ca. 50 g, SFR 8.–) zunächst zerkleinert (Hammer) und dann in einem Mörser zermahlen (damit es sich schneller auflöst).

Als Elektrode wurden gewöhnliche Bleistiftminen der Marke Caran d'Ache® (2 mm, Härte H oder B) gebraucht. Mit Bleistiftminen irgendeiner anderen Marke sollte es auch gut gehen. Versuche mit weicheren (Härte 3B) oder härteren (Härte 4H) Bleistiftminen haben keine grossen Unterschiede gezeigt, auch wenn 3B-Minen den Strom leicht besser leiten, was eine kürzere Elektrolyse ermöglicht (ca. 10 Minuten weniger). Die weicheren enthalten mehr Graphit (leitet den Strom), die härteren mehr Ton (erhöht den Widerstand).

Qualitative Durchführung

Eine Spatelspitze pulveriger Malachit wird in ein Pillenglas (oder ein kleines Becherglas hoher Form) gegeben. Die Probe wird mit verdünnter Salzsäure HCl aq. (~1M) aufgelöst. Dann wird das Pillenglas bis zu zwei Drittel mit desionisiertem Wasser gefüllt. Zwei Bleistiftminen werden in die Kupfer-Lösung gestellt, gehalten durch einen „Deckel“ aus Styropor (Fig. 2). Mit zwei Krokodilklemm-Kabeln werden die beiden Minen an die beiden Pole einer 4,5V-Flachbatterie (3LR12) angeschlossen. Schon nach einigen Sekunden können die Reaktionen an der Anode (Bildung von gasförmigem Chlor) und an der Kathode (Bildung von metallischem Kupfer) beobachtet werden.

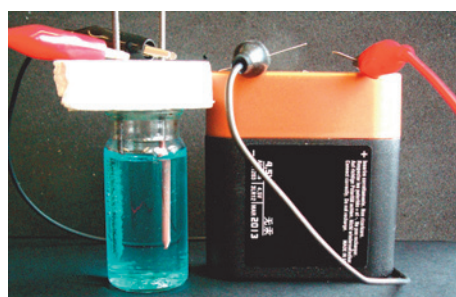


Fig. 2. Bild der Einrichtung zur qualitativen Elektrolyse der Malachit-Lösung.

Wird die Elektrolyse kurz unterbrochen, können die Elektrolysekel an einen Elektromotor mit geringer Stromaufnahme („Solar-motoren“, erhältlich z. B. bei Conrad® Elektronikhandel oder im Lehrmittelhandel) angeschlossen werden. Der Motor läuft mit dieser „aufgeladenen Batterie“ mehrere Sekunden bis zu einer Minute. Das zeigt die Reversibilität der Reaktion und das Prinzip der Batterieaufladung und -entladung.

Quantitative Durchführung (Elektrogravimetrie)

Damit eine Elektrogravimetrie von Kupfer mit Bleistiftminen und einer Batterie innerhalb einer vernünftigen Zeit (≤ 1 Std.) und mit genügender Genauigkeit (ca. 5%) machbar ist, muss der oben beschriebene einfache Versuch angepasst werden.

Kupferchloridlösung: 3,50 g des Malachitpulvers werden in einem Erlenmeyerkolben mit 80 ml 1M HCl aq. vollständig aufgelöst. Danach wird die Lösung in einen 100-ml-Messkolben umgegossen. Der Erlenmeyerkolben wird mit destilliertem Wasser gespült (2×5 ml, das Spülwasser wird auch in den Messkolben gegeben). Zum Schluss wird die Lösung im Messkolben auf genau 100 ml verdünnt und vermischt.

Damit der Kontakt mit der Krokodilklemme einerseits und mit der Lösung andererseits optimal ist, wird die Oberfläche der Bleistiftmine, die als Kathode gebraucht wird, zunächst mit einer feinen Feile oder mit Schleifpapier sehr leicht abgeschliffen. Die Bleistiftminen sind auf der Oberfläche beschichtet. Die Bleistiftmine wird dann in ein sauberes Reagenzglas gegeben und die Masse von beiden zusammen wird mit einer genauen Waage (Empfindlichkeit $\leq \pm 0,01$ g) bestimmt.

Aus der Kupferchloridlösung wird eine 10-ml-Probe pipettiert und in ein Pillenglas (ca. 15 ml) gegeben (Fig. 3).

Ein Magnetrührstäbchen, welches fast so lang wie der Innendurchmesser des Pillenglases sein soll (damit die Gesamtlösung während der Elektrolyse stark und homogen gerührt werden kann), wird in das Pillenglas gegeben. Dann wird das Pillenglas bis zu 90% mit desionisiertem Wasser gefüllt. Mit Hilfe einer erhitzten Bleistiftmine werden zwei Löcher so weit auseinander wie möglich in den Stopfen geschmolzen. Die Bleistiftminen werden durch diese Löcher parallel, ohne die Wände zu berühren und so tief wie möglich (ca. 2 mm über dem Magnet) in die Lösung gestellt. Zwei Krokodilklemm-Kabel werden an je einer der beiden Minen angeschlossen. Das Pillenglas wird genau auf das Zentrum eines Magnetrührers gestellt; das Magnetrührstäbchen muss sich so schnell wie möglich drehen können, aber ohne zu springen oder die Elektroden zu berühren. Um die Elektrolyse zu beginnen, werden die Krokodilklemm-Kabel an die beiden Pole einer 9V-Blockbatterie (6LR61/AM-6) angeschlossen: die Kathode mit dem Minus(-) und die Anode mit dem Plus(+) Pol der Batterie. Damit die Elektrolyse innerhalb maximal einer Stunde vollständig verläuft, muss die Batterie neu sein. Die von uns benutzten Bat-

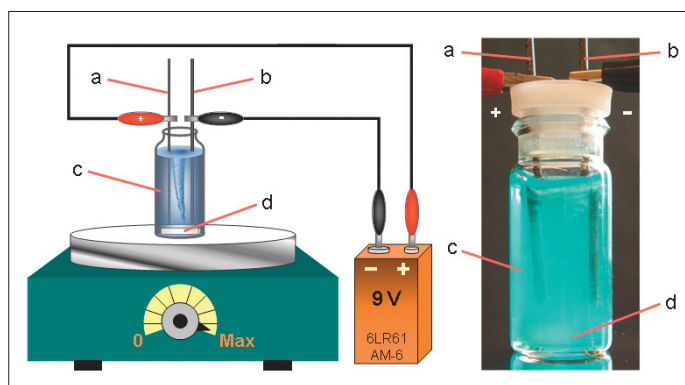


Fig. 3. Schematische Einrichtung (links) und Foto (rechts) zur quantitativen Elektrolyse der Malachit-Lösung. Bleistiftminen: Anode (a), Kathode (b), Malachit-Lösung (c) und Magnetrührstäbchen (d).



Fig. 4. Trockene Bleistiftmine, bedeckt mit durch Elektrolyse gewonnenem Kupfer (ca. 200 mg).

terien hatten eine (Ruhe-)Spannung von 9,55 V vor dem Versuch und ca. 7,5 V nach vollständiger Elektrolyse (gleich nach Ende des Versuchs gemessen).

Wenn die Elektrolyse beendet ist (die Lösung darf nicht mehr blau sein), wird zunächst die Verbindung mit der Batterie getrennt, danach wird der Magnetrührer ausgeschaltet. **Jetzt muss die Mine sehr vorsichtig entfernt werden, damit kein metallisches Kupfer verloren geht.** Der Stopfen wird geöffnet, das Krokodilklemm-Kabel von der Kathode getrennt und zum Schluss wird die Kathode nach unten aus dem Loch gezogen. Die Mine wird kurz (ca. 10 Sekunden) in Aceton getaucht und danach in das zu Beginn tarierte Reagenzglas gegeben. Das Reagenzglas mit der Mine wird in den Trockenschrank gelegt, bis die Masse konstant bleibt (ca. 2 Std. bei 80 °C). Auf der trockenen Bleistiftmine ist die Kupferschicht sehr schön sichtbar (Fig. 4).

Die berechnete erwartete Masse von Kupfer in Malachit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, MG = 221,1 g/mol) ist 0,201 g. Das Experiment wurde zehn Mal durchgeführt und hat eine mittlere Masse von 0,198 g ergeben (–1,5 % Genauigkeit) mit einer Reproduzierbarkeit von $\pm 0,004$ g um diesen Mittelwert.

Es bleibt zu erwähnen, dass die Anode bei einigen Versuchen im Verlauf der Elektrolyse zerbrach; es waren Minen, die schon mehrmals als Anode verwendet und wahrscheinlich durch die Bildung von Chlor angegriffen wurden.

Die Minen können entweder durch Abschleifen oder Auflösen des Kupfers in einer 30%igen Salpetersäure-Lösung (danach spülen und trocknen) gereinigt und wieder gebraucht werden.

Schlussfolgerung

Malachit ist ein schöner und gut bekannter Halbedelstein, der einfach und preisgünstig im Mineralienhandel erworben werden kann. Beim Lösen in Salzsäure entsteht Kupferchloridlösung. Deren Elektrolyse kann in verschiedenen Stadien des Chemieunterrichtes oder noch besser mehrfach eingesetzt und immer umfassender erklärt werden: Analyse von Verbindungen, Stöchiometrie (gravimetrische Kupferbestimmung, aber auch amperometrische Rechnungen), Elemente und ihre Eigenschaften, Aufbau von Ionenverbindungen, Redoxreaktionen (Elektrolyse, galvanische Zellen, Aufladbarkeit von Batterien) etc.

Die Versuche sind also einerseits sehr einfach und lassen sich mit alltäglichen Materialien von den Schülerinnen und Schülern durchführen und andererseits korrespondieren sie mit vielen Themen von Chemie-Lehrplänen.

- [1] <http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/Mineralienportrait/Malachit> (1.2.2010)
- [2] <http://skywalker.cochise.edu/wellerr/minbis/malachite/malachite14.htm> (8.2.2010)
- [3] <http://de.wikipedia.org/wiki/Kupfersteinzeit> (4.2.2010)
- [4] <http://de.wikipedia.org/wiki/Ötzi> (4.2.2010)
- [5] G. Menschel, E. Usdowsk, *Contributions to Mineralogy and Petrology* **1975**, 49, 141.
- [6] <http://de.wikipedia.org/wiki/Labor>.



Strom aus der Zitrone

Mit einfachsten Mitteln können wir zeigen, wie man mit einer Zitrone eine Glühbirne zum Leuchten bringt. Mittels Strommessgerät kann man beweisen, dass tatsächlich Strom durch die chemische Reaktion in der Zitrone erzeugt wird.

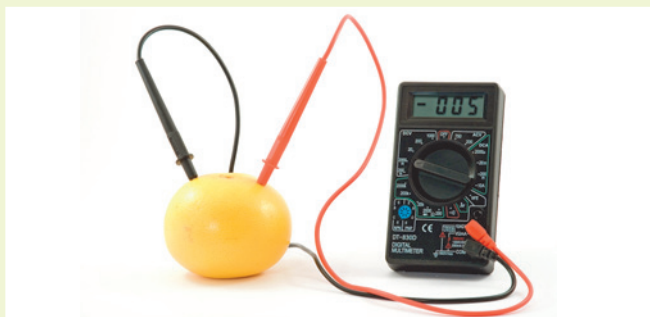
Für dieses Experiment benötigen wir:

- eine Zitrone
- zwei verschiedene Metallplättchen (z.B. Kupfer und Zink)
- etwas Draht
- eine Glühbirne

Um aus der Zitrone Strom für die Glühbirne zu gewinnen, schneiden wir zuerst zwei Schlitz in die Zitrone. In diese Schlitz wird nun je eines der beiden Metallplättchen hineingesteckt. An diese beiden Metallplättchen befestigen wir je ein Stück Draht (entweder den Draht einfach um das Metall herumwickeln oder mit einer Büroklammer befestigen). Zum Schluss werden nun die zwei Drähte um das Gewinde der Glühbirne gewickelt, so dass sich die Drähte nicht berühren.

Was steckt dahinter?

Bei einer gängigen Batterie und bei unserer Zitronenbatterie wird chemische in elektrische Energie, also Strom umgewan-



delt. Strom kann man auch als Fluss von kleinsten Teilchen – den negativ geladenen Elektronen – vom Minuspol zum Pluspol beschreiben.

Wo kommen die Elektronen her?

Die Elektronen werden vom chemischen Element Zink abgegeben und wandern durch die Glühbirne – die sie dabei zum Leuchten bringen – zum Kupfer. Durch das Wandern der Elektronen entsteht nun aber ein Ladungsunterschied. Der muss wieder ausgeglichen werden. Und so wandert negative Ladung in Form von negativ geladenen Molekülen innerhalb der Zitrone vom Kupferplättchen in Richtung Zinkplättchen. Deshalb funktioniert das Ganze nur, wenn man die Metalldrähte in eine Zitrone steckt.

Der Erfinder *John Frederic Daniell* hat diese Versuchsanordnung entdeckt. Er verwendete bei seinen Versuchen auch Zink und Kupfer, allerdings keine Zitrone, sondern stattdessen Lösungen mit Zink und Kupfersalzen.

SimplyScience – die Website für Naturwissenschaften und Technik

Geheimnisse des Alltags und wissenschaftliche Phänomene werden auf SimplyScience auf spannende Weise erklärt. Ob interessante Stories, faszinierende Kolumnen, coole Quiz mit tollen Preisen oder ausführliche Hintergrundinformationen in spannenden Dossiers. Auf SimplyScience ist man immer auf dem Laufenden. Weitere Informationen: www.simplyscience.ch