Hinweis:

Dieses Protokoll stammt von der Seite <u>www.chids.de</u> (**Ch**emie in **d**er **S**chule).

Dort können unterschiedliche Materialien für den Schulunterricht herunter geladen werden, unter anderem hunderte von Experimentalvorträgen so wie der vorliegende: http://online-media.uni-marburg.de/chemie/chids/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html

Inhaltsverzeichnis

I.	Historische Aspekte2
	Versuch 1: Historische Kupferdarstellung
II.	Technische Darstellung3
	Versuch 2: Elektrolytische Reinigung von Kupfer
III.	Elementares Kupfer9
	 Vorkommen
	Physikalische Eigenschaften
	Versuch 3: Leitfähigkeit von Kupfer
	Chemische Eigenschaften
	• Verwendung von Kupfer:
	Versuch 4: Qualitativer Kupfernachweis
	Versuch 5: Quantitativer Kupfernachweis
	Kupfergehalt der Euromünzen
IV.	Kupferverbindungen17
	Versuch 6: Cul- ein Beispiel für eine Kupfer(I)-Verbindung
	<u>Versuch 7: Kupfer-(II)-Komplexe</u>
V.	Physiologische Bedeutung21
	W 10 D W
	<u>Versuch 8: Der Kressewurzeltest</u>
VI	Kupfer in der Schule23
٧ 1.	1xupici in uci ochule
VII.	<u>Literaturangaben</u> 24

I. Historische Aspekte¹

Der Name "Kupfer" kommt aus dem lateinischen von "aes cyprium", dies bedeutet "Erz aus Zypern". Später wurde aus "Cyprium" "Cuprum", Kupfer.

Die Bezeichnung kommt daher, dass schon im Altertum zypriotische Kupfererze zur Kupferdarstellung verwendet wurden.

Mittelmeer

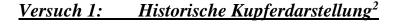
Kupfer ist als erstes Gebrauchsmetall des Menschen bekannt. Schon 4000 Jahre vor Christi Geburt wurden Kupfergegenstände benutzt. Bei der als "Ötzi" bekannt

gewordene Leiche aus der Kupferzeit wurde auch ein Kupferbeil gefunden.

Durch die Entdeckung der Bronze 3000 v.Chr. endete die sogenannte "Kupferzeit" und die "Bronzezeit", ein neues Zeitalter begann.

Da Bronze einen sehr viel niedrigeren Schmelzpunkt als

reines Kupfer hat, ließ es sich unter den damaligen Bedingungen sehr gut verarbeiten. Daher wurde Bronze zur Herstellung vieler Gebrauchsgegenstände verwendet. Aufgrund der Härte der Bronze und der leichten Verarbeitbarkeit wurde die Waffentechnik revolutioniert.



Geräte: schwerschmelzbares Reagenzglas, Bunsenbrenner, Reagenzglasklammer,

Stativmaterial

<u>Chemikalien:</u> 2 g basisches Kupfercarbonat (CuCO₃·Cu(OH)₂), 1 g Aktivkohle

<u>Durchführung:</u> Das Kupfersalz wird mit der Aktivkohle vermischt und im Reagenzglas bis

zur Rotglut erhitzt.

<u>Beobachtung:</u> In dem Reagenzglas sind kleine Kupfernuggets entstanden.

¹ Lehrbuch der allgemeinen und anorganischen Chemie, Holleman, Wiberg, DeGruyter, 1955, 101. Auflage, New York

² Oetzis Kupferbeil, S. Schreiber, Naturwissenschaften im Unterricht, Chemie Nr. 72, 2002; Seite 14-16

<u>Auswertung:</u> Das Kupfererz wurde zu elementarem Kupfer reduziert, die als kleine Nuggets zu sehen sind. Der Kohlenstoff wurde zu Kohlenstoffdioxid oxidiert:

$$\begin{array}{cccc} CuCO_3 \cdot Cu(OH)_{2(s)} & \xrightarrow{\Delta} & CuO_{(s)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(g)} \\ & \xrightarrow{+II} & 0 & \xrightarrow{\Delta} & 2 & CuO_{(s)} + CO_{2(g)} \end{array}$$

II. Technische Darstellung von Reinkupfer¹

Vorkommen:

Kupfer kommt in kleinen Mengen gediegen in Nordamerika, Chile und Australien vor.

Gebunden findet sich Kupfer kationisch in Form von Oxiden, Carbonaten und Sulfiden.

Die größten Kupferlagerstätten finden sich in den USA, in Kanada, im asiatischen Russland, in Chile und in Simbabwe.



Buntkupferkies

Als wichtigste sulfidische Erze sind die folgenden zu nennen:

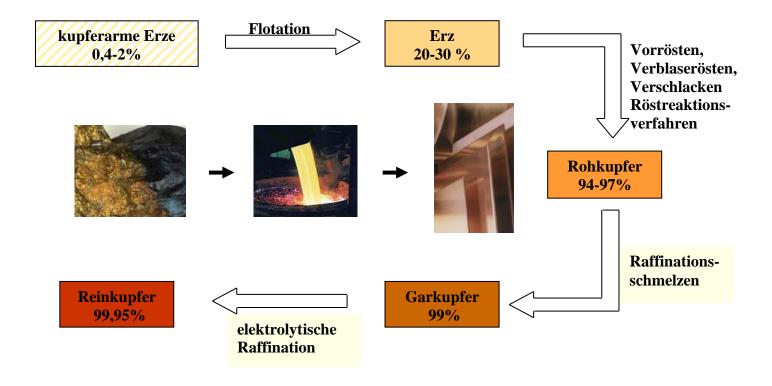
"Kupferkies" CuFeS₂, "Buntkupferkies" Cu₅FeS₄ und "Kupferglanz" Cu₂S

Das wichtigste Ausgangsmaterial zur Reinkupferdarstellung stellt neben dem Kupferkies der Buntkupferkies dar.

3

¹ s.o.

Schema der Reinkupferdarstellung



Im folgendem werden die einzelnen Darstellungsschritte aus dem Ausgangsmaterial Buntkupferkies aufgeführt:

1. Flotation

Kupferarme Erze werden zerkleinert und mit viel Wasser sowie einem speziellem Teeröl versetzt. Das Kupfererz wird vom Öl benetzt und sammelt sich auf der Wasseroberfläche, dahingegen sinkt die vom Wasser benetzte Gangart zu Boden. Anschließend wird das kupferhaltige Erz abgeschöpft und das Öl abgepresst.

Das kupferarme Erz mit einem Kupfer-Gewichtsanteil von 0,4-2% wird so auf einen Kupferanteil von 20-30% angereichert.

2. Darstellung von Rohkupfer:

Bei diesem schmelzmetallurgischen Verfahren wird erst die Eisen- von der Kupferkomponente abgetrennt und dann reduziert. Hierbei wird ausgenutzt, dass die Röstung von Kupfereisensulfiden erst zu Eisenoxiden führt, die dann mit Quarz Schlacken bilden und so abgetrennt werden:

$$2\;FeS_{(s)}^{-II} + 3\;O_{2(g)} \qquad \qquad \Delta \qquad 2\;FeO_{(s)} + 2\;SO_{2(g)}$$

$$2 \text{ FeO}_{(s)} + \text{SiO}_{2(s)} \qquad \xrightarrow{\Delta} \quad \text{Fe}_2 \text{SiO}_{4(l)}$$

Ist die Eisenkomponente abgetrennt, wird das Kupfersulfid durch "Röstreaktion" zu metallischem Kupfer reduziert:

Man erhält Rohkupfer, das 94-97 Gewichtsprozent Kupfer enthält.

3. Reinigung des Rohkupfers: Raffinationsschmelzen:

Das Rohkupfer wird einer oxidierenden und danach einer reduzierenden Raffinationsschmelze unterworfen:

Oxidativ werden unter Luftzutritt und Zugabe von schlackenbildenden Zuschlägen die folgenden Verunreinigungen entfernt:

Zink-, Zinn-, Blei- und Arsenverbindungen als flüchtige Oxide

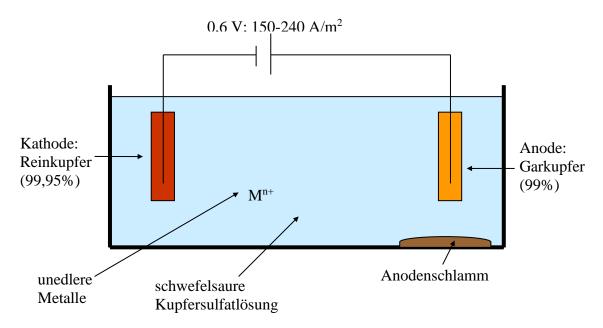
Eisen- und Nickelverbindungen werden verschlackt.

Anschließend werden die teilweise im ersten Schritt entstandenen Kupferverbindungen unter Luftausschluss und unter Zugabe von Kohlenstoff wieder reduziert:

Auf diese Weise wird Garkupfer (99 Gewichtsprozent) gewonnen.

4. Reinigung des Garkupfers

Die Feinreinigung des Garkupfers erfolgt durch eine elektrolytische Raffination. Hierzu wird das Garkupfer in große Anodenplatten gegossen und in einer Kupfersulfatlösung mit Kathodenplatten aus Reinkupferblech zusammengeschaltet. Es werden wenige Zehntel Spannung angelegt, es herrscht eine Stromdichte von $150 - 240 \text{ A/m}^2$.



Reaktionen bei der Elektrolyse:

Unedlere Metalle z.B. Eisen oder Nickel werden an der Kathode oxidiert, bleiben jedoch in Lösung.

Kathode:
$$Fe_{(s)}$$
 $\xrightarrow{+II}$ $Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$

Edlere Metalle z.B. Silber und Gold werden durch die Auflösung der Kathode elementar als Staub freigesetzt. Diese Edelmetalle sammeln sich als sogenannter Anodenschlamm unterhalb der Anode.

Versuch 2: elektrolytische Reinigung von Kupfer

Geräte: Kristallisierschale, Stativmaterial, 2 Krokodilklemmen, Kabel,

Demonstrativvielfachinstrument, Gleichspannungsquelle, Kupferblech,

Platinnetz

<u>Chemikalien:</u> Kupfersulfatlösung (c = 2 mol/L) 1500 ml

Schwefelsäure (c = 2 mol/L) 250 ml

Durchführung: Die Kristallisierschale wird mit der Kupfersulfatlösung und der

Schwefelsäure befüllt. Die Kupferelektrode wird als Anode, das Platinnetz

als Kathode geschaltet. Das Messinstrument wird als Voltmeter eingesetzt

und parallel geschaltet.

Bei einer Spannung von 1 V wird 15 Minuten elektrolysiert.

Beobachtung: An dem Platinnetz hat sich deutlich sichtbar elementares Kupfer

abgeschieden.

Auswertung:

Anode (Garkupfer): $\overset{0}{\text{Cu}}_{(s)}$ $\overset{+\text{II}}{\text{Cu}}^{2+}_{(aq)} + 2 e^{-}$

Kathode (Reinkupfer): $Cu^{2+}_{(aq)} + 2 e^{-}$ $Cu_{(s)}$

III. Kupfer - elementar¹

a) Vorkommen: s. technische Darstellung

b) Physikalische Daten und Eigenschaften:

Ordnungszahl: 29

Valenzelektronenkonfiguration: 4s¹3d¹⁰

Kristallstruktur: kubisch-dichteste Packung

 $\varepsilon_0 = +0,337 \text{ V}$

Sehr gute elektrische Leitfähigkeit:

 $\kappa = 58,82 \text{ S/m}^2$ (nach Silber die höchste spezifische Leitfähigkeit)

 $\rho=8{,}92~g/cm^3$

Schmelzpunkt: 1083,4°C

Siedepunkt: 2595°C

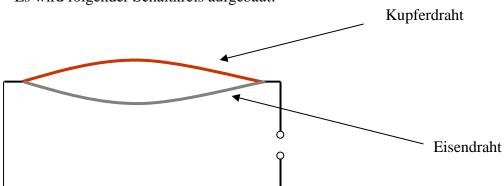
Versuch 3: Leitfähigkeit von Kupfer und Eisen

Geräte: Kupferdraht, Eisendraht, Gleichspannungsquelle, Bienenwachs, Kabel,

Drahthalter

Aufbau:

Es wird folgender Schaltkreis aufgebaut:



In die Mitte des gespannten Drahtes wird jeweils ein gleich großes Stück Bienenwachs um den Draht gewickelt.

9

¹ s.o.

<u>Durchführung:</u> Es wird ein Gleichstrom von etwa 5 V angelegt.

<u>Beobachtung:</u> Das Wachs, das um den Kupferdraht gewickelt war, schmilzt. Der Kupferdraht fängt an zu glühen. An dem Eisendraht passiert nichts.

Auswertung:

In diesem Versuch wird die Erwärmung eines Leiters gemessen. Für einen Leiter, für den das Ohmsche Gesetz gilt, ist die Erwärmung des Leiters ein Maß für die Leitfähigkeit von diesem:

Leitfähigkeit ist wie folgt definiert:

 $L_{(Leitf\ddot{a}higkeit)} = \kappa \cdot \, A/l$

 κ = spezifische Leitfähigkeit

A = Querschnittsfläche

l = Länge

Bei dem Versuch ist sowohl die Querschnittsfläche als auch die Länge der beiden Drähte gleich. Unter diesen Bedingungen sind die gemessenen Leitfähigkeiten also direkt vergleichbar und proportional zu den jeweiligen spezifischen Leitfähigkeiten.

Nach dem Ohmschen Gesetz gilt:

I = U/R I = Stromstärke

U = Spannung

R = Widerstand

Es gilt: $L = R^{-1}$

Also gilt: $I = U \cdot L$

Da die Spannung konstant bei 5 Volt eingestellt wurde ist also die Stromstärke proportional zu der Leitfähigkeit.

Für Leiter, für die das Ohmsche Gesetz gilt, gilt folgender Zusammenhang: Bei angelegter Spannung und geschlossenem Stromkreis erhöht sich proportional zur Stromstärke die Erwärmung des Leiters.

Da bei diesem Versuch wie oben hergeleitet die Stromstärke proportional zu der Leitfähigkeit ist und die Leitfähigkeiten proportional zu der jeweiligen spezifischen Leitfähigkeit sind und diese direkt vergleichbar ist das folgende richtig:

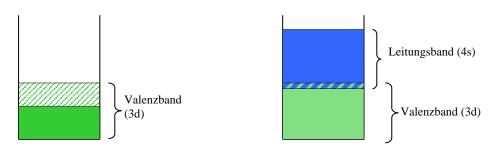
Da der Kupferdraht im Vergleich zu dem Eisendraht viel heißer geworden ist (erkennbar an dem geschmolzenem Wachs), ist die spezifische Leitfähigkeit des Kupfers sehr viel höher als die des Eisens.

$$\kappa_{(Kupfer)} = 58,82 \text{ S/m}^2$$

$$\kappa_{(Eisen)} = 6,67 \text{ S/m}^2$$

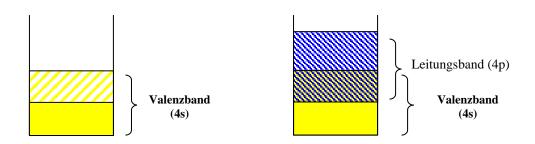
Erklärung der unterschiedlichen Leitfähigkeiten mit Hilfe des Energiebändermodells:

Energiebandstruktur des Eisens:



Das Valenzband des Eisens stellt das 3d-Band dar. Dieses ist zu 60% besetzt. Beim Anlegen eines elektrischen Stromes ist somit Ladungsverschiebung möglich. Das Valenzband überlappt zwar mit dem Leitungsband (4s Band), diese Überlappung ist jedoch sehr gering. Insgesamt lässt sich also sagen, dass Ladungsverschiebung zwar möglich ist, aber nur in geringem Maße.

Energiebandstruktur des Kupfers:



Das Valenzband des Kupfers stellt das 4s Band dar. Da dieses nur zur Hälfte besetzt ist, ist Ladungsverschiebung gut möglich. Das Valenzband überlappt sehr stark mit dem Leitungsband (4p).

Aufgrund dieser Tatsachen ist Kupfer ein sehr guter Leiter.

c) Verwendung:

Aufgrund der guten Leitfähigkeit wird Kupfer in der Elektro- und der Datenverarbeitungstechnik verwendet. Da Kupfer sich sehr gut als Legierungsmetall eignet werden verschiedenste Kupferlegierungen für sehr spezielle Werkstoffe benutzt. Ein Rennsulky ist zum Beispiel aus einer Kupfer-Aluminium-Legierung, daher sehr wiederstandsfähig und auch sehr leicht.

Da Kupfer durch die Ausbildung einer Schutzpatina sehr korrosionsbeständig ist, wird es für Bedachungen und auch in der Brauereitechnik benutzt.

Kupfer wird im Krankenhausbau und auch als Münzmetall verwendet da es bakterizide Eigenschaften besitzt, also den Wachstum von Bakterien hemmt.

Versuch: 4 Qualitativer Kupfernachweis in Münzen: 3

Geräte: Schmirgelpapier, Wattestäbchen, verschiedene Cent- bzw. Euromünzen

<u>Chemikalien:</u> halbkonzentrierte Salpetersäure (2 ml)

halbkonzentrierte Ammoniaklösung (2 ml)

<u>Durchführung:</u> Mit Hilfe eines Wattestäbchens wird die Oberfläche einer abgeschmirgelten

Münze mit Salpetersäure benetzt. Anschließend wird mit einem mit Ammoniaklösung getränkten Wattestäbehen auf der Oberfläche der Münze

mit starkem Druck gerieben.

Beobachtung: Der Wattekopf des zweiten Wattestäbehen färbt sich tintenblau.

Auswertung: 0

Oxidaton: $Cu_{(s)} \xrightarrow{\text{FII}} + 2 e^{-\frac{1}{2}}$

Komplexbildung: $4 \text{ NH}_{3(aq)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)} \longrightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{(aq)}$

³ Gebrauchsmetall Kupfer, D.Buettner, Naturwissenschaften im Unterricht, Chemie Nr. 72, 2002, Seite 36-39

Versuch5: Quantitativer Kupfernachweis in Münzen⁴

Geräte: 250 ml Erlenmeyerkolben mit Schliff, Rückflusskühler, Absaugstück,

Gaswaschflasche, Rührfisch, 7x100 ml Messkolben, 1x1000ml

Messkolben, Glastrichter, Eppendorfpipette, 2x10 ml Messpipetten, 1x25

ml Messpipette, Peleusball, 1x 25 ml Messzylinder, Bürette, Magnetrührer,

Waage, Photometer, Quarzküvetten, Stativmaterial, PVC-Schlauch,

Schmirgelpapier

Chemikalien: Kupfer Stamm-Lösung (200 μg Cu²⁺/L

Citrat-Puffer-Lösung (pH 9)

(10 g Diammoniumhydrogencitrat werden in 200 ml entionisiertem Wasser gelöst. Mit Ammoniak-Lösung (w = 0.25)wird der pH-Wert auf 9 eingestellt und anschließend mit Wasser im 250 ml Messkolben bis zur Eichmarke aufgefüllt.)

BCO-Lösung (Oxalsäurebiscyclohexylidenhydrazid) in Wasser/Methanol-Gemisch

(0,5 g Oxalsäurebis(cyclohexylidenhydrazid) werden in einer Mischung aus 140 ml Methanol und 110 ml entinisiertem Wasser unter leichtem Erwärmen gelöst. Lösung ist ca. 3 Monate gekühlt haltbar)

Natronlauge (w = 0,1)

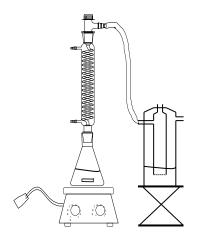
Salpetersäure (w = 0.65)

Aceton

Durchführung:

1. Aufschluss:

Aufbau:



⁴ Experimentalvorschrift des Praktikums der anorganischen Chemie für Studenten des Lehramtes des Fachbereiches Chemie der Philipps-Universität Marburg

Durchführung:

Das 1-Cent-Stück wird mit Schmirgelpapier intensiv gereinigt, dann mit

Wasser abgespült und mit Aceton getrocknet. Anschließend wird die

Münze gewogen.

In den Erlenmeyerkolben er Aufschlussapparatur werden zunächst 25 ml

Salpetersäure gegeben. Die Gaswaschflasche wird mit Natronlauge

befüllt und das Wasser des Rückflusses angestellt. Danach wird die

Münze zu der Salpetersäure in den Erlenmeyerkolben gegeben. Es wird

ca. zwei Stunden (bis zur Auflösung der Münze) unter Rühren erhitzt.

Anschließend fügt man zur Aufschlusslösung 100 ml Wasser und erhitzt

noch mal 30 Minuten bis zum Sieden. Die Lösung wird vollständig in

einen 1L Messkolben überführt und nach vollständigem Abkühlen mit

Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt.

Davon werden zur Kupferbestimmung 500 µl-Proben entnommen, in

einen 100 ml-Messkolben pipettiert und entsprechend wie die

Eichproben behandelt.

2. Kalibriergerade:

Zur Erstellung der Kalibriergeraden werden 200-, 400-, 600-, 800- und

1000 µL Kupferstammlösung in 100 ml Messkolben überführt.

Blindproben, Eichprobe, und Analysenlösung versetzt man nacheinander

mit 20 mL entionisiertem Wasser, 10 mL Citrat-Lösung und 10 mL

BCO-Lösung. Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten füllt man mit

entionisiertem Wasser bis zur Eichmarke auf und misst die Proben bei

585nm in 1-cm-Küvetten. Die Messwerte der Proben sind ca. 5 Stunden

lang stabil, im Dunklen etwas länger.

Beobachtung: Einwaage: 2281 mg

Beim Aufschluss der Münze bilden sich rotbraune nitrose Gase. Diese

werden deutlich sichtbar in der Waschflasche durch die Natronlauge

absorbiert. Die Aufschlusslösung ist leicht gelb gefärbt. Nach Zugabe der

BCO-Lösung färben sich alle Proben bis auf die Blindprobe blau.

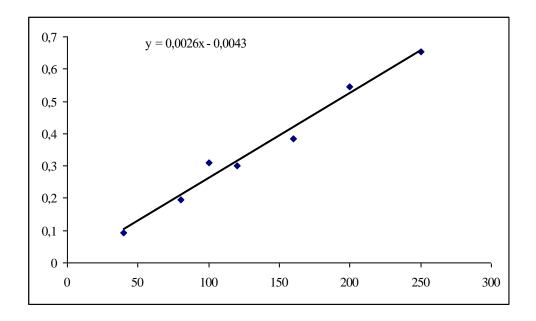
Messwerte:

14

Lösung	Extinktion	
40 μg/100 ml	0,094	
80 μg/100 ml	0,196	
120 μg/100 ml	0,299	
160 μg/100 ml	0,383	
200 μg/100 ml	0,544	
Analyse	0,133	

3. Auswertung:

Mit Hilfe der Messwerte wird ein Graph erstellt und eine Ausgleichsgerade gezogen. Der Funktionsterm der Ausgleichsgeraden wird berechnet.



Mit Hilfe des Funktionsterms kann nun der Kupfergehalt der Analysenprobe und somit auch den Kupferanteil der eingewogenen 1-Cent-Münze bestimmt werden:

Extinktion: 0,149

Daraus ergibt sich ein Kupfergehalt der 500µl Probe von 58,96 µg

Kupfergehalt der Aufschlusslösung (1000ml): 117.92 mg

Kupferanteil der Münze bei einer Einwaage von 2281 mg: 5,17 %

Literaturwert: ca. 5 %

Reaktionsgleichungen:

Aufschluss:

Oxidation:
$$\begin{array}{c} 0 \\ \text{Cu}_{(s)} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{HI} \\ \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{ e}^{-} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} 0 \\ \text{Fe}_{(s)} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{HII} \\ \text{Fe}^{3+}_{(aq)} + 3 \text{ e}^{-} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{Reduktion:} \\ \text{NO}_{3^{-}(aq)} + \text{e}^{-} + 2 \text{ H}_{3}\text{O}^{+}_{(aq)} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{HV} \\ \text{NO}_{2} \text{ (g)} + 3 \text{ H}_{2}\text{O} \end{array}$$

 $\label{eq:Komplexbildung:BCO} \mbox{ BCO bildet mit } \mbox{ } \mbox{Cu$^{2+}$-Ionen einen wasserl\"oslichem}$ blauen Komplex:

$$Cu^{2+}{}_{(aq)} + 2 \; BCO_{(aq)} \qquad \qquad \blacktriangleright \quad [Cu(BCO)_2]^{2+}{}_{(aq)}$$

Struktur des Komplexes:

Zusammensetzung der Euro-Münzen:

Münzen	Legierungs-	Legierungs-	Anmerkung
iviunzen	System	Anteile	Annerkung
1-, 2- und 5-Cent-Münze	Stahl mit Kupferauflage	≈ 5%	
10-, 20- und 50- Cent-Münze	CuAlZnSn	Cu 89; Al 5; Zn 5; Sn 1	Nordisches Gold
1-, 2-Euro	CuNi (silberfarbene Legierung)	Cu 75; Ni 5	Zwei- Komponenten-
	CuZnNi (goldfarbene Legierung	Cu 75; Zn 20; Ni 5	System

IV. Kupferverbindungen¹

Kupfer(II)-Ionen sind die stabilste Wertigkeitsstufe des Kupfers. Es gibt zahlreiche Kupfer(II)-verbindungen, wie Halogenide, Chalkogenide und Nitrate. (s.o. Natürliche Kupfervorkommen) Kuper(I)-verbindungen sind nur im Gitterverband existenzfähig, da in wässriger Lösung aufgrund der hohen Hydratationsenthalpie der Kupfer(II)-Ionen sofort Disproportionierung erfolgt:

Versuch 6: CuI ein Beispiel für eine Kupfer(I)-Verbindung⁵:

Geräte: Reagenzglas, Tropfpipetten

<u>Chemikalien:</u> Kaliumiodidlösung (w = 0,1), Kupfersulfatlösung (w = 0,1), gesättigte

Natriumthiosulfatlösung

Durchführung: Zu 2 ml Wasser werden 5 Tropfen Kupfersulfatlösung und 5 Tropfen

Kaliumiodidlösung gegeben. Anschließend wird Natriumthiosulfatlösung

bis zur Entfärbung zugetropft.

Beobachtung: Nach Zugabe von Kaliumiodidlösung tritt eine Braunfärbung auf, welche

nach Zugabe von Natriumthiosulfatlösung verschwindet. Im Reagenzglas

ist ein weißer Niederschlag erkennbar.

<u>Auswertung:</u> Zugabe von Kaliumiodidlösung zu Kupfersulfatlösung:

Zugabe von Natriumthiosulfatlösung:

 $^{^{1}}$ s o

⁵ Experimente mit Kupfer, H-J. Becker, H. Hildebrandt, Naturwissenschaften im Unterricht, Chemie Nr. 72, 2002, Seite 48-49

Allgemeines über Kupfer(II)-Komplexe

Kupfer(II)-Komplexe sind in der Regel grün oder blau und sowohl thermodynamisch als auch kinetisch labil.

Es existieren 3 Koordinationsvarianten:

Oktaedrisch (tetragonal verzerrt), tetraedrisch und tetragonal-pyramidal, wobei die oktaedrische Form überwiegt.

1. oktaedrisch (tetragonal verzerrt → Jahn-Teller-Effekt)

z.B.
$$[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$$

2. Tetraedrisch (verzerrt)

KOZ: 4

z.B. [CuCl₄]²⁻

3. Tetragonal-pyramidal

KOZ: 5 (4+1)

 $[Cu(NH_3)_4(H_2O)]^{2+}SO_4^{2-}$

Versuch 7: Kupfer-(II)-Komplexe:

Geräte: Reagenzgläser, Tropfpipetten

<u>Chemikalien:</u> Ammoniaklösung (w = 0,1), Kupfersulfatlösung (w = 0,1),

Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung (w = 0,1)

Durchführung: In je einem Reagenzglas werden zu der Ammoniak- und der

Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung wenige Tropfen Kupfersulfatlösung

zugegeben.

Beobachtung: Bei Zugabe zur Ammoniaklösung färbt sich die Lösung tiefblau.

Bei Zugabe zu der Lösung des gelben Blutlaugensalzes bildet sich ein

dunkelrotbrauner Niederschlag.

<u>Auswertung:</u> Zugabe zu der Ammoniaklösung:

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 4 NH_{3 (aq)}$$
 \longrightarrow $[Cu(NH_3)_4]_{(aq)}$

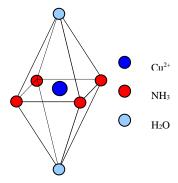
Zugabe zu der Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung:

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2 \ K^+_{(aq)} + [Fe(CN)_6]^{4-}_{(aq)} \xrightarrow{\hspace*{2cm}} K_2[CuFe(CN)_6]_{(s)}$$

Farbigkeit des [Cu(NH₃)₄)]-Komplexes:

Struktur des Komplexes:

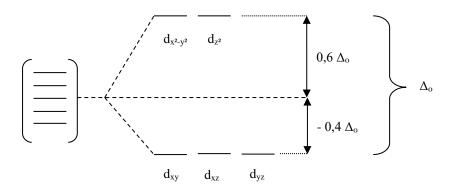
Dieser Komplex bildet eine oktaedrische Struktur: die Ammoniak-Liganden sind planarquadratisch um das Kupferion angeordnet.



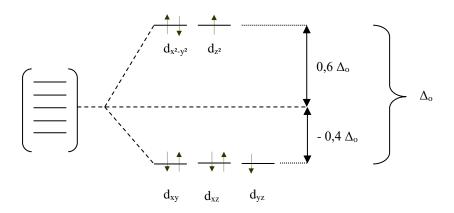
Zwei Wasserliganden, die in der üblichen verkürzten Schreibweise nicht erkennbar sind, bilden die beiden Spitzen des Oktaeders.

Um die Farbigkeit dieses Komplexes zu erklären bedient man sich der Ligandenfeldtheorie:

Hiernach spalten die 5 d-Orbitale in folgendem Muster auf:



Die Elektronen des d⁹-Komplexes werden wie folgt verteilt:



Diese Anordnung der Elektronen entspricht dem Grundzustand. Bei Anregung des Komplexes durch Licht bestimmter Wellenlänge wird ein Elektron der unteren Ebene in die obere überführt. Dabei ist eine bestimmte Energie aufzubringen. Diese wird als Δ_0 , als Δ -Oktaeder bezeichnet und beträgt für diesen Komplex 199,4 kJ/mol.

 Δ_0 setzt sich aus den folgenden Größen zusammen:

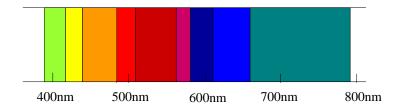
$$\Delta_o = h \cdot c \cdot 1/\lambda \cdot N_A$$

$$\begin{aligned} h &= 6,626 \cdot 10^{-37} \, [\text{kJ} \cdot \text{s}] & \text{(Plancksche Konstante)} \\ c &= 2,998 \cdot 10^{10} \, [\text{cm/s}] & \text{(Lichtgeschwindigkeit)} \\ N_A &= 6,022 \cdot 10^{23} & \text{(Avogadro-Konstante)} \\ \lambda &= \text{Absorptionsmaximum} \end{aligned}$$

Mit den oben genannten Werten ergibt sich damit ein Absorptionsmaximum von 599 nm.

Da das Licht dieser Wellenlänge absorbiert wird, ist die Komplementärfarbe, in diesem Fall dunkelblau, sichtbar.

Komplementärfarben des sichtbaren Lichtes:



V. Physiologische Bedeutung von Kupfer¹

Kupfer(II)verbindungen sind für den Menschen essentiell. Kupfermangel kann zum Beispiel zu Anämie führen. Kupferverbindungen sind im Vergleich zu einigen Schwermetallverbindungen nur mäßig toxisch. Ab einer Dosis von 100 mg wirken sie als Emetikum. Für Mikroorganismen und Pflanzen hingegen sind schon kleinste Mengen sehr schädlich bis tödlich.

Der folgende Versuch nutzt dieses aus und zeigt eine ganz andere Art der Analytik von Trinkwasser:

Versuch 8: Der Kressewurzeltest⁶

Geräte: 3 Bechergläser (250 ml)

3 Teesiebe

3 Uhrgläser

<u>Chemikalien:</u> verdünnte Kupfersulfatlösung, je 250 ml:

c = mol/L

c = mol/L

Gartenkressesamen

<u>Durchführung:</u> In jedes Teesieb werden 10 Kressesamen gegeben. Ein Becherglas wird mit

Leitungswasser befüllt. Die anderen beiden Bechergläser werden mit den

verdünnten Kupfersulfatlösungen gefüllt. Die Teesiebe werden in die

Bechergläser gehängt. Die Kressesamen sollen gerade mit Flüssigkeit

bedeckt sein. Anschließend werden die Samen mit einem Uhrgla abgedeckt.

Täglich werden die Wurzellängen protokolliert und eventuell verdunstete

Flüssigkeit nachgefüllt.

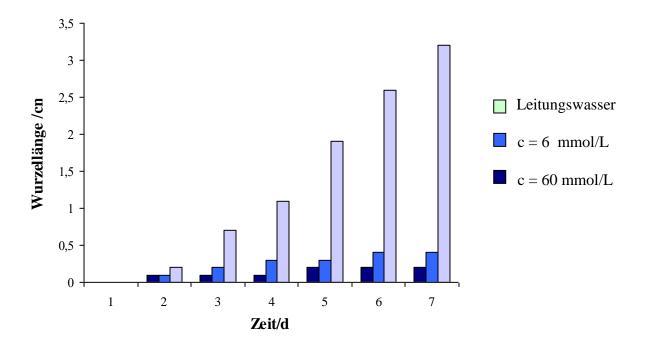
Nach 7 Tagen wird der Versuch gestoppt.

Beobachtung: Die Samen weisen ein sehr unterschiedliches Wachstum auf:

_

¹ s.o.

⁶ Der Kressewurzeltest, P.Mentel, Naturwissenschaften im Unterricht, Chemie, 72, 2002, Seite 19-21



Auswertung:

Deutlich ist der Zusammenhang zwischen der Kupfer(II)-Ionen Konzentration im Wasser und dem Wurzelwachstum zu beobachten. Während die Wurzeln, die im Leitungswasser wachsen ca. 0,5 cm pro Tagwachsen und nach 7 Tagen eine Länge von 3,2 cm erreichen, sind die Wurzeln, die in der Lösung mit der Kupfer(II)-Ionenkonzentration von 6 mmol/L wachsen in 7 Tagen insgesamt nur 0,5 cm gewachsen. Bei der 10fachen Kupfer(II)-Ionen-Konzentration ist nur noch ein äußerst geringes Wachstum zu verzeichnen: Die Wurzeln erreichen nach einer Woche eine Länge von 0,2 cm.

Diese Analysenmethode ist geeignet um eine grobe Abschätzung des Kupfergehaltes bestimmter Lösungen zu geben. Zum Beispiel die Einhaltung von bestimmten Grenzkonzentrationen im Trinkwasser.

VI. Kupfer in der Schule⁷

- a) In der Sekundarstufe 1 bietet sich die Behandlung folgender Themen aus diesem Vortrag an
 - Redoxreaktionen
 - Rohstoffgewinnung
 - Recycling
 - Metalle -allgemeine Eigenschaften
- b) In der Sekundarstufe 2 lassen sich die folgenden Aspekte dieses Vortrages einbringen:
 - Kupfer-Analytik
 - Komplexchemie

VII. Literaturangaben:

- 1. Lehrbuch der allgemeinen und anorganischen Chemie, A.Fr.Holleman; E.Wiberg, De Gruyter, 1955, 101. Auflage, New York
- Oetzis Kupferbeil, S. Schreiber
 Naturwissenschaften im Unterricht, Chemie Nr. 72, 2002; Seite 14-16
- Gebrauchsmetall Kupfer, D.Buettner
 Naturwissenschaften im Unterricht, Chemie Nr. 72, 2002, Seite 36-39
- 4. Experimentalvorschrift des Praktikums der anorganischen Chemie für Studenten des Lehramtes des Fachbereiches Chemie der Philipps-Universität Marburg
- Experimente mit Kupfer, H-J. Becker, H. Hildebrandt,
 Naturwissenschaften im Unterricht, Chemie Nr. 72, 2002, Seite 48-49

⁷ Lehrplan des Landes Hessen für Chemie an Gymnasien

- Der Kressewurzeltest, P.Mentel
 Naturwissenschaften im Unterricht, Chemie Nr. 72, 2002, Seite 19-21
- 7. Lehrplan des Landes Niedersachsen für Chemie an Gymnasien