

Recycling-Konzept für Säuren, Laugen und Salze

FRANZ HETZER

Tassilo-Gymnasium Schulzentrum Obersimbach,
84359 Simbach am Inn

Das Konzept wird bereits seit Jahren an unserer Schule erfolgreich praktiziert und immer wieder modifiziert. Es ermöglicht die Wiedergewinnung von Chemikalien in beachtlichen Portionen und bietet interessante Themen für Projektarbeiten der Schülerinnen und Schüler.

Sammlung der Chemikalienabfälle

Über einen längeren Zeitraum werden auf einem Recycling-Regal die anorganischen Chemikalienabfälle in einer Weise getrennt erfaßt und gesammelt, daß sich daraus soweit wie möglich wieder verwertbare Reinstoffe herstellen lassen. Der Langzeitaspekt bietet mehrere entscheidende Vorteile:

Im Laufe von Monaten verdunsten große Flüssigkeitsvolumina. Selbst stark verdünnte Lösungen werden so ohne zusätzlichen Energie- und Zeitaufwand konzentriert.

Durch Einwirkung von Luftsauerstoff oder Kohlenstoffdioxid aus der Luft lassen sich gezielt chemische Reaktionen im Makromaßstab auslösen.

Die Aufarbeitung größerer Stoffportionen ist wesentlich ökonomischer, auch vom Zeitaufwand betrachtet.

Wenn große Portionen gesammelte Chemikalienreste verfügbar sind, läßt sich die Aufarbeitung flexibel dem Bedarf entsprechend steuern.

Aufarbeitung der Chemikalienabfälle – eine interessante Schülertätigkeit

Sie kann gegen Ende des Schuljahres im Rahmen von Schülerübungen als kleines Projekt erfolgen. Selbstverständlich kommen dafür nur diejenigen Stoffe bzw. Stoffgemische in Frage, bei denen Identität sowie Aus-

maß und Art der Verunreinigung zweifelsfrei feststehen, damit eine Gefährdung ausgeschlossen werden kann.

Das Recycling-Projekt bietet den Schülerinnen und Schülern Gelegenheit zu wichtigen Lernprozessen:

Lerninhalte verschiedener Jahrgänge sind wegen der Vielfalt der Stoffe, Reaktionen und Methoden kombiniert anzuwenden. Stöchiometrie und quantitatives Arbeiten, nicht gerade beliebt, wird in Verbindung mit dieser praktischen Aufgabenstellung akzeptiert.

Die traditionellen Problemstellungen, mit denen man die Schülerinnen und Schüler konfrontiert, werden vom Lehrer meist bis ins Detail strukturiert und vereinfacht dargeboten. In der Praxis dagegen handelt es sich wie bei unserem Recycling-Projekt meist um komplexe Aufgabenstellungen, für die kein fertig ausgearbeitetes Lösungskonzept geboten wird. So ungewohnt diese Ausgangssituation auch ist, zeigen die Schülerinnen und Schüler durch ihr Engagement, daß hier ein Defizit zu beheben ist.

Folgende Schritte sind notwendig:

Informationsbeschaffung, Information über Chemikalien, Reaktionen, Sicherheitsdaten, Hintergrundwissen (Sammlung in einem eigenen Ordner hat sich bewährt)

Erarbeiten der notwendigen Teilschritte (chemische Reaktionsgleichungen, Erprobung im Reagenzglas mit minimalen Portionen vor der Übertragung in den Makromaßstab)

Prüfen von Alternativen

Erarbeiten eines Zeit- und Ablaufplans für die Organisation der Teamarbeit arbeitsteilige Durchführung im Makromaßstab

Kontrolle der Reinheit der Produkte, Ausbeuteberechnung,

kritisches Überdenken der eigenen Arbeitsweise von einer Metaebene aus

Für das Arbeiten im Makromaßstab fehlen häufig Erfahrungen, und die gängige Laborausstattung ist dafür nicht ausgelegt. Sie muß um folgende Geräte ergänzt werden:

Kaffeefilter für die Filtration großer Lösungsvolumina

alte Emailletöpfe oder hitzebeständige Meßbecher aus Jenaer Glas zum Erhitzen von Lösungen

eine möglichst große Filternutsche und große Saugflasche

5- oder 10-Liter-Kanister (z.B. vom Reinigungspersonal zu beziehen)

In Tabelle 1 sind die Sammelbehälter I bis IX aufgeführt mit den Abfallchemikalien und deren Verwertungsmöglichkeiten, die je nach den Gegebenheiten ergänzt werden können. Erläuterungen dazu im Text.

I. Anorganische Chemikalienabfälle (Säuren, Laugen, Salze) ohne Verwertungsmöglichkeit
Der Inhalt dieses Behälters wird durch Zugabe von Abfall-Lauge neutralisiert, bis die Schwermetallhydroxide bzw. -carbonate ausfallen. Der Niederschlag wird nach dem Dekantieren getrocknet und ergibt einen Rest vorläufig nicht weiter zu verwertender fester Abfälle. Der Überstand enthält keine wassergefährdenden Stoffe und kann deshalb zum Abwasser gegeben werden. Der auf diese Weise verarbeitete Anteil wird mit zunehmender Erfahrung immer geringer.

II. Salzsäure- und Salpetersäureabfälle
Anstatt den Inhalt dieses Behälters mit reiner Alkalilauge zu neutralisieren, wird die Säure als Füllung für den Kippschen Gasentwickler zusammen mit Marmorstücken zur CO_2 -Herstellung verbraucht. Eine CO_2 -Gasflasche wird damit im Prinzip eingespart. Selbst bei starker Verdünnung der Säure tritt immer noch

eine so kräftige CO_2 -Entwicklung auf, daß alle gängigen Schulversuche damit problemlos gelingen.

Vorher läßt sich die Säure noch als Reinigungsflüssigkeit verwenden, zum Beispiel zum Auswaschen solcher Laborgläser, die bei der üblichen Reinigung nicht sauber geworden sind.

Vorteile dieser Methode: Die Abfallsäure wird neutralisiert, ohne dafür Alkalilauge zu verschwenden. Bei der Neutralisation wird nebenbei CO_2 als nützliches Laborgas gewonnen.

III. Laugen-Abfälle

Alkalilauge in unverschlossenem Kanister stehen lassen. Sie wird zunehmend carbonathaltig und eignet sich nach Filtration für die Fällung von Schwermetallionen als Carbonat (Gewinnung von basischem Kupfer(II)-carbonat aus IV und für die Neutralisation von Säureabfällen aus I).

IV. Kupfer, Kupferoxid und Kupferionen enthaltende Abfälle

werden zusammen mit Schwefelsäure-Abfällen in einem offenen Kanister (Oberteil abgeschnitten) gesammelt. Verunreinigungen mit

Tab. 1 Sammelbehälter I bis IX

| | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>I Anorganische Chemikalienabfälle (Säuren, Laugen, Salze) ohne Verwertungsmöglichkeit → Neutralisation und Fällung der Schwermetallhydroxide mit Abfall-Lauge</p> | <p>II Salzsäure Salpetersäure verunreinigt → Waschflüssigkeit → CO_2-Herstellung im Kippschen Gasentwickler</p> | <p>III Laugen-Abfälle → Fällung von bas. Kupfer(II)-hydroxid bzw. bas. Kupfer(II)-carbonat aus Behälter IV zur Herstellung von CuO → Neutralisation und Fällung von Schwermetallen aus Behälter I</p> |
| <p>IV CuSO_4 CuO Cu H_2SO_4 → CuSO_4</p> | <p>V Zn ZnSO_4 H_2SO_4 → ZnSO_4</p> | <p>VI Fe FeSO_4 H_2SO_4 → FeSO_4</p> |
| <p>VII Zn HCl → ZnCl_2</p> | <p>VIII Au Pt</p> | <p>IX Ag (Zersetzung von Ag_2O; Silber Spiegel, nur elementares Silber sammeln!) → AgNO_3 → Ag_2O Gewinnung von Silbernitrat mit HNO_3</p> |

Arbeitsschema für die Herstellung von Kupfer(II)-oxid im Rahmen einer Schülerübung (mit Schülern zu erarbeiten)

1. $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

Rohprodukt, unrein Umkristallisieren

1. Rohprodukt wiegen (100g)
2. in der Siedehitze lösen
3. heiß filtrieren
4. Abkühlen, Kristallisieren
5. Absaugen (Filternutsche)
6. Trocknen
7. Wiegen
8. Ausbeuteberechnung in Prozent

2. Bestimmung der Konzentration der Abfall-Lauge XOH

1. Lauge filtrieren
2. Vorprobe: Konzentration ungefähr ermitteln
3. Probenentnahme
4. Titration
5. Auswertung

3. Fällung von Kupfer(II)-hydroxid $\text{Cu}(\text{OH})_2$

1. Ermittlung der stöchiometrischen Verhältnisse – welche Stoffmenge kann umgesetzt werden?
2. Fällungsreaktion
3. Niederschlag auswaschen, Dekantieren

4. Thermische Zersetzung von Kupfer(II)-hydroxid zu Kupfer(II)-oxid CuO

1. Erhitzen des gewaschenen Ansatzes von 3.3 zum Sieden
2. Schwarzen Niederschlag absetzen lassen und mehrmals gut mit dest. Wasser auswaschen
3. Absaugen (Filternutsche)
4. Trocknen
5. Wiegen
6. Ausbeuteberechnung in Prozent, bezogen auf reines Kupfersulfat

Holzkohle-Pulver stören dabei nicht (Reste vom Reduktionsversuch bei chemischen Schülerübungen: Kupfer(II)-oxid mit Kohlenstoff). Die Aufarbeitung zu reinem Kupfer(II)-sulfat und Kupfer(II)-oxid erfolgt im Rahmen eines weiter unten beschriebenen Miniprojekts.

V. Zink, Zinksulfatlösung und Schwefelsäure-Reste

liefern nach dem Eindunsten Krusten von verunreinigtem Zinksulfat, das mit möglichst wenig heißem Wasser gelöst, filtriert und zur Kristallisation abgestellt wird. Nach dem Abnutschen erhält man reines, schön kristallisiertes Zinksulfat, das für chemische Versuche (z.B. Daniell-Element) verwendet werden kann. Die Mutterlauge wird wieder in den Abfallbehälter V zurückgegeben, um eine zeitraubende Aufarbeitung einzusparen.

VI. Eisen(II)-sulfat

ist eine im Unterricht häufig benötigte Chemikalie. Es sammelt sich in dem Behälter an, in den neben Eisen(II)-sulfatabfällen auch Eisennägel aus chemischen Experimenten und Schwefelsäureabfälle gegeben werden. Unter allmählicher Auflösung des Metalls und Eindunsten der Lösung entsteht eine zunehmende Ansammlung von Eisen(II)-sulfat, das wie unter V. beschrieben ebenfalls durch Umkristallisieren gereinigt wird.

VII. Aus Zink-, Zinkchlorid- und Salzsäureresten

bildet sich in diesem Behälter allmählich eine konzentrierte Lösung von Zinkchlorid, das wegen seiner hygroskopischen Eigenschaft am besten als Lösung aufbewahrt und bei Experimenten eingesetzt wird.

VIII. Reste von Gold und Platin

sind zum Wegwerfen zu schade und werden

für eine spätere Verwendung gesammelt.
IX. Elementares Silber
 entsteht bei der Zersetzung von Silber(I)-oxid und bei der Herstellung von Silberspiegeln. Diese müssen mit Salpetersäure aus den Reagenzgläsern gelöst werden. Es ist ökonomischer, Reagenzgläser mit Silberspiegeln zu sammeln und das Silber dann mit einer kleinen Portion Salpetersäure (unter Zusatz von Wasserstoffperoxid, Anm. Red.) in einem Arbeitsgang zu Silbernitrat zu lösen, das erneut verwendet oder zu Silber (I)-oxid umgewandelt wird. Wegen des hohen Preises (10 g kosten ca. 70,- DM) lohnt es sich.

Zum Arbeitsschema 2.5: Beispiel für eine Auswertung zur Bestimmung der Laugenkonzentration

Hinweise zu den praktischen Versuchen:
 Probenvolumen durch Überlegung ermitteln!
 Probenvolumen mit Vollpipette genau (!) abmessen!

Probenvolumen 2,00 ml Lauge
 Titrator: HCl, $c = 0,1 \text{ mol/l}$

$$n(\text{OH}^-) = n(\text{HCl})$$

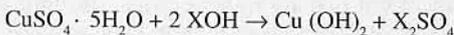
$$c(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})$$

$$c(\text{OH}^-) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{OH}^-)}$$

$$c(\text{OH}^-) = \frac{0,100 \text{ mol/l} \cdot 26,2 \text{ ml}}{2,00 \text{ ml}}$$

$$c(\text{OH}^-) = 1,31 \text{ mol/l}$$

Zum Arbeitsschema 3.1: Stöchiometrie der Fällungsreaktion von Kupfer(II)-hydroxid mit Lauge



$$\frac{n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{n(\text{OH}^-)} = \frac{1}{2}$$

$$\frac{m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})} = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-)}{2}$$

$$V(\text{OH}^-) = \frac{2 \cdot m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{OH}^-)}$$

$$V(\text{OH}^-) = \frac{2 \cdot 1 \text{ g}}{249,7 \text{ g/mol} \cdot 1,31 \text{ mol/l}}$$

$$V(\text{OH}^-) = 6,11 \text{ ml Lauge / g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$$

Chemie der Kupferverbindungen – Vorversuche im Reagenzglas im Rahmen von Schülerübungen

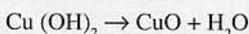
1. *Umkristallisieren von Kupfer(II)-sulfat (Reinigungsprozedur)*

Kupfer(II)-sulfat in der Hitze lösen, abkühlen, nach Beendigung der Kristallisation von der Mutterlauge absaugen.

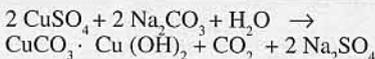
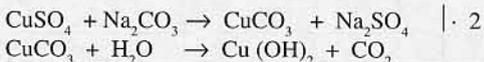
2. *Fällung von Kupfer(II)-hydroxid mit Natronlauge*



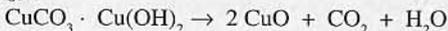
3. *Thermische Zersetzung von Kupfer(II)-hydroxid*



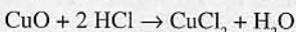
4. *Herstellung von basischem Kupfer(II)-carbonat $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ durch Fällung*



5. *Gewinnung von Kupfer(II)-oxid CuO aus basischem Kupfer(II)-carbonat durch Erhitzen*



6. *Herstellung von Kupfer(II)-chlorid aus Kupfer(II)-oxid und Salzsäure*



– Farbänderung beim Verdünnen mit Wasser beobachten (Ligandenaustauschreaktion)!

7. *Zementation*

Eisenpulver mit Kupfer(II)-sulfatlösung schütteln!



8. *Bildung des tiefblauen Tetraamminkupfer(II)-komplexes*

Projekt Kupfer-Recycling – Aufgaben, Problemstellungen

Aufgabe 1: Reinigung von Kupfer(II)-sulfat-5-hydrat durch Umkristallisieren

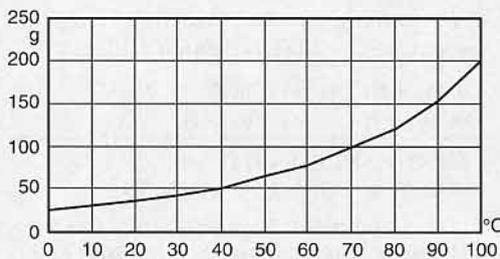
Problemstellung: Das nach einem langfristigen Entsorgungsversuch aus Abfällen von Kupfer, Kupferoxid, Kupfersulfat und Schwefelsäure entstandene rohe Kupfer(II)-sulfat-5-

hydrat soll durch Umkristallisieren gereinigt und wegen rascherer Löslichkeit und genauerer Dosierbarkeit in ein feinkristallines Produkt umgewandelt werden.

- a) Vorversuch im Reagenzglas
b) Ansatz mit 50 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – Rohprodukt

Einzelschritte:

Planung (Protokoll erstellen) – Rohprodukt wiegen – Lösen in heißem Wasser (Löslichkeitsdiagramm!) – heiß filtrieren – Abkühlung, Kristallisation – Mutterlauge absaugen – Kristalle trocknen – wiegen – Ausbeuteberechnung in Prozent der Theorie
– Die Mutterlauge wird aus Zeitgründen nicht aufgearbeitet, sondern wieder zu den Kupferabfällen gegeben.



Löslichkeitsdiagramm für Kupfer(II)-sulfat-5-hydrat in Gramm je 100 g Wasser

Aufgabe 2: Herstellung von Kupfer(II)-carbonat basisch $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$

Bedeutung des Versuchs: Aus Kupfer(II)-carbonat, das aus verdünnter Kupfer(II)-salzlösung mit Sodalösung oder mit der carbonathaltigen Abfall-Lauge gefällt werden kann, lassen sich leicht alle anderen Kupfersalze und Kupfer(II)-oxid herstellen.

- a) Vorversuch im Reagenzglas
b) Ansatz mit 50 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (rein, umkristallisiert)

Berechnung der benötigten Menge Soda mit Hilfe der Reaktionsgleichung

Wie läßt sich erkennen, ob die Fällung quantitativ war?

Protokoll über die Versuchsplanung erstellen
Rohprodukt abwiegen – lösen – filtrieren – berechnete Menge Soda in Wasser lösen – Fällung von bas. Kupfercarbonat – Niederschlag mindestens einen Tag stehenlassen (wird dann leichter filtrierbar) – absaugen – trocknen – wiegen – Ausbeute berechnen (in Prozent der Theorie)

Aufgabe 3: Herstellung von Kupfer(II)-oxid aus basischem Kupfer(II)-carbonat durch Erhitzen

Bedeutung des Versuchs: Kupfer(II)-oxid wird für viele grundlegende Versuche benötigt.

- a) Vorversuch im Reagenzglas
b) Ansatz mit 10 g $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (Produkt von Aufgabe 2)

Aufgabe 4: Herstellung von Kupfer(II)-chlorid aus basischem Kupfer(II)-carbonat und halbkonz. Salzsäure

Bedeutung des Versuchs: Kupfer(II)-chlorid wird für den Elektrolyseversuch benötigt und zur Demonstration der Ligandenaustauschreaktion.

- a) Vorversuch im Reagenzglas
b) Ansatz mit 10 g $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (Produkt von Aufgabe 2)

Schlußbemerkungen

Es soll nicht verschwiegen werden, daß durch die beschriebenen Recycling-Verfahren einige Chemikalien in größeren Mengen erzeugt werden als man sie im normalen Chemieunterricht verbraucht. Dies gilt besonders für Kupfer(II)-sulfat, für das weitere Verwendungsmöglichkeiten gesucht werden müssen. Wir verbrauchen diese Mengen zum Beispiel bei Versuchen zur Galvanotechnik, für Galvanoplastik und zur Züchtung von Kristallen. In einem offenen Sammelgefäß mit **konzentrierter (!) Kupfer(II)-sulfatlösung** wuchs zufällig ein **Schimmelpilz**, der sich durch eine erstaunliche Schwermetallresistenz auszeichnet, und dessen Wuchsbedürfnisse derzeit von Schülern erforscht werden, wofür wiederum Kupfersulfat benötigt wird.

Zinkchlorid-Lösung eignet sich auch als Flußmittel (Lötwasser) zum Verlöten von Kupferrohren und für die Tiffany-Glastechnik.

Es wird nicht möglich sein, sämtliche anorganischen Chemikalienabfälle wieder aufzuarbeiten. Der Zeitaufwand dafür wäre unverträglich groß. Trotzdem ergeben sich im Laufe der Zeit immer neue Möglichkeiten für ein Recycling, und durch die Einbeziehung der Schüler ist eine sinnvolle Integration in den Unterricht möglich.