

# Kap.7 Kupfer

---

## 7.1 Prähistorische Kupfergewinnung

Kupfer ist ein wichtiges Gebrauchsmetall und das erste Metall der menschlichen Zivilisation, das nicht gediegen gefunden, sondern aus Erzen erschmolzen wurde. Als Planet wird dem Kupfer die Venus zugeordnet. In den gängigen Kupfererzen ist das Metall für sich oder mit anderen Metallen an Schwefel gebunden. Beispiele sind Kupferglanz,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , Kupferkies  $\text{CuFeS}_2$  und Buntkupfererz,  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ . Streichen solche Erzadern an die Erdoberfläche, so verwittern die Sulfide an der Luft zu Oxiden oder auch Carbonaten. So waren schwarzes Kupferoxid,  $\text{CuO}$ , und grüner Malachit,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , die ersten Rohstoffe für die Kupfergewinnung. Man hat Überreste solcher prähistorischer Kupferschmelzen z. B. in Timna nahe Eilat am Roten Meer und am Mitterberg bei Bischofshofen (Land Salzburg) in Oesterreich gefunden. Durch eine genaue chemische und mineralogische Untersuchung der Schmelzreste konnte die Kupferherstellung von vor 6000 Jahren rekonstruiert werden.

In Timna auf der Sinai-Halbinsel wurde ab dem 4000 Jahrtausend v. Chr. Kupfer gewonnen. Das Erz, bestehend aus Knollen von Malachit außen und Kupferglanz innen zum Teil auch Pyrit,  $\text{FeS}_2$ , wurde in Steinmörsern fein zerstoßene und durch Windsichtung angereichert. Dabei wird wie beim Korndreschen das Mahlgut hochgeworfen und der stetig dort wehende Nordwind trägt die leichteren Sandkörner fort während die schwereren Erzkörner auf den Wurfteiler zurückfallen. Dem angereicherten Erz wurde Hämatit, das Eisenoxid  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , das sich am selben Talhang findet wie das Kupfererz, und Kalk, vielleicht als zerstoßene Muschelschalen, zugesetzt. Die Schmelzplätze lagen weiter vom Fundplatz entfernt, dort wo Akazienhaine das Brennmaterial lieferten. Die Schmelzöfen waren flache Mulden mit einer etwa 60 cm hohen Mauer aus Sandstein eingefasst. Sie wurden mit Klumpen aus Holzkohle, Erz und Zuschlägen gefüllt und wohl durch eine unten liegende Kohlschicht entzündet. Die Reste der Schmelzöfen finden sich auf Hügelkuppen, so dass der Wind als natürlicher Blasebalg diente. Die Zuschläge sind notwendig, um beim Schmelzprozess eine schon unter  $1000^\circ\text{C}$  schmelzende Schlacke aus Eisen- und Kalksilicat zu bilden, die entscheidend für den Erfolg der 'Hüttenarbeit' ist. Die erkaltete Schlacke enthielt das Kupfer als kleine Metallkörner. Sie wurde zerschlagen und die Kupferkörner ausgelesen, die dann in einem zweiten Schmelzgang zu größeren Kupferbarren zusammen geschmolzen werden.

Etwas anders gestaltete sich der Erzabbau und die Kupfergewinnung am Mitterberg. Dort verlief ein etwa 1.5 m mächtiger und 1.2 km langer Erzgang von Kupferkies in ost-westlicher Richtung, der sich nach Westen in mehrere Nebengänge aufteilte. In der frühen und mittleren Bronzezeit wurde hier während rund 1000 Jahren Kupferbergbau betrieben, wobei nach Schätzungen 800 000 t Gestein abgebaut und daraus etwa 17 000 t Kupfer gewonnen wurden. Ein Schmelzplatz, von denen 200 gefunden wurden, bestand aus zwei in den Hang gegrabenen und mit Steinen ausgelegten einen halben Meter breiten und 60 cm langen Öfen, die wohl auch mit Blasebalgen betrieben wurden. Die Kupfergewinnung aus Kupferkies ist komplizierter als die aus Malachit und war damals bereits dem modernen Prozess ähnlich. Kupferkies wird in

einem ersten Schritt auf offenen Feuerstellen unter Luftzufuhr soweit erhitzt, dass die Hälfte des Schwefels zu Schwefeldioxid verbrennt und der Eisenanteil in Eisenoxid überführt wird. In einem zweiten Schmelzgang wird dem Röstgut Kiesel (Quarzsand) zugesetzt, wodurch das Eisenoxid als Eisenkiesel (Fayalit,  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$ ) gebunden, 'verschlackt', wird. Die Schlacke bildet eine Schmelze, die sich vom schwereren 'Kupferstein', Kupfersulfid, trennt. Beim weiteren Schmelzen zerfällt das Kupfer(II)sulfid,  $\text{CuS}$ , in wiederum zwei nicht miteinander mischbare Schmelzen von Kupfer und Kupfer(I)sulfid,  $\text{Cu}_2\text{S}$ .



Nach dem Erkalten wurde Kupfer abgetrennt und Kupfer(I)sulfid,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , dem zweiten Schmelzprozess wieder zugeschlagen.

Ausgedehnte Untersuchungen über fast 200 Jahre haben gezeigt, dass der prähistorische Bergbau, im Osten beginnend, den Erzgang entlang nach Westen fortschritt, so dass die weiter westlich gelegenen Schmelzöfen aus immer jüngerer Zeit stammen. Entsprechend wurden in den zugeschütteten Stollen zunehmend Metallwerkzeuge aus Bronze gefunden. Die Bergleute beschränkten sich nicht darauf, das Erz an der Oberfläche durch Feuer setzen zu lockern und abzugraben. Ein ab 1827 dort wieder begonnener moderner Kupferabbau stieß auf die alten verfüllten Stollen, in der Bergmannsprache 'Alter Mann', von bis zu 160 m Tiefe, mit Steigbäumen und Holzabstützungen wie sie z. T. heute noch im Schachtbergbau üblich sind. Rußspuren bezeugen, dass die Stollen unter Tage mit Fackeln beleuchtet wurden.

Moderne Analysetechniken erschließen die Zusammensetzung des am Mitterberg gewonnenen Kupfers, z. B. den Gehalt an Eisen, Schwefel, Arsen und Nickel und lassen erkennen, dass auch an anderen Stellen Europas, z. B. im Sächsischen Erzgebirge, in der Bronzezeit Kupfer nach wesentlich demselben Verfahren gewonnen wurde.

## 7.2 Moderne Kupfermetallurgie

Das antike Kupfer, welches mit Zinn legiert als Bronze das Metall der vorchristlichen Jahrhunderte war, enthielt neben etwa 95% Kupfer allerhand andere Beimengungen, s.o. Die moderne Hüttenindustrie ist dagegen bestrebt, ein möglichst reines Kupfer zu produzieren, da insbesondere die für die Elektrotechnik wichtigen Eigenschaften von Kupfer sich mit zunehmendem Reinheitsgrad verbessern. Die gegenwärtigen Hauptlieferanten von Kupfererz sind Chile mit den Bergwerken in der nördlichen Atacama-Wüste, Peru, USA, China, Australien. Neben den Kupfererzen Kupferkies ( $\text{CuFeS}_2$ ), Kupferglanz ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), Buntkupferkies ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) und Malachit ( $\text{Cu}_2[(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ ) findet man seltener auch gediegenes Kupfer. Ein tonnenschwerer Brocken, wurde im 19. Jhrh. am Oberen See in den USA aufgefunden.

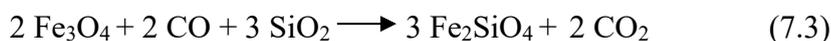
Der erste Schritt eines metallurgischen Prozesses besteht heute, außer bei der Eisengewinnung aus Eisenoxid, fast immer in einer Aufkonzentrierung des Erzes. Dabei macht man sich die hydrophoben Eigenschaften der Metallsulfide gegenüber dem begleitenden silikatischen 'Ganggestein' zunutze. Das fein gemahlene Erz wird mit speziellen, wasserunlöslichen Netzmitteln versetzt, die sich an die Erzteilchen haften. Das Ganze wird in Wasser aufgeschlämmt und Luft eingeblasen. Hierdurch entsteht ein Schaum an der Oberfläche der die Erzteilchen enthält während die Gangart zu Boden sinkt. Der erzhaltige Schaum wird abgeschöpft und das Erz abgepresst. So ist es heute möglich, auch Gesteine die nur wenige Prozent Erz enthalten,

für die Verhütung zu nutzen. Ja, es können so z. T. die metallhaltigen Schlacken früherer Verhüttungsprozesse erfolgreich aufgearbeitet werden. Länder wie Deutschland, die nicht mehr über eigenen Erzlager, wohl aber über eine traditionell gewachsene Hüttentechnologie verfügen, kaufen solche Erzkonzentrate zur Verhütung (H.C. Starck, Goslar, Duisburger Kupferhütte, Aurubis AG, Hamburg, Berzelius-Hütte, Stolberg).

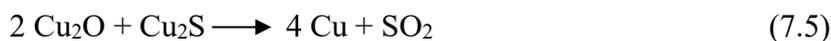
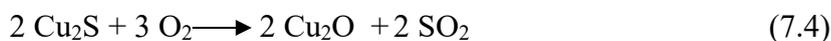
Die schmelzmetallurgische Kupferverhütung beinhaltet, wie oben bereits ausgeführt, zunächst einen Röstprozess. Hierbei wird das Erzkonzentrat, meist im Wirbelschichtöfen, mit Sauerstoff 'geröstet' wobei ein Teil des Schwefels verbrennt und das Eisen in Oxid,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , überführt wird, z. B.



In einem nachfolgenden Schmelzgang in Schachtöfen wird Magnetit,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , durch CO zu FeO reduziert und mit Kieselsäure verschlackt,



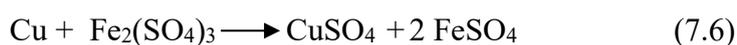
wobei sich die flüssige Fayalitschlacke,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , über dem ebenfalls flüssigen 'Kupferstein', überwiegend  $\text{Cu}_2\text{S}$ , sammelt. Beim sog. 'Garblasen' wird der Kupferstein durch Luft teilweise zum Kupfer(I)oxid  $\text{Cu}_2\text{O}$  oxidiert, das dann mit dem restlichen Sulfid zu Kupfer und  $\text{SO}_2$  reagiert, Prozesse die hüttenmännisch als Schlackenblasen und Garblasen bezeichnet werden:



Das so erhaltene Rohkupfer ist 94-97%ig und enthält sowohl unedle als auch Edelmetalle sowie Schwefel als Beimengung. Es wird im Flammofen geschmolzen und die unedlen Metalle durch Einblasen von Luft und Zusätzen verschlackt. Es entsteht 995iges 'Garkupfer'.

Dieses, das noch die gesamten Edelmetalle enthält, wird elektrolytisch weiter gereinigt. Das zu Blöcken vergossene Garkupfer bildet in einem Bad aus wässrigem Kupfernitrat die Anode, ein Blech aus Reinkupfer die Kathode. Während der Elektrolyse geht vom Anodenblock Kupfer in Lösung und scheidet sich in reiner Form an der Kathode ab. Die im Anodenkupfer enthaltenen Edelmetalle fallen als Anodenschlamm zu Boden, restliche unedle Metalle verbleiben als gelöstes Salz im Bad. Man gewinnt so Kupfer von 99.95%iger Reinheit. Die Kosten der elektrolytischen Kupferraffination, überwiegend Stromkosten, werden wesentlich durch die aus dem Anodenschlamm gewinnbaren Edelmetalle (s. dort) gedeckt.

Zunehmende Bedeutung hat die Kupfergewinnung aus Abfällen, z. B. aus Elektronikschrott. Zur Auflösung von Kupfer reicht nicht Säure, sondern es ist immer ein Oxidationsmittel nötig. Als solches hat sich eine schwefelsaure Eisensulfatlösung bewährt, mit der zerkleinerte Elektronikteile, Kabelreste und dgl. behandelt werden.



Aus der Lösung wird dann Kupfer elektrolytisch abgeschieden und das Fe(II)sulfat zu

Fe(III)sulfat rückoxidiert. Die Trennung beruht auf der Tatsache, dass Eisen unedler ist als Kupfer und deshalb zur Abscheidung eine höhere Spannung erfordert, so dass sich bei geeigneter Spannung an der Kathode nur Kupfer und kein Eisen abscheidet.

### 7.3 Verwendung

Kupferblech wird z. B. für teure Rohrleitungen (Dachrinnen und Ableitrohre) und zum Verkleiden von Dächern verwendet. Diese werden ebenso wie die im Freien aufgestellten Bronzestatuen im Laufe der Zeit grün, da sie sich mit einer Schicht von Kupferoxid und Kupfercarbonat, der bekannten Patina, überziehen. Die Hauptanwendung sind Drähte und Leitermaterial für elektrische Anlagen und Geräte, da Kupfer nach Silber den geringsten elektrischen Widerstand besitzt. Schaltungen in elektrischen Geräten werden heute generell als Leiterplatten gefertigt. Die elektrischen Leiterbahnen sind dünne Kupferstreifen, die aus einem auf Hartpolyester aufgewalzten Blech durch Ätzung mit Eisensalz-(Fe(III))Lösung ausgearbeitet werden. Dazwischen befinden sich die Lötstellen für die einzelnen Bauelemente (ICs, Widerstände, Kondensatoren u.a.).

Besonderer Beanspruchung sind die Oberleitungskabel der elektrischen Bahn ausgesetzt. Zur Erhöhung der Zugfestigkeit wird dem Kupfer etwas Magnesium oder Cadmium zulegiert. Das Kabel von 1,2 cm  $\varnothing$  muss bei einer Spannung von 15 kV Ströme bis 1400 A tragen.

Kupferhaltige Legierungen sind zunächst die Bronzen, die aus Kupfer und Zinn bestehen. Sie waren bereits im Altertum Griechen, Kelten und Römern bekannt und ein ganzes Zeitalter, die Bronzezeit, hat danach ihren Namen bekommen. Aus Bronze wurden über Jahrhunderte nicht nur Standbilder der Herrscher, sondern auch die Kanonen, mit denen diese ihre Herrschaft zu erhalten suchten, gegossen.

Im Alltag findet man Kupfer am Häufigsten in Form von goldgelbem Messing, einer Legierung aus Kupfer und Zink. Silbern glänzende Münzen und Bestecke sind meist aus 'Neusilber', eine Legierung aus Kupfer, Nickel und Zink.