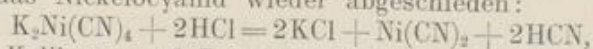
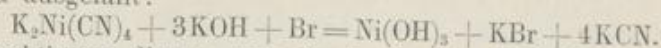


verbindungen geht es nicht durch Oxydation in ein komplexes Cyanid des dreiwertigen Nickels über, hingegen wird aus der Lösung durch Salzsäure das Nickelocyanid wieder abgeschieden:



und durch Kalilauge und Bromwasser wird braunschwarzes Nickelhydroxyd ausgefällt:



Diese Reaktionen dienen zum Nachweis des Nickels neben Kobalt. Gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium verhalten sich die Nickelsalze ebenso wie die Kobaltsalze. Das Nickelsulfid gibt häufig in überschüssigem Ammoniumsulfid eine dunkelbraune, kolloide Lösung, wird aber durch Kochen mit Essigsäure daraus abgeschieden.

Kupfer, Silber und Gold.

Diese drei Elemente bilden eine Untergruppe der Reihe I des periodischen Systems (S. 266). Sie haben mit den andern Gliedern dieser Reihe, den Alkalimetallen, nur gemeinsam, daß sie einwertig auftreten können, während aber die Alkalimetalle die typischen Vertreter einwertiger Metalle sind und keine andere Wertigkeit besitzen, bildet das Kupfer auch Verbindungen, in denen es zweiwertig, das Gold solche, in denen es dreiwertig ist, und gerade die Verbindungen, in denen sie einwertig auftreten, sind die unbeständigeren. Ferner unterscheiden sich diese drei Elemente von den Alkalimetallen durch ihr elektrochemisches Verhalten. Während der elektropositive Charakter der Alkalimetalle sehr stark ausgeprägt und ihre Tendenz, in den Ionenzustand überzugehen, so groß ist, daß sie in elementarem Zustande sehr unbeständig sind, haben Kupfer, Silber und Gold nur eine sehr geringe Ionisierungstendenz, sie sind daher in elementarem Zustande sehr beständig, und zwar steigt diese Eigenschaft mit zunehmendem Atomgewicht, also vom Kupfer über das Silber zum Gold. Auch durch ihre hohen spezifischen Gewichte, die in derselben Reihenfolge steigen, stehen sie im Gegensatz zu den Alkalimetallen, die die leichtesten Metalle darstellen.

Kupfer, Cu.

Atomgewicht 63,57.

Da das Kupfer in großen Mengen in gediegenem Zustande in der Natur vorkommt und auch leicht aus seinen oxydischen Erzen zu gewinnen ist, so gehört es zu den am längsten bekannten Metallen und diente schon in vorgeschichtlicher Zeit zur Anfertigung von Geräten. Erst später lernte man, auch das Zinn aus seinen Erzen abzuscheiden und mit dem Kupfer zu legieren, so daß die „Kupferzeit“, die auf die „Steinzeit“ folgte, durch die „Bronzezeit“ abgelöst wurde. Die Römer nannten das Kupfer *aes cyprium* nach seiner Herkunft von der Insel Cypern, woraus der Name *Cuprum* und das deutsche Wort Kupfer entstanden sind.

Das elementare Kupfer findet sich in großen Lagern am Oberen See in Nordamerika und in Neu-Mexiko, sowie in geringerer Menge an

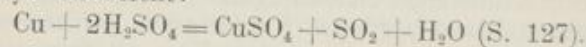
vielen andern Orten der alten und neuen Welt. Von seinen Erzen sind die wichtigsten das Rotkupfererz, Cu_2O , der Malachit, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$, der Kupferglanz, Cu_2S , und vor allem der Kupferkies, $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$, der sich außer in Nordamerika namentlich in Deutschland, England und Skandinavien findet. In kleinen Mengen ist das Kupfer außerordentlich verbreitet, es findet sich daher in sehr geringer Menge auch in der Pflanzen- und Tierwelt.

Aus den oxydischen Erzen wird das Kupfer durch Reduktion mit Kohle gewonnen, seine Abscheidung aus den sulfidischen Erzen hingegen ist ein ziemlich verwickelter Prozeß. Es kommen hierfür in erster Linie der Kupferglanz und der Kupferkies in Betracht. Die Erze werden zuerst geröstet, wobei sich ein Teil des Schwefels, Arsens und Antimons verflüchtigt und ein Teil in schwefelsaure, arsensaure und antimonsaure Verbindungen übergeht. Hierauf folgt ein reduzierendes Schmelzen mit Kohle und Silikaten, wobei das Eisen als Ferrosilikat in die Schlacke geht, während das vorher gebildete Kupfersulfat wieder zu Schwefelkupfer reduziert wird. Es entsteht so ein unreines Kupfersulfür, das den Namen Rohstein führt. Durch Wiederholung des Röstens und des reduzierenden Schmelzens erhält man schließlich ein durch andere Metalle verunreinigtes Kupfer, das Schwarzkupfer, das einem oxydierenden Schmelzen unterworfen wird, wobei die fremden Metalle in die Schlacke gehen. So erhält man das sogenannte Rosettenkupfer, ein an Kupferoxydul reiches Kupfer, das schließlich durch schnelles reduzierendes Schmelzen bei Gegenwart von Kohle in geschmeidiges (hammerbares) Kupfer umgewandelt wird. Aus kupferarmen Erzen wird das Kupfer auch auf nassem Wege gewonnen, indem man die zerkleinerten Erze in feuchtem Zustande der Oxydation an der Luft überläßt. Aus dem Eisen- und Schwefelgehalt der Erze bildet sich hierbei eine Lösung von Ferrisulfat, das die Auflösung des Kupfers beschleunigt. Aus der schließlich entstandenen Kupfervitriollösung wird das Kupfer durch Eisen gefällt.

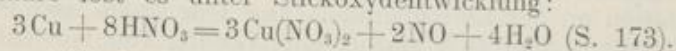
Um ganz reines Kupfer zu erhalten, wie es für elektrische Anlagen gebraucht wird, da reines Kupfer den elektrischen Strom viel besser leitet als unreines, wird es auf elektrolytischem Wege gereinigt. Man verwendet hierzu das auf hüttenmännischem Wege schon möglichst gereinigte Metall, das in große Platten geformt und als Anode in eine mit Schwefelsäure angesäuerte Kupfersulfatlösung gehängt wird, während die Kathode aus ganz reinem, dünnem Kupferblech besteht. In dem Maße, wie der elektrische Strom durch die Lösung geht, löst sich die als Anode dienende Kupferplatte auf und das reine Metall schlägt sich auf der Kathode nieder, während die Verunreinigungen in Lösung bleiben oder als Schlamm zu Boden fallen. Die Reaktion bei dieser elektrolytischen Kupfergewinnung besteht darin, daß die Cu -Ionen der Kupfersulfatlösung unter dem Einfluß des elektrischen Stroms nach der Kathode wandern, dort ihre elektrische Ladung abgeben und in elementares Kupfer übergehen, während die SO_4 -Ionen nach der Anode gehen und dort lösend auf das Kupfer wirken, so daß das Kupfer in demselben Maße, wie es an der Kathode abgeschieden wird, an der Anode in Lösung geht.

Metallisches Kupfer. Das Kupfer unterscheidet sich von allen andern Metallen durch seine hellrote Farbe, die an der Luft bald in braunrot übergeht. Es schmilzt bei 1084° , oberhalb 2000° verflüchtigt

es sich, sein spezifisches Gewicht beträgt 8,9. Es ist ein ziemlich hartes Metall, doch weicher als Eisen, sehr zäh und dehnbar, so daß es sich zu sehr dünnen Blättchen ausschlagen und zu sehr dünnen Drähten ausziehen läßt. Solche dünne Kupferblättchen sind im darscheinenden Lichte grünlichblau. Dieselbe Farbe zeigt das Kupfer auch in geschmolzenem Zustande. Das geschmolzene Kupfer besitzt die Fähigkeit, Gase zu absorbieren, die es beim Erkalten unter Spratzen wieder abgibt. Aus diesem Grunde ist es in reinem Zustande zur Herstellung von Gußwaren nicht geeignet, es verliert aber diese Eigenschaft beim Zusammenschmelzen mit andern Metallen. Das Kupfer ist ein sehr guter Leiter des elektrischen Stroms, worauf seine ausgedehnte Verwendung in der Elektrotechnik beruht, nur das Silber besitzt ein noch besseres Leitvermögen. An der Luft ist es beständig, indem es sich an der Oberfläche mit einer ganz dünnen Schicht von basisch-kohlensaurem Kupfer überzieht, die einen wirksamen Schutz bildet, bei höherer Temperatur oxydiert es sich hingegen leicht. Die hierbei gebildete Oxydschicht springt beim Erkalten leicht ab und bildet den Kupferhammerschlag. Gegen Säuren ist es nur bei Luftabschluß beständig, bei Luftzutritt wird es von ihnen gelöst, auch Ammoniak und viele Salzlösungen greifen es an. Schwefelsäure löst das Kupfer auf, aber nicht unter Wasserstoffentwicklung, wie Eisen und Zink, was darauf beruht, daß die Reaktion nur bei Gegenwart konzentrierter Säure und in der Wärme erfolgt, wobei die Schwefelsäure durch den naszierenden Wasserstoff reduziert wird, so daß Schwefeldioxyd entweicht:



Salpetersäure löst es unter Stickoxydentwicklung:



Das metallische Kupfer findet mannigfache Verwendung. Der beständig wachsende Verbrauch ist in erster Linie auf die immer größer werdende Ausdehnung elektrischer Anlagen zurückzuführen, wozu heute etwa zwei Drittel des gesamten Kupferkonsums Verwendung finden. Auch viele Kupferlegierungen sind von praktischer Bedeutung, von ihnen sind die wichtigsten die Bronzen und Messing. Bronzen nennt man Legierungen aus Kupfer und Zinn (Glockenmetall aus 78 T. Kupfer und 22 T. Zinn, Kanonenmetall aus 90 T. Kupfer und 9—10 T. Zinn, auch die zu Bildsäulen verwendete Kunstbronze besteht im wesentlichen aus Kupfer und Zinn und zuweilen etwas Zink) oder Kupfer, Zinn und Zink. Phosphorbronze, aus 90 T. Kupfer, 9 T. Zinn und 0,5—0,75 T. Phosphor, ist als Geschütz- und Glockenmetall verwendet worden. Der Phosphorgehalt hat eine Steigerung der Festigkeit zur Folge. Das Messing ist eine Kupfer-Zinklegierung in wechselndem Verhältnis, je nach der Anwendung, die es finden soll. Der Zinkgehalt beträgt 30—40%, je geringer er ist, desto rötlicher ist die Farbe des Messings, je höher der Zinkgehalt, desto gelber ist sie. Die Vorteile des Messings gegenüber dem reinen Kupfer liegen in seiner angenehmeren Farbe, geringeren Oxydierbarkeit, größeren Härte und dem niedrigeren Schmelzpunkt. Ähnliche Legierungen sind Tombak (etwa 85 T. Kupfer und 15 T. Zink) und unechtes Blattgold (11 T. Kupfer und 20 T. Zink). Die deutschen Kupfermünzen bestehen aus 95 T. Kupfer, 4 T. Zinn und 1 T. Zink. Neusilber

ist eine Legierung aus Kupfer, Nickel, Zink und Zinn. Alfenide und Christofflemetall sind galvanisch versilbertes Neusilber. Kupferamalgam, aus 30 T. Kupfer und 70 T. Quecksilber bestehend, ist eine weiche, nach einigen Stunden erhärtende Masse, die als Metallkitt dient, auch in der Zahnheilkunde findet ein Kupferamalgam Verwendung. Auch mit Silicium läßt sich das Kupfer zusammenschmelzen. Die Siliciumbronze besitzt eine viel größere Festigkeit und Härte als das reine Kupfer.

Das Kupfer bildet zwei Reihen von Verbindungen, die Cuproverbindungen, in denen es einwertig, und die Cupriverbindungen, in denen es zweiwertig auftritt. Die Cuproverbindungen sind sämtlich in Wasser schwer löslich, die Cuprisalze sind meistens löslich, und zwar mit blauer Farbe, man schreibt daher den Cuprijonen, Cu^+ , eine blaue Farbe zu. Die konzentrierten Lösungen sind zuweilen grün, auch die festen, kristallwasserhaltigen Cuprisalze sind blau oder grün, in wasserfreiem Zustande sind sie farblos.

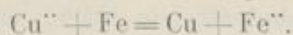
Die Kupfersalze besitzen einen unangenehmen, metallischen Geschmack, in größeren Dosen wirken sie brechenerregend, doch liegt die tödliche Dosis sehr hoch. Als Gegenmittel bei akuten Kupfervergiftungen gilt Eisenpulver, das das Kupfer auf sich niederschlägt, und Eiweiß. Eine chronische Kupfervergiftung gibt es nicht, und die Furcht vor kupferhaltigen Nahrungsmitteln ist zweifellos übertrieben, doch ist bei der Verwendung kupferner Gefäße zu beachten, daß die Oxydation des Kupfers an der Luft durch organische Säuren (Essigsäure), durch Fette, Ammoniak und Alkalien befördert wird, auch kochsalzhaltiges Wasser greift das Kupfer schnell an. Hierbei ist aber die Mitwirkung des Luftsauerstoffs erforderlich, daher werden Nahrungsmittel, die bei Luftzutritt in kupfernen Gefäßen aufbewahrt werden, leicht kupferhaltig. Die Farbe der grünen, eingelegten Gemüse, besonders der Erbsen, wird vielfach durch Zusatz kleiner Mengen von Kupfersalzen verbessert. Hierbei bilden sich wahrscheinlich beständige grüne Verbindungen des Kupfers mit Chlorophyll. Kupfersalze dienen häufig im Kartoffel- und Weinbau als Mittel gegen Pilze. Man benutzt hierzu eine durch Mischung von Kupfersulfat mit Kalkmilch bereitete Aufschlammung von Kupferhydroxyd.

Die Spannungsreihe der Metalle. Die Fähigkeit eines Metalls, ein anderes aus seiner Lösung auszufällen, beruht auf ihrer verschiedenen Neigung, in den Jonenzustand überzugehen. Es ist schon früher darauf hingewiesen worden, daß die Ausfällung des Kupfers aus seiner Salzlösung durch metallisches Zink darauf zurückzuführen ist, daß das Zink dem Kupfer seine positive Ionenladung entzieht: $\text{Cu}^{++} + \text{Zn} = \text{Cu} + \text{Zn}^{++}$ (S. 344). Ordnet man die Metalle in eine Reihe, so daß jedes alle folgenden Glieder aus ihren Lösungen fällt, so erhält man die sogenannte elektrische Spannungsreihe, die für die wichtigeren Metalle die folgende ist:

K, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cd, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Au.

Die Reihe beginnt also mit den Leichtmetallen und endet mit den Edelmetallen; je leichter ein Metall seine Ionenladung abgibt und sich im elementaren Zustande abscheidet, desto „edler“ ist es. Das Kupfer bildet, wie die Spannungsreihe zeigt, den Übergang von den unedlen zu den edlen Metallen, seine Neigung, den Jonenzustand

anzunehmen, ist größer als die der edlen Metalle, aber geringer als die der unedlen, es wird daher durch alle unedlen Metalle aus seiner Lösung gefällt. Eine blanke Messerklinge, in eine Kupfersulfatlösung getaucht, erhält sofort einen roten Überzug von Kupfer:



Der Abscheidung eines Metalls durch ein anderes ist auch die Wasserstoffentwicklung bei der Auflösung eines Metalls in einer Säure vergleichbar. Eine verdünnte Säure enthält Wasserstoffionen und die Auflösung eines Metalls in ihr beruht darauf, daß die Ionenladung der Wasserstoffionen auf das Metall übergeht, das dadurch in Lösung geht, während sich der Wasserstoff in elementarem Zustande abscheidet, z. B. $\text{Fe} + 2\text{H}^{+} = \text{Fe}^{++} + \text{H}_2$. Es werden sich demnach nur solche Metalle unter Wasserstoffentwicklung in Säuren lösen, die eine größere Haftintensität für die elektrische Ladung besitzen als der Wasserstoff. Sämtliche unedlen Metalle lösen sich in Säuren, Kupfer tut es bei Luftabschluß nicht mehr und noch weniger die Edelmetalle, der Wasserstoff hat mithin in der Spannungsreihe seinen Platz vor dem Kupfer.

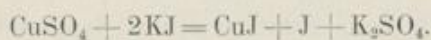
Galvanoplastik. Hierunter versteht man die durch den galvanischen Strom bewirkte Abscheidung eines Metalls aus seiner Salzlösung in gleichförmigem, dichtem, zusammenhängendem Zustande. Bei der Beschreibung der elektrolytischen Gewinnung des reinen Kupfers wurde erwähnt, daß sich das Kupfer, wenn es die Anode eines galvanischen Elements bildet, auflöst, während sich an der Kathode Kupfer niederschlägt (S. 430). Dieser Prozeß kann dazu dienen, um Gegenstände aus andern Metallen mit einem Kupferüberzuge zu versehen und um Abdrücke beliebiger Gegenstände herzustellen, die man zur Kathode macht, so daß sich das Kupfer auf ihnen abscheidet. Man benutzt zur galvanoplastischen Vervielfältigung eines Gegenstandes einen Abguß des Originals in Gips oder Abdrücke aus Guttapercha, die durch einen Überzug von Bronzepulver oder von Graphit zu Leitern des elektrischen Stroms gemacht werden. Besonders wichtig ist die Galvanoplastik zur Kopie von Holzschnitten. Diese werden in Wachs oder Guttapercha abgedrückt, der Abdruck wird mit Graphitstaub überzogen und in einer Kupfersulfatlösung mit dem negativen Pol einer Batterie in Verbindung gebracht, deren positiver Pol aus Kupfer besteht. Hat der Kupferüberzug die erforderliche Dicke erlangt, so hebt man ihn von dem Wachs- oder Guttaperchaabdruck ab und gießt ihn mit Letternmetall aus, um ihm die nötige Festigkeit zu geben, und kann ihn dann zum Druck benutzen. Auch Gravierungen auf Stahl- und Kupferplatten werden in dieser Weise kopiert, ebenso lassen sich auch größere Gegenstände, wie Statuen, galvanoplastisch vervielfältigen.

Cuproverbindungen.

Die Verbindungen, in denen das Kupfer einwertig auftritt, sind in Wasser sehr schwer löslich. Sie entstehen durch Reduktion der Cuprverbindungen, sind aber wenig beständig, da sie leicht durch Oxydation in die Cuprverbindungen zurückverwandelt werden. Genauer bekannt sind nur die Cuprohalogenide, die mit den entsprechenden Silberverbindungen Ähnlichkeit haben.

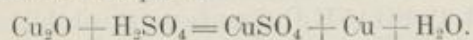
Cuprochlorid, CuCl , Kupferchlorür, entsteht beim Kochen einer salzsäurehaltigen Lösung von Cuprichlorid mit Kupfer: $\text{CuCl}_2 + \text{Cu} = 2\text{CuCl}$, oder durch Behandlung von Kupferoxydul mit Salzsäure bei Luftabschluß: $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{HCl} = 2\text{CuCl} + \text{H}_2\text{O}$. Es ist ein weißes, kristallinisches Pulver, das in feuchtem Zustande infolge der Oxydation durch den Luftsauerstoff bald dunkel wird. Auch unter der Einwirkung des Lichts färbt es sich dunkel. In Wasser löst es sich nicht, wohl aber in konzentrierter Salzsäure, sowie in Ammoniak, zu farblosen Flüssigkeiten. Die Ursache dieser Löslichkeit ist die Bildung komplexer Salze. Diese Lösungen besitzen die Fähigkeit, Kohlenoxyd zu absorbieren, das mit dem Kupferchlorür zu der Verbindung $(\text{CuCl})_2 \cdot \text{CO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zusammentritt. Die Kupferchlorürlösung dient daher zur Absorption des Kohlenoxyds in der Gasanalyse (S. 239).

Kupferbromür, CuBr , und Kupferjodür, CuJ , haben ähnliche Eigenschaften. Das Jodür entsteht auch ohne Anwendung eines Reduktionsmittels durch Einwirkung von Kaliumjodid auf eine Cupri-lösung:



Das Cuprijodid, dessen Entstehung hierbei erwartet werden sollte, zerfällt sofort in Cuprojodid und Jod. In Kaliumjodidlösung löst sich das Jodür unter Bildung eines komplexen Salzes.

Cuprooxyd, Cu_2O , Kupferoxydul, ist das in der Natur vorkommende Rotkupfererz. Es entsteht als roter Niederschlag bei der Einwirkung von Reduktionsmitteln auf komplexe Kupfersalze in alkalischer Lösung, z. B. beim Erwärmen der FEHLING'schen Lösung (alkalischer Kupfer-tartratlösung) mit Traubenzucker. Häufig, namentlich bei Gegenwart organischer Substanzen (z. B. im Harn), fällt es auch gelb und ist dann wasserhaltig und vermutlich amorph, während der rote Niederschlag kristallinisch ist. In Ammoniak löst sich das Kupferoxydul unter Bildung komplexer Kationen. Salzsäure verwandelt es in Kupferchlorür, verdünnte sauerstoffhaltige Säuren aber zerlegen es in Cuprisalze und metallisches Kupfer:



Ein dem Cuprooxyd entsprechendes Cuprohydroxyd, CuOH , ist in reinem Zustande nicht bekannt.

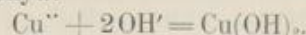
Cuprosulfid, Cu_2S , Kupfersulfür, ist als Kupferglanz ein wichtiges Kupfererz. Es entsteht durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Schwefel bei hoher Temperatur, in reinem Zustande erhält man es durch Reduktion des Cuprisulfids, CuS , im Wasserstoffstrome:



Cuprerverbindungen.

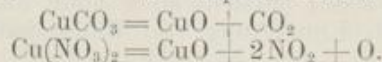
Kupferchlorid, CuCl_2 , Cuprichlorid, wird wasserfrei durch Erhitzen von Kupfer im Chlorstrome als braungelbes, hygroskopisches Pulver gewonnen, das in Wasser und ebenso in vielen organischen Flüssigkeiten, wie Alkohol und Äther, leicht löslich ist. Aus der wässrigen Lösung, die auch durch Auflösen von Kupferoxyd oder -karbonat in Salzsäure erhalten wird, kristallisiert beim Eindampfen das grüne Salz $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Mit den Alkalichloriden vereinigt es sich leicht zu Doppelsalzen, wie $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Kupferoxyd, CuO , und Kupferhydroxyd, $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Aus den Lösungen der Cuprisalze fällen Alkalien einen blauen, gelatinösen Niederschlag von Kupferhydroxyd:



Der Niederschlag besitzt keine ganz konstante Zusammensetzung, sondern ist mehr oder weniger wasserreich. Manche hydroxylhaltige organische Verbindungen, wie Weinsäure, Glycerin, Zucker, verhindern die Fällung infolge der Bildung löslicher, komplexer, organischer Kupferverbindungen. Eine solche alkalische Kupfer-Weinsäurelösung stellt die FEHLING'sche Lösung dar, die zum Nachweis des Traubenzuckers dient.

Beim Kochen mit Wasser geht das Kupferhydroxyd bald in schwarzes Kupferoxyd über: $\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$. Kupferoxyd erhält man auch durch Glühen von Kupferkarbonat oder -nitrat:



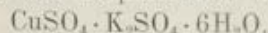
Das Kupferoxyd gibt beim Erhitzen seinen Sauerstoff leicht an brennbare Substanzen ab. Aus diesem Grunde dient es zur Elementaranalyse organischer Verbindungen, indem man es mit einer organischen Substanz mischt, im Glasrohr erhitzt und Sauerstoff darüber leitet. Aus der Menge des entstandenen Kohlendioxyds und Wassers ergibt sich der Gehalt der verbrannten Substanz an Kohlenstoff und Wasserstoff. Im geschmolzenen Glase löst sich das Kupferoxyd unter Bildung grüner Kupfersilikate, es dient daher zur Darstellung grüner Gläser.

Kupfersulfid, CuS . Cuprisulfid, fällt als schwarzer Niederschlag aus den Lösungen der Cuprisalze durch Schwefelwasserstoff:



Es ist in Salzsäure unlöslich, aber beim Erwärmen löslich in verdünnter Salpetersäure, auch von Kaliumcyanidlösung wird es gelöst (s. unter komplexen Kupferverbindungen).

Kupfersulfat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Kupfervitriol, bildet blaue Kristalle. Man stellt es durch Auflösen von Kupfer oder Kupferoxyd in Schwefelsäure dar. Es ist das bekannteste Kupfersalz und findet mannigfache Verwendung zur Darstellung anderer Kupferverbindungen. Im großen Maßstabe wird es entweder durch Eindampfen der Grubenwässer der Kupferbergwerke gewonnen, die es als Oxydationsprodukt schwefelhaltiger Kupfererze enthalten, oder durch Rösten und Auslaugen solcher Erze. Bei 100° verliert es 4 Molekeln Kristallwasser, die 5. Molekel erst bei 300° . Das entwässerte Kupfersulfat ist weiß, es nimmt sehr leicht Wasser wieder auf, indem es sich blau färbt, man kann es daher benutzen, um geringe Mengen Wasser in andern Flüssigkeiten, z. B. in Alkohol, zu erkennen. Bei starkem Glühen wird es zerlegt und es hinterbleibt Kupferoxyd: $\text{CuSO}_4 = \text{CuO} + \text{SO}_3$. Mit den Alkalisulfaten bildet das Kupfersulfat Doppelsalze, z. B.



Mit den Sulfaten der Vitriolreihe, d. h. mit Eisen-, Zink-, Nickel- und Magnesiumsulfat bildet es Mischkristalle (S. 149). So können Eisensulfat und Kupfersulfat in wechselnden Verhältnissen zusammen kristallisieren, wobei der Kristallwassergehalt sowohl der des Eisen-

sulfats (7 Molekeln) als der des Kupfersulfats (5 Molekeln) sein kann, je nachdem das eine oder andere der beiden Salze überwiegt.

Das rohe Kupfersulfat, *Cuprum sulfuricum crudum*, enthält in der Regel geringe Mengen von Eisen und Spuren anderer Metalle. Das reine *Cuprum sulfuricum* verwittert kaum an der Luft, es löst sich mit saurer Reaktion in 2,5 T. kaltem und in 0,5 T. siedendem Wasser, in Weingeist ist es unlöslich. Die Prüfung erstreckt sich auf fremde Metalle, namentlich Eisen.

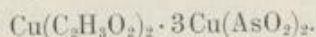
Das rohe Kupfersulfat kann nicht durch Umkristallisieren von seinem Eisengehalt befreit werden, da Ferrosulfat und Kupfersulfat isomorphe Mischungen (Mischkristalle) bilden. Die Trennung gelingt aber, wenn man das Eisen in den dreiwertigen Zustand überführt, da Ferrisulfat und Kupfersulfat nicht isomorph sind. Man erwärmt daher die Lösung des rohen Kupfersulfats mit etwas Salpetersäure und läßt kristallisieren. Das ausgeschiedene Kupfersulfat wird aus heißem Wasser unkristallisiert.

Das Kupfersulfat dient zur Herstellung von Kupferfarben, ferner findet es in der Galvanoplastik Verwendung. In der Medizin dient es als eiweißfällendes und daher ätzendes Mittel, seine Ätzwirkung wird hauptsächlich in der Augenheilkunde angewandt. Auch als Brechmittel wird es benutzt. Es hat sich ferner als Gegenmittel bei akuten Phosphorvergiftungen bewährt, was zum Teil auf seiner brechen-erregenden Wirkung beruht, zum Teil aber auch darauf, daß sich metallisches Kupfer auf dem Phosphor niederschlägt und es dadurch der Resorption im menschlichen Körper entzieht.

Wie das Kupfersulfat, so dient auch der sogenannte Kupferalaun, *Cuprum aluminatum*, ein durch Zusammenschmelzen dargestelltes Gemisch von je 16 T. Kupfersulfat und Kaliumnitrat, 17 T. Alaun und 1 T. Kampfer, als Ätzmittel in der Augenheilkunde.

Kupfernitrat, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, durch Eindunsten der Lösung von Kupfer, Kupferoxyd oder Kupferkarbonat in Salpetersäure erhalten, bildet hygroskopische, blaue Prismen, die in Wasser und in Alkohol leicht löslich sind. Beim Erhitzen gibt es Wasser und Salpetersäure ab und geht schließlich in Kupferoxyd über.

Kupferarsenit, arsenigsaures Kupfer, wird aus den Lösungen der Kupfersalze durch arsenigsaures Kalium als zeisiggrüner Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung gefällt. Es enthält u. a. das Salz $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$, metarsenigsaures Kupfer, und ist unter dem Namen SCHEELE'sches Grün oder schwedisches Grün als giftige Malerfarbe bekannt. Beim Kochen mit verdünnter Essigsäure geht es in Schweinfurter Grün über, das eine Verbindung von metarsenigsaurem Kupfer und essigsaurem Kupfer darstellt:



Kupferkarbonat. Das normale Kupferkarbonat, CuCO_3 , ist nicht bekannt, hingegen kennt man basische Karbonate, wie die natürlich vorkommenden Verbindungen Malachit, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, und Kupferlasur, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Aus den Lösungen der Kupfersalze werden durch Soda ebenfalls basische Karbonate als blaugrüne Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung gefällt (vgl. S. 340). Auch der grüne Kupferrost, der sich an kupfernen Gefäßen ansetzt, ist basisches Karbonat. Er wird in der Regel als Grünspahn bezeichnet, doch versteht der Chemiker unter Grünspahn basisch essigsaures Kupfer.

Komplexe Kupferverbindungen.

Das Kupfer neigt sehr zur Bildung komplexer Verbindungen, die nicht mehr die Reaktionen der Kupferjone zeigen. Dieses Bestreben zur Komplexbildung steht im engen Zusammenhange mit der schwachen elektroaffinen Natur des Kupferatoms, d. h. mit seiner geringen Neigung, durch Aufnahme positiver Elektrizitätsladungen in den Ionenzustand überzugehen. Daher ist die Fähigkeit, komplexe Salze zu bilden, nur bei den Metallen stark ausgebildet, die die zweite Hälfte der Spannungsreihe bilden. Die Komplexjone, die durch Zusammentritt von Metalljone mit neutralen Molekeln entstehen, besitzen eine viel stärkere Elektroaffinität als die einfachen Metalljone, sie bilden daher leicht lösliche und stark dissoziierende Salze.

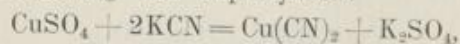
Gibt man zu einer Lösung von Kupfersulfat Ammoniak, so fällt zunächst ein blaues basisches Kupfersulfat, $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4$, das auf weiteren Zusatz von Ammoniak mit tiefblauer Farbe in Lösung geht. Aus dieser Lösung fällt Alkohol einen blauvioletten, kristallinischen Niederschlag von Kupferammoniaksulfat, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die ammoniakalische Lösung enthält die zweiwertigen Cupri-Ammoniakjone $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, denen die intensiv blaue Farbe zukommt. Während Ammoniak aus dieser Lösung kein Kupfer mehr fällt, wird es durch Schwefelwasserstoff als Kupfersulfid ausgeschieden, es ist also noch ein geringer Rest von Kupferjone vorhanden, dessen Konzentration genügt, um mit den Schwefeljone des Schwefelwasserstoffs soviel Kupfersulfid zu bilden, daß dessen Löslichkeitsprodukt überschritten wird (S. 152). Die ammoniakalische Lösung des Kupfersulfats besitzt die Fähigkeit, Zellulose (Baumwolle und Filtrierpapier) aufzulösen.

Das Kupferammoniaksulfat, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *Cuprum sulfuricum ammoniatum*, findet in einigen Ländern zu ähnlichen Zwecken, wie das Kupfersulfat, medizinische Verwendung. Es verwittert an der Luft, indem es Ammoniak und Wasser verliert, und löst sich in $2\frac{1}{2}$ T. kaltem Wasser zu einer alkalisch reagierenden Flüssigkeit.

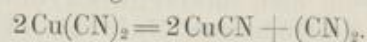
Zur Darstellung des *Cuprum sulfuricum ammoniatum* löst man 1 T. Kupfersulfat in der eben hinreichenden Menge kaltem Wasser, fügt 3 T. zehnpromzentiges Ammoniak hinzu und überschichtet diese Lösung mit starkem Alkohol, worauf sich das Salz allmählich ausscheidet.

Es existieren außerdem noch eine große Zahl anderer Kupfer-Ammoniakverbindungen, die aus den normalen Kupfersalzen durch Addition mehrerer Molekeln Ammoniak entstehen.

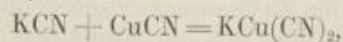
Kaliumcyanidlösung fällt aus den Lösungen der Cuprisalze einen braungelben Niederschlag von Cupricyanid:



der aber schnell unter Entwicklung des giftigen Dicyangases $(\text{CN})_2$ in weißes Cuprocyanid übergeht:



Das Cuprocyanid löst sich im Überschuß des Kaliumcyanids zu farblosem Kaliumcuprocyanid:

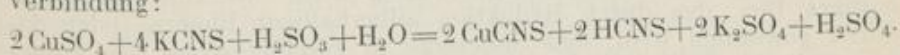


das in die Jone K^+ und $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ dissoziiert. Natronlauge fällt aus dieser Lösung kein Kupferhydroxyd und Schwefelwasserstoff kein Kupfersulfid, Kupferjone können also nur noch in so geringer Menge

vorhanden sein, daß das Löslichkeitsprodukt des Kupfersulfids nicht erreicht wird. Aus demselben Grunde löst sich das Kupfersulfid in Kaliumcyanidlösung auf. Die äußerst geringe Menge von Kupferjonen, die das Kupfersulfid in Lösung schiebt, wird durch Bildung des komplexen Kupfercyanjons $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ beseitigt, dadurch wird das Gleichgewicht zwischen dem ungelösten und dem gelösten Kupfersulfid gestört, es geht ein neuer Teil in Lösung, der sich wiederum mit Kaliumcyanid umsetzt, bis schließlich alles Kupfersulfid gelöst ist (S. 126 und 152).

Analytisches. Beim Glühen vor dem Lötrohr auf Kohle geben die Kupferverbindungen rote Metallfitter. Phosphorsalz- und Boraxperle werden durch Kupfersalze in der Oxydationsflamme blau bis grün, in der Reduktionsflamme infolge der Ausscheidung von Kupferoxydul rot gefärbt. Flüchtige Kupferverbindungen färben die Flamme grün. Diese Färbung ist am besten zu beobachten, wenn man eine Kupferverbindung mit einem Tropfen Salzsäure befeuchtet und am Platindraht in die Flamme bringt.

Reaktionen der Cuprijonen. Sämtliche Cupriverbindungen sind in verdünnter Lösung blau, da dies die Farbe des Cuprijons ist, durch konzentrierte Salzsäure werden die Lösungen grün gefärbt, da die Dissoziation des Kupferchlorids durch den großen Überschuß der Chlorjonen zurückgedrängt wird (S. 152), die Farbe der Kupferjonen infolgedessen verschwindet und die des nicht dissoziierten Kupferchlorids hervortritt. Natronlauge fällt aus den Lösungen der Cuprisalze blaues Kupferhydroxyd, das beim Kochen in schwarzes Kupferoxyd übergeht. Ammoniak fällt blaugrünes basisches Salz, das sich im Überschuß des Ammoniaks mit tiefblauer Farbe löst (S. 437). Schwefelwasserstoff fällt aus saurer Lösung schwarzes Kupfersulfid, das sich in Salpetersäure löst. Auch in gelbem Ammoniumsulfid ist es etwas löslich, aber unlöslich in Kalium- und Natriumsulfid. Aus neutraler Lösung fällt Schwefelwasserstoff kolloides Kupfersulfid, das durch das Filter geht, sich aber beim Ansäuern zusammenballt und filtrierbar wird. Gibt man zu der blauen, ammoniakalischen Lösung Kaliumcyanid, so wird sie infolge der Bildung von Kaliumkupfercyanür $\text{KCu}(\text{CN})_2$, entfärbt, und Schwefelwasserstoff fällt jetzt kein Kupfersulfid mehr. Man benutzt dieses Verhalten zur Erkennung des Kadmiums neben Kupfer (S. 350). Kaliumferrocyanid fällt aus Kupfersalzlösungen einen rotbraunen, in Säuren unlöslichen Niederschlag von Kupferferrocyanid, $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$. Kaliumsulfocyanat (Rhodankalium), KCNS , fällt (aus konzentrierter Lösung) zuerst schwarzes Cuprirhodanid, $\text{Cu}(\text{CNS})_2$, das sich bald in unlösliches weißes Cuprorhodanid, CuCNS , umwandelt. Fällt man bei Gegenwart eines Reduktionsmittels, z. B. schwefliger Säure, so entsteht sofort die Cuproverbindung:



Diese Fällung als Rhodanür ist für die Trennung des Kupfers von andern Metallen in der quantitativen Analyse von Bedeutung.

Der Nachweis des Kupfers in Nahrungsmitteln, z. B. eingelegten Gemüsen, wird häufig dadurch gelingen, daß man eine blanke Messerklinge hineinbringt, auf der sich metallisches Kupfer niederschlägt. Zum weiteren Nachweis ist die organische Substanz durch

Einäschern oder durch Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat zu zerstören (S. 205) und das Kupfer im Rückstande durch die angegebenen Reaktionen nachzuweisen. Die Verwendung von Kupferfarben zur Herstellung von Nahrungs- und Genußmitteln ist gesetzlich untersagt.

Die quantitative Bestimmung des Kupfers geschieht entweder, indem es durch Natronlauge als Hydroxyd gefällt und durch Kochen in Kupferoxyd übergeführt wird, das nach dem Glühen gewogen wird, oder man fällt es aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als Kupfersulfid und erhitzt dieses im Wasserstoffstrom im Rose'schen Tiegel, wobei es zu Kupfersulfür, Cu_2S , reduziert wird, das zur Wägung gelangt. Auch auf elektrolytischem Wege läßt sich das Kupfer sehr gut bestimmen, indem man durch die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Kupfersalzes einen elektrischen Strom schiebt, der am besten von einem Akkumulator geliefert wird. Auf der aus einem Platinblech bestehenden Kathode schlägt sich das Kupfer nieder und die Gewichtszunahme des Platinblechs gibt die Kupfermenge an.

Silber, Ag.

Atomgewicht 107,88.

Das Silber findet sich auf der Erdoberfläche in ziemlich großer Verbreitung. Es gehört zu den Edelmetallen, zu denen man außer dem Silber noch das Gold und die Metalle der Platingruppe rechnet. Auch das Quecksilber gehört nach vielen seiner Eigenschaften zu ihnen. Die Edelmetalle sind durch starken Metallglanz, hohes spezifisches Gewicht, und ein hohes Leitvermögen für Wärme und Elektrizität ausgezeichnet, sie besitzen eine kleine spezifische Wärme, oxydieren sich nicht an der Luft und werden leicht aus ihren Verbindungen in metallischem Zustande abgeschieden. Infolge ihrer geringen Neigung, Verbindungen einzugehen, finden sie sich meistens gediegen in der Natur.

Das Silber bildet in gediegenem Zustande in Erzgängen haar- und drahtförmige Gebilde oder es findet sich kristallisiert in Würfeln und Oktaedern. Von seinen Erzen sind die wichtigsten, die zur Verhüttung gelangen, der Silberglanz, Ag_2S , das Hornsilber, AgCl , und eine Anzahl Doppelverbindungen des Silbersulfids mit den Sulfiden anderer Elemente, wie Silberkupferglanz, $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Cu}_2\text{S}$, ferner lichter und dunkler Rotgiltigerz, $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$ und $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$. Auch bildet das Silber einen steten Begleiter des Bleiglanzes, PbS , aus dem es in erheblichen Mengen gewonnen wird.

Die Hauptmenge des Silbers wird heute durch den Treibprozeß erhalten, dem das Werkblei unterworfen wird. Werkblei ist silberhaltiges Blei, das durch Reduktion silberhaltiger Bleierze oder dadurch gewonnen wird, daß Silbererze in geschmolzenes Blei eingetragen werden. Bei der Treibarbeit wird das Werkblei bei reichlicher Luftzufuhr in einem Herde aus Kalkmergel geschmolzen, wobei es zu Bleiglätte verbrennt, die aus dem Herde abfließt und auf Blei verarbeitet wird (S. 366). Das Ende der Reaktion wird daran erkannt, daß das Silber, das sich auf der Herdsohle angesammelt hat, mit starkem Glanze, dem „Silberblick“, aus der Bleiglätte hervortritt.