

Beim Kochen zersetzt sich die Lösung ($2\text{NaSH} = \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}$). Dient wie Natriumsulfid zu Reductionen.

Man kennt Polysulfide des Natriums mit 2 bis zu 5 Schwefel-
atomen; das Pentasulfid Na_2S_5 bildet sich beim Eintragen von Natrium
in die berechnete Menge geschmolzenen Schwefels.

Die Natriumverbindungen sind durch die gelbe Färbung, die sie der nichtleuch-
tenden Flamme ertheilen, sowie durch die gelbe Doppellinie D des Spectrums mit der
grössten Leichtigkeit noch in den allergeringsten Spuren erkennbar. Bei nicht sehr starker
Vergrösserung des Spectrums nimmt man diese gelben Linien als nur eine scharf begrenzte
und ausserordentlich helle Linie wahr; bei hoher Flammentemperatur und grösseren Sub-
stanzmengen zeigen sich in der Umgebung dieser Linie Spuren eines continuirlichen
Spectrums (vgl. d. Spectraltafel). Gewichtsanalytisch bestimmt man das Natrium in der
Regel in Form von Natriumsulfat.

32. Kupfer.

$\text{Cu} = 63.6$.

Das Kupfer gehört zu den häufiger vorkommenden Schwermetallen
und findet sich in der Natur nicht bloss in Verbindung mit Sauerstoff
und Schwefel, sondern namentlich auch in gediegenem Zustande, wes-
halb es am frühesten unter allen Metallen benutzt wurde. Die Bezeich-
nungen $\chi\alpha\lambda\chi\acute{o}\varsigma$ und *aes* gab man im Alterthum sowohl dem Kupfer, als
auch dessen Legirungen mit Zinn (Bronze) und Zink (Messing). Die
Römer bezogen ihr Kupfer aus Cypern als „*aes cyprium*“ oder einfach
„*cyprium*“, woraus später *cuprum* wurde. Als rothgefärbtes Metall,
das der mannigfaltigsten Bearbeitung unterworfen werden kann, nahm
das Kupfer von jeher eine ganz besondere Stellung ein. Indem es sich
dem Natrium durch seine Stellung im periodischen System eng anschliesst,
zeigt es ein hervorragendes electropositives Verhalten (wie auch Silber
und Gold) in Bezug auf die physikalischen Eigenschaften; dem-
gegenüber steht das weiter unten zu behandelnde, in chemischer
Hinsicht ausgezeichnet electropositive Kalium (sammt Rubidium und
Caesium).

Das gediegene Kupfer krystallisirt regulär, in Octaedern oder
Würfeln und anderen, häufig stark verwachsenen und verzogenen Formen
vom spec. Gewicht 8.5—8.9 und wird namentlich in Cornwallis, Schweden,
Ural, Sibirien, China, Japan sowie neuerdings in bisweilen enormen
Blöcken am Lake Superior angetroffen. Es enthält gewöhnlich keine
oder doch nur geringe Beimengungen (Silber, Wismuth, Blei). Die wich-
tigsten Kupfererze sind: der Kupferkies, $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{S}$, in quadratischen
Octaedern und Tetraedern, messinggelb oder auch bunt angelaufen;
Buntkupfererz, $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{Cu}_2\text{S}$; Kupferglanz Cu_2S ; Rothkupfer-
erz Cu_2O ; Malachit, $\text{CuCO}_3 + \text{CuO}_2\text{H}_2$; Kupferlasur, 2CuCO_3
 $+ \text{CuO}_2\text{H}_2$; zur Kupfergewinnung dienen auch kupferhaltige Eisen-
kiese.

Die Darstellung des metallischen Kupfers gestaltet sich verschieden, je nach der Beschaffenheit der Erze. Am einfachsten ist sie für die sauerstoffhaltigen, welche man durch Zusammenschmelzen mit Kohle in Schachtöfen reducirt; von Schwefel, Eisen und anderen Metallen befreit man das so gewonnene Kupfer, indem man einen Luftstrom auf die Oberfläche des geschmolzenen Metalls bläst, und die entstandenen Oxyde entfernt. („Gaarmachen“ des Kupfers.) — Aus Kupferkies etc. und Kupferschiefer (einem von eisenhaltigen Kupfererzen innig durchsetzten Thon) wird das Kupfer in etwas complicirter Weise unter Abscheidung des Eisens und anderer Metalle und mit verschiedenen Abänderungen der Methode gewonnen. Man röstet das Erz unvollständig unter Zuschlag von Quarz, wobei das Eisen, welches wegen seiner geringeren Verwandtschaft zum Schwefel vorzugsweise oxydirt wird, in die Schlacke geht, nicht aber das Kupfer; man erhält so einen hauptsächlich aus Schwefelkupfer Cu_2S , neben bereits reducirtem Kupfer, bestehenden „Kupferstein“. Röstet man diesen Kupferstein wiederholt, so entsteht durch die Wechselwirkung zwischen zunächst gebildetem Kupferoxyd oder Oxydul und dem noch übrigen Schwefelkupfer (z. B. $2\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{S} = 4\text{Cu} + \text{SO}_2$) das „Schwarzkupfer“ mit 93–95 Proc. Metall. Mit Erfolg bringt man neuerdings auch den Bessemerprocess zur Darstellung eines Schwarzkupfers von 95–98 Proc. Cu aus Kupferstein zur Anwendung. Dieses Schwarzkupfer wird schliesslich in Flammöfen geschmolzen und unter Zusatz von Kohle, durch ein Gebläse oder durch Zugluft „gaar“ gemacht. — Aus gerösteten Eisenkiesen, mit 3–4 Proc. Kupfer, welche SO_2 zur Schwefelsäurefabrication geliefert haben, gewinnt man das Kupfer, indem man dieselben mit Kochsalz calcinirt, das gebildete Kupferchlorid in Wasser löst und das Kupfer durch Eisen ausfällt; das gefällte Cementkupfer wird weiter verschmolzen.

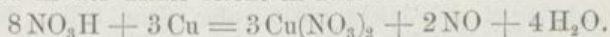
Besonders reines Kupfer erhält man neuerdings, unter gleichzeitiger Abscheidung der Edelmetalle, durch Elektrolyse. Man hängt zur Raffinirung des Kupfers die aus Schwarzkupfer gegossenen Kupferplatten in geringen Abständen in die mit saurer Kupfervitriollösung gefüllten Fällungszellen, und dazwischen als Kathoden dünnes Kupferblech; Dynamomaschinen liefern den Strom, welcher die Wanderung des Kupfers von den Anoden zu den Kathoden bewirkt. Bei der langsamen Auflösung der Schwarzkupferplatten fallen die darin enthaltenen Edelmetalle zu Boden und werden so gewonnen. Da die Vitriollösung Arsen und Antimon des Schwarzkupfers nur bis zu einem gewissen Grade aufnimmt, dann aber auf der Kathode absetzt, muss sie bisweilen erneuert werden.

1894 wurden insgesamt 324.000 Tonnen Kupfer producirt, wovon auf Nordamerika ca. 190.000, auf Spanien und Portugal 54.000, auf Chile 21.000, auf Japan 20.000, auf Deutschland nur 17.000 entfallen.

Das metallische, regulär krystallisirende **Kupfer** zeigt starken Glanz und im auffallenden Lichte eine eigenthümliche schön hellrothe Farbe, während dünne Blättchen im durchscheinenden Lichte grün erscheinen. Es ist ziemlich hart, aber so dehnbar, dass es sich zu den dünnsten Blättchen ausschlagen und zum feinsten Draht ausziehen lässt. Kupfer hat das spec. Gew. 8.94, schmilzt bei etwa 1080° zu einer leichtbeweglichen blaugrünen Flüssigkeit, welche verschiedene Gase (H_2 , CO , SO_2 etc.) absorbirt, die beim Erkalten wieder unter Geräusch und Auftreiben der eben gebildeten Decke entweichen („Spratzen“). Das Kupfer lässt sich daher nur schwierig giessen; man benutzt hierzu vielmehr seine Legirungen. Bei starker Rothglut kann man das Kupfer schweißen, kurz vor dem Schmelzen wird es dagegen spröde und pulverisirbar. Durch heftige Weissglut oder einen starken elektrischen

Strom vermag man das Metall in einer Wasserstoffatmosphäre zu verflüchtigen. Nächst dem Silber hat das Kupfer das beste Leitungsvermögen für Wärme und Elektrizität, weshalb es, zugleich höchst zähe und dehnbar, vortrefflichen Leitungsdraht für den elektrischen Strom abgibt. Man benutzt es ausserdem zu den verschiedensten Kesseln und Gefässen, zu Gravierplatten sowie Walzen für Kattundruck, zum Dachdecken und Schiffsbeschlag. Seit dem Alterthum dient es zu Scheidemünzen. Die grössten Mengen jedoch werden zu Kupferlegirungen verarbeitet (s. unten).

An trockener Luft verändert sich das Kupfer nicht, an feuchter überzieht es sich mit grünem, basischem Carbonat (Grünspan). Beim Erhitzen an der Luft oder in Sauerstoff geht es in Oxydul und dann in schwarzes Oxyd über. In verdünnter Salz- oder Schwefelsäure löst es sich bei Luftabschluss gar nicht auf, von heisser concentrirter Schwefelsäure wird es dagegen unter Entwicklung von SO_2 (vgl. S. 176) gelöst. Das beste Lösungsmittel für Kupfer ist verdünnte Salpetersäure, die das Metall schon in der Kälte leicht in Nitrat überführt:



Bei Luftzutritt löst das Metall sich allmählich in Ammoniak auf.

Aus seinen Lösungen wird Kupfer durch Eisen, Zink, Phosphor und starke Reductionsmittel ausgefällt; ebenso durch den elektrischen Strom am negativen Pol, worauf die Galvanoplastik beruht, indem das als dichte, gleichmässige Masse abgeschiedene Metall einen sehr genauen Abdruck des negativen Pols liefert. Da man als negativen Pol die verschiedenartigsten Gegenstände verwenden kann (die Nichtleiter werden durch Bestäuben mit feinem Graphitpulver leitend gemacht, und durch einen Draht mit dem negativen Pol der Batterie verbunden), findet die Galvanoplastik eine sehr ausgedehnte praktische Verwendung.

Kupferwasserstoff, Cu_2H_2 . Scheidet sich beim vorsichtigen Erwärmen einer Lösung von Kupfervitriol mit unterphosphoriger Säure aus (Wurtz). Rothbraunes Pulver, das oberhalb 50° in Kupfer und Wasserstoff zerfällt und mit Salzsäure Kupferchlorür und Wasserstoff liefert: $\text{Cu}_2\text{H}_2 + 2\text{ClH} = \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2$.

Legirungen.

Viele Metalle mischen sich beim Zusammenschmelzen, welches man gewöhnlich in einem Tiegel unter einer Decke von Kohlenstaub ausführt, in jedem Verhältnisse. Die Gemische haben auch nach dem Erstarren eine so homogene Structur, dass die Bestandtheile nicht mehr mechanisch nachgewiesen oder getrennt werden können. Derartige Metallverbindungen nennt man Legirungen.

Einzelne Legirungen entsprechen einem bestimmten Atomverhältnisse; bei den meisten lässt sich im Augenblick der Mischung der schon geschmolzenen Metalle bedeutende Wärmeentwicklung, die sich bis zu Explosionen steigern kann — das Kennzeichen chemischer Verbindung — beobachten, und das Product zeigt Krystallisationsfähigkeit. Jedoch

ist fast stets ein Ueberschuss des einen Metalls über dies oder jenes bestimmte Atomverhältniss vorhanden. Man fasst daher die Legirungen als Lösungen eines Metalls in einem anderen, oder als Lösungen von Metallverbindungen in einem Metalle auf. Sie sind für den festen Aggregatzustand etwa das, was die Lösungen für den flüssigen sind. Schmilzt man beispielsweise Zinn mit Blei in wechselnden Gewichtsmengen zusammen, so bleibt beim Erkalten das Thermometer u. a. bei 187° stationär, indem sich eine feste Legirung Sn_3Pb ausscheidet, deren Bildungswärme sich der Flüssigkeit mittheilt, so dass die Temperatur während einiger Zeit constant bleibt.

Metalle von ähnlichem, chemischem Verhalten lassen sich in der Regel weit eher in jedem Verhältnisse mit einander legiren, als solche, die sehr verschieden sind; es mischt sich daher das Zinn sehr leicht mit Blei, Antimon, Wismuth, auch mit Zink, Kupfer; Blei legirt sich leicht mit Zinn, Antimon, Wismuth u. a., dagegen kaum mit Eisen, Kobalt oder Nickel; das Eisen mit Mangan, Nickel, Kobalt u. a., mit Zinn und Wismuth nur innerhalb gewisser Grenzen, mit Blei, Silber, Quecksilber fast gar nicht; Zink legirt sich leicht mit Kupfer, Zinn, Silber, Nickel, Antimon, dagegen kaum mit Eisen, Wismuth und Blei; Gold, Silber und Kupfer legiren sich leicht mit den meisten Metallen.

Die Legirungen sind meistens härter als ihre Bestandtheile für sich, dagegen weniger dehnbar und hämmerbar; ihre Schmelztemperatur liegt in der Regel niedriger, als das arithmetische Mittel aus den Schmelztemperaturen der Componenten, oft sogar unter derjenigen des am tiefsten schmelzenden Bestandtheils, wie z. B. bei den sog. Metallen von Rose und von Wood.

Die Legirung des Zinns, mit 90 Proc. Zinn und 10 Proc. Antimon, ist das Britanniametall, welches noch mehr als reines Zinn im Aussehen dem Silber gleicht, bei grösserer Härte politurfähiger ist und vielfache Anwendung zu Gefässen für häuslichen Gebrauch findet, welche oft noch galvanisch versilbert werden.

Die Legirungen des Quecksilbers mit anderen Metallen nennt man Amalgame (von *μαλαγμα*, weicher Körper); dieselben sind meist grau oder silberweiss, sehr oft weich und tief schmelzend. Das Quecksilber wird oberhalb seines Siedepunktes leicht abgegeben. Die Amalgame krystallisiren mitunter; das Zinnamalgam z. B. hat die Formel SnHg (man benutzt Zinnamalgam zum Belegen von Spiegeln).

Sehr oft, obwohl nicht immer, zeigen die Legirungen ein Verhalten, welches zwischen demjenigen ihrer Bestandtheile in der Mitte steht, so dass man die Eigenschaften eines Metalls häufig durch Legiren mit einem zweiten in irgend einer Richtung wesentlich verändern kann.

Wichtige **Kupferlegirungen** sind Bronze, Aluminiumbronze, Messing und Neusilber.

Die Legirungen des Zinns mit Kupfer werden als Bronzen bezeichnet; die Benennung stammt wahrscheinlich von „aes Brundisium“ ab, weil im Alterthum in jener Stadt die besten Spiegel aus einer Mischung jener beiden Metalle hergestellt wurden. Die Bronzen enthalten oft noch kleine Mengen von Blei, auch von Zink (ferner Eisen und Nickel in Spuren). Diese Legirungen sind hart und zähe, im geschmol-

zenen Zustande sehr dünnflüssig und daher leicht giessbar, und lassen sich mit der Feile und auf der Drehbank bearbeiten; ausserdem besitzen sie eine schöne, mehr oder weniger gelbrothe Farbe, grossen Glanz und Politurfähigkeit. Es enthält in Procenten: Geschützbronze ca. 90 Kupfer, 10 Zinn; Glockenbronze ca. 80 Kupfer, 20 Zinn; Münzenbronze ca. 95 Kupfer, 4 Zinn, 1 Zink; Bronze für Statuen und ähnliche Zwecke 85—90 Kupfer, 3—8 Zinn, 1—10 Zink, 1—3 Blei; ähnlich ist auch die Maschinenbronze legirt. — Durch einen Zusatz von Phosphor (0.2—2.5 Proc.) zur Bronze erhält man die Phosphorbronze, eine durch ganz besondere Härte, Elasticität und Festigkeit ausgezeichnete Legirung, welche namentlich zu Maschinentheilen und Glocken verwendet wird. — Von Oxydationsmitteln wird Bronze weniger angegriffen, als Kupfer, während Salzsäure stärker darauf einwirkt als auf Zinn allein; gegen conc. Schwefelsäure ist sie beständiger, wie ihre Einzelbestandtheile.

Die Aluminiumbronzen, Legirungen von Kupfer mit 5—10 Proc. Aluminium, deren Darstellung bereits auf S. 292 beschrieben wurde, gleichen den Legirungen von Kupfer und Zinn (Bronzen), sind jedoch härter und fester, als die letzteren. Die Aluminiumbronzen lassen sich leicht giessen und sind recht beständig gegen viele Agentien.

Eine Zinkkupferlegirung ZnCu (mit 50.7 Proc. Zn und 49.3 Proc. Cu) krystallisirt in Prismen von beträchtlicher Länge. Weit wichtiger ist das schon im Alterthume bekannte zinkärmere Messing, das man jetzt stets durch Zusammenschmelzen wechselnder Mengen der beiden Metalle gewinnt. Mit etwa 35 Proc. Zink bezeichnet man die Legirung als „Gelbguss“, während man sie bei noch stärkerem Vorwalten des Kupfers der Farbe gemäss „Rothguss“ nennt (sehr arm an Zink ist der „Tombac“). Das Messing übertrifft an Härte reines Kupfer und lässt sich auf die verschiedensten Arten verarbeiten, besonders auch auf der Drehbank zu Apparaten aller Art, so dass es eine sehr ausgedehnte Benutzung hat. — Das Neusilber ist zu betrachten als eine Legirung des Messings mit $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{6}$ Nickel (s. d.).

Sauerstoffverbindungen des Kupfers.

Kupfersuboxyd, Kupferquadrantoxyd, Cu_2O , entsteht durch Reduction einer Kupfervitriollösung mit alkalischem Zinnchlorür; olivengrünes, leicht oxydirbares, bei Luftabschluss beständiges Pulver.

Kupferoxydul, Cuprooxyd, Cu_2O , krystallisirt als Rothkupfererz in regulären Octaedern. Beim Kochen einer alkalischen Lösung von gleichen Theilen Kupfervitriol und Zucker erhält man es in hellrothen, mikroskopischen Krystallen vom specif. Gew. 5.35. Auch durch unvollständige Oxydation des Kupfers beim Glühen oder längeren Liegen in sauerstoffhaltigem Wasser. An der Luft beständig. In Ammoniak löst es sich leicht und diese Lösung absorbirt Sauerstoff unter Blaufärbung. Kupferoxydul färbt Glasflüsse schön roth.

Kupferoxyd, Cuprioxyd, CuO , wird durch Glühen von Kupfer an der Luft oder in Sauerstoff erhalten. Leichter noch bildet es sich beim Erhitzen von Kupferniträt. Amorphes schwarzes Pulver vom specif. Gew. 6.4, welches durch starkes Glühen mit Aetzkali in metallglänzende reguläre Tetraeder übergeht. Durch Kohlenstoff und organische Substanzen wird es schon bei mässiger Temperaturerhöhung zu Kupfer reducirt, indem erstere glatt in CO_2 (und H_2O) übergehen; hierauf beruht seine Verwendung zur Elementaranalyse der Kohlenstoffverbindungen. Für sich erhitzt, verliert es Sauerstoff erst bei ganz hohen Temperaturen (z. B. im elektrischen Ofen); Glasflüsse werden durch Kupferoxyd grün gefärbt.

Kupferoxydhydrat, CuO_2H_2 . Scheidet sich als voluminöser, blaugrüner Niederschlag auf Zusatz von Natron- oder Kalilauge zu Kupferoxydsalzlösungen aus, und geht beim Erwärmen, selbst unter Wasser, in schwarzes Kupferoxyd über ($\text{CuO}_2\text{H}_2 = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$). Seine dunkelblaue Lösung in Ammoniak vermag Cellulose (Holzfaser, Baumwolle etc.) aufzunehmen. In Kali- und Natronlauge löst es sich nur unter Mitwirkung organischer Körper, wie Zucker, Weinsäure etc.

Kupferdioxyd, $\text{CuO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, bildet sich bei Einwirkung von verdünntem Wasserstoffsuperoxyd auf Kupferoxydhydrat bei 0°. Gelbbraunes Pulver, das unter Wasser leicht O abgibt, in trockenem Zustande dagegen erst bei 180° wieder in CuO übergeht.

Halogenverbindungen des Kupfers.

Kupferchlorür, Cuprochlorid, Cu_2Cl_2 . Zur Darstellung kocht man Kupferchlorid CuCl_2 mit Salzsäure und Kupferblech (oder anderen Reductionsmitteln) unter Luftabschluss, worauf sich beim Erkalten, besonders auf Wasserzusatz, weisses tetraëdrisches in Wasser und Alkohol unlösliches, in concentrirter Salzsäure lösliches Kupferchlorür ausscheidet. Zur Vermeidung von Oxydation wäscht man die Ausscheidung mit einer Lösung von Schwefeldioxyd und schliesslich mit Eisessig aus, worauf man es auspressen und auf dem Wasserbade trocknen kann. Kupferchlorür hat das specif. Gew. 3.7, schmilzt bei 430° und destillirt unzersetzt bei etwa 1000°. Die Dampfdichte bei 1500° führt zur Formel Cu_2Cl_2 . An feuchter Luft oxydirt Kupferchlorür sich unter Bildung eines grünen wasserhaltigen basischen Chlorids ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO} + 4\text{H}_2\text{O}$). Die salzsaure Lösung des Kupferchlorürs wirkt energisch reducirend und ist durch die Fähigkeit ausgezeichnet, Kohlenoxyd (Acetylen, Phosphorwasserstoff u. s. w.) zu absorbiren. Beim Sättigen der Lösung mit Kohlenoxyd scheiden sich farblose, glänzende Blättchen ab, in der Wärme sehr zersetzlich, wahrscheinlich $\text{CO} \cdot \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Mit Acetylen erhält man Acetylenkupfer; mit Phosphorwasserstoff lange, weisse Nadeln $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{PH}_3$. Auch in Ammoniak ist das Kupferchlorür leicht löslich als $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$; diese Lösung absorbirt gleichfalls Gase.

Kupferchlorid, Cuprichlorid, CuCl_2 . Durch Auflösen von Kupfer in Königswasser, oder von Kupferoxyd (resp. Kupfercarbonat) in Salzsäure; beim Eindampfen krystallisirt $\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ in hellblaugrünen rhombischen Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das wasserfreie Chlorid CuCl_2 entsteht aus diesen Krystallen beim Er-

wärmen als gelbbraunes Pulver, schmilzt bei 500° und geht beim Glühen in Kupferchlorür über. Trocken es Kupferchlorid absorbiert Ammoniak unter Bildung eines blauen, unbeständigen Pulvers $\text{CuCl}_2 + 6\text{NH}_3$; aus der tiefblauen wässrigen, ammoniakalischen Lösung erhält man dunkelblaue Octaeder, $\text{CuCl}_2 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$; beide Verbindungen geben bei 150° ein grünes Pulver $\text{CuCl}_2 + 2\text{NH}_3$.

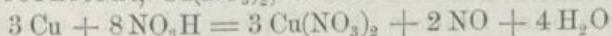
Kupferfluorür, Cu_2F_2 , ist ein scharlachrothes, in Wasser unlösliches Pulver; Kupferfluorid, $\text{CuF}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, bildet kleine hellblaue, in Wasser schwerlösliche Krystalle. Kupferbromür, Cu_2Br_2 , erhält man als weisses, in Wasser unlösliches Pulver, das bei Rothglut schmilzt; Kupferbromid, CuBr_2 , ist in Lösung smaragdgrün und liefert beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure wasserfreie, jodähnliche Krystalle.

Kupferjodür, Cuprojodid, Cu_2J_2 , ist die einzige bekannte Jodirungsstufe des Kupfers; Jodkalium setzt sich mit Kupferoxydsalzen zu Kupferjodür und freiem Jod um. Setzt man vor der Fällung dem Kupfersalz Schwefeldioxyd- oder Eisenvitriollösung zu, so erhält man reines Jodür. Dasselbe bildet sich auch, wenn man dampfförmiges oder gelöstes Jod auf metallisches Kupfer einwirken lässt. Weisses tetraedrisches Pulver, unlöslich in Wasser und selbst in heisser concentrirter Salzsäure schwer löslich; bei Rothglut schmilzt es. Während Cu_2Cl_2 und Cu_2Br_2 unter verschiedenen Umständen lichtempfindlich sind, ist dieses für Cu_2J_2 weniger der Fall.

Kupfercyanür, Cuprocyanid, $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$. Beim Niederschlagen löslicher Kupfersalze mittelst Cyankalium erhält man gelbes Kupfercyanid, $\text{Cu}(\text{CN})_2$, das jedoch alsbald in Dicyan $(\text{CN})_2$ und grünes, krystallinisches Kupfercyanürcyanid, $\text{Cu}(\text{CN})_3 + \text{Cu}_2(\text{CN})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$, übergeht. Beständig ist dagegen das Kupfercyanür, $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$, welches sich aus einer mit Schwefeldioxyd versetzten Lösung von Kupfervitriol durch Cyankalium als weisse, käsige Fällung abscheidet. Durch Verdunsten einer Lösung von „Wasserstoffkupfercyanür“ kann man es auch in monoclinen Krystallen erhalten. Mit Alkalicyaniden gibt das Kupfercyanür lösliche Doppelcyanide, z. B. $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 + 2\text{CNK}$, die schon durch Salzsäure wieder zersetzt werden; dagegen wird durch Schwefelwasserstoff aus einer Lösung von Kaliumkupfercyanür kein Schwefelkupfer ausgefällt (unter gleichen Umständen scheidet sich Cadmium als Schwefelcadmium aus; Trennung von Kupfer und Cadmium).

Salze des Kupfers mit Oxysäuren.

Kupfernitrat, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, durch Lösen des Metalls

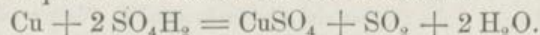


oder Oxyds in verdünnter Salpetersäure dargestellt, krystallisirt beim Verdampfen der wässrigen Lösung in blauen Prismen mit $3\text{H}_2\text{O}$, unterhalb 20° in blauen Tafeln mit $6\text{H}_2\text{O}$. Das Nitrat $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ zersetzt sich erst bei 170° unter Austritt von Salpetersäure, dasjenige $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ schon oberhalb 60° ; beim Glühen geben beide CuO .

Kupfercarbonat kennt man nicht als neutrales Salz, dagegen kommen basische Carbonate in der Natur vor. 1) Malachit, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, krystallisirt nur selten deutlich in monoclinen Zwillingen und findet sich meist in faserigen oder dichten Aggregaten; auf metallischem

Kupfer bildet sich diese Verbindung an feuchter Luft als Grünspan. Ein blauer Niederschlag $\text{CuCO}_3 \cdot \text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ wird durch Alkalicarbonat aus Kupferlösungen gefällt. 2) Kupferlasur, $2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, azurblaue monocline Prismen, auch künstlich darstellbar.

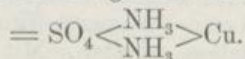
Kupfersulfat, Kupfervitriol, $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$. Entsteht beim Auflösen von Kupfer in concentrirter Schwefelsäure



Wird im Grossen durch vorsichtiges Rösten von Kupferkies, dem künstlichen Kupferstein (s. o.) oder Schwefelkupfer in Flammöfen, Auslaugen mit Wasser und Eindampfen zur Krystallisation gewonnen. Der Kupfervitriol bildet grosse blaue Krystalle, $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$, ausgezeichnete Formen des triclinen Systems (Fig. 98, S. 214); vom Salz lösen sich in 100 Theilen Wasser bei $0^\circ = 32$ Theile, bei $100^\circ = 203$ Theile; in Alkohol ist es unlöslich. An trockener Luft verliert der Kupfervitriol durch Verwitterung langsam $2 \text{H}_2\text{O}$, bei $100^\circ 4 \text{H}_2\text{O}$, das fünfte Wassermolecul entweicht erst gegen 250° . Das wasserfreie Salz bildet ein weisses, hygroskopisches Pulver, das sich unter Wasseraufnahme blau färbt, weshalb es u. a. zum Nachweis kleiner Wassermengen im Alkohol oder zum vollständigen Trocknen desselben dient. Kupfervitriollösung findet in der Galvanoplastik ausgedehnte Verwendung.

Mit den Alkalisulfaten liefert der Kupfervitriol monocline Doppelsalze, wie z. B. Kaliumkupfersulfat, $\text{CuSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$, isomorph mit den analogen Magnesiasalzen.

Aus der tiefblauen, concentrirten Lösung des Kupfervitriols in überschüssigem Ammoniak scheiden sich, besonders nach Schichtung mit Weingeist, rhombische Krystalle ($\text{CuSO}_4 + 4 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$) aus; bei 150° verwandeln sich dieselben in ein grünes Pulver $\text{CuSO}_4 + 2 \text{NH}_3$



Phosphate und Arseniate des Kupfers finden sich in der Natur; auch Kupfersilicat, $\text{CuSiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, kommt als Diopas in grünen hexagonalen Krystallen vor.

Schwefelverbindungen des Kupfers.

Kupfersulfür, Cuprosulfid, Cu_2S , bildet den in sechsseitigen rhombischen, glänzenden, bleigrauen Tafeln krystallisirenden Kupferglanz. Es entsteht künstlich beim Verbrennen des Kupfers in Schwefeldampf, sowie beim Erhitzen des Kupfersulfids bei Luftabschluss oder besser in einem Wasserstoffstrome. Kupfersulfür ist dimorph, denn das in höherer Temperatur geschmolzene Sulfür erstarrt beim langsamen Erkalten zu regulären Krystallen. Mit Eisensesquisulfid vereinigt es sich zu den natürlichen Vorkommnissen des Kupferkieses, $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{S}$ und des Buntkupfererzes, $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot 3 \text{Cu}_2\text{S}$ (s. o.).

Kupfersulfid, Cuprisulfid, CuS , wird durch Fällen von Kupfersalzen mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium als schwarzer, amorpher Niederschlag erhalten, der sich in feuchtem Zustande an der Luft leicht zu Kupfersulfat oxydirt, in Schwefelammonium

ein wenig, dagegen nicht in Schwefelalkalien löslich ist. Sein Vorkommen als hexagonaler Kupferindig ist ein sehr seltenes.

Ein Kupfernitrid, Cu_3N_2 , erhält man aus gefälltem Kupferoxyd und Ammoniak bei 250° . Kupferphosphid, Cu_3P_2 , aus PH_3 und Cu_2Cl_2 , oder aus Kupfer und Phosphor bei Rothglut, als silberweisse bis graue, metallglänzende spröde Masse; ein Phosphid, Cu_3P_2 , aus PH_3 und CuCl_2 als grauschwarzes, metallisches Product; u. s. w. Ebenso kennt man mehrere Arsenide, die theils als Mineralien auftreten, theils künstlich darstellbar sind.

Die tiefblaue Lösung der Kupferoxydverbindungen in überschüssigem Ammoniak, der mit Ferrocyankalium in saurer Lösung entstehende Niederschlag von Ferrocyankupfer sind leicht erhaltliche und empfindliche Reactionen, welche das Vorhandensein des Kupfers anzeigen. Die Kupferverbindungen liefern, mit Soda und reducirendem Cyankalium auf einer Kohle erhitzt, kupferrothe Metallfitter, von denen man die kleinsten Spuren durch Schlämmen der geschmolzenen Masse im Achatmörser mit Wasser auffinden kann. Zur Trennung des Kupfers von anderen Metallen fällt man zunächst in saurer Lösung das Sulfid aus, löst in Salpetersäure, schlägt Silber mit Salzsäure, Blei mit Schwefelsäure, Wismuth durch Ammoniak nieder und scheidet zuletzt noch, wenn nöthig, das Kupfer vom Cadmium, indem man das letztere in der mit Cyankalium versetzten Lösung durch Schwefelwasserstoff ausfällt. Zum Zwecke der quantitativen Bestimmung führt man das Kupfer in Metall, Oxyd oder Sulfür über.

33. Silber.

$\text{Ag} = 107.93$.

Das Silber, welches in der Natur häufig gediegen in regulären Krystallformen vorkommt, gehört zu den am längsten bekannten Metallen (alte Münzen und Geräthe); in älteren Sprachen deutet seine Bezeichnung auf die schöne weisse Farbe, so besonders in der griechischen ($\alpha\rho\rho\acute{o}\varsigma$ weiss; $\alpha\rho\rho\acute{o}\rho\alpha\varsigma$ Silber, lat. argentum). In Form von Erzen findet man das Silber theils mit Schwefel (oder Tellur) oder anderen Sulfiden vereinigt, theils mit Arsen, Antimon, Quecksilber u. s. w.; die wichtigsten mineralischen Vorkommnisse des nicht gediegenen Silbers sind: Silberglanz, Ag_2S , Kupfersilberglanz, $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{S}$, dunkles Rothgültigerz, $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{Ag}_2\text{S}$, Schwarzgültigerz, $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 5\text{Ag}_2\text{S}$, Polybasit, $\text{As}_2\text{S}_3 \cdot 9\text{Ag}_2\text{S}$ mit Kupfer- und Antimongehalt, Hornsilber AgCl . Auch im Meerwasser findet sich das Silber in Lösung.

Die Alten gewannen das Silber aus seinen Erzen, indem sie es mit Blei auszogen und dann von letzterem schieden, eine Methode, zu der man wohl durch die Verarbeitung des silberhaltigen Bleiglanzes geführt wurde. Dieses Verfahren auf trockenem Wege wendet man noch jetzt in Europa an; am leichtesten wird das Silber aus seinen Erzen durch Zusammenschmelzen mit Blei oder Bleioxyd frei gemacht, indem das Edelmetall in seinen Verbindungen durch Blei ersetzt ($\text{Ag}_2\text{S} + \text{Pb} = \text{PbS} + 2\text{Ag}$) und von dem Bleiüberschuss unter Bildung von silberhaltigem „Werkblei“ aufgenommen wird; man kann aber auch die Silbererze oder silberhaltigen Hüttenproducte unter Zuschlag von Bleierzen denjenigen Schmelzmethoden unterwerfen, welche zur Gewinnung des Bleis dienen, wobei man gleichfalls „Werkblei“ erhält. Aus letzterem, wie es namentlich aus silberhaltigem Bleiglanz resultirt, lässt sich Silber in verschiedenartiger Weise gewinnen: