

Über das Kupfer.

Von

Prof. Dr. Richard Ritter v. Zeynek.

Vortrag, gehalten den 21. Jänner 1903.

(Mit Experimenten.)

In vergangenen Jahren hat man an der Vorstellung festgehalten, daß wenige chemische Elemente auf der Erdoberfläche viel verbreitet sind, daß die meisten nur verstreut vorkommen. Durch mannigfaltige Untersuchungen der letzten Jahre wissen wir, daß sich diese Annahme nur auf das reichliche Vorkommen bezieht, daß in kleinen Mengen eine große Zahl der Elemente fast überall vorkommt.

Erst vor wenigen Monaten hat an dieser Stelle Herr Hofrat Prof. E. Ludwig dies für das Arsen ausgeführt; für das Kupfer, mit dem wir uns heute beschäftigen wollen, gilt das Gleiche. In dem verschiedenartigsten Erdreiche, in Süßwässern, im Meerwasser, sind kleine Mengen von Kupfer nachgewiesen und in tierischen wie in pflanzlichen Organismen sind nicht unbedeutende Mengen von Kupfer enthalten.

Ergiebige, die Ausbeutung lohnende Kupferfunde sind an den verschiedensten Stellen der Erde gemacht. Meistens findet sich da das Kupfer in Verbindung mit Schwefel, eventuell noch mit anderen Metallen verbunden (Kupferkies, Buntkupfererz, Fahlerz, Kupferglanz), dies ist das in Österreich, Deutschland und Ungarn häufigste

Vorkommen; seltener ist Cuprit, eine Verbindung des Kupfers mit Sauerstoff. Am Ural findet sich in großen Mengen Malachit, eine Verbindung von Kupfer mit Kohlensäure.

Metallisches Kupfer (sogenanntes gediegenes Kupfer) findet sich reichlich in Nordamerika. Am oberen See wurde im Jahre 1857 eine Masse von 450 Tonnen Gewicht gefunden, im Werte von zwei Millionen Franken. Kleine Mengen von gediegenem Kupfer enthält auch das Meteoreisen.

Wir wollen uns in erster Linie mit den Eigenschaften des Kupfers, dann mit seiner Verwendung, schließlich mit seiner physiologischen Bedeutung beschäftigen.

Das Kupfer ist ein sehr charakteristisch gefärbtes Metall, seine Farbe wird gewöhnlich als kupferrot bezeichnet, sie zeigt aber mehrere Nuancen. Ganz reines, fein verteiltes Kupfer hat eine fast rosenrote Färbung. Es hat vollkommenen Metallglanz, ist in reinem Zustand zähe und sehr geschmeidig, läßt sich hämmern, auswalzen, zu Drähten ausziehen. Sein spezifisches Gewicht beträgt etwa 8·9 (das des Eisens beträgt etwa 7·7, das des Silbers 10·5, Zink 7·1, Zinn 7·3). Das spezifische Gewicht des geschmolzenen Kupfers ist größer als das des festen bei der Schmelztemperatur, dadurch steigt das feste Kupfer an die Oberfläche der geschmolzenen Masse, analog wie Eis auf dem Wasser schwimmt. Das geschmolzene Kupfer absorbiert Gase, die es beim Erkalten abgibt, deswegen ist reines Kupfer zum Gießen

nicht gut zu brauchen, weil der Kupferguß blasig wird. Das Kupfer läßt sich gut polieren und reflektiert die Hauptmenge der auffallenden roten und ultraroten Lichtstrahlen. In sehr dünnen Plättchen läßt es das Licht mit blaugrüner Farbe durch.

Es schmilzt bei 1084° , während Silber bei 960° , Gold bei 1064° und Eisen bei 1200 — 1400° schmelzen. Bis nahe unter den Schmelzpunkt erhitzt, wird es vorübergehend spröde und zerreiblich.

Im gediegenen Zustande kommt es häufig kristallisiert vor, und zwar im regulären Kristallsystem (Würfel, Oktaeder etc.); auch künstlich lassen sich diese Kristalle erhalten, indem man das Kupfer langsam aus seinen Lösungen abscheidet.

Das Kupfer ist ein sehr guter Wärmeleiter. Wenn das Wärmeleitungsvermögen des Silbers als Einheit gesetzt wird, so beträgt das des Kupfers 0.93 , während das des Goldes nur 0.70 beträgt. Eisen leitet, nach den Eisensorten verschieden, etwa wie 0.06 bis 0.17 .

Es ist auch bekanntlich ein ausgezeichnete Leiter der Elektrizität, auch hier nur vom Silber übertroffen. Ein Draht von 100 m Länge und 1 mm^2 Querschnitt setzt einen Widerstand von 1.7 Ohm bei 18° , ein gleicher Silberdraht würde 1.6 , Gold 2.3 , Eisen 10 — 50 Ohm unter den gleichen Bedingungen geben.

So viel über das physikalische Verhalten des Kupfers; seine chemischen Eigenschaften betreffend, sei zuerst sein Verhalten an der atmosphärischen Luft besprochen. An trockener Luft ist das Kupfer bei Zimmer-

temperatur sehr beständig, an feuchter Luft wird es rasch verändert, „es läuft an“, indem es an der Oberfläche Sauerstoff chemisch bindet, schließlich wird es braun gefärbt. Bei höherer Temperatur geht die Bindung des Sauerstoffes auch in trockener Luft rasch vor sich. Diese Sauerstoffverbindung, sogenannter Kupferhammerschlag, ist sehr brüchig und läßt sich leicht abblättern.

Rasch geht bei gewöhnlicher Temperatur die Wirkung des Luftsauerstoffes vor sich, wenn das Kupfer vorher mit Ammoniak oder dessen Salzen benetzt worden war. Der Prozeß ist ein komplizierter; es bildet sich unter anderem salpetrige Säure, welche das Kupfer stark angreift. Auch bei Gegenwart von organischen, besonders von stickstoffhaltigen Verbindungen wird an feuchter Luft das Kupfer rasch angegriffen, meist unter Bildung grünblauer Verbindungen. Enthält die Luft reichlich Kohlensäure wie beispielsweise im Erdreiche, so bildet sich eine grüne Verbindung der Kohlensäure mit dem Kupfer, die bekannte Patina oder der unechte Grünspan (*Aerugo nobilis*). Schwefelwasserstoff, der auch hie und da der Luft beigemischt ist, bewirkt auch in starker Verdünnung die Bildung von schwarzem Schwefelkupfer.

Gegen Säuren ist das Kupfer bei Luftabschluß relativ beständig. So löst Schwefelsäure, wenn sie mit mehr als dem vierfachen Volum Wasser verdünnt ist, selbst beim Kochen das Kupfer nicht auf, konzentriertere Schwefelsäure löst es zu Kupfervitriol, während gleichzeitig ein Teil der Schwefelsäure zu schwefliger Säure

reduziert wird, dem bekannten, beim Verbrennen von Schwefel an der Luft entstehenden Gase. Salzsäure wirkt nur beim Kontakt des Kupfers mit anderen Metallen, etwa Platin, aber auch dann nur langsam, lösend auf Kupfer ein; auch reine Salpetersäure läßt das Kupfer intakt, wenn sie aber eine Spur salpetriger Säure enthält, greift sie das Kupfer sehr energisch an, es bildet sich salpetersaures Kupfer, ein blaues Salz, während gasförmiges Stickoxyd entweicht, das an der atmosphärischen Luft rotbraune Dämpfe von Stickstoffdioxid (Untersalpetersäure) bildet.

Wie oben erwähnt, ist das Kupfer gegen organische Säuren (Essigsäure, Weinsäure, Fettsäuren) nur dann empfindlich, wenn Sauerstoff Zutritt hat. Daher erklärt es sich, daß beim Kochen dieser Substanzen in Kupfergefäßen — da infolge der Dampfentwicklung der Sauerstoff der Luft ausgeschlossen ist — das Kupfer nicht angegriffen wird, während bei Zimmertemperatur bei längerem Stehenlassen an der Luft sich reichlich die Kupfersalze dieser Säuren bilden.

Kurz sei darauf hingewiesen, daß das Meerwasser kupferne Gegenstände anfänglich rasch angreift unter Bildung einer chlorhaltigen unlöslichen Verbindung. Wenn dieser Überzug gebildet ist, so erfolgt die Korrosion des Kupfers nur langsam, sie schreitet aber, falls die Gegenstände an die Luft gebracht werden, unaufhaltsam fort. Auf dieser Einwirkung beruht eine von den Konservatoren antiker Kupfergeräte gefürchtete „Metallkrankheit“. Manche alte Kupfergegenstände oder Bronzen

zeigen die Eigenschaft, daß sie ihre Patina beim Aufbewahren im Museum neu bilden, nachdem die alte entfernt worden war, so daß schließlich das ganze Metall in erdige Patina sich verwandeln kann. Diese Erscheinung rührt davon her, daß solche Objekte lange Zeit in salzhaltigem Boden gelegen haben und in feine Risse oder Sprünge Salz eingedrungen ist, welches nachträglich auf keine Weise mehr entfernt werden kann. Das Salz bewirkt bei Gegenwart von kohlensäurehaltiger Luft die Bildung einer chlorhaltigen Kupferverbindung, des Atakamits, und geht dabei selbst in kohlensaures Natrium über. Das Verdienst, diesen Prozeß bei anscheinend wohl verwahrten, oft sehr wertvollen Objekten erkannt zu haben, gebührt dem genialen Pariser Chemiker Berthelot.

Von den Verbindungen des Kupfers können hier nur solche besprochen werden, die zum Teil theoretisch interessant, zum Teil von praktischer Bedeutung sind.

Das Kupfer hat das Atomgewicht 63·6, bezogen auf das Gewicht des Wasserstoffatoms als Einheit. Wir kennen zwei Arten von Kupferverbindungen, von welchen die eine Art gerade die halbe Menge von Kupfer enthält als die andere gegenüber der zweiten Komponente der Verbindung. Ein Beispiel wird dies klar machen. Es ist eine Verbindung des Kupfers mit Schwefel bekannt, in welcher auf 63·6 Teile Kupfer 32 Teile Schwefel, eine zweite, in welcher auf 127·2 Teile Kupfer 32 Teile Schwefel enthalten sind. Man muß daher sagen, daß im zweiten Falle ein Kupferatom nur den halben

Wert repräsentiert als im ersten Falle im Vergleiche zu dem verbundenen Schwefel. Die erste Art der Verbindungen wird als Cupriverbindung, die zweite als Cuproverbindung bezeichnet. Man nimmt auf Grund von Versuchen an, daß von vorneherein das Kupferatom die Fähigkeit habe, an zwei Stellen andere Atome festzuhalten, daß im zweiten Falle diese Fähigkeit dadurch beeinträchtigt ist, daß eine dieser Stellen (Valenzen) durch die eine Valenz eines zweiten Kupferatoms besetzt ist, so daß nunmehr ein Doppelatom bei den Cuproverbindungen die gleiche Fähigkeit hat wie das einfache Kupferatom der Cupriverbindungen.

Bei den Kupferverbindungen des Sauerstoffes begegnen wir gleich beiden Bindungsformen. Die Cupriverbindung heißt Kupferoxyd, die Cuproverbindung Kupferoxydul.

Das Kupferoxyd ist ein schwarzer, erdiger Körper, in Wasser unlöslich, der beim Erhitzen des Kupfers bei gutem Luftzutritte oder besser im Sauerstoffe oder beim Zusatze von Laugen zu heißen Lösungen von Cuprisalzen entsteht. Werden solche Lösungen bei Zimmertemperatur mit Laugen versetzt, so entsteht ein hellblauer Niederschlag, der nach seiner Zusammensetzung einem wasserhaltigen Kupferoxyd entspricht und daher Kupferhydroxyd genannt wird. Es findet als Malerfarbe Verwendung unter dem Namen Bremerblau, beim Erwärmen geht es unter Wasserabspaltung in schwarzes Kupferoxyd über. Das Kupferoxyd hat bei höherer Temperatur die Fähigkeit, seinen Sauerstoff an leicht oxydable Körper

wie Wasserstoff, Kohlenoxyd, organische Verbindungen, abzugeben. Diese Körper verbrennen in Berührung mit erhitztem Kupferoxyd wie mit Sauerstoff selbst. Da die Produkte dieser Verbrennung genau bestimmbar sind, wird das Kupferoxyd im Laboratorium zu analytischen Zwecken viel verwendet. Historisch ist es von Interesse, daß auf diese Weise zum erstenmale die Zusammensetzung des Wassers genau ermittelt wurde, indem vorher das Kupferoxyd und nachher das entstandene Kupfer gewogen und andererseits das Gewicht des gebildeten Wassers bestimmt wurde.

Das Kupferoxydul ist der natürlich vorkommende, als reines Kupfererz geschätzte Cuprit oder Rotkupfererz. Im Laboratorium gewinnen wir es leicht durch Vermischen heißer alkalischer Cupriverbindungen mit sauerstoffentziehenden Substanzen, z. B. durch Zusatz von Traubenzucker. Es ist ein roter, in Wasser unlöslicher Körper, der sehr reaktionsfähig ist. Wir verwenden die Umkehrung dieser Reaktion zum Nachweis von Traubenzucker nicht selten.

Der früher erwähnte Kupferhammerschlag ist ein Gemisch dieser beiden Sauerstoffverbindungen.

Mit Chlor verbindet sich das Kupfer schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung, wenn es im feinverteilten Zustande mit ihm zusammenkommt. In reinem Zustande gewinnt man Cuprichlorid wie Cuprochlorid durch Zusatz von Salzsäure zu Kupferoxyd, respektive Kupferoxydul. Das Cuprichlorid ist ein grünblaues, wasserlösliches Salz, das Cuprochlorid ist weiß,

in Wasser wenig löslich, an der Luft leicht veränderlich. Es wird an der Luft grün, indem sich basisches Cuprichlorid bildet. Ein basisches Kupferchlorid ist auch der früher erwähnte Atakamit. Derselbe ist künstlich darstellbar und kommt als Braunschweigergrün in den Handel.

Zur Erklärung dieses letzten Ausdruckes „basisches Salz“ sei bemerkt, daß die Sauerstoffverbindungen der Metalle Basen genannt werden; die Basen bilden mit Säuren unter Abspaltung von Wasser Salze. Bringt man zu einer Base eine ungenügende Menge von Säure hinzu, so wird ein Teil des Basensauerstoffes noch gebunden bleiben, eine solche Verbindung heißt dann ein basisches Salz. In manchen Fällen erfolgt auch die Abspaltung eines Teiles der Säure aus normalen Salzen durch starke Verdünnung oder durch Kochen der wässrigen Lösung, ja manche schwache Säuren sind überhaupt nicht imstande, mit einzelnen Metallen andere als basische Salze zu bilden. Speziell das Kupfer zeigt die Tendenz, basische Salze zu bilden, mit Kohlensäure gibt es nur basische Salze.

Wie das Chlor verbindet sich der Schwefel leicht mit Kupfer, es ist aber dabei ein Erhitzen oder mindestens ein inniges Mengen der beiden notwendig. Bei höherer Temperatur ist nur das Cuprosulfid beständig. Cuprisulfid wird erhalten durch Zusatz von Schwefelwasserstoff zu einem Cuprisalz. Beide Verbindungen sind schwarze, wasserunlösliche Körper. Cuprosulfid unter dem Namen Kupferglanz ist ein viel verbreitetes Mineral.

Die technisch wichtigste und allgemein bekannte Kupferverbindung ist der Kupfervitriol, das Cuprisulfat. Es entsteht in der Natur häufig aus Schwefelkupfer dadurch, daß feuchte verwitterte Erze mit Luft in Berührung sind, dabei wird langsam ihr Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert. Der gebildete Kupfervitriol wird dann durch die Wässer des Bodens gelöst, solche Lösungen werden von den Bergleuten als Zementwässer bezeichnet. Aus ihnen kann der Kupfervitriol direkt in schönen blauen kristallwasserhaltigen Kristallen gewonnen werden.

Der Kupfervitriol ist das Ausgangsmaterial zur Darstellung der meisten Kupferverbindungen des Handels, insbesondere der Kupferfarben.

Mit der Kohlensäure bildet das Kupfer mehrere basische Cupricarbonate. Die wichtigsten sind die auch natürlich vorkommenden: Malachit und Kupferlasur. Beide sind künstlich darzustellen und sind als Farben verwendet, ersterer unter dem Namen Mineralgrün, letzteres als Bergblau. Im Ural findet sich insbesondere der Malachit in großen Mengen, so daß die schönen Stücke zur Anfertigung kostbarer Ziergegenstände, die derben Massen zur Gewinnung von Kupfer dienen. Die echte Patina besteht aus basisch kohlensaurem Kupfer. Künstlich beschleunigt man ihre Entstehung oft durch Einpinseln der frischen Kupfergegenstände mit Weinstein oder Ammoniumsalzen.

Von Kupferfarbstoffen müssen noch Scheeles Grün und Schweinfurter Grün Erwähnung finden. Beide sind Arsenverbindungen und als solche sehr giftig.

Mit organischen Substanzen geht das Kupfer leicht Verbindungen ein. Die bekannteste ist das essigsaure Kupfer, der sogenannte Grünspan, ein heftiges Gift.

Dann sei noch einer organischen Kupferverbindung gedacht, die sich hie und da gebildet hat, wenn Acetylen-gas in kupfernen Gasometern aufbewahrt worden war, das Acetylenkupfer. Dieses ist sehr explosiv, dadurch hat seine Bildung manche Unfälle bewirkt, zur Zeit als die Verwendung von Acetylen zu Beleuchtungszwecken begann.

Es ist uns häufig die Aufgabe gestellt, Kupfer nachzuweisen. Dabei bedienen wir uns folgender Reaktionen:

Sind organische Substanzen zu untersuchen, so werden sie vorher verascht und in der Asche wird das Kupfer gesucht. Das Kupfer wird aus der Asche in Lösung gebracht, die Lösung gibt mit Schwefelwasserstoffwasser und mit Schwefelammonium braunschwarze Niederschläge. Mit überschüssigem Ammoniak entsteht eine tiefblaue Lösung. Diese Verbindung, welche auch durch Auflösen von Kupferoxyd in Ammoniak entsteht, hat die interessante Eigenschaft, Cellulose aufzulösen; sie wird unter dem Namen Kupferoxyd-Ammoniak oder nach dem Entdecker als Schweizers Reagens in der Analyse verwendet.

Gelbes Blutlaugensalz gibt einen roten, in verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag von Ferrocyan-kupfer. Kali- und Natronlauge geben hellblaue Fäl-

lungen von Kupferhydroxyd, die beim Erwärmen sich in schwarzes Kupferoxyd verwandeln.

Aus seinen Lösungen ist ferner das Kupfer leicht als Metall abscheidbar, z. B. durch Einbringen von Eisen oder Zink; bei der Elektrolyse scheidet es sich am negativen Pol ab.

Die Kupferverbindungen haben die Eigenschaft, geschmolzenen Borax intensiv zu färben, und zwar färben die Kupferoxydverbindungen ihn blaugrün, die Kupferoxydulverbindungen rot. Auch geschmolzenes Glas wird durch sie intensiv gefärbt, was sich die Industrie zunutze gemacht hat. Cupriglas ist tiefgrün gefärbt (Farbe der Rheinweingläser), Cuproglass rot.

Beim starken Erhitzen in der Flamme verdampft das Kupfer, der Kupferdampf färbt die Flamme blaugrün. Durch einen Spektralapparat betrachtet, löst sich die Grünfärbung in eine Reihe glänzender Streifen im Grün und im Blau auf, deren Lage für das Kupfer charakteristisch ist.

Die Darstellung des Kupfers aus seinen Sauerstoff- und Kohlensäureverbindungen erfolgt leicht durch Glühen mit Kohle unter Zusatz eines Flußmittels, d. h. eines Körpers, welcher die entstehende Schlacke leichtflüssig macht. Schwieriger ist die Verarbeitung der Kiese, der schwefelhaltigen Kupfererze. Diese werden zuerst bei Luftzutritt erhitzt, geröstet, dabei verflüchtigt ein Teil des Schwefels, des etwa vorhandenen Arsens und Antimons, und es erfolgt eine teilweise Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure. Das Röstprodukt wird

geschmolzen, die geschmolzene Masse besteht aus Kupferoxyd und Schwefelkupfer, sie heißt Rohstein oder Kupferstein. Nach wiederholtem Rösten und Wiederschmelzen, wobei immer etwas Schwefel durch Sauerstoff ersetzt wird, wird der Kupferstein mit reinen Kiesen geschmolzen; der Schwefel derselben verbindet sich mit dem Sauerstoffe zu schwefliger Säure und es resultiert ein ziemlich reines Kupfer.

Bei armen Kupfererzen wird nach dem Rösten mit Salzsäure und Eisenchloridlösung ausgelaugt, wodurch das Schwefelkupfer in lösliche Cuprisalze verwandelt wird. Aus dieser Lösung kann das Kupfer ebenso wie aus den natürlich vorkommenden Zementwässern durch Eisen, wozu wertlose Eisenabfälle verwendet werden, ausgefällt werden. Diese Abscheidungsart war schon dem Alchemisten Basilius Valentinus gegen das Ende des 15. Jahrhunderts bekannt. Das so abgeschiedene Kupfer heißt Zementkupfer.

In der neueren Zeit wird das Kupfer aus den Erzen auch elektrolytisch gewonnen. Der Roh- oder Kupferstein wird, der besseren Stromleitung wegen, mit einem Kupferstreifen armiert, als positiver Pol in eine Kupfervitriollösung eingehängt, als negativer Pol dienen dünne Kupferbleche. Unter der Wirkung des elektrischen Stromes löst sich der Kupferstein auf und das Kupfer wird am negativen Pole wieder abgeschieden. Dieses Verfahren liefert ein sehr reines Kupfer, da die Verunreinigungen zum Teil als Schlamm am Boden sich abscheiden, zum Teil in Lösung bleiben; auch sie können

als oft wertvolle Nebenprodukte gewonnen werden, z. B. Wismut, Silber.

Das metallische Kupfer vereinigt sich so leicht mit anderen Metallen zu Legierungen, daß die Alchemisten, welche diese Eigenschaft kannten, es als Venus bezeichneten. Von seinen Legierungen haben viele sehr wertvolle Eigenschaften, z. B. einige lassen sich gießen, während das reine Kupfer einen blasigen Guß liefert, einige lassen sich auf der Drehbank bearbeiten u. dgl. Es sei hervorgehoben, daß die Legierungen keine chemischen Verbindungen sind, sondern analog sind den Lösungen. Man hat sie daher als feste Lösungen bezeichnet.

Die Legierungen mit Zinn werden als Bronzen bezeichnet, ihre Zusammensetzung schwankt innerhalb weiter Grenzen. So besteht das sogenannte Kanonenmetall aus etwa 90 % Kupfer, 10 % Zinn, Medaillenbronze von ähnlicher Zusammensetzung enthält noch etwa 2 % Zink, wodurch sie an Geschmeidigkeit gewinnt, Phosphorbronze enthält 0.5—0.75 % Phosphor; diese kleine Beimengung bewirkt einen warmen Farbenton und macht die Legierung sehr homogen. Glockenmetall enthält 78—80 % Kupfer, 20—22 % Zinn. Zinnreiche Bronzen mit 1—2 % Antimon werden als Material für Dampfpeifen verwendet.

Auch als Bronzen werden die Legierungen von Kupfer mit Aluminium bezeichnet. Sie haben besonders wertvolle Eigenschaften. Solche von 5 % Aluminiumgehalt haben täuschende Goldfarbe und sind so zähe

wie kein anderes Metall. Aluminiumbronzen von 15 bis 20 % Aluminiumgehalt sind von weißer Farbe.

Die Kupfer-Zink-Legierungen heißen Messing. Sie enthalten meistens 60—70 % Kupfer, etwas Blei und Zinn, den Rest Zink. Hierher gehören auch Yellow metal, von feinem dichtem Gefüge, stark glänzend, schmiedbar, Deltametall mit 55 % Kupfer, 40 % Zink, Rest Blei, Mangan, Nickel, Eisen, Phosphor. Tombak mit 85 % Kupfer, 15 % Zink; etwa gleich zusammengesetzt ist das unechte Blattgold. Ein geringer Bleizusatz macht Messing zur Bearbeitung auf der Drehbank geeignet.

Neusilber (Argentan, Packfong) enthält 50—66 % Kupfer, 19—31 % Zink, 13—18·5 % Nickel und Mangan, geringe Mengen Zinn. Es wird auch galvanisch versilbert und kommt dann unter dem Namen Alpakka, Chinasilber, Christofle, Alfénide etc. in den Handel. Der Silbergehalt dieser Objekte beträgt etwa 2 %.

Erwähnung verdient noch die Legierung der Kupfermünzen, die in Österreich und Deutschland aus 95 % Kupfer, 4 % Zinn, 1 % Zink hergestellt werden. Bekannt ist, daß den Gold- und Silbermünzen zur Erhöhung der Härte und der Haltbarkeit je 10 % Kupfer zugesetzt sind. Die Legierung des Kupfers mit Quecksilber, das Kupferamalgam, hat die Eigenschaft, an der Luft zu erhärten, und findet daher als Metallkitt und Zahnkitt Verwendung.

Die Darstellung des Kupfers geht auf sehr alte Zeiten zurück. Zur Zeit des trojanischen Krieges wurden Waffen und Geräte aus „Erz“ benützt. Dieses Erz war

Kupfer oder eine kupferreiche Legierung. Die Griechen nannten das Kupfer Chalkos, wahrscheinlich von der Stadt Chalkis auf Euböa. Bei den Römern hieß es *aes cyprium* nach der Gewinnungsstelle auf Cypern, später wurde *cuprum* aus *cyprium*. Der Name Messing wurde von deutschen Bergleuten des 15. Jahrhunderts gewählt. Man glaubt, daß der Name dem Aristoteles entnommen sei, der vom Volke der Messinöken am schwarzen Meere schreibt, daß ihnen die Bereitung eines solchen Metalles bekannt gewesen ist.

Eine enorme Menge von Kupfer wird gegenwärtig zu elektrischen Zwecken, für Stromleitungen, gebraucht, weil das Kupfer unter den billigeren Metallen der beste Elektrizitätsleiter ist. In vielen Ländern, besonders im Süden, sind die Kupfergeschirre die wichtigsten Einrichtungsgegenstände der Küche; wenn sie sauber gehalten werden, können sie auch Generationen hindurch tadellos fungieren. Bei unszulande sind sie wohl wenig gebräuchlich; um aber eine Vorstellung für die Wichtigkeit des Kupfers für unseren Haushalt zu erhalten, denke man an die vielen Einrichtungsgegenstände aus Messing oder Bronze. Im Jahre 1898 betrug die Gesamtproduktion der Erde an Kupfer 428.000 Tonnen. Der Kupferpreis schwankt innerhalb weiter Grenzen; gegenwärtig kosten 100 *kg* etwa 180 K.

Kupferpräparate werden als Malerfarben, zum Färben von Gläsern, im Zeugdruck u. dgl. gebraucht; in größerer Menge als Desinfektionsmittel, zum Konservieren von Holz, zum Beizen des Getreides, gegen Pero-

nospora. Viele Kupfersalze haben in konzentrierteren Lösungen zweifellos antiseptische Eigenschaften, sie sind also Gifte für niedrigere Organismen.

Obwohl das Kupfer im Haushalte eine bedeutende Rolle spielt, sind seine Verbindungen auch für die höheren Organismen keineswegs gleichgiltig. Es wurden mehrfach absichtliche wie zufällige Kupfervergiftungen beobachtet. Manche Nachricht über die Giftigkeit des Kupfers scheint allerdings arg übertrieben. Einerseits weiß man, daß reine Kupfermünzen, wenn sie verschluckt worden sind, keine chemischen, höchstens mechanische Störungen bewirken, und man hat beobachtet, daß Kupferarbeiter, welche nicht mit anderen Metallen zu arbeiten hatten, keine Erscheinungen von Metallvergiftungen aufwiesen, sondern daß solche nur eintraten, wenn die Arbeiter mit Legierungen, die Blei oder Arsen, vielleicht auch Zinn enthielten, hantierten; ebenso weiß man, daß die Arbeiter, welche beim Rösten der Kupfererze erkrankten, dies auch nur den giftigen Dämpfen flüchtiger Metalle, aber nicht dem Kupfer zuzuschreiben haben. Man findet noch hie und da die Angabe, daß Kupferarbeiter so viel Kupfer resorbiert hätten, daß sogar ihre Haare grün gefärbt seien. Tatsächlich sieht man bei blonden oder weißhaarigen Kupferarbeitern grüne Haare. Diese Farbe rührt aber nicht von Kupfer her, welches den Weg durch den ganzen Organismus in die Haare gemacht hat, sondern von Kupferstaub, der an den eingefetteten Haaren haftet und mit dem Fette an der Luft grüne Kupferverbindungen gibt. Andererseits haben alle löslichen Kupferverbindungen

einen widerlichen metallischen Geschmack und sie bewirken bald Erbrechen; dadurch wird die Hauptmenge des Kupfers entfernt, nur ein geringer Teil gelangt zur Resorption, aber Reizungen der Schleimhäute, Durchfälle, Magen- und Darmkatarrhe und Verdauungsstörungen im allgemeinen können doch lange zurückbleiben. Daß das resorbierte Kupfer ein heftiges Gift ist, sieht man aus den Wirkungen, wenn Kupferverbindungen direkt in den Blutkreislauf gelangen. Auch kleine Mengen derselben bringen Konvulsionen und Lähmungen, eventuell Hemmung der Atmung hervor. Was den Grad der Giftigkeit anlangt, so ist das essigsäure Kupfer giftiger als das schwefelsäure; Glycerinlösungen des Kupfervitriols sind giftiger als wässrige Lösungen. Sehr giftig sind ammoniakalische Kupferlösungen und Lösungen der Verbindungen von Eiweißkörpern mit Kupfer und die Kupferverbindungen von höheren Fettsäuren, wie sie sich bei der Einwirkung von Kupfer auf Fette bei Gegenwart von Luft bilden. Auch durch Verwendung von Kupfergefäßen, die sogenannten Grünspan angesetzt haben, können natürlich leicht Vergiftungen entstehen.

Die Frage nach der Giftigkeit des Kupfers hat auch für uns Mitteleuropäer Interesse. Es ist eine lange bekannte Tatsache, daß grüne Gemüse, mit Essig längere Zeit in Kupfergefäßen gekocht, eine schön grüne Farbe annehmen. Diese Färbung rührt davon her, daß kleine Mengen von Kupfer mit einem Zersetzungsprodukte des Chlorophylles eine schön grün gefärbte Verbindung geben. Zur Herstellung dieser Verbindung, respektive

zur Grünfärbung der sonst braungrünen Gemüsekonserven ist es nicht nötig zu kochen, man kann z. B. etwas Kupfervitriol oder essigsäures Kupfer zufügen, die dann auch diese schön grüne Verbindung bilden. Da lag es nahe, daß Viktualienhändler absichtlich Kupfersalze ihren Erzeugnissen zusetzten, um sie dadurch appetitlicher zu machen. Daß dies ein Unfug ist, kann wohl nicht gelängnet werden, zumal für gedankenlose Leute trotz des Zusatzes der giftigen Substanz die Waren der Fälscher besser verkäuflich sein mögen als die unscheinbarer aussehenden nicht präparierten Konserven.

Solche Erwägungen hatten in Frankreich dazu geführt, vom Jahre 1860 ab den Zusatz von Kupfersalzen zu Nahrungsmitteln strenge zu verbieten. Auf Grund der Versuche Galippes, der für die geringe Schädlichkeit der Kupfersalze eintrat, wurden besonders auf Pasteurs Einsprache hin im Jahre 1889 die strengen Verordnungen gemildert und es wurde ein geringer Zusatz von Kupfer zu Konserven erlaubt. Auch in Österreich wurde das Färben von Konservengemüsen mit Kupfer in den letzten Jahren zugelassen. Man ging da wohl von der Ansicht aus, daß es besser sei, eine geringe Menge von Kupfer zu gestatten, statt eine Fälschung zu verbieten, die doch heimlich weiter getrieben wird, und zwar, wie man aus den vergangenen Jahren her weiß, auch im Haushalte in der größten Weise, indem direkt Kupferkreuzer zugesetzt wurden. Natürlich wurde nur ein sehr geringfügiger Zusatz von Kupfer gestattet, eben soviel, daß die Konserven die schön grüne Farbe annehmen.

Diese erlaubten Kupfermengen sind zu gering, um antiseptisch zu wirken und die Konserven haltbarer zu machen. Es muß hier auch eine Behauptung zurückgewiesen werden, die hie und da gemacht wird, daß nämlich der Genuß von Kupferverbindungen eine Immunität gegen einige Infektionskrankheiten bewirke, davon ist nichts bekannt. Der Kupferzusatz zu Konserven hat also sicher nur den Zweck der Schönfärbung, keinen Vorteil, sondern bei der Gefahr, daß doch hie und da größere Kupfermengen zugesetzt werden, noch die Wahrscheinlichkeit einer Gesundheitsschädigung oder wenigstens von Unbehagen.

Die Kupferung von Gemüse oder Konserven ist leicht zu erkennen, wenn man einen blanken Eisendraht, eine Stricknadel u. dgl. einige Minuten in die Präparate einsenkt. Das Eisen bedeckt sich mit einer roten Kupferschichte.

Es ist von Interesse, daß in Weingärten, in denen mit einer Mischung von Kupfervitriol und Kalk die Reben besprengt wurden, Blätter und Holz Kupfer aufnehmen, der Most aber nur sehr geringe Mengen von Kupfer enthält. Diese werden bei der Gährung fast vollständig ausgefällt. Ebenso schadet das Besprengen von Getreide vor dem Aussähen nichts dem zu gewinnenden Mehle. Dagegen ist es natürlich unerlaubt, das mit Kupferlösung behandelte Getreide direkt dem Genuße zuzuführen.

In der Leber, der Milz und den Nieren der höheren Tiere findet sich sehr häufig eine Spur von Kupfer, besonders in den Organen von Embryonen dieser Tiere. Es ist wichtig, daß bei den höheren Tieren gerade in

Leber und Nieren die größten Kupfermengen enthalten sind, charakteristisch für Substanzen, deren sich der Organismus zu entledigen strebt. In einzelnen Fällen wurden in Tieren und in Pflanzen ganz beträchtliche Mengen von Kupfer nachgewiesen. So enthalten die blauroten Federn des Bananenfressers Turako gegen 6 % Kupfer, welches er mit der Nahrung aufnimmt, die Pflanzen *Trifolium pannonicum* und *Polycarpha spirostylis* gedeihen auf kupferreichem Boden. Letztere liebt den kupferhaltigen Boden derart, daß aus ihrem reichlichen Vorkommen auf die Anwesenheit von Kupfer geschlossen wird und die Pflanze in Nordqueensland direkt Copperplant heißt.

Es gibt aber Tiere, für die das Kupfer nicht nur kein Gift ist, sondern zu deren Leben es direkt notwendig ist. Wie im Blute der höheren Tiere eine Eisenverbindung, das Hämoglobin, die Atmung, d. h. die Sauerstoffaufnahme und Verwertung ermöglicht, so ist es bei Muscheln, Schnecken, Krebsen, bei Polypen und anderen eine Kupferverbindung, das Hämocyanin. Das Blut dieser Tiere ist nach der Sättigung mit Sauerstoff blau, nach der Abgabe des Sauerstoffes farblos.

Von den vergeblichen Bemühungen der Alchemisten, aus Kupfer Gold zu machen, wurde heute nichts erwähnt. Wenn wir nach ihren Mißerfolgen daher auch weiterhin das Kupfer in unserem Haushalte als unedles Metall, als kleine Münze geringschätzig behandeln, so dürfte doch zu ersehen gewesen sein, daß es in unserem und im Haushalte der Natur gar mannigfache Verwendung findet.
