Untersuchungen geleitet: Da durch den unaufhörlichen Fortschritt der Civilisation von Tage zu Tage unsere Quellen an Brennmaterial vermindert werden, so müssen wir darauf bedacht sein, wie ich schon früher angeführt habe, als ich die elektro-chemische Behandlung der Silbererze, des Kupfers und des Bleies darstellte, Mittel zu suchen, einstmals eine Menge unentbehrlicher Lebensbedürfnisse ohne die Anwendung der Wärme herzustellen.

Die in dieser Notiz beschriebenen Wirkungen sind auch nicht ohne Bedeutung für die Erklärung verschiedener natürlicher Erscheinungen, denn sie zeigen, wie es möglich ist, dass man mit einer einzigen festen Substanz, einem Leiter der Elektricität und einer darauf einwirkenden Flüssigkeit, in welche dieser zum Theil eintaucht, Ueberführungswirkungen erhalte, analog denen, welche unter dem volta'schen Einfluss entstehen. Wenn die Substanz selbst kein Leiter ist, so genügt es, um zu demselben Zweck zu gelangen, dass die Oberfläche mit kohligen Stoffen in Verbindung stehe, oder mit andern, welche die Fähigkeit haben, zu leiten.

LXVI.

Untersuchung der Kupfervitriol-Auflösungen, welche zu galvanoplastischen Arbeiten gebraucht werden.

Von

Maximilian,

Herzog von Leuchtenberg.

(*Bullet. de St. Pétersbourg.*)

Bei der Fällung des Kupfers auf galvanischem Wege bedienen sich Einige, ganz einfach, neutraler Auflösungen, Andere hingegen finden es zweckmässiger, mit Schwefelsäure angesäuerte Lösungen zu gebrauchen. Im Grossen ist noch nicht bestimmt erwiesen, ob in beiden Arten Lösungen an der Anode eben so viel Kupfer aufgelöst, wie an der Kathode niedergeschlagen wird. Man weiss, dass zuweilen sich die Lösung verändert, wodurch ein mehr oder weniger sprödes Kupfer erhalten wird. Sehr möglich ist es, dass diese Erscheinung von der, durch Ausscheidung

des Kupfers, veränderten Zusammensetzung der Auflösung, oder vielleicht auch von einem Missverhältnisse des galvanischen Stromes zu der mit Kupfer zu überziehenden Fläche herrührt. Um sich davon zu überzeugen, ist es unumgänglich nöthig, die Auflösungen während der Arbeit öfter zu untersuchen, um dadurch das Verhältniss zwischen Kupfer und Schwefelsäure zu bestimmen.

Die Kupferauflösung, welche in meiner Anstalt zu galvanoplastischen Arbeiten gebraucht wird, wurde bisher auf folgende Art bereitet: Eine bei gewöhnlicher Temperatur concentrirte Kupfervitriolauflösung muss ein spec. Gew. = 1,2 oder 24° Beaumé zeigen; man verdünnt dieselbe mit Wasser bis 20° Beaumé oder 1,161 sp. G. und giesst dazu so viel Schwefelsäure von 66° Beaumé, bis die Densität der Flüssigkeit 22° Beaumé oder 1,18 sp. Gew. zeigt; und bei dieser Zusammensetzung entspricht die Auflösung allen Forderungen eines guten Resultates. Ich nenne die Kupfervitriolauflösung, welche nach obiger Art bereitet wird und welche allen Anforderungen einer guten Arbeit entspricht: die Normallösung. Um nun in meiner galvanoplastischen Anstalt alle Flüssigkeiten in eben diesen normalen Zustand zu bringen, wie es gegenwärtig möglich ist, ward eine Methode nöthig, das Resultat der Untersuchung schnell zu erhalten, und zu diesem Zwecke wurde die Methode des Hrn. Pelouze, das Kupfer quantitativ zu bestimmen, welche er im *Compt. rend. de l'Ac. des sc.* 1846, No. 5 (d. J. XXXVII, 449) beschrieben hat, angewendet. Hr. Pelouze bemerkt sehr richtig, dass für die Technik und den Handelsumsatz der Metalle ein schnelles Resultat der Untersuchungen erforderlich sei. Ein solches Resultat wird für den Umsatz sehr wichtig, und verliert seinen Werth, wenn es erst nach längerer Zeit erhalten wird. Er wendet seine Methode blos auf Legirungen an und betrachtet umständlich in seinem *Mémoire* nur die Metalle, deren Gegenwart auf die Genauigkeit der Kupferprobe keinen Einfluss ausübt. Bestimmt man nach dieser Methode den Kupfergehalt, so kann nicht geläugnet werden, dass die dadurch schnell erhaltenen Resultate höchst anziehend sind, und dass diese Methode zu wichtigen Folgerungen führen kann. Ein Gramm zwischen Filtrirpapier getrockneter Kupfervitriolkrystalle (wie dieselben im Handel vorkommen) wurde in 10 bis 15 Cb. C. Wasser bei Erwärmung in einem Kolben

aufgelöst. Hierbei bemerkte ich eine von fremden Bestandtheilen herrührende Unreinigkeit; die Auflösung wurde mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert und die weitere Untersuchung eben so durchgeführt, wie Pelouze es vorschreibt. Ich erhielt auf diese Art 24,4 % Kupferoxyd, anstatt 25,27 %, die ich hätte erhalten sollen, wenn das Salz chemisch rein gewesen wäre. Die Pelouze'sche Methode kann daher zur quantitativen Bestimmung des Kupfers im Kupfervitriol sehr gut angewendet werden, eben so wie auch bei der Schätzung des im Handel vorkommenden Materials, wo es von sehr grosser Wichtigkeit ist. Für concentrirte Kupfervitriollösung würde hiermit diese Untersuchung hinreichen, weil man nach dem Kupfergehalte den Gehalt der Schwefelsäure berechnen kann; jedoch, wie es schon oben bemerkt ist, kann sich die neutrale Kupfervitriolauflösung verändern, und da in meiner Anstalt, bei dieser Operation, saure Auflösungen gebraucht werden, so blieb noch die Schwefelsäure, welche dem Gehalte nach bestimmt werden musste. Da jedoch die gewöhnliche quantitative Bestimmung der Schwefelsäure nicht in kurzer Zeit ausgeführt werden kann, und weil dabei das Erhalten des Endresultates verzögert wird, wodurch die technische Wichtigkeit natürlicher Weise verloren geht, so schien es mir sehr nothwendig, ein leichtes Mittel zu suchen, um in ähnlicher Weise, wie die Pelouze'sche Methode den Kupfergehalt angiebt, den Gehalt der Schwefelsäure in den galvanoplastischen Kupfervitriolauflösungen zu bestimmen.

In den *Annales de Chimie et de Physique*, Tom. XXXIX, 1829, hat Hr. Gay-Lussac eine Methode beschrieben, die Schwefelsäure in neutralem schwefelsaurem Kali, saurem schwefelsaurem Kali und in der mit schwefelsaurem Kali verunreinigten Potasche durch Abmessen einer Auflösung von Chlorbaryum quantitativ zu bestimmen. Jedoch ist die Bereitung dieser Auflösung, eben so wie deren Anwendung, für den oben angegebenen Zweck mehr oder weniger mühsam und, wie Hr. Gay-Lussac selbst bemerkt, zeitraubend, indem die schliessliche Auflösung der Schwefelsäure durch Filtration und nochmaliges Hinzusetzen von Chlorbaryum bewerkstelligt wird. Entstand nun hierbei keine Trübung, so hatte man also zu viel Chlorbaryumauflösung gebraucht, die Probe war verunglückt und musste von Neuem gemacht werden. Dieses war der Grund, warum die Methode von Hrn. Gay-

Lussac nicht allgemein in den Laboratorien, bei der Bestimmung von Schwefelsäure in allen schwefelsauren Salzen, eingeführt wurde, und eine der hauptsächlichen Ursachen, welche mich bewogen, vorliegende Arbeit zu unternehmen.

Ich bereitete aus Chlorbaryum eine Normal- und Decimallösung. Ein Decilitre concentrirter Auflösung von Chlorbaryum, mit fast 4 Theilen (nach Volumen) destillirten Wassers verdünnt, bildet die Normallösung. Ein Theil dieser Lösung mit 9 Theilen Wasser, die Decimallösung. Neutrales schwefelsaures Kali giebt ein gutes Mittel zur Bestimmung der Stärke der Normallösung von Chlorbaryum. Bei meinen Versuchen sättigten 13,8 Cb. C. Normallösung ein Gramm trockenen schwefelsauren Kali's. Das schwefelsaure Kali löse ich in 10—15 Cb. C. Wasser auf und säuere die Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure an, weil sich die schwefelsaure Baryterde in solch einer sauren Auflösung besser niederschlägt. Giesst man eine normale Auflösung von Chlorbaryum in die heisse Auflösung von schwefelsaurem Kali und schüttelt dieselbe ein wenig, so wird die Flüssigkeit bald klar, die schwefelsaure Baryterde sammelt sich rasch auf dem Boden des Kolbens, dessen Form von der gewöhnlichen etwas verschieden und in folgender Figur, im Viertel seiner natürlichen Grösse, dargestellt ist. In gut verschlossenen Gefässen kann die Normal-

lösung lange aufbewahrt werden. Die Proportion $13,8 : 0,4593 = a : x$ (in welcher 0,4593 die Menge der Schwefelsäure in 1 Gramm trockenen schwefelsauren Kali's und a die Zahl der Cb. C. Normallösung bezeichnet) giebt die Quantität Schwefelsäure in den zu untersuchenden Flüssigkeiten an. Bei der Untersuchung

solcher Verbindungen, wo die Quantität der Schwefelsäure unbekannt ist, dauert die Probe ungefähr eine Stunde; ist aber das Quantum annähernd bekannt, so dauert dieselbe viel kürzere Zeit, indem ich in einer halben Stunde, auf Schwefelsäure, bequem 2 bis 3 Proben machen konnte. Hierbei muss noch bemerkt werden, dass die zu untersuchende Auflösung nicht zu schwach sei, weil widrigen Falls die Flüssigkeit sich langsam klärt. Das Erwärmen der Auflösung muss, nach einer jedesmaligen Zusetzung des Chlorbaryums, nur bis zum Kochen gebracht werden; bei dem weitem Gange der Operation, wenn die Fällung der schwefelsauren Baryterde bedeutend ist, verursacht ein starkes und anhaltendes Kochen die langsame Ausscheidung der Fällung aus der Flüssigkeit. Wird durch Versehen eine zu grosse Quantität der Normallösung in die zu untersuchende Auflösung gebracht, so kann man den Fehler sehr leicht und schnell an der langsamen Klärung der Flüssigkeit wahrnehmen. Wenn der letzte Tropfen der Normallösung eine geringe Trübung hervorbringt, so wird die Probe mit der Decimallösung beendet *).

Zur Messung der Normal- und Decimallösungen von Chlorbaryum bediene ich mich zweier graduirter Cylinder (Burettes) verschiedener Grösse, von welchen der eine in Cb. C. und der andere in $\frac{1}{2}$ Cb. C. getheilt ist, so dass in 10 Theilstrichen des grösseren genau 20 Theilstriche des kleineren enthalten sind, und da die Lösung in diesem 10mal schwächer ist, so entspricht 1 Theilstrich Normallösung (in der grösseren Burette) 20 Theilstrichen Decimallösung in der kleinern Burette. Ein Theilstrich der Normallösung entspricht $\frac{0.4593}{13.8}$ oder 0,072 Grammen Schwefelsäure, und folglich ein Theilstrich der Decimallösung $\frac{0.072}{20}$ oder 0,0036 Grammen Schwefelsäure. Der grösstmögliche Fehler beim schliesslichen Abmessen bis zum Verschwinden der Trübung kann 1 Theilstrich der Decimallösung, also 0,35 % betragen.

Bei der gewöhnlichen quantitativen Bestimmung der Schwe-

*) Hr. Gay Lussac erwärmte nicht die auf Schwefelsäure zu prüfenden Lösungen; daher klärten dieselben sich bei der Probe nicht auf, während doch die Erwärmung bis zum Kochpuncte, die oben beschriebene Erscheinung in Hinsicht der Ausscheidung der schwefelsauren Baryterde und der Aufklärung der Flüssigkeit, diese Probe in dieselben Bedingungen stellt, in welche die Silberproben auf nassem Wege durch Schütteln gebracht werden.

felsäure wird ein ähnlicher Fehler im + oder — nicht nur erlaubt, sondern als ein sehr befriedigendes Resultat angesehen. Ich habe auf solche Art das Kupfer und die Schwefelsäure in der galvanoplastischen Normal-Kupfervitriolauflösung bestimmt und daraus das Verhältniss zwischen diesen Bestandtheilen deducirt. Das Verhältniss des Kupfers zur Schwefelsäure in der concentrirten Kupfervitriollösung erweist sich mit der Rechnung ganz übereinstimmend wie 1 : 1,26. In der Normal-Kupfervitriollösung ist das Verhältniss von Cu : S = 1 : 1,43. Diese Daten geben bei künftigen Untersuchungen ein gutes Mittel zur Erklärung der Veränderungen, die in den Kupferlösungen wahrgenommen werden, eben so wie auch zur Erlangung richtiger Begriffe von dem, was in den Lösungen bei der Einwirkung des galvanischen Stromes vorgeht. In technischer Hinsicht sind ähnliche Resultate sehr wichtig, um die Auflösungen in den Zustand der bestmöglichen Wirkung zu bringen.

In meiner galvanoplastischen Anstalt sind jetzt 2902 Pud Kupfervitriol im Gange, dessen Auflösungen sauer gemacht werden, so wie es oben bei der Bereitung der Normal-Kupferauflösung beschrieben worden ist. Die ganze Quantität der Auflösungen wird in 37 Kisten aufbewahrt, welche ein Volumen von 179 Cb. Mètres einnehmen und nach der Zahl der Kisten numerirt sind. Nach oben angegebener Methode habe ich alle Nummern der Kupfervitriolauflösungen untersucht, wobei ich verschiedene Verhältnisse des Kupfers zur Schwefelsäure erhielt, namentlich wie 1 : 1,99; 1 : 1,78; 1 : 1,65 etc. etc.; daher alle Auflösungen viel saurer geworden sind, als es nöthig ist. Ich unterfange mich nicht, die bestimmte Ursache davon gegenwärtig anzugeben, weil sich vielleicht einige Unrichtigkeiten und Unvollkommenheiten in dem ersten Jahre des Bestehens besagter Anstalt einschleichen konnten. Da ich es mir aber zur Regel gemacht habe, Alles das zu untersuchen, was bei der galvanischen Kupferfällung vorgeht und bis jetzt weder untersucht noch beschrieben ist, so habe ich einige saure Kupfervitriollösungen durch folgende Berechnung in den normalen Zustand gebracht: Das Kupfer verhält sich in den neutralen Kupfervitriollösungen zur Schwefelsäure wie 1 : 1,26; in der normalen Lösung wie 1 : 1,43; nehmen wir zum Beispiel eine Kupfervitriollösung, welche schon lange Zeit im Gebrauch war und in welcher das Kupfer sich zur Schwefel-

säure wie 1 : 1,99 verhält. Die Differenz zwischen 1,43 und 1,26 = 0,17; die Differenz jedoch zwischen 1,99 und 1,43 = 0,56. Die Zahl, welche man durch die Division von 0,56 in 0,17 erhält, zeigt, dass man auf 1 Theil (nach Volumen) von zu saurer Auflösung 3,29 Theile concentrirter Kupfervitriollösung zusetzen muss. Wenn man also die Resultate der Untersuchungen auf Procentgehalt berechnet und das Volumen und specifische Gewicht der Auflösungen in Betracht nimmt, so kann man leicht den Kupfergehalt in allen Flüssigkeiten bestimmen.

Somit habe ich, wie früher bei der galvanischen Vergoldung und Versilberung, jetzt auch bei der Verkupferung ein Mittel erhalten, mir von dem Gehalte der Auflösungen genaue Rechenschaft zu geben.

LXVII.

Ueber brasilianische Diamanten.

(Aus einem Schreiben des Hrn. Prof. Dr. Glocker.)

Ich haben Ihnen vor einiger Zeit eine kurze Notiz über das neue Vorkommen von Diamanten am Ufer des Cachoina in Brasilien mitgetheilt. Vor Kurzem (am 16. Juli dieses Jahres) erhielt ich von meinem Bruder in Bahia eine neue Sendung von Diamanten aus jener Gegend, worunter sich einige durch Farbenerscheinungen, Glanz und Gruppierung bemerkenswerthe Krystalle befinden.

Einer dieser Krystalle, 2 Par. Linien im Durchmesser, hat die Form eines etwas verschobenen Hexakisoctäders (wahrscheinlich $\frac{3}{2}O_8$), dessen Flächen aber so stark convex sind, dass, während die längeren und kürzeren Kanten (die Granatoöderkanten und die kürzeren Leucitoöderkanten) deutlich hervortreten, die mittleren Kanten fast ganz unkenntlich geworden sind, indem ihre Stelle durch den Rücken der Convexität bezeichnet ist. Dieser Krystall ist vollkommen durchsichtig, vom stärksten Glanze, beim Daraufsehen von lebhaft lichte gelblich-brauner, in's Honiggelbe übergehender Farbe, an einzelnen Stellen, besonders gegen die Kanten zu, beim Hin- und Herdrehen von einem feurigen Hyacinth-