gesetzt worden, dass bei fortgesetzter Elektrolyse, wie Versuch 76 zeigt, Kupfer ausgeschieden worden wäre. Bei der praktischen Ausführung einer derartigen Trennung ist also die Zeitdauer sorgfältig zu beachten.

Versuche, die Kupferabscheidung aus cyanikalischer Lösung in ähnlicher Weise wie die Zinkabscheidung durch einen Zusatz freier Natronlauge zu erleichtern, misslingen; es zeigte sich nämlich, dass aus einer solchen Lösung an der Anode und in ihrer nächsten Nähe ein schwarzer Niederschlag entsteht, der kein Cyan enthält und sich bei näherer Untersuchung als Kupferoxyd erweist. Die in diesem Niederschlag enthaltene Kupfermenge geht für die elektrolytische Abscheidung verloren; man kann sie verkleinern, wenn man die Anode mittels des Densoschen Schüttelapparates¹⁾ bewegt und mit möglichst kleiner Stromstärke arbeitet; es entstehen aber immer wenigstens einige Milligramme. Seine Entstehung dürfte in Beziehung sein zur anodischen Zerstörung des Cyankaliums, auffallend, aber nicht ohne Analogie²⁾, ist, dass hier nicht Hydroxyd, sondern Oxyd ausfällt.

5. Zusammenfassung der Resultate des zweiten Teiles.

1. Bei der Elektrolyse der cyankalischen Zink-, bzw. Kupferlösungen werden die Platinanoden angegriffen, und das anodisch gelöste Platin scheidet sich an der Kathode mit ab. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes können die Elektroanalysen dieser Metalle aus ihrer cyankalischen Lösung genaue Resultate geben.

2. Der kathodischen Abscheidung von Kupfer, bzw. Zink ist ein Gehalt des Elektrolyten an Cyankalium hinderlich. Diese Abscheidung schreitet daher nur in dem Maasse fort, wie der Cyangehalt der Lösung durch anodische Oxydation beseitigt wird.

3. Die letzten Spuren der genannten Metalle werden aus nahezu oder ganz cyanfreien Lösungen abgeschieden. Deshalb beansprucht die quantitative Abscheidung von

Kupfer und Zink aus ihren cyankalischen Lösungen sehr lange Zeit.

4. Alle Umstände, welche die anodische Cyanidzerstörung hindern oder verlangsamen, hindern, bzw. verlangsamen demgemäss die quantitative Abscheidung der beiden Metalle.

5. Die anodische Oxydation des Cyankaliums vollzieht sich bei einer geringen Alkalität der Lösung (etwa 0,2 n.) am schnellsten; bei stärkerer Alkalität (1,0 n.) oder bei völligem Fehlen des freien Alkalis verläuft die Oxydation nur langsam. Ein der ersteren Alkalimenge entsprechender Zusatz von Natronlauge zur cyankalischen Zinklösung gibt daher die günstigsten Bedingungen für die Zinkbestimmung aus solcher Lösung.

6. Für die Kupferbestimmung aus cyankalischer Lösung ist ein Zusatz von Alkalihydrat zu vermeiden, da er zur Entstehung von Kupferoxyd an der Anode führt.

7. Im allgemeinen ist der Zusatz von Cyankalium eine ganz überflüssige Komplikation der Versuchsbedingungen für die quantitative elektroanalytische Abscheidung von Kupfer, bzw. Zink.

8. Für das Zink sind die von der Theorie angezeigten Bestimmungsmethoden aus alkalischer oder ganz schwach sauer gehaltener Lösung leicht ausführbar und ergeben mit Sicherheit sehr genaue Resultate, vorausgesetzt, dass man mit Drahtnetzkatoden arbeitet.

9. An solchen Kathoden gestaltet sich insbesondere die Zinkbestimmung aus alkalischer Lösung zu einer sehr einfachen; der an massiven Kathoden für ihre gute Durchführung erforderliche, sehr hohe Alkaliüberschuss kann an Drahtnetzelektroden auf einen sehr kleinen Wert beschränkt werden.

Die vorstehende Arbeit wurde in der Zeit von Ostern 1903 bis Pfingsten 1904 im elektrochemischen Laboratorium der Königl. Sächs. Techn. Hochschule zu Dresden ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. F. Foerster, auch an dieser Stelle meinen besten Dank für die stets erwiesene freundliche Unterstützung und die erteilten Ratschläge auszusprechen.

Dresden, im April 1905.

SPRECHSAAL.

Hydratations- und Erhärtungsvorgänge.

Meine sachlichen Bedenken gegen genau bezeichnete Punkte aus den Arbeiten des Herrn Rohland habe ich ausreichend begründet¹⁾. Da meinen sachlichen Gründen auch die auf S. 338 des vorigen Heftes stehenden Auslassungen keine ebensolchen Gegengründe

entgegenstellen, habe ich keine Veranlassung, meine Anschauungen zu ändern. Aus der angeführten Literatur vermag sich jeder Fachgenosse selbst sein Urteil zu bilden, so dass ich keine Ursache habe, eine unfruchtbare Polemik fortzusetzen, welche von den bezeichneten Punkten auf Nebendinge abschweift.

Erlangen, 21. Mai 1905.

Eduard Jordis.

1) Diese Zeitschr. 10, 938—940; 11, 223 f.

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 465 (1903).

2) E. Müller und F. Spitzer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 38, 781 (1905).