

## 519. Alex. Classen: Entgegnung.

(Eingegangen am 30. September\*); mitgetheilt in der Sitzung vom 13. Oktober von Hrn. H. Pinner.)

Hr. stud. Wieland in München veröffentlicht in Nr. 12 dieser Berichte eine Notiz, in welcher er »in Kürze«, ohne einen einzigen Zahlenbeleg, u. A. auch mehrere von mir angegebene elektrolytische Bestimmungen und Trennungen einer Kritik unterwirft. Wenn man den auf Trennung von Eisen und Mangan bezüglichen Passus dieser Notiz liest und von Hrn. W. vernimmt, dass er, »selbst bei peinlicher Einhaltung« meiner Vorschriften und bei Anwesenheit von sehr wenig Mangan, eine Trennung von Eisen nicht erzielen konnte, so muss man nothwendigerweise die von mir s. Z. publicirten zahlreichen Analysenbelege<sup>1)</sup> für Phantasiegebilde halten. Hrn. W. muss ich nun zunächst bemerken, dass er nicht einmal das Princip dieser Trennungsmethode richtig erfasst und nichts weniger gethan hat, als meine Vorschriften peinlich einzuhalten. Hr. W. sagt wörtlich:

»Eine Trennung von Eisen und Mangan gründet Classen darauf, dass bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von oxalsaurem Ammon oder Kali das Mangan erst dann fallen soll, wenn der grösste Theil des Eisens abgeschieden und mehr als die Hälfte des oxalsauren Ammons zersetzt sei.«

Wenn Hr. W. zur Bestimmung von Eisen (oder eines anderen Metalls), mit Kaliumoxalat Doppelsalz bildet und einen grossen Ueberschuss des genannten Reagens zufügt, so wird er, wie ich solches ausdrücklich hervorgehoben habe,<sup>2)</sup> sich leicht überzeugen können, dass neben Eisenmetall, bald ein Niederschlag von Carbonat in der Flüssigkeit entsteht, dass also eine vollständige Reduktion von Eisen unmöglich ist. Wenn ferner Hr. W. mit Kaliumoxalat das Mangandoppelsalz bildet und die mit einem grossen Ueberschuss des ersteren versetzte Flüssigkeit der Elektrolyse unterwirft, so scheidet sich, wie Hr. W. ja weiss, alles Mangan als Superoxyd ab. Hrn. W. dürfte es hiernach einleuchtend sein, dass er durch Elektrolyse einer mit grossem Ueberschusse von Kaliumoxalat versetzten Flüssigkeit von Eisen und Mangan eine Trennung beider nicht erzielen konnte. In meiner Publication über diesen Gegenstand steht nun folgendes<sup>3)</sup>: »Weiter, auf

\*) Auf Wunsch des Verfassers constatirt die Redaktion, dass die obige Abhandlung im Laufe des Septembers in Berlin angelangt ist und in Folge der Ferien erst am 30. September hat registrirt werden können.

Die Redaktion.

1) Diese Berichte XIV, 1631 und 2772.

2) Diese Berichte XIV, 1623.

3) Diese Berichte XIV, 2772.

Trennung des Eisens von Mangan bezügliche Versuche haben gezeigt, dass die Abscheidung des Eisens noch mehr beschleunigt werden kann, wenn man, statt die Doppelsalze mit Ammoniumoxalat zu bilden, hierzu ein Gemenge von Kaliumoxalat mit Ammoniumoxalat benutzt. Ich führe zunächst die Metalle mit einer Lösung von Kaliumoxalat (1:3) in lösliche Kaliumdoppelverbindungen über und füge dann so viel Ammoniumoxalat hinzu, dass die Menge des letzteren die 6—7fache Menge der Oxyde beträgt.«

Der Ueberschuss an Ammoniumoxalat soll eben die Zersetzung des Mangandoppelsalzes verzögern und es ermöglichen, den grössten Theil des Eisens abzuscheiden, ehe Mangansuperoxyd dauernd auftritt. Da, wie Hr. W. versichert, bei seinen Versuchen der Niederschlag von Mangansuperoxyd sehr bald auftrat, so muss, da, nach seiner Auffassung Kaliumoxalat und Ammoniumoxalat identisch sind, ersteres statt letzteres im Ueberschuss vorhanden gewesen sein (s. weiter unten die bezüglichen Versuche).

Wenn man sich jahrelang ausschliesslich mit der Ausbildung eines neuen Verfahrens beschäftigt hat, so darf man wohl erwarten, dass bei einer kritischen Prüfung desselben wenigstens das nothwendige Verständniss und die Geschicklichkeit, ohne welche ein Analytiker eben kein Analytiker ist, seitens des Kritikers vorausgesetzt werden kann. Wenn man liest, dass Hr. Wieland zur Elektrolyse einer heissen Flüssigkeit von etwa 150 ccm, welche ausschliesslich aus sehr leicht zersetzbaaren organischen Salzen besteht, behufs Ausführung einer quantitativen Trennung, Stromstärken von 960 bis 3170 ccm Knallgas per Stunde, entsprechend 1.533 bis 5.062 Ampère anwendet, so wird man ungewiss, die beregten Eigenschaften voraussetzen zu können. Selbst wenn Hr. Wieland meine Vorschriften »peinlich« eingehalten hätte, würde ich sehr gut begreifen, dass er, auch bei Anwesenheit von wenig Mangan, keine Resultate erzielte. Mit Strömen von solcher Stärke, welche die Oxalsäure mit stürmischer Heftigkeit zersetzen und die Lösungen zum Schäumen erhitzen, wird Hr. Wieland nicht einmal die Elektrolyse des Eisensalzes, ohne jedes Mangan, zu Wege bringen. Hr. Wieland hat diese werthlosen Versuche deshalb angestellt, weil, wie er behauptet, ich keine Angaben über Stromstärken gemacht habe. Nun heisst es p. 1631 (XIV. Jahrg.) wörtlich: »Zur Trennung der beiden Metalle haben wir es zweckmässig gefunden, keinen zu starken Strom anzuwenden (2 Bunsen'sche Elemente sind ausreichend)<sup>1)</sup> und den Strom nur dann zu verstärken, wenn man genöthigt ist, infolge

<sup>1)</sup> Eine ganze Anzahl von Stromstärkemessungen ergaben für 2 Bunsen'sche Elemente 10.5 ccm Knallgas per Minute.

hohen Mangangehaltes, das Peroxyd wiederum in Lösung zu bringen.«

Im Laufe von etwa 3 Jahren sind in meinem Laboratorium durch meine Praktikanten eine grosse Anzahl von Trennungen des Eisens und Mangans ausgeführt worden, welche vollauf bestätigt haben, dass die Elektrolyse, besonders bei geringem Mangangehalt, äusserst schnell und genau verläuft.<sup>1)</sup> Bei höherem Gehalt an Mangan wird, nachdem das Eisen fast vollständig gefällt ist, das ausgeschiedene Superoxyd, ohne Unterbrechung des Stroms, durch successives Hinzufügen von Oxalsäure, gelöst und die Elektrolyse fortgesetzt (siehe auch diese Berichte XIV, 1631). Da bei vorsichtigem Hinzufügen von Oxalsäure das ausgeschiedene Eisen nicht angegriffen wird, so gelingt es leicht und ohne viel Zeitverlust, die relativ kleine Menge von Eisen, welche der Manganniederschlag enthält, metallisch auszuscheiden. Die Trennung des Eisens von Mangan durch Elektrolyse ist, wie jeder Analytiker voraussehen kann, selbstverständlich nicht unter allen Concentrationsverhältnissen quantitativ. Es ist eine längst bekannte Thatsache, dass die Trennung des Eisens von Mangan, welche auf Abscheidung des ersteren als basisches Acetat, Sulfat oder Carbonat basirt, nicht in concentrirter Flüssigkeit quantitativ ausgeführt werden kann. Wenn man daher zur Analyse eines Ferromangans z. B., welches 80—90 pCt. Mangan enthält, 0.5 g der Legirung anwendet und die Elektrolyse in einer nur 150 ccm fassenden Platinschale ausführt, so wählt man eben ein Concentrationsverhältniss, welches die Trennung erschwert, da die grosse Menge von Mangansuperoxydhydrat, welche sich bildet, das Niederreißen von Eisencarbonat gar zu sehr unterstützt. In einem solchen Falle müsste man den Manganniederschlag wiederholt, auf Zusatz von Oxalsäure, in Lösung bringen. Nach dieser Richtung hin habe ich in letzterer Zeit direkte Versuche angestellt und gefunden, dass die Trennung ebenfalls leicht möglich ist, wenn man die zu elektrolysirende Flüssigkeit auf das 3- bis 4 fache Volumen (etwa 600 ccm) verdünnt. Bei der Analyse von manganreichem Ferromangan z. B. wird man aber wohl kaum dazu übergehen, 0.5 g der Substanz zu verwenden, wenn die Bestimmung von Eisen und Mangan mit der Hälfte genau auszuführen ist.

Hrn. Wieland würde ich, wenn ich alle Resultate meiner Schüler zur Verfügung hätte, eine grosse Reihe von Bestimmungen vorführen

---

<sup>1)</sup> Es ist keine schwere Arbeit, täglich 12 und bei Anwendung einer magnet-elektrischen Maschine und Ausführung von 12 Bestimmungen zu gleicher Zeit, auch die doppelte Anzahl Trennungen auszuführen, selbst wenn der Manganniederschlag gelöst werden muss.

können. An dieser Stelle mögen folgende, mir augenblicklich zu Gebote stehenden Resultate Platz finden.

Angewandt:		Gefunden:	Analytiker
Fe	Mn		
0.1255 g	0.1 g	0.1187 g	H. Wirth und J. Bongartz.
0.1235	—	0.1224	
0.2470	—	0.2460	
0.2470	—	0.2455	
0.3705	—	0.36975	

### Analyse von verschiedenen Schlacken.

Gefunden:				Mn	
	Eisen				
Elektrolyse	Gewichtsanalyse	Titration			Nissensohn.
54.32	54.50	54.38	0.36 pCt.		
50.86	51.04	50.95	0.32 »		
49.73	49.86	49.69	0.37 »		
48.15	48.32	48.19	— »		
40.67	40.86	40.81	1.23 »		
	Eisenerze				
51.63	51.72	51.58	1.36 pCt.		
22.03	22.25	22.16	26.08 »		
26.42	26.61	26.39	17.28 »		
28.02	28.21	28.06	14.32 »		
31.71	31.92	31.79	9.11 »		
30.60	30.72	30.63	4.20 »		

Die folgenden Versuche wurden noch durch Hrn. Hufschmidt<sup>1)</sup> und durch mich, anlässlich der Notiz des Hrn. Wieland, in den letzten Tagen ausgeführt. Eine Lösung, welche Eisen und Mangan als Oxydulsulfate enthielt, wurde zuerst mit 3 ccm. Kaliumoxalat (1 g Salz in 3 Th. Wasser) versetzt, mit etwa 25 ccm. Wasser verdünnt, dann unter Erwärmen circa 5 g Ammoniumoxalat in derselben aufgelöst, mit Wasser zu ungefähr 170 ccm. verdünnt, auf etwa 80° erwärmt und, unter Anwendung von 2 Bunsen'schen Elementen, elektrolysiert. Nach etwa 2 Stunden wurde der Strom durch ein drittes Element verstärkt und die Elektrolyse fortgesetzt, bis eine Probe der Flüssigkeit mit einer stark angesäuerten Rhodankaliumlösung keine

<sup>1)</sup> Ich hebe besonders hervor, dass Hr. Hufschmidt bisher weder eine Eisenbestimmung, noch eine Trennung von Mangan durch Elektrolyse vorgenommen hatte und dass seine sämtlichen Versuche ohne Weiteres gelungen sind.

Reaktion mehr zeigte. Bei einer zweiten Reihe von Versuchen wurde, nachdem das Eisen fast vollständig gefällt war — nach circa 2 Stunden — der Superoxydniederschlag in Oxalsäure gelöst und die letzten Reste von Eisen durch Anwendung eines dritten Elementes ausgeschieden.

## Erste Reihe.

Angewandt:		Gefunden:	Analytiker:
Eisen (auf Metall bez.)	Mangan (auf Metall bez.)	Eisen	
0.2566 g	0.05 g	0.2552 g	} Hufschmidt.
—	—	0.2542	
0.2566	0.1	0.2548	
—	—	0.2578	
0.2566	0.025	0.2559	
—	—	0.2549	
—	—	0.2559	
—	—	0.2546	

## Zweite Reihe.

Der Manganniederschlag wurde, ohne Unterbrechung des Stroms, in Oxalsäure gelöst.

Angewandt:		Gefunden:	Analytiker:
Eisen (auf Metall bez.)	Mangan (auf Metall bez.)	Eisen	
0.2670 g	0.025 g	0.2578 g	} Hufschmidt.
—	—	0.2564	
—	—	0.2577	
—	—	0.2563	
0.1274	0.025	0.1276	
—	—	0.1271	
—	0.1	0.1270	
—	—	0.1268	
—	—	0.1266	
—	0.5	0.1276	
—	—	0.1277	
—	—	0.1267	

## Dritte Reihe.

Unter Anwendung einer magnet-elektrischen Maschine, deren Stromstärke auf 10—12 ccm. Knallgas pro Minute regulirt war.

Angewandt:		Gefunden:	Analytiker:
Eisen (auf Metall bez.)	Mangan (auf Metall bez.)	Eisen	
1) 0.2566 g	0.1 g	0.2548 g	} Classen.
2) —	—	0.2540 g	
3) 0.2566 g	0.15 g	0.2535 g	

## Vierte Reihe.

Der Manganniederschlag wurde in Oxalsäure gelöst und die Elektrolyse fortgesetzt. Ausführung der Elektrolyse wie vorhin.

	Angewandt:		Gefunden:	
	Eisen (auf Metall bez.)	Mangan (auf Metall bez.)	Eisen	Analytiker:
4)	0.2618 g	0.05 g	0.2615 g	} Classen.
5)	—	—	0.2613	
6)	—	0.10	0.2625	
7)	—	—	0.2607	
8)	—	0.15	0.2605	
9)	—	—	0.2602	
10)	0.1274	0.1	0.1273	
11)	—	—	0.1268	
12)	—	0.2	0.1262	
13)	—	—	0.1276	
14)	—	0.25	0.1260	
15)	—	—	0.1270	
16)	—	0.3	0.1261	

Ein Niederschlag von Mangansuperoxyd trat auf bei 1) nach 65 Minuten, bei 2) nach 45, bei 3) nach 20, bei 4) und 5) nach 40 bis 45, bei 6) nach 35, bei 7), 8) und 9) nach 25—30, bei 10—16) nach 20—25 Minuten.

## Fünfte Reihe.

Der Manganniederschlag wurde zweimal in Oxalsäure gelöst.

	Angewandt:		Gefunden:	
	Eisen (auf Metall bez.)	Mangan auf Metall bez.)	Eisen	Analytiker:
	0.1274 g	0.25 g	0.1273 g	} Classen.
	—	—	0.1296	
	0.1274	0.3	0.1270	
	—	—	0.1257	

Wie die Trennung des Eisens von Mangan, so verurtheilt Hr. Wieland auch die des Eisens von der Thonerde. Hier tritt, so sagt Hr. Wieland, der entgegengesetzte Fall ein, man erhält nämlich stets einige Milligramme zu viel, da auch etwas Aluminium am negativen Pol mit dem Eisen ausfällt.

Hr. Wieland hat hiermit eine neue Entdeckung, die Ausscheidung von Aluminium am negativen Pol, durch Elektrolyse von oxalsaurem Aluminiumdoppelsalz gemacht!

Ich bin wiederum genöthigt, auf meine Publikation zurückzugreifen und den auf Trennung des Eisens von der Thonerde bezüglichen Passus zu citiren. Es heisst p. 1632 (XIV. Jahrg.) wörtlich: »Unterwirft man die mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniumoxalat versetzte Lösung von Eisenoxyd-Ammonium- und Aluminium-Ammoniumoxalat der Elektrolyse, so scheidet sich zuerst das Eisen als festhaftender Ueberzug an der negativen Elektrode ab, während die Thonerde so lange in Lösung bleibt, als die Menge von Ammoniumoxalat grösser ist, als die des gebildeten Ammoniumcarbonats«. Ferner: »Man thut nicht gut, den Strom so lange einwirken zu lassen, bis neben Eisen auch sämmtliche Thonerde gefällt ist, da dann leicht ein Theil derselben sich fest auf das Eisen absetzt und nicht entfernt werden kann. Im letzteren Falle ist man, wie bei der Trennung von Mangan angegeben wurde, gezwungen, das Eisen (nach vorherigem Abgiessen der Thonerdeflüssigkeit) in Oxalsäure zu lösen und die Elektrolyse zu wiederholen.«

Bei Anstellung dieser Versuche hat Hr. Wieland, wie ich annehmen muss, wiederum 3—8 Bunsen'sche Elemente angewandt und so lange elektrolysiert, bis ein Theil der Thonerde sich fest auf die Platinschale abgelagert hatte. Bei »peinlicher Einhaltung meiner Vorschriften« brauchte Hr. Wieland nur die Lösung mit Oxalsäure anzusäuern, um die Thonerde zu lösen und dann die Elektrolyse fortzusetzen. Hr. Wieland fand es aber einfacher, das Plus an Eisen, durch Ausscheidung von etwas Aluminium am negativen Pol zu erklären!

Versuche, Eisen von Thonerde durch Elektrolyse zu trennen, sind ebenfalls vielfach in meinem Laboratorium durch meine Schüler ausgeführt worden, welche bestätigen, dass die Trennung leicht gelingt, wenn man hierzu 2 Bunsen'sche Elemente anwendet und die Elektrolyse nicht unnöthigerweise fortsetzt. Hat man der Elektrolyse aber keine Aufmerksamkeit zugewandt und findet man Thonerde auf dem Eisen haftend (das Metall erscheint dann mattglänzend), so braucht man nur die Schale mit Wasser theilweise anzufüllen, die Verbindung mit den Elementen oder der Maschine herzustellen und dann, nach und nach, Oxalsäure hinzuzufügen. Die Thonerde geht hierbei leicht in Lösung, während das Eisen nur wenig angegriffen wird, so dass die Elektrolyse nach kurzer Zeit beendet ist.

Eisen (auf Hect. ber.)	Angewandt: Thonerde	Gefunden: Eisen	Analytiker
0.1890	0.2	0.1880 g	} H. Wirth und } J. Bongartz.
0.3780	—	0.3780 »	

## Schlackenanalysen.

Gefunden:			Thonerde	
	Eisen			
Elektrolytisch.	Gewichtsanalyt.	Titrimetr.		
56.50	56.71	56.58	1.85 pCt.	} Nissen- sohn. (Contra- diktorische Analysen.)
51.90	52.05	51.89	1.22 »	
49.92	50.11	49.99	0.86 »	
47.35	47.51	47.41	3.25 »	
40.95	41.14	41.06	1.05 »	
30.47	30.61	30.54	8.17 »	

Hr. Wieland behauptet endlich, die Bestimmung des Mangans als solches, durch Elektrolyse des oxalsauren Kaliumdoppelsalzes, sei wenig zu empfehlen, weil »auch an der negativen Elektrode ein schwarzer Beschlag entsteht, welcher sich theilweise in verdünnter Schwefelsäure unter Aufbrausen löst, also jedenfalls kein reines Superoxyd ist.« Auch ist, sagt Hr. Wieland ferner, das ausgeschiedene Superoxyd selbst nach sorgfältigem Auswaschen stets kalihaltig.

Hr. Wieland scheint also auch eine neue Manganverbindung, welche sich an der negativen Elektrode abscheidet und sich unter Aufbrausen löst, entdeckt zu haben. Hrn. Wieland kann ich versichern, dass ich so glücklich noch nicht gewesen bin, an der negativen Elektrode diese neue Verbindung zu finden, erinnere aber Hrn. Wieland daran, dass es für die Bestimmung des Mangans auch ganz gleichgültig ist, ob der Manganniederschlag reines Superoxyd ist oder nicht, da man denselben ja so wie so durch Glühen in Oxydoxydul überführt. Das Aufbrausen an der negativen Elektrode erkläre ich mir durch Auskrystallisiren von Kaliumhydrocarbonat, hervorgerufen durch Anwendung eines immensen Ueberschusses von oxalsaurem Kali. Hr. Wieland wird nun ohne Zweifel die Elektrolyse wiederum mit sehr starken Strömen ausgeführt oder mehrere Stunden ausser Acht gelassen haben, so dass ein Theil des Manganniederschlages mit Kaliumhydrocarbonat gemengt, sich fest ansetzen musste.

Da Hr. Wieland seine Manganniederschläge stets kalihaltig fand, so hat auf meine Veranlassung Hr. Hufschmidt nochmals eine Anzahl von Bestimmungen ausgeführt und die Niederschläge in meinem Beisein, mit Hülfe des Spektralapparates (es wurden wässerige und salzsaure Auszüge hergestellt) auf einen Gehalt an Kali, sämmtlich mit negativem Erfolg, untersucht.

Zur Ausführung der Bestimmungen wurde reines Mangansulfat gewählt und der Gehalt an Mangan durch besondere Bestimmung desselben als Sulfür ermittelt.

Angewandt:	Gefunden:
$Mn_3O_4$	$Mn_3O_4$ <sup>1)</sup>
0.12785 g	0.1281 g
—	0.1279
—	0.1277
—	0.1282
—	0.1283
—	0.1276
—	0.1279
—	0.1281
—	0.1277

Die obigen Darlegungen dürften Hrn. Wieland wohl überzeugen, dass er sich Arbeit und Enttäuschung und mir die Widerlegung seiner Behauptungen erspart hätte, wenn er sich vorher mit mir in Verbindung gesetzt oder auch München mit Aachen auf kurze Zeit vertauscht hätte.

Aachen. Unorganisches Laboratorium der techn. Hochschule,  
den 19. September 1884.

## 520. G. Brügelmann: Ueber die Krystallisation, Beobachtungen und Folgerungen.

(Eingegangen am 6. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

[Dritte Mittheilung <sup>2)</sup>],

zugleich als Entgegnung auf die Artikel der Herren M. C. Marignac <sup>3)</sup>, O. Lehmann <sup>4)</sup> und Hermann Kopp <sup>5)</sup>.

Wie in den beiden früheren Mittheilungen (Mitth. 1, Chemisches Centralblatt 1882, No. 33, sowie diese Berichte XV, 1833, und Mitth. 2, Chemisches Centralblatt 1883, No. 30, 31 und 32) gezeigt worden ist, giebt es zwei Krystall-Hauptarten, nämlich einfache Krystalle aus reinen Verbindungen und combinirte Krystalle aus verschiedenen Verbindungen. Letztere wurden weiter eingetheilt in Misch- und Schicht-

<sup>1)</sup> Zur Ermittlung der Endreaktion ist Schwefelammonium ganz ungeeignet, da die Oxalsäure die Fällung als Sulfür sehr verzögert. Man verdampft am besten eine kleine Probe in einem Platintiegel und schmilzt mit etwas Kaliumcarbonat.

<sup>2)</sup> Stark gekürzt; ungekürzt. als selbstständige Schrift, vom Verfasser (in Bonn) gratis zu beziehen.

<sup>3)</sup> M. C. Marignac, Archives des sciences physiques et naturelles, Genève, troisième période, tome XI, p. 399 ff.

<sup>4)</sup> O. Lehmann, Chem. Centralblatt 1883, 705 ff. und Groth's Zeitschrift f. Kryst. 8. 526 ff.

<sup>5)</sup> Hermann Kopp, diese Berichte 17, 1105 ff.