

krystallisirt, sich immer noch nicht aschenfrei zeigte. Fixe Basen sollten also bei der Darstellung der Asparaginsäure völlig ausgeschlossen werden.

Kupferaspartat ist in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich. Dennoch giebt die Lösung der Säure in Salmiaklösung mit Kupferacetat keinen Niederschlag, auch selbst dann nicht, wenn die Lösung durch Eindampfen concentrirt wird. Die Ursache liegt wohl zum Theil auch darin, dass Kupferacetat sich mit Salmiak partiell zu Kupferchlorid umsetzt. Wenn man aber auch die in der Salmiaklösung verbleibenden wenigen Gramme verloren giebt, so ist die beschriebene Methode der Darstellung von Asparaginsäure immer noch weit vortheilhafter als irgend welche andere, und der Verkaufspreis der nach derselben gewonnenen Asparaginsäure sollte 100—110 *M* per Kilogramm, also den vierten Theil des jetzigen, keineswegs übersteigen.

Florenz, Universitätslaboratorium.

630. J. Wieland: Hrn. Classen zur Antwort.

(Eingegangen am 28. November.)

In Heft 12 dieser Berichte S. 1611 habe ich einige elektrolytische Methoden des Hrn. Classen einer Kritik unterzogen, die von Hrn. Classen (diese Berichte Heft 15, S. 2351) eine Beantwortung erfahren hat. Diese Beantwortung des Hrn. Classen hat mich indess von der Brauchbarkeit beregter Methoden nicht überzeugen können, ich sehe mich im Gegentheile veranlasst, im Interesse meiner Fachgenossen, denen ich die mir erwachsene Zeitversäumniss bei Befolgung dieser Methoden ersparen möchte, meine Kritik ausführlicher und durch Zahlenbelege zu begründen.

Was zunächst die Trennung von Eisen und Mangan anbelangt, so habe ich nicht, wie Hr. Classen vermuthet, oxalsaures Kali allein, sondern, seinen anfänglichen Vorschriften entsprechend, erst oxalsaures Ammon allein, später beide Salze zusammen in grossem und kleinem Ueberschusse angewendet; das Mangansuperoxyd enthielt aber unter allen Verhältnissen beträchtliche Mengen von Eisen.

Eisen angewendet	Mangan angewendet	Eisen gefunden	Differenz
0.1112	0.1431	0.1098	0.0014 = 1.3 pCt.
0.1115	0.1431	0.1140	0.0015 = 1.3 »
0.1115	0.0580	0.1144	0.0011 = 0.9 »
0.1470	0.0290	0.1448	0.0022 = 1.5 »
0.1470	0.0145	0.1450	0.0020 = 1.3 »
0.1115	0.0116	0.1130	0.0025 = 2.2 »

Hr. Classen will diese schlechten Resultate auf die grosse Stärke der Ströme schieben, die ich angewendet habe. Ich habe jedoch nicht, wie Hr. Classen ohne jeden Anhaltspunkt glauben machen will, nur starke Ströme angewendet, sondern bin successive von schwachen zu starken Strömen übergegangen. Ich habe anfangs 2 Bunsen'sche Elemente benutzt und erst dann, als alle Versuche erfolglos blieben, stärkere Ströme verwendet. Hr. Classen beruft sich auf eine frühere Mittheilung (diese Berichte XIV, 1631), in welcher er zwei Bunsen'sche Elemente für ausreichend hält, vergisst aber, dass er später empfiehlt (diese Berichte XIV, 2772), die Elektrolyse mit zwei Bunsen'schen Elementen (grossen Formats) zwar einzuleiten, dann aber den Strom bei Beginn des Ausfallens von Mangansuperoxyd durch weitere Einschaltung von 1—2 Bunsen'schen Elementen zu verstärken. Ich handelte daher genau nach Hrn. Classen's Vorschrift, indem ich zur Einleitung der Elektrolyse 3 kleine Bunsen'sche Elemente verwandte und dann zur Verstärkung des Stromes 1—2 Bunsen'sche Elemente einschaltete. Erst dann, als auch diese Versuche kein günstigeres Resultat ergaben, schritt ich zur Verwendung noch stärkerer Ströme.

Ich wiederhole übrigens hier meinen Vorwurf, dass Hr. Classen nie eine genaue Angabe über Stromstärken macht. Ich glaube wenigstens nicht, dass Ausdrücke, wie »starker oder schwacher Strom, ein oder zwei Bunsen'sche Elemente«, unseren modernen Anforderungen einer Maassangabe entsprechen. ¹⁾

Die Trennung von Eisen und Aluminium ergab stets einen etwas zu hohen Gehalt an Eisen, da auch etwas Aluminium am negativen Pol mit dem Eisen ausfällt.

Eisen angewendet	Aluminium angewendet	Eisen gefunden	Differenz
0.1006	0.01	0.1009	+ 0.3 pCt.
0.1006	0.025	0.1010	+ 0.4 »
0.1006	0.05	0.1020	+ 1.4 »

Hr. Classen glaubt nun, ich hätte wieder 3—8 Elemente angewandt und so lange elektrolysiert, bis sich auch etwas Thonerde fest auf der Platinschale abgelagert habe. Hrn. Classens Voraussetzungen sind jedoch falsch. Für's erste verwandte ich nur 2—3 Bunsen'sche Ele-

¹⁾ Seit meiner Publikation hat übrigens Hr. Classen zu meiner Freude in seine Leitung ein Galvanometer eingeschaltet und giebt nun, wie ich, die Stromstärke in Ampère oder wenigstens Cubikcentimeter Knallgas an.

mente und für's zweite war an dem gefällten Eisen keine Spur festsetzender Thonerde sichtbar. Dass der Aluminiumgehalt desselben nicht etwa davon herrührt, dass die Elektrolyse zu lange fortgesetzt wurde, beweist der Versuch, dass sich das Eisen auch dann aluminiumhaltig erwies, wenn die Elektrolyse noch vor vollständiger Fällung des Eisens abgebrochen wurde. Hr. Classen bemerkt zu meiner Angabe: »Hr. Wieland hat hiermit eine neue Entdeckung, die Ausscheidung von Aluminium am negativen Pol, durch Elektrolyse von oxalsaurem Aluminiumdoppelsalz gemacht.« Ich wiederhole indess, dass sich nicht nur unter diesen Verhältnissen, sondern auch bei der Elektrolyse von reinem Ammoniakalaun (bei Zusatz von oxalsaurem Ammon) das Aluminium sich als metallglänzender, festhaftender Beschlag abgesetzt hat. Die Erscheinung tritt, wie Hr. Kiliani nachgewiesen hat, bei Verwendung von schwefelsaurer Thonerde mit einer Dynamomaschine noch schöner zu Tage. Ich kann indess die Priorität für diese Beobachtung nicht einmal für mich in Anspruch nehmen, da Hr. Joh. Braun (was Hr. Classen, der doch die Elektrolyse als seine Domäne zu betrachten scheint, merkwürdiger Weise entgangen ist) schon im December vorigen Jahres diese Beobachtung unter ähnlichen Verhältnissen gemacht und eine darauf gegründete Herstellung von Aluminium sogar zu Patent angemeldet hat!¹⁾

Dass das Plus in dem gefundenen Eisen wirklich von Aluminium herrührt, wird noch dadurch bewiesen, dass sich Eisen in dem abgeschiedenen Aluminiumhydroxyd wiederfindet. So enthielt das abgeschiedene Aluminiumhydroxyd bei Analyse 2. 0.8 pCt., bei Analyse 3. 1.5 pCt., der angewendeten Eisenmenge. Aus diesen Zahlen ergibt sich auch, dass der Fehler dieser Eisenbestimmungen grösser wird, je mehr Aluminium in der Eisenaluminiummischung vorhanden war. In Schlackenanalysen von 30—56 pCt. Eisengehalt gegen 0.86—8.1 pCt. Aluminiumgehalt, wie sie Hr. Classen anführt, werden daher die Fehler am wenigsten zu Tage treten. Es kann sogar ein scheinbar gutes Resultat erhalten werden, wenn das Minus an Eisen durch das Plus des mitgefällten Aluminiums zufällig compensirt wird.

Auch die Bestimmung des Mangans hat trotz des Widerspruches des Hru. Classen schlechte Resultate geliefert.

1. Das Mangansuperoxyd war stets kalihaltig. Zum Nachweis desselben braucht man keinen Spektralapparat, die alkalische Reaktion und die durch ein Kobaltglas beobachtete Flammenfärbung ist deutlich genug, um an der Anwesenheit des Alkalis nicht zweifeln zu können; dass das Mangansuperoxyd Alkali zurückhält, ist übrigens

¹⁾ Chem. Zeitg. 1884, No. 65, S. 1164. — Diese Berichte XV, 510.

nach den Versuchen von Volhard¹⁾ durchaus nicht überraschend. Nach seinen Erfahrungen fällt das Mangansuperoxyd selbst aus einer stark salpetersauren Lösung, welche Kobalt, Nickel, Zink, alkalische Erden, Alkalien enthält, nicht völlig frei von diesen Metallen; es wurden daher auch die von Gibbs, Schiel, H. Rose angegebenen Methoden zur Trennung des Mangans von diesen Metallen bereits verlassen.

2) Scheidet sich an der negativen Elektrode neben Mangansuperoxyd eine in Säuren unter Aufbrausen lösliche Verbindung ab. Hr. Classen sucht diese Beobachtung lächerlich zu machen, indem er sagt: »Hr. Wieland scheint also eine neue Manganverbindung, welche sich an der negativen Elektrode abscheidet und sich unter Aufbrausen löst, entdeckt zu haben.« Diese Manganverbindung entsteht aber thatsächlich, wie ich mich wiederholt überzeugt habe, und sie ist nichts anderes als kohlensaures Mangan. Die Vorwürfe, die durch das Entstehen eines Beschlags an der negativen Elektrode der Methode erwachsen, weist Hr. Classen in der ihm eigenen Weise zurück. Er schreibt den Misserfolg meiner Unachtsamkeit zu, in der ich die Elektrolyse stundenlang ausser Acht gelassen und einen zu grossen Ueberschuss von Kaliumoxalat verwendet hätte; in Folge dessen habe sich Mangansuperoxyd gemengt mit Kaliumhydrocarbonat an der negativen Elektrode abgeschieden. Seine Voraussetzungen treffen jedoch auch hier nicht zu; es entsteht, wie erwähnt, kein Kaliumhydrocarbonat, ich verwendete auch nur die von ihm selbst empfohlene Menge von Kaliumoxalat (3 g) und auch, als ich die Elektrolyse schon nach $\frac{1}{4}$ Stunde also lange vor vollständiger Fällung des Mangans abbrach, hatte sich Mangansuperoxyd neben Carbonat an der negativen Elektrode abgeschieden. Man ist in letzterem Falle genöthigt, diesen Beschlag wieder aufzulösen und auf andere Weise zu fällen; gewiss eine recht einfache Methode!

Aus Vorstehendem ergibt sich wohl zur Genüge, dass ich die Methoden des Hrn. Classen nicht leichtfertig, sondern unter genauer Einhaltung seiner Vorschriften geprüft habe. Es wäre nun schwer zu begreifen, wie Hr. Classen und ich bei genauer Befolgung derselben Methode zu verschiedenen analytischen Resultaten kommen sollten. Dies ist aber nun gar nicht der Fall, denn meine Analysen stimmen nicht schlechter oder besser gesagt, ebenso schlecht mit der Theorie überein, als die des Hrn. Classen und ich hätte die Unbrauchbarkeit seiner Methode ebenso gut aus seinen eigenen Zahlenbelegen beweisen können.

Auf Seite 2354 (oben), wo er die Trennung von Eisen und Mangan mittheilt, veröffentlicht er Zahlen, welche bei den 4 Analysen sich nur

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 198, 358.

einmal der Theorie auf 0.2 pCt. nähern, dann aber sich um 0.4, 0.6, 0.9, ja sogar 5.4 pCt. von der Theorie entfernen. Seite 2355 enthält die Resultate von Analysen, bei welchen der Manganniederschlag zum Theil in Oxalsäure gelöst wurde¹⁾; in der ersten und dritten Reihe (Niederschlag nicht gelöst) nähern sich unter den 11 Analysen nur zwei der Theorie auf 0.2 pCt., die übrigen bleiben um 0.45, 0.6, 0.7, 0.7, 0.7, ja um 0.9, 1.0 und 1.2 pCt. hinter der Theorie zurück. Die zweite, vierte und fünfte Reihe (Manganniederschlag gelöst) enthält unter 32 Analysen Resultate mit den Differenzen 0.4, 0.6, 0.5, 0.4, 0.5, 0.6, 0.5, 0.9, 1.1, 1.0, 1.7, 1.3 pCt. Fast die Hälfte der Analysen ergab also gänzlich unbrauchbare Resultate und zwar sind diese auffällig schlechten Resultate nicht etwa nur von Schülern des Hrn. Classen, sondern von Hrn. Classen selbst erhalten worden, so z. B. entfernen sich die Zahlen der dritten Reihe, die Hr. Classen selbst erhalten hat, in den 3 Analysen um 0.7, 1.0, 1.2 pCt. von der Theorie; in der fünften Reihe finden sich unter vier Analysen zwei mit Differenzen von 1.7 und 1.3 pCt.

Freilich hütet sich Hr. Classen seine Zahlenbelege immer in Procenten anzugeben, wobei die Fehler in die Augen springen würden. Hr. Classen zieht es vor, nur die angewendeten und die gefundenen Gewichtsmengen anzugeben und erreicht dabei, dass die Differenz erst in der dritten Dezimale auftritt und dass der Fehler um so kleiner scheint, je weniger Substanz er anwendet. In Wirklichkeit ist natürlich das Umgekehrte der Fall.

Wenn man bedenkt, dass Hr. Classen als Beleganalysen doch nicht gerade die schlechtesten angegeben haben wird, so muss man sich höchlichst wundern, dass er Methoden mit solchen Beleganalysen sich zu empfehlen getraut!

München, Laboratorium der techn. Hochschule.

¹⁾ Hr. Classen scheint in dieser Beziehung jetzt anderer Ansicht geworden zu sein, denn er löst den Manganniederschlag auch bei Gegenwart geringer Manganmengen, nicht mehr wie früher, nur, wenn der Mangangehalt das Doppelte des Eisen beträgt (diese Berichte XIV, 1631).