

Ich beabsichtige, die Untersuchung dieser Körper weiter zu verfolgen, und hoffe durch Einwirkung des Anilins auf die drei theoretisch möglichen und jetzt sämtlich zugänglichen Mononitrophenacylbromide zweckentsprechende Ergebnisse zu sammeln, die ich nicht verfehlen werde, seiner Zeit der Gesellschaft mitzuthemen.

27. Alex. Classen: Bemerkungen zu der Antwort des Herrn Wieland.

(Eingegangen am 17. Januar.)

Nachdem ich in meiner Entgegnung auf die Kritik des Hrn. Wieland betont habe, dass in letzterer nicht einmal das Princip der elektrolytischen Trennung des Eisens von Mangan richtig wiedergegeben ist, bringt Hr. Wieland in einer »Antwort«, im Interesse seiner Fachgenossen, ein halbes Dutzend Zahlenbelege zur Begründung seiner Kritik. Diese Belege sind für mich besonders interessant und auffallend, als gerade bei den Mengenverhältnissen, bei welchen die Trennung des Eisens von Mangan ohne nochmalige Lösung des Manganniederschlags gelingt, Hr. Wieland die grössten Differenzen aufzuweisen hat. Indem nun Hr. Wieland die gefundene Menge von Eisen auf 100 Theile des eingewogenen Eisenmetalls, und nicht auf die eingewogene Mischung von Eisen und Mangan berechnet, erhält er, da nur 0.1 bis 0.14 g Eisen angewendet werden, Differenzen von 1 bis 2 mg, entsprechend ebensoviele Procente. Hr. Wieland beurtheilt in gleicher Weise auch die in meiner Entgegnung erbrachten neuen Zahlenbelege und meint, ich hütete mich wohl, meine Zahlenbelege in Procenten anzugeben, wobei die Fehler in die Augen seiner Fachgenossen springen würden. Diese, sowie auch eine zweite Insinuation, dass ich gerade nicht die schlechtesten Beleganalysen angegeben habe, weise ich entschieden zurück und bemerke, dass es Jedem unbenommen bleibt die Zahlen in Procenten umzurechnen. Diese Umrechnung haben meine Beleganalysen auch keineswegs zu fürchten, nur beziehe ich, wie jeder Analytiker, die Procente von Eisen auf die künstlich hergestellte Eisenmanganverbindung. Wenn Hr. Wieland die Zahlenbelege anerkannter Methoden in seiner Weise interpretiren will, so wird schliesslich keine Trennungsmethode existiren, welche Gnade vor seinem Auge findet.

Bunsen, welchem wir die ausgezeichnete Methode zur Trennung des Antimons von Arsen verdanken, giebt z. B. folgende Analysenbelege an:

	Angewandt	Gefunden		Angewandt	Gefunden
Sb_2S_3	0.1610	0.1600 g	oder	58.12	58.06 pCt.
As_2O_3	0.1160	0.1155 g		41.88	41.94 »
	0.2770	0.2755 g		100.00	100.00 pCt.

Hr. Wieland wird das gefundene Schwefelantimon und Arsen auf 100 Theile der eingewogenen Mengen von Sb_2S_3 und As_2O_3 und nicht auf die Summe beider berechnen und alsdann für Sb_2S_3 99.37 für As_2O_3 99.56 pCt. statt 100 pCt. erhalten.

Ebensowenig wird Hr. Wieland die Genauigkeit der schönen Volhardt'schen Methoden anerkennen, welcher z. B. für die Analyse von Jodoform folgende Belegzahlen angiebt:

Angewandt	Gefunden	Berechnet	Gefunden
Jodoform	Jod	CHJ_3	Jod
0.6051	0.592 g	96.7	97.8 pCt.

In 0.6051 g Jodoform sind enthalten 0.5851 g Jod. Gefunden wurden 0.5920 g Jod = 101.2 pCt.

Wenn Hr. Wieland sich in der Literatur umsehen will, so wird er finden, dass noch andere Autoren in derselben Art die Genauigkeit ihrer Methoden prüfen. So publicirt, in der Fresenius'schen Zeitschrift, z. B. H. Hübner eine Trennung des Jods von Chlor und erhält, auf das angewandte Gemenge von Chlorkalium und Chlor-natrium berechnet, Differenzen von 0.23 und 0.44 pCt. Auf die absolute Chlormenge berechnet, würde aber die Differenz von 0.44, 1.3 pCt. ausmachen, also 101.3 statt 100 pCt. erhalten werden.

Gibbs führt in derselben Zeitschrift ähnliche Analysenbelege für die elektrolytische Bestimmung von Kupfer in Kupfervitriol an.

Wenn ich nun die in meiner Entgegnung enthaltenen Zahlen für Eisen auf das Gemisch von Eisen und Mangan in Procente umrechne, was, da ich beide Bestandtheile als Metalle annehme, für die Methode die ungünstigsten Zahlen ergiebt, so gestaltet sich die Sache doch wesentlich anders. Die von Wirth und Bongartz ausgeführten Versuche ¹⁾ liefern alsdann —0.44, —0.49, —0.29, —0.43, —0.16 pCt. Eisen.

¹⁾ In der betreffenden Entgegnung sind einige Zahlen verdruckt worden. So muss es auf S. 2354 nicht 0.1255, sondern, wie in der zweiten Analyse 0.1235 g Eisen und gefunden 0.1227 g Eisen heissen. Die von Hrn. Wieland berechnete Differenz von 5.4 pCt. reducirt sich also auf 0.44 pCt. Ein anderer Druckfehler wurde bereits in Heft 16 rectificirt.

In der zweiten Reihe ¹⁾ (Hufschmidt) berechnen sich die Differenzen an Eisen zu + 0.28, - 0.21, + 0.25, - 0.25, + 0.13, - 0.20, - 0.18, - 0.26, - 0.35, + 0.03, + 0.05, - 0.11 pCt., in der vierten Reihe (Classen) - 0.1, - 0.16, + 0.19, - 0.31, - 0.32, - 0.39, - 0.04, - 0.26, - 0.34, + 0.09, - 0.36, - 0.1, - 0.31 pCt.

Bei den auf Trennung des Eisens von Thonerde bezüglichen Resultaten beträgt die Differenz zwischen 0 bis 0.26 pCt. Eisen, die auf Bestimmung des Mangans sich beziehenden Resultate (Hufschmidt) ergeben Differenzen von + 0.19, + 0.03, - 0.12, + 0.26, + 0.35, - 0.20, + 0.03, + 0.19, - 0.12 pCt. $Mn_3 O_4$.

Hr. Wieland glaubt mir den Vorwurf machen zu dürfen, dass ich nie genaue Angaben über Stromstärken mache und freut sich, dass seit seiner Publikation ich dazu übergegangen sei, ein Galvanometer in die Leitung einzuschalten. Wenn Hr. Wieland die einschlägige Literatur verfolgen wollte, so würde er finden, dass ich elektrische Messungen vornahm, ehe derselbe daran dachte, Elektrolysen zu studiren. Bei der Trennung des Eisens von Mangan speciell kommt es aber in der That nicht darauf an, ob die Elektrolyse mit einem Strom von 10 oder 20 ccm Knallgas in der Minute eingeleitet, beziehungsweise zu Ende geführt wird; es hat die Stromstärke nur Einfluss auf die Zeitdauer des Versuchs. Wenn ich bei dieser Trennung die Einleitung der Elektrolyse mit 2 Bunsen'schen Elementen und spätere Verstärkung um 1 bis 2 Elemente empfahl, so war für diesen speciellen Fall die Stromstärke hinreichend präcisirt. Freilich habe ich nicht voraussetzen können, dass man sich versucht fühlen würde, auch Stromstärken von nahezu 3200 ccm Knallgas anzuwenden!

Bezüglich der Trennungsmethode des Eisens von Aluminium besteht Hr. Wieland, unter Beibringung von drei Versuchen, darauf, dass bei der Elektrolyse oxalsaurer Doppelverbindungen Aluminiummetall niedergeschlagen werde. Wenn man indess erwägt, dass das oxalsaure Ammonium oder Kalium in jedem Falle durch den Strom in Carbonat umgesetzt wird, so ist es einleuchtend, dass die Elektrolyse des betreffenden Doppelsalzes nur Thonerde und nicht Aluminium analog wie die Elektrolyse des oxalsauren Doppelsalzes von Chrom, Beryllium oder Uran, nicht Metall, sondern Hydroxyde von Chrom etc. liefern kann und, wie ich bereits früher bewiesen habe, auch wirklich liefert. Hr. Wieland glaubt zur Bekräftigung seiner Behauptung das

¹⁾ Die in der ersten und dritten Reihe früher publicirten Zahlen werden nicht als Belege für die Genauigkeit der Methode, sondern, wie auch bemerkt, nur deshalb angeführt, um Hrn. Wieland den Effekt der nochmaligen Lösung des Mangan-Niederschlags zu zeigen. Nichtsdestoweniger hat Herr Wieland auch diese Zahlen zur Discrediting der Methode verwortheret.

Patent von J. Braun und einen Versuch von Kiliiani heranziehen zu müssen und meint, dass ersterer dieselbe Beobachtung unter ähnlichen Verhältnissen gemacht habe. Ich bin unsicher, was man unter ähnlichen Verhältnissen versteht, denn in der mir vorliegenden Patentschrift des Patentamtes (No. 28760) heisst es ausdrücklich, dass es sich um Elektrolyse von Alaunlösung handle, welche zur Vermeidung des Ausfällens der Thonerde eine nicht flüchtige organische Säure (z. B. Weinsäure) enthalte¹⁾. Oder rechnet man auch die Oxalsäure zu den nicht flüchtigen organischen Säuren? Der Versuch von Kiliiani, welcher mit Hülfe einer Dynamomaschine Aluminium aus der Lösung von Aluminiumsulfat abscheidet, hat doch mit meiner Methode nicht das Geringste zu schaffen.

Mein Assistent Hr. Eliasberg hat neuerdings sowohl Lösungen von reinen oxalsauren Thonerdeverbindungen, als auch Gemenge dieser mit oxalsaurem Eisendoppelsalz, der Elektrolyse mit einem Strom von circa 2 Ampères unterworfen und in keinem Falle eine Spur von Aluminium erhalten.

Trotz der für die Bestimmung von Mangan erbrachten 12 weiteren Belegzahlen bleibt Hr. Wieland, ohne indess eine einzige Zahl aufzuweisen, bei seiner Behauptung stehen: »Das ausgeschiedene Superoxyd ist doch kalihaltig«. Hr. Wieland findet seine Beobachtung auch nicht überraschend und bezieht sich auf Versuche von Volhardt u. A., gerade als ob die genannten Autoren das Mangansuperoxyd durch Elektrolyse dargestellt hätten.

Bezüglich der Manganverbindung, welche Hr. Wieland an der negativen Elektrode beobachtet haben will und welche mir, trotzdem mehr als hundert Elektrolysen dieser Art von Anderen und mir hier ausgeführt wurden, nie zu Gesichte gekommen ist, bemerkte Hr. Wieland in seiner »Kritik«, dass dieselbe sich theilweise in verdünnter Schwefelsäure unter Aufbrausen löse. In seiner »Antwort« auf meine Entgegnung sagt nun derselbe, diese Manganverbindung sei nichts anderes, als kohlen-saures Mangan. Ist denn kohlen-saures Mangan nur theilweise in Schwefelsäure löslich?

Wie Hr. Wieland zu dem Schlusse gelangt, dass er unter genauer Einhaltung meiner Vorschriften geprüft habe und dass meine Zahlen ebenso schlecht mit der Theorie übereinstimmen als die seini-gen, ist hiernach unerklärlich. Ebenso unerklärlich ist auch die Art und Weise, welche Hrn. Wieland beliebt, mir gegenüberzutreten. Dies mein letztes Wort Hrn. Wieland gegenüber.

Aachen, den 15. Januar 1885.

¹⁾ In derselben Weise habe ich, schon vor etwa 4 Jahren, in Gemeinschaft mit v. Reis, Versuche angestellt, um die Trennung der Thonerde von Eisen zu bewirken.