

bereits wesentlich im Patent Nr. 3229 enthalten ist."

Zwar wurde die Firma Gans & Co. (Cassella & Co.) daraufhin mit ihrer Anmeldung abgewiesen, erhielt aber dann von den Höchster Farbwerken Lizenz zur weiteren Ausübung des angemeldeten Verfahrens. Das Farbwerk Griesheim a. M. aber mußte den auf mehrere 100 K pro Tag eingerichteten und ca. 2 Jahre hindurch geführten Betrieb einstellen, trotzdem es die  $\gamma$ -Disulfosäure nach dem Fällungsverfahren darstellte, dessen Anwendung auf die Disulfosäuren des  $\beta$ -Naphtols ebenso neu erscheinen sollte, als es seinerzeit der „Aktiengesellschaft“ bezüglich der Monosulfosäuren gelungen war, die Neuheit des Trennungsverfahrens festzustellen.

In bezug auf die diesen Gegenstand betreffenden Angaben von Schultz<sup>2)</sup> möchte ich bemerken, daß es nach der vorher geschilderten Entwicklung wohl kaum möglich ist, daß in den Jahren 1878 und 1882 die in Redestehenden Farbstoffe Nr. 97 und 124 auch nur in annähernder Reinheit vorgelegen haben können, wie sie den daselbst angegebenen Formeln oder den beigefügten Namen entsprechen.

Die  $\beta$ -Naphtol- $\gamma$ -disulfosäure wird jetzt als saures Kaliumsalz in nahezu chemischer Reinheit in den Handel gebracht und dient als Ausgangsprodukt für die Herstellung der für die Azo-farbenindustrie so überaus wichtigen Amidonaph-tolsulfosäure  $\gamma$ .

Der Sulfierungsprozeß erstreckt sich aber noch auf die Bildung einer Reihe von Sulfosäuren, welche ihre Entstehung der Naphtylschwefelsäure verdanken, und die in Form ihrer Erdsalze erhalten werden können. Wenn gleich sie zur Farbstoffbildung nicht beitragen können, so geben sie doch Aufschluß über den bei der Sulfierung des  $\beta$ -Naphtols entstehenden Verlust.

Die Sulfosäuren des  $\alpha$ -Naphtols<sup>3)</sup>, namentlich die technisch wichtigeren, entstehen meistens auf Umwegen, durch Nitrieren von Naphtalin-sulfosäuren mit nachfolgender Reduktion, Diazotierung der entstandenen Naphtylaminsulfosäuren und späterer Verkochung. Dieselben haben erst in neuerer Zeit Bedeutung erlangt, werden aber in solchen Massen, wie die des  $\beta$ -Naphtols, nicht hergestellt.

**Anmerkung:** Auch der unter dem Namen Sulfanilgelb erwähnte Farbstoff entspricht nicht der von Schultz (Chemie d. Steinkohlenteers, 2. Aufl., 2, 309; ferner Farbstofftabellen 1897, Register) angegebenen Formel und steht im Widerspruch mit dem Inhalt des S. 1206 veröffentlichten Patentes Nr. 49363. Das von der Firma Beyer & Kegel eine Zeitlang unter dem Namen Para-sulfurin in den Handel gebrachte Produkt entsprach, wie sich später herausstellte, der Diazo-amidooverbindung S. 309 und wurde aus Sulfanilsäure nach Patent Nr. 49363 erhalten; das entsprechende Produkt aus Metanilsäure führte den Namen Metasulfurin.

<sup>2)</sup> Farbstofftabellen 1897, Nr. 97 und 124.

<sup>3)</sup> Diese Z. 1896, 556 ff.; Gattermann und Schulze, Berl. Berichte 30, 50.

## Bemerkungen über die Einrichtung und Prüfung maßanalytischer Meßgeräte.

Von W. SCHLOESSER, Charlottenburg.

(Eingeg. d. 29.7. 1904)

An meine Arbeit: „Über die Einrichtung und Prüfung der Meßgeräte für Maßanalyse“<sup>1)</sup> hat Herr Prof. Julius Wagner einige Bemerkungen geknüpft<sup>2)</sup>, welche mich gleich nach ihrem Erscheinen zu dem Versuche veranlaßten, in längeren brieflichen Darlegungen die zwischen ihm und mir bestehenden Meinungsverschiedenheiten zu klären. Darauf hat Herr Wagner mir auch für die Osterferien eine Antwort versprochen. Da diese aber noch aussteht, würde sich eine längere Zurückhaltung meiner nun notgedrungenen Erwiderung nicht mehr rechtfertigen. Ich lasse sie deshalb jetzt, wenn auch etwas post festum, in möglichster Kürze und im Anschluß an die von Wagner gewählte Anordnung hier folgen.

1. Daß die Justierung und Prüfung der auf wahres Liter bezogenen geeichten Geräte bei Benutzung der von mir mitgeteilten Tabellen keine größeren Schwierigkeiten verursachen, als diejenigen Mohrscher Maße, wird sowohl von Wagner (l. c. S. 34), wie namentlich auch von Lunge<sup>3)</sup> anerkannt. Und da in der praktischen Anwendung der Maße beider Systeme ein Unterschied nicht vorhanden ist, so steht der Ausmerzung Mohrscher Geräte auch von diesem Gesichtspunkte aus nichts entgegen. Allerdings darf man nicht eine Tür für das metrische System öffnen und gleichzeitig eine zweite freihalten, durch die das Mohrsche in Gestalt „scheinbarer Gramme“ wieder seinen Einzug nehmen kann. Auf solche Weise würden diese Maße niemals zum Verschwinden gebracht werden, wie denn ungezählte verschiedene Fuß und Pfund auch heute noch im Gebrauche sein würden, wenn sie nicht gesetzlich verboten worden wären. Zu einer Ausdehnung dieses Verbots auf die nicht zum Zumessen im öffentlichen Verkehre dienenden chemischen Meßgeräte bieten jedoch die bestehenden allgemeinen gesetzlichen Bestimmungen keine Handhabe. Werden aber erst einmal metrische Maße in großem Umfange auch in der Maßanalyse gebraucht, so muß das Nebeneinanderbestehen beider Systeme zu ernstlichen Unzuträglichkeiten führen. Es wäre deshalb sehr zu wünschen, daß auch die Chemiker sich dem Streben der übrigen Vertreter der Wissenschaft, der Technik und des Handels nach dem Alleingebräuche des metrischen Systems energischer und konsequenter als bisher anschließen.

<sup>1)</sup> Diese Z. 16, 953, 977, 1004. — Vgl. auch W. Schloesser, „Über maßanalytische Meßgeräte“, Chem.-Ztg. 28, 4.

<sup>2)</sup> Wagner, „Über die Einrichtung und Prüfung der Meßgeräte für Maßanalyse“, Diese Z. 1904, 33.

<sup>3)</sup> Lunge, „Beiträge zur chem.-technischen Analyse“, Diese Z. 1904, 198. — Ich freue mich, daß meine in demselben Sinne ausgesprochene Ansicht diese Bestätigung gefunden hat.

2. Die Zulassung zweier Normaltemperaturen ( $15^{\circ}$  und  $20^{\circ}$ ) für die geeichten Geräte ist weder, wie Wagner meint, „vom Standpunkt des metrischen Systems unverständlich“ — denn zwischen diesem System und der Normaltemperatur besteht doch kein Zusammenhang — noch ist sie „eine Konzession an die Anhänger des Mohrschen Liters“ —, denn zwei auf verschiedene Temperaturen justierte metrische Litermaße grenzen bei ihren Temperaturen gleiche, zwei Mohrsche Maße dagegen verschieden große Räume ab. Auf die Frage nach der für die Praxis zweckmäßigen Normaltemperatur will ich mich nicht einlassen, da nach Wagner „die Unterschiede .... selbst bei  $10^{\circ}$  Abweichung mit  $0,27\%$  ... ohne sonderliche Bedeutung beim Gebrauche“ sind. Wenn er aber angibt, daß (bei Benutzung der eingangs erwähnten Tabellen) durch die Vernachlässigung der Änderungen des Dunstdrucks größere Fehler als 270 mg pro l entstehen könnten, so muß ich demgegenüber hervorheben, daß dieser Fehler selbst im ungünstigsten Falle nicht einmal 10 mg erreicht.

3. Nach Wagner besteht ein Unterschied zwischen dem, der ein Meßgerät prüft, und dem, der es gebraucht. Jener soll erst die Bestimmung des Inhalts des Geräts vornehmen und danach seine „Gebrauchsweise“ regeln, der Chemiker dagegen soll umgekehrt verfahren. Nun kommt eine Regelung der Gebrauchsweise nur bei Geräten auf Ausguß in Frage. Steht aber einmal fest, daß ein Gerät auf Ausguß gebraucht wird, so kann doch weder von seiner Inhaltsbestimmung, noch von seinem praktischen Gebrauche eher die Rede sein, als bis über die Art des Ablaufs und die Wartezeit Festsetzungen getroffen sind. Bestände nun für die Geräte auf Ausguß in der Praxis eine allgemein anerkannte Art der Entleerung, oder hätte sich wenigstens über ein bestimmtes Verfahren Einigkeit erzielen lassen, so müßte ohne Zweifel dieses und nur dieses bei der Prüfung zur Anwendung gelangen. Tatsächlich ist aber weder das eine, noch das andere der Fall, und deshalb ist zu seiner Zeit nur übrig geblieben, für die Eichung auf Grund besonderer Versuche eine bestimmte Methode vorzuschreiben. Vom Standpunkte der Genauigkeit liefert diese Methode: Ablauf an der Wand mit Abstreichen der Ablaufspitze — etwas größere Gewähr, als der freie Ablauf mit Abstreichen, weil in letzterem Falle die Menge der beim Abstreichen entfernten Flüssigkeit durch die Art des Abstreichens und die Länge der Fläche, über welche man abstreicht, modifiziert wird. Durch absichtlich möglichst verschiedenes Verfahren in dieser Beziehung haben wir z. B. bei einer Pipette von 20 ccm Differenzen bis zu 65 cmm gehabt. Dagegen wird beim Ablauf an der Wand durch das Abstreichen nur eine relativ geringe Menge Flüssigkeit entfernt, so daß etwaige Verschiedenheiten in der Art des Abstreichens merkliche Differenzen nicht verursachen. Im übrigen geben beide Methoden, vorausgesetzt, daß die Beobachtungen unter sonst gleichen Bedingungen angestellt werden, und daß bei freiem Ablauf beim Abstreichen des Tropfens eine möglichst vollständige Entleerung bewirkt wird,

für die Größe eines Geräts sehr nahe gleiche Werte. Die Mitteilung des Beobachtungsmaterials glaube ich unterlassen zu dürfen, da man sich von der Richtigkeit meiner Angabe leicht überzeugen kann. Ob im Interesse der Sicherheit der Analyse der freie Ablauf vorzuziehen ist, bleibe hier unerörtert.

4. Daß das Ausblasen dem Ablauf an der Wand mit Abstreichen in der Genauigkeit nachsteht, namentlich, weil sich über Intensität und Dauer des Blasens bestimmt befolgbare Vorschriften nicht geben lassen, habe ich (l. c. S. 1009) zahlengemäß bewiesen. Wagner, dem „die beim Ausblasen erreichte Genauigkeit vollständig genügte“ (Maßan. Stud. S. 17), will dies Verfahren jetzt nur noch bei Kapillarpipetten anwenden und es auch hier möglichst durch das von F. Kohlrausch eingeführte Auswärmnen er setzen. Dies Verfahren ist in der Tat prinzipiell einwandfrei, weil bei ihm nur die nach beendetem Auslaufe kapillar zurückgehaltenen Flüssigkeitsmengen entfernt werden. Es ist deshalb frei von den Ungleichmäßigkeiten, welche durch die zu verschiedenen Zeiten und bei verschiedenen Personen verschiedene Art und Intensität des Ausblasens, namentlich aber auch durch die beim Ausblasen unvermeidlich eintretende Verschmutzung der inneren Wandungen entstehen. Da der Ablauf an der Wand durch kleine Unregelmäßigkeiten immerhin etwas beeinflußt wird, so müßte er in der Genauigkeit dem Auswärmnen etwas nachstehen. Dies wird in der Tat sowohl durch die Versuche Wagners, wie durch eigene Versuche bestätigt, wenn auch bei den letzteren der Unterschied nur ein ganz verschwindender ist.

5. Wagner behauptet aber weiter: „ausgeblasen oder ausgewärmt müssen die Kapillarpipetten werden, weil sonst die kapillar zurückgehaltenen Flüssigkeitsmengen sich unzulässig unterscheiden“. Zum Beweise seiner Ansicht teilt er Beobachtungen an einer 1 ccm-Pipette mit, die indes durch unsere Versuche mit einer 2 ccm-Pipette nicht bestätigt werden. Die Ergebnisse dieser Versuche, sowie derjenigen Wagners, lasse ich hier folgen:

	Beobachter Wagner	Raumgehalt der Pipette in cmm	
	bei Ausblasen	bei Ablauf an	oder Auswärmn.
	der Wand		
Wasser	976,6	—	—
$\frac{1}{1}$ -n. NaCl	975,4	951,0	951,0
$\frac{1}{10}$ -n. NaCl	974,8	956,5	956,5
$\frac{1}{1}$ -n. $\text{NH}_4\text{OH}$	978,2	965,4	965,4
$\frac{1}{10}$ -n. $\text{NH}_4\text{OH}$	975,2	957,9	957,9

	Beobachter: Grimm, Hübscher, Schloesser	Raumgehalt der Pipette in cmm	
	bei Auswärmn.	bei Ablauf an	der Wand
Wasser	2014,9	2002,3	—
$\frac{1}{1}$ -n. NaCl	2008,8	1997,1	—
$\frac{1}{1}$ -n. $\text{NH}_4\text{OH}$	2007,7	1997,6	—

Bei unseren Versuchen sind also von den beiden Titrierflüssigkeiten beim Auswärmn 6,1 und 7,2 cmm, bei Ablauf an der Wand 5,2 und 4,7 cmm weniger ausgetreten, als vom Wasser, so daß die Differenzen bei letzterem Verfahren

kleiner sind, als beim Auswärmens. Die mittleren Abweichungen der Einzelbeobachtungen von ihren zugehörigen Mittelwerten sind beim Auswärmens 0,6, bei Ablauf 0,7 cmm. Die Versuche bestätigen somit den bereits früher von mir gezogenen Schluß, daß bei den verschiedenen Arten der Entleerung die Differenzen zwischen der Menge des ausgetretenen Wassers gegen diejenige anderer Flüssigkeiten von derselben Größenordnung sind. Möglicherweise lassen sich die abweichenden Erfahrungen Wagners dadurch erklären, daß er, wie aus einer Bemerkung auf S. 23 seiner maßanalytischen Studien hervorgeht, die Pipetten beim Auslaufe nicht senkrecht, sondern unter einem Winkel von ca. 45° hält. Ein genaueres Eingehen auf die Frage, sowie auch auf den Nachlauf und den Benetzungs-rückstand verspare ich mir auf eine andere Gelegenheit. Jedenfalls liegt nach unseren Versuchen durchaus kein Grund vor, die Entleerung der Kapillarpipetten anders, als durch Ablauf an der Wand mit Abstreichen der Spitze zu bewirken. Die Sicherheit der Beobachtung gewinnt dabei, wenn man, wie ich schon in meiner vorigen Arbeit erwähnt habe, die Pipette nach der Einstellung auf die Marke von außen anhaftenden Tropfen säubert, nicht aber vorher, da dann nach der Einstellung eine nochmalige Säuberung der Ablaufspitze erforderlich wird.

Schließlich muß ich noch bemerken, daß Wagners Berufung auf die Beobachtungen von F. Kohlrausch in betreff der Genauigkeit des Auswärmens bei Kapillarpipetten nicht zulässig ist. Kohlrausch bestimmte nämlich den Inhalt seiner Pipetten auf Einguß<sup>4)</sup>), ein Verfahren, das selbstverständlich eine größere Genauigkeit gewährt, als die Prüfung auf Ausguß, weil bei ihm eine Entleerung der Pipette nicht stattfindet. Auch ist es nicht zulässig, wie Wagner es tut, die durchaus einwandfreie Methode des Auswärmens mit der in keiner Beziehung zu rechtfertigenden des Ausblasens zu identifizieren. Er erklärt zwar, gegen meine Ansicht von der Unzuverlässigkeit des Ausblasens ständen tausendfältige Erfahrungen seines Instituts, meint aber doch, im Sinne meiner Ansicht, am besten eiche man sich solche Pipetten selbst. Endlich sprechen für seine Angabe, man könne mit einer Kapillarpipette bei Ausblasen eine Genauigkeit von 1% erreichen, die drei ad hoc von ihm angestellten Beobachtungen nicht.

6. In bezug auf die Fehlergrenzen<sup>5)</sup> kann ich mich kurz fassen, zumal eine Neuregelung

<sup>4)</sup> F. Kohlrausch und M. E. Maltby, „Das elektrische Leitvermögen wässriger Lösungen usw.“, Abhandlungen der Physik.-Technischen Reichsanstalt, 3, 183.

<sup>5)</sup> Nach Wagner kennt die Normal-Eichungskommission den Begriff „Fehlergrenze nicht, den H. Schloesser ohne weitere Erörterung gebraucht“. Dieses Wort, im Sinne „zulässige Abweichung“ findet sich jedoch in allen einschlägigen Bestimmungen dieser Behörde, auch in denen über chemische Meßgeräte, und Wagner hat es bereits ohne nähere Erläuterung in seinen Maßan. Stud. S. 28 in dem gleichen Sinne gebraucht.

in nächster Zeit eintreten wird. Auf S. 33 seiner zitierten Abhandlung bezeichnet Wagner „die erlaubten Fehler der Normal-Eichungskommission zu hoch“, auf S. 38 wünscht er, daß sie allgemein angenommen würden. Die maximale Abweichung will er auf 1% festsetzen. In einer kleinen Tabelle hatte ich gezeigt, daß für Pipetten die amtlichen Fehlergrenzen zum Teil geringer sind. Diese Tabelle verbessert Wagner, übersieht aber dabei, daß von 30 bis 75 cmm die zulässige Abweichung 50 cmm, darüber hinaus, bei 200 cmm 100 cmm (nicht, wie er ansetzt: 200 cmm) beträgt.

7. Gegen das von Wagner gewählte Verfahren, die Fehler einer Bürette durch sukzessive Summierung derjenigen aneinanderstoßender, kleiner (1—2 cmm) Intervalle zu ermitteln, hatte ich einerseits eingewandt, daß bei Innehaltung einer Wartezeit die direkt und die aus der Summierung abgeleiteten Fehler systematisch von einander abweichen und anderseits auf die zahlreichen Mängel hingewiesen, die dem Summierungsverfahren im allgemeinen und der Verwendung der Kalibrierpipette im besonderen anhafteten. Wagner meint, ich hätte die prinzipielle Anwendbarkeit der Kalibrierpipette dadurch anerkannt, daß ich die Überlaufpipette zum Justieren anderer Geräte empfohlen hätte. Nun handelt es sich aber beim Justieren darum, die Marke so zu legen, daß ihr Fehler eine gewisse Größe nicht überschreitet, und hierzu reicht, wie ich mich durch Versuche seinerzeit überzeugt habe, die Überlaufpipette aus. Bei der Messung kommt es dagegen darauf an, den Betrag der Abweichung von der Richtigkeit festzustellen, und zu diesem Zwecke ist weder die eine, noch die andere Pipette zu gebrauchen. Im übrigen führt Wagner noch zugunsten der Messung an, daß hierbei die von mir beim Wägen während der Wartezeit beobachtete Verdampfung nicht eintrete. Dieser experimentelle Mangel läßt sich jedoch, nachdem er einmal erkannt worden ist, ohne jede Mühe heben, andernfalls geht er auch in die Bestimmung des Fehlers der Kalibrierpipette ein.

#### Bemerkungen zu vorstehendem Aufsatze.

Von JULIUS WAGNER.

(Eingeg. d. 28. 9. 1904.)

Um die weitere Besprechung möglichst abzukürzen, hat mich die Redaktion zu sofortiger Äußerung an dieser Stelle veranlaßt. Herr Schloesser hatte mir einige 40 Fragen vorgelegt, zu deren anfänglich beabsichtigter schriftlichen Erledigung mir schließlich die Zeit fehlte.

Ich möchte kurz folgendes bemerken.

Zu 1. Für das wahre Liter trete ich vollständig ein, glaube aber nicht an baldigen Erfolg, wenn nicht die Bezeichnung Liter geschützt wird. (Vgl. Z. f. Elektrochem. 10, 465/466.)

Zu 2. Das Bestehen verschiedener Normaltemperaturen ist tatsächlich eine Konzession an die Anhänger des Mohrschen Liters, denn diese