

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1896. Heft 8.

## Über kalte Verseifung. II.

Von

Dr. Rob. Henriques.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium für Handel und Industrie.)

Vor Kurzem (d. Z. 1895, 721) habe ich an einer grösseren Reihe von Beispielen gezeigt, dass es gelingt, alle Fette und fetten Öle bereits in der Kälte vollkommen zu verseifen, falls man alkoholische Natronlauge auf die petrolätherische Lösung derselben unter den dort näher angegebenen Verhältnissen einwirken lässt. Es mag hier nochmals betont werden, dass die Verhältnisse derart gewählt wurden, dass nach dem Zusatz des Alkali eine homogene, klare Flüssigkeit entsteht, in der dann die Verseifung rasch beginnen und fortschreiten kann; nur dadurch scheint mir der quantitative Ausfall der Reaction gewährleistet. Hierzu ist es selbstverständlich auch nötig, die Genauigkeit irgend erheblicher Mengen von Wasser auszuschliessen. Die erforderliche alkoholische Natronlauge wurde durch Lösen von Ätznatron in 96 proc. Alkohol und Filtration erhalten. Ich erwähne dies auf die Anfrage eines Collegen hin, der mit der neuen Methode mangelhafte Resultate erhalten hatte; wie es sich herausstellte, deshalb, weil er sich das Normalalkali durch Versetzen concentrirter wässriger Ätzlauge mit Alkohol bereit setzte. Die so hergestellte Verseifungslauge war aber mit der petrolätherischen Fettlösung nicht mehr klar mischbar.

Das Verfahren wurde von mir zur Ermittlung der Verseifungszahlen ganz allgemein empfohlen, selbst für solche Ätherarten, die, wie die Wachse und Wolfette, für besonders schwer verseifbar gelten. Dabei wurde aber nicht verschwiegen, dass für diese Fälle einstweilen nur einige wenige Belegzahlen gegeben werden konnten und eine nähere Prüfung noch vorbehalten werden musste. Diese ist inzwischen erfolgt, und über ihre Resultate soll im Folgenden berichtet werden.

Zunächst wurde eine grössere Anzahl von Bienenwachsen geprüft. Bei diesen konnte zweckmässig die Bestimmung der Verseifungszahl und der Säurezahl in eine

Operation vereinigt werden, die man ausführt, wie folgt:

Man löst 3 g Wachs in 25 cc Petroleumbenzin in der Wärme auf und titrirt sofort mit alkoholischer  $\frac{1}{2}$ -Natronlauge unter Zusatz von Phenolphthalein bis zur bleibenden Rothfärbung. Der Punkt ist scharf zu treffen und die Färbung bleibt ziemlich lange bestehen. Ich betone dies besonders mit Rücksicht auf eine Beobachtung von Holde<sup>1)</sup>, welcher fand, dass, wenn man  $\frac{1}{10}$ -Alkali tropfenweise zu der ätherisch-alkoholischen Lösung gewisser fetten Öle fügt, dasselbe bei kurzem Schütteln in der Kälte stets wieder verbraucht wird; er vermutet, dass schon unter diesen Umständen partielle Verseifung eintritt. Wenn man in beschriebener Weise den Neutralisationspunkt und damit die Säurezahl bestimmt hat, setzt man, nachdem man nöthigenfalls nochmals erwärmt hat, 25 cc alkoholische  $\frac{1}{1}$ -Natronlauge zu und bestimmt nach 24 stündigem Stehen in der Kälte in früher beschriebener Weise den zur Verseifung verbrauchten Theil und damit die Ätherzahl. Die Summe von Säure- und Äther-repräsentirt dann die Verseifungszahl. Einige reine Bienenwachse ergaben nach diesem Verfahren folgende Zahlen:

No.	Sorte	Säurezahl	Ätherzahl	Verseifungszahl	Ittb'sche Verhältniszahl
1.	Gelbes Bienenwachs R.	20,6 76,5 76,0 76,8	97,1 96,6 97,4	3,72	
2.	Gelbes Bienenwachs L. I.	20,4 73,9 72,9	94,3 93,3	3,58	
3.	Gelbes Bienenwachs L. II.	20,6 73,6 75,1	94,2 95,7	3,6	
4.	Weisses Bienenwachs R.	22,4 76,1 76,5 76,9	98,5 98,9 99,3	3,41	
5.	Weisses Bienenwachs L.	28,4 76,6 77,1	105,0 105,5	2,71	

Bei diesen Sorten, deren Reinheit durch ihre Herkunft, die qualitative Untersuchung und vor Allem durch die gefundenen Zahlen selbst sichergestellt war, war die Höhe der ermittelten Verseifungszahlen sowie ihre gute Übereinstimmung zugleich der sicherste Be-

<sup>1)</sup> Bericht über vergleichende Schmieröluntersuchungen, S. 26 der Mittheil. d. technischen Versuchsanstalten zu Berlin, 1895, Heft 1.

weis für die vollkommen zu Ende gelangte Verseifung. Hingewiesen sei noch auf die abnorm hohe Säurezahl des weissen Wachs No. 5, die die bisher publicirten Grenzzahlen noch weit überschreitet und demgemäss eine recht ungewöhnliche Verhältniszahl ergibt. Der Grund liegt, wie mir die Fabrik mittheilte, der ich die Probe verdanke, in einer neuen Art der Wachsbleiche.

Für besonders schwer verseifbar gelten Mischungen von Wachs mit viel Ceresin. Bei meinem Verseifungsverfahren machen sich Schwierigkeiten dieser Art nicht im mindesten bemerklich, was wieder darauf zu schlieben ist, dass die ganze Substanz in Lösung der Einwirkung des Alkali unterworfen wird, während bei der warmen Verseifung das im Alkohol unlösliche Ceresin das Wachs leicht umhüllt hält und die Spaltung hindert. Es wurden zusammengeschmolzen:

No. 6. 1 Th. Wachs No. 1 (s. o.) mit 2 Th. Ceresin  
(Säurezahl 5,5<sup>1)</sup>)

Verseifungszahl:	gefunden	berechnet
	35,9	36,0
	35,8	

No. 7. 2 Th. Wachs No. 1 mit 1 Th. Ceresin  
Verseifungszahl: gefunden berechnet

65,8	66,5
66,3	

Das zum Mischen verwendete gewöhnliche gelbe Ceresin erwies sich, wie ersichtlich, als nicht ganz säurefrei. Es erscheint nötig, darauf hinzuweisen, da damit die allgemein übliche<sup>2)</sup> angenäherte Bestimmungsweise von Ceresin und Paraffin in Wachsgemischen ihre auch ohnehin nicht ganz zweifellose Berechtigung noch weiter einbüsst; merkwürdiger Weise finde ich die Gegenwart saurer Bestandtheile in Rohceresinen nirgends erwähnt.

Bei einer grösseren Anzahl von Bienenwachsproben wurden aber nach dem beschriebenen Verfahren auch wesentlich niedrigere Zahlen gefunden. Solche Beispiele sind:

No.	Sorte	Säurezahl	Ätherzahl	Verseifungszahl	Verhältniszahl
8.	Gelbes Wachs D.	15,8	54,0	70,0	3,43
			54,0	70,0	
9.	Gelbes Wachs T.	15,1	56,3	71,4	3,74
			56,7	71,8	
10.	Weisses Wachs Br.	19,0	63,1	82,1	3,30
			62,2	81,2	
11.	Weisses Wachs D.	18,7	58,3	77,0	3,17
			60,3	79,0	
12.	Weisses Wachs T.	19,8	65,1	84,9	3,29
			65,1	84,9	

<sup>2)</sup> S. Benedikt, Analyse d. Fette, 2. Aufl. S. 443.

Bei diesen Mustern hätte man glauben können, dass die Verseifung unvollkommen geblieben wäre. Eine nähere Prüfung hat aber ergeben, dass auch hier in keinem Fall verseifbare Anteile unzersetzt geblieben sind. Der Beweis wurde verschiedenartig geführt: Bei No. 8 wurde nach Beendigung der Titration die Masse nochmals erwärmt und der die Seifen enthaltende alkoholisch-wässrige Theil von der Benzin-Schicht, die das Unverseifte enthalten musste, getrennt. Die letztere wurde dann nochmals mit 25 cc n-Lauge 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit erwies sich der Alkaliverbrauch = 0. Bei No. 9 wurde der ebenso isolirte unverseifbare Theil mit alkoholischer  $\frac{1}{2}$ -Natronlauge 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht. Auch hier konnte die Gesamtmenge des Alkali zurücktitriert werden. Bei No. 10 wurde nebenher eine Probe mit  $\frac{1}{2}$ -Alkali 1 Stunde am Rückflusskühler verseift.

Gefunden: Verseifungszahl 81,5.

Eine andere Probe wurde ohne Kühler im Wasserbad bis zum völligen Verdunsten des Alkohols verseift. Jetzt wurde zwar eine etwas höhere Verseifungszahl: 84,5 gefunden. Das Mehr entspricht aber dem in der früheren Arbeit nachgewiesenen, durch Oxydation des Alkohols eintretenden Alkaliverlust. Bei No. 11 wurde endlich eine Probe nach dem Benedikt und Mangold'schen Verfahren (Chemzg. 1891, 474) verseift.

Gefunden: Gesamtsäurezahl 71,8.

Nach diesen Resultaten darf man wohl das kalte Verseifungsverfahren für die Bienenwachse als durchaus zuverlässig und praktisch empfehlen. Vor dem üblichen Verseifungsverfahren hat es, besonders bei Gegenwart grösserer Mengen Ceresin und Paraffin, wesentliche Vortheile. Übrigens erwiesen sich die Wachse No. 8 bis 12 sämmtlich als mit Ceresin bez. Paraffin verfälscht. Dieselben waren neben mehreren gleichartigen hier in Berlin bei Drogisten und Kaufleuten beliebig eingeholt und mir überdies noch grossenteils als garantirt rein verkauft. Dieser Bezeichnung entsprachen in Wahrheit von allen derart erworbenen Proben nur 2! Es dürfte wohl angezeigt sein, dem offenbar noch recht üppig florirenden Handel mit gefälschtem Wachs künftig etwas schärfer auf die Finger zu sehen.

Auch von ein paar anderen Wachsarten ist die Verseifungszahl nach der neuen Methode mit gutem Erfolg bestimmt worden.

Bei No. 13 wurde bei nochmaligem Verseifen des unverseiften Theiles kein weiterer Alkaliverbrauch constatirt. No. 14 ergab bei der warmen Verseifung mit  $\frac{1}{2}$ -Alkali

(1 Stunde am Kühler) die Verseifungszahl 82,4. Bei den leicht verseifbaren Proben 15 und 16 machten die erhaltenen hohen Verseifungszahlen eine weitere Controlle unnötig.

No.	Sorte	Säurezahl	Verseifungszahl
13.	Carnaubawachs A.	3,4	78,4
			78,4
14.	Carnaubawachs B.	7,0	83,4
			83,4
15.	Japanwachs		221,2
			222,0
16.	Walrath	2,8	130,6
			131,4

Eine andere Klasse von Körpern, von denen angegeben wird, dass ihre Verseifung schwer zu Ende zu führen sei, sind die Thrane. Von denselben habe ich nur zwei Sorten untersucht, die mir die Zulässigkeit meiner Methode auch für diese Klasse von Fetten klar zu beweisen scheinen. Ich verdankte dieselben der Güte von Herrn Dr. Holde, der ebenfalls festgestellt hat, dass diese Thrane in der Kälte vollständig verseifbar sind. Die von mir gefundenen Zahlen sind folgende:

	kalt verseift	warin verseift (1 St. am Kühler)
Thran 1	187,8	187,8
	187,8	187,8
Thran 2	199,3	198,0
	198,8	199,6
		198,8

Bei No. 2, einer an sich ziemlich dunklen Sorte, war die bei der warmen Verseifung erhaltene Lauge so stark gefärbt, dass die Titration, selbst bei Verdünnung mit ziemlich erheblichen Mengen Alkohol, sich nur schwierig ausführen liess, während die kalt verseifte Masse erheblich heller blieb und den Farbenumschlag weit schärfer zeigte.

Endlich wurde die Klasse der Wollfette einer näheren Prüfung an der Hand mehrerer Muster unterzogen, die der Firma Jaffé und Darmstädter entstammten, und hier allein hat sich das kalte Verseifungsverfahren als nicht stichhaltig erwiesen. Trotzdem möglichst gleichartig gearbeitet wurde, wurden doch bei demselben Muster sehr verschiedene Verseifungszahlen gefunden, Zahlen, die um 10 Einheiten und mehr differirten. Ein Grund hierfür war leicht gefunden: die Seifen der Wollfettsäuren zersetzen sich mit Wasser noch weit leichter als die sonst bekannten Fettsäuren. Eine theilweise Spaltung dieser Seifen — und zwar eine verschieden weit gehende, je nachdem die zu titirende Masse mit Alkohol mehr oder weniger stark verdünnt wurde

— war nun schon durch die Verwendung wässriger  $\frac{1}{2}$ -Salzsäure zum Zurücktitiren eingetreten. Es wurde deshalb für diesen Zweck fernerhin alkoholische  $\frac{1}{2}$ -Salzsäure verwendet. Die jetzt erhaltenen Verseifungszahlen lagen allerdings höher, übereinstimmende Werthe ergaben sich indessen noch immer nicht. Zwei weitere Vermuthungen, die durch das Studium der Verseifung einer Anzahl reiner, einheitlicher Ester nahegelegt wurden, haben für diese Anomalien ebenfalls keine Erklärung gegeben: Wie weiter unten gezeigt werden soll, lassen sich die Äther der Salicylsäure in der Kälte nicht vollständig zerlegen, da die in den Lösungsmitteln kaum löslichen Salze der Estersäuren alsbald beim Zufügen von Alkali ausfallen und sich der vollkommenen Spaltung entziehen. Schwer lösliche Seifen werden nun auch bei den Wollfetten erhalten: sie scheiden sich beim Neutralisiren der kalt verseiften Fette mit Salzsäure an der Grenze der petrolätherischen und der wässrig-alkoholischen Schicht aus und können leicht, nach dem Abtrennen der letzteren im Scheide-trichter, durch Filtriren der oberen Schicht und Auswaschen mit Petroläther isolirt werden. Die aus diesen in Alkohol so gut wie unlöslichen Seifen isolirten Säuren wurden auf ihre Verseifungsfähigkeit derart geprüft, dass sie in Petroleumbenzin gelöst, dann zur heissen Lösung alkoholische  $\frac{1}{2}$ -Natronlauge gefügt und nunmehr eine Stunde am Rückflusskühler gekocht wurde. Nur unter diesen Bedingungen gelang es, ein Ausfallen der Natronsalze während der Verseifung zu vermeiden. Da aber zum Schluss das gesammte zugesetzte Alkali zurücktitriert werden konnte, so war die Abwesenheit von Alkoholgruppen in diesen schwer löslichen Seifen constatirt. Dieselben bestanden, wie nur kurz angeführt werden mag, im Wesentlichen aus den Alkalosalzen zweier Säuren, deren eine eine in Äther sehr schwer lösliche bei  $98^{\circ}$  schmelzende Oxysäure ist, während die andere bei  $73$  bis  $75^{\circ}$  schmilzt. Diese letztere scheint mit der neuerdings von Darmstaedter und Lifschütz (Ber. deutsch. 1896, 618) beschriebenen Carnauba-säure identisch zu sein; um das Arbeitsgebiet dieser Herren nicht zu kreuzen, wurde das nähere Studium dieser Säuren abgebrochen. Es hat sich ferner gezeigt (s. u.), dass die Ester der Phenole nur beim Verseifen mit grossen Überschüssen von Alkali sich quantitativ zerlegen lassen. Ich vermutete daher, dass etwas Ähnliches bei den Wollfetten der Fall sein möge, aber auch das hat sich nicht bestätigt, selbst die Verwendung grosser Überschüsse von Alkali führt nicht zu

einer vollkommenen Verseifung in der Kälte. Auch der directe Nachweis von unverseiften Antheilen endlich ist gelungen. Zu diesem Zweck wurde die kalt verseifte Masse mit warmem Wasser versetzt, die Trennung der entstandenen beiden Schichten bewirkt und die das Unverseifte und Unverseifbare enthaltende Petrolätherschicht durch öfteres Waschen mit wässriger Natronlauge und schliessliches Filtriren gereinigt. Alsdann wurde das Lösungsmittel abdestillirt und der Rückstand mit alkoholischem  $\frac{1}{2}$ -Alkali in der Wärme verseift. Der nicht unbedeutende Verbrauch an letzterem bewies, dass in der That noch verseifbare Antheile vorhanden sind. Dieser Beweis wurde nicht nur bei zwei verschiedenen Sorten von Wollfett, sondern auch bei einem Muster Lanolin und einer Probe Wollfettwachs geführt. Hier nach muss zugegeben werden, dass die Methode der kalten Verseifung, die für alle übrigen Fette und Wachse sich als zuverlässig erwiesen hat, zur vollkommenen Spaltung der Klasse der Wollfette nicht ausreicht.

Um nun eventuell einen Anhaltspunkt zu gewinnen, welche Klassen von Estern als besonders schwer verseifbar zu gelten haben, wurden noch eine grössere Anzahl von reinen Estern auf die Leichtigkeit ihrer Spaltung hin untersucht, und ganz in derselben Weise wie bei den Ölen und Fetten ihre Verseifungszahlen bestimmt. Dabei hätte sich in fast allen Fällen die Anwendung von Petroläther vermeiden lassen, da die Ester ja zumeist in Alkohol löslich sind, ihre glatte Verseifung mit alkoholischem Natron allein sich mithin voraussehen liess. Um aber einen directen Vergleich mit dem Verhalten der Öle, Fette und Wachse zu haben, wurde auch hier das Verfahren genau so ausgeführt, wie früher beschrieben. Schon in meiner ersten Arbeit wurden folgende Äther als in der Kälte vollständig verseifbar aufgeführt:

Essigsäure-Äthyläther,  
Essigsäure-Amyläther,  
Malonsäure-Äthyläther.

Von Fettsäureäthern habe ich nunmehr auch noch quantitativ verseift:

Weinsäure-Äthyläther,  
Citronensäure-Äthyläther,  
Cerotinsäure-Äthyläther.

In allen diesen Fällen gelingt die vollständige Spaltung leicht und glatt. Sie macht sich schon beim Versetzen der Petrolätherlösungen mit alkoholischem Natron rasch momentan durch Ausscheidung der Alkalosalze kenntlich und ist in wenigen Stunden vollendet.

Aber auch die Äther aromatischer Säuren

sind in der Kälte vollkommen verseifbar, wie die quantitative Verseifung von Zimmtsäure-Äthyläther und Benzoësäure-Äthyläther bewies.

Bei diesen scheint allerdings die Spaltung etwas später zu beginnen als in der Fettreihe: die petrolätherisch-alkoholischen Lösungen blieben eine viertel bis halbe Stunde klar und fingen erst dann an, Salz abzuscheiden. Nach 12 stündigem Stehen wurden die Verseifungszahlen 319,5 bez. 371,0 (100,4 und 99,4 Proc. der Theorie) erhalten.

In meiner ersten Arbeit hatte ich bereits erwähnt, dass das Salol (Salicylsäure-Phenyläster) nur unvollkommen in der Kälte verseift wird. Ebenso verhält sich nun auch der Salicylsäure-Äthylester. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, dass bei den Derivaten der Salicylsäure fast momentan die im Petroläther-Alkoholgemisch wenig löslichen Estersalze auskristallisiren und sich so einer vollkommenen Spaltung entziehen.

Schliesslich wurde untersucht, ob es für den Verlauf der Verseifung von Einfluss ist, wenn der Alkoholrest nicht fetter, sondern aromatischer Natur ist. Hier wurden das in den Wollfetten stets vorhandene Cholesterin und der diesem in der Constitution wohl am nächsten stehende Styrolalkohol, beide in Form ihrer Acetate, näher geprüft. Auch bei diesen beiden wurden die mit der Theorie ganz gut übereinstimmenden Verseifungszahlen 139,1 und 320,1 (101,5 und 100,4 Proc. d. Th.) gefunden. Ob nicht allerdings, wie ich fast vermuthe, die Ester der höher molecularen Fettsäuren mit dem Cholesterin und ähnlich constituirten aromatischen Alkoholen, deren Existenz in den Wollfetten anzunehmen ist, weniger leicht sich verseifen lassen als die einfachen Acetate, das habe ich bisher Mangels der nöthigen Präparate nicht untersuchen können.

War die Spaltung der bisher erwähnten Ester eine verhältnissmässig sehr leichte gewesen, so zeigten sich bei der zum Schluss studirten Verseifung von Phenolestern einige Abweichungen, die nicht uninteressant sind und die es rechtfertigen mögen, wenn ich die erhaltenen Resultate in der folgenden Tabelle ausführlich wiedergebe. Es wurden hier das Phenylacetat, die Acetate der drei Kresole und des  $\alpha$ -Naphtols in den Kreis der Untersuchung gezogen, die sämmtlich durch Erhitzen der Phenole mit Essigsäure-anhydrid, gleichzeitiges Entfernen der unverbunden gebliebenen Antheile durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Natronlauge und Destillation leicht rein zu erhalten sind. Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist die Verseifung bei diesen Acetaten eine vollkom-

mene nur dann, wenn ein bedeutender Überschuss an Alkali angewendet wird, bez. wenn kleinere Mengen von Substanz zur Verseifung mit den stets gleichmässig verwendeten 25 cc etwa  $\frac{1}{2}$ -Na HO angesetzt wurden. Den grössten Überschuss an Alkali verlangt dabei das Phenylacetat, von dem nur Mengen unterhalb 1 g vollkommen mit der angegebenen Menge Alkali verseift werden konnten, während vom  $\alpha$ -Naphthylacetat mindestens 2 g, von den Kresylacetaten 1,5 bis 2 g quantitativ gespalten wurden. Ob, wie es den Anschein hat, von den Kresylacetaten die p-Verbindung leichter als ihre beiden Isomeren verseift wird, müsste durch eine grössere Reihe von Versuchen endgültig festgelegt werden. Auch wäre es gewiss von Interesse und leicht zu constatiren, ob nicht auch in diesen Fällen ein Zusammenhang existirt zwischen der Leichtigkeit, mit der die Esterificirung der Phenole und die Zersetzung ihrer Ester erfolgt. Die zur Verseifung nötige Zeit scheint weniger eine Rolle zu spielen. Im Allgemeinen wurden die Verseifungen abends angesetzt und morgens unterbrochen, dauerten mithin etwa 15 Stunden. Auffällig ist noch, dass bei der Verseifung grösserer Mengen von Acetat ein allmässlicher Rückgang im Verbrauch von Alkali stattfindet. Ich würde das bei einmaliger Beobachtung für rein zufällig gehalten haben, wenn nicht die gleiche That-sache stets wieder festgestellt worden wäre.

Zur Verseifung verwendet: 25 cc  $\frac{1}{2}$ -Na HO.

	Angew. Subst. g	cc $\frac{1}{2}$ -Alkali		Gef. Ver- seifungszahl	Proc. Theorie    der
		ver- braucht	zurück- titr.		
Phenylacetat, Verseifungs- zahl 411,8	0,6765	10,05	40,25	415,5	100,9
	1,0818	15,75	36,30	404,0	98,1
	1,5625	22,73	29,35	403,1	97,9
	1,9900	25,90	26,18	364,6	88,5
	2,8435	20,80	31,50	204,7	49,5
	3,4005	17,74	34,58	146,0	35,4
	1,4473	19,45	32,40	375,9	100,7
	1,8455	24,90	25,40	376,7	100,9
	2,0875	27,20	24,95	365,2	97,8
	2,3450	25,20	27,00	298,8	80,0
o-Kresyl- acetat, Ver- seifungszahl 373,3	1,052	14,08	36,22	374,8	100,4
	1,5252	20,60	31,45	377,8	101,2
	2,1240	26,20	25,90	345,2	92,5
	2,9990	22,03	38,04	205,7	55,1
	0,8830	11,80	37,58	374,8	100,4
p-Kresyl- acetat	1,2195	16,50	31,03	379,0	101,6
	1,9315	25,90	26,20	375,5	100,6
	2,2360	25,85	24,45	323,7	87,0
	2,8430	25,15	26,93	247,7	66,4
$\alpha$ -Naphthyl- acetat, Ver- seifungszahl 301,1	1,026	11,10	39,20	303,0	100,7
	1,4665	15,80	35,50	301,7	100,2
	2,007	21,75	38,55	303,5	100,8
	3,344	22,53	29,55	188,6	62,6

Bei den Alkoholäthern der aromatischen sowohl wie der fetten Säuren wurden gleiche

Beobachtungen wie bei den Phenoläthern nicht gemacht. Wenn auch hier wohl selbstverständlich ein kleiner Überschuss an Alkali zugegen sein muss, um die Verseifung quantitativ zu gestalten, so konnten doch richtige Zahlen selbst dann erhalten werden, wenn sich die Menge des zurücktitirten Alkalis auf nicht mehr als 8 bis 15 cc  $\frac{1}{2}$ -Lauge belief.

Auch bei dieser Arbeit bin ich von Herrn Dr. Carl Wolff bestens unterstützt worden, dem ich hierfür meinen besten Dank ausspreche.

Berlin, März 1896.

### Über Flusssäure.

Von

Dr. Karl F. Stahl,

Technischer Leiter der chem. Fabrik von James Irwin & Co.,  
Pittsburgh, Pa. U. S. A.

Flusssäure wird, so viel ich weiss, im Grossen immer dargestellt durch Zersetzung von gemahlenem Flussspath mittels Schwefelsäure in gusseisernen Gefässen und Absorbiren der entweichenden Gase in Bleigefässen von wechselnder Construction, welche je nach der gewünschten Stärke der Säure mehr oder weniger Wasser enthalten.

Handelssäure, welche 40 bis 52 Proc. HF enthält, wird in mit Blei ausgeschlagenen Gefässen aufbewahrt und gewöhnlich auch in solchen verschickt. Die früher üblichen Guttaperchaflaschen sind nur noch für kleine Quantitäten im Gebrauch. Die Versandgefässe von Blei sind von quadratischem Querschnitt, 30 cm im Quadrat, 45 cm hoch und halten ungefähr 45 k (100 engl. lbs) Säure. Boden und Seiten sind aus 3 mm starken Bleiblechen, der Deckel ist 5 mm stark und hat 2 Rohrstützen angelöthet, einen, der zum Ausgiessen dient, und einen kleineren, nur halb so grossen zum Einlassen von Luft während des Ausgessens. Beide Öffnungen werden mit gewöhnlichen Korkstopfen verschlossen. Es muss bei der Herstellung darauf gesehen werden, dass die Bleibleche an den Nähten nur aneinander stossen, gelöthet wird nur mit Blei mittels Wasserstoffflamme. Liegen die Bleche an den Nähten übereinander, so sprengt die an beiden Flächen sich bildende Kruste im Verlauf der Zeit die Nähte. Seit wir diesen kleinen Kunstgriff anwenden, haben wir viel weniger Verluste durch Leckwerden der Gefässe. Die letzteren sind mit Holz umkleidet und die zwei Rohrstützen durch einen an Geleken beweglichen Deckel geschützt.