

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 α -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
α -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.

Schwächere Säure von etwa 35 Proc. HF und weniger kann kurze Zeit in Holz aufbewahrt werden und wird hier manchmal in Fässern verschickt. Die reine Säure für analytische Zwecke wird hier in Ceresinflaschen verschickt, welche sich dazu ganz gut eignen, aber wegen des verhältnissmässig niederen Schmelzpunktes des Ceresins im Laboratorium den Gasbrennern nicht zu nahe gebracht werden dürfen. Zum Versand wird jede Flasche einzeln in ein Holzkistchen ge packt, die Stopfen sind umgekehrt aufgeschmolzen und werden vor dem Gebrauch mit einem dünnen Messer abgeschnitten. Diese Art des Verpackens ist hier patentirt.

Die Verunreinigungen, welche bei der Darstellung im Grossen kaum vermieden werden können und daher in der Handels säure immer gefunden werden, sind:

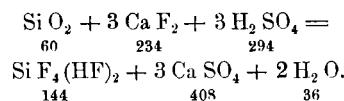
1. **Kieselfluorwasserstoffsäure.** Diese Säure bringt für die Anwendung der Flusssäure zwar keinen directen Schaden, aber die 6 Atome Fluor, welche darin mit Silicium verbunden sind, sind vollständig werthlos. Die Kieselfluorwasserstoffsäure kommt von der freien oder gebundenen Kiesel säure im Flussspath, welche bei der Darstellung durch die entstehende Flusssäure gelöst und in jene leichtflüchtige Verbindung übergeführt wird. Es hält hier sehr schwer, Flussspath mit geringem Kiesel säuregehalt zu bekommen. Der amerikanische gemahlene Flussspath enthält gewöhnlich $1\frac{1}{2}$ Proc. Kiesel säure, 0,7 Proc. war der geringste Gehalt, den ich je beobachtete. Muster von englischem Flussspath enthielten etwa 3 Proc. Kiesel säure, während die meisten Muster von deutschem Flussspath, welche ich untersuchte, nur 0,1 bis 0,2 Proc. enthielten, doch habe ich auch schon welche mit 0,7 Proc. Kiesel säure unter den Händen gehabt.

Die rasche Bestimmung der Kiesel säure im Flussspath ist eine Aufgabe, welche ich noch nicht zu meiner Zufriedenheit gelöst habe. Ich benutze die folgende äusserst einfache Methode:

1 g fein gemahlener Flussspath wird in einer Platinschale mit kleinem Spatel abgewogen, bei 130° getrocknet, gewogen, mit reiner Flusssäure befeuchtet auf dem Wasserbad unter gelegentlichem Umrühren verdampft, nochmals befeuchtet und verdampft, wieder bei 130° getrocknet und gewogen. Den Verlust betrachte ich als Kiesel säure, was nur richtig ist, wenn der Flussspath blos freie Kiesel säure enthält. Sind Silicate, z. B. Thon, anwesend, so würde an Stelle des entweichenden Siliciums Fluor treten, und die Kiesel säure zu niedrig gefunden werden. Carbonate würden einen gegentheil-

lichen Fehler veranlassen, z. B. würden 100 Th. Ca CO_3 in 78 Th. Ca F_2 verwandelt. Die Anwesenheit von kohlensauren Verbindungen verräth sich jedoch sofort durch das Aufbrausen beim Zusatz der Säure, und dieselben können mittels Essigsäure vorher entfernt werden. Bleiglanz, der hier öfter in kleinen Mengen im Flussspath vorkommt, verräth sich durch die graublaue Färbung des gemahlenen Spathes, er verursacht keinen nennenswerthen Fehler, 239 Th. Pb S würden 245 Th. Pb F_2 geben.

Obgleich also diese Methode den Gehalt an Kiesel säure nicht absolut richtig angeben wird, liefert sie doch für die Verwendung des Flussspathes einen werthvollen und in den meisten Fällen zuverlässigen Anhaltspunkt. Der grosse Verlust, welchen die Kiesel säure veranlasst, wird durch folgende Gleichung deutlich gezeigt:



Für 1 Th. Kiesel säure gehen etwa 4 Th. Flussspath und 5 Th. Schwefelsäure verloren. Ziehen wir den Werth dieser Substanzen in Betracht, so sollten für jedes Prozent Kiesel säure mindestens 10 Proc. vom Werthe des Flussspathes abgezogen werden.

2. **Schwefelsäure**, welche immer in kleinen Mengen aus dem Zersetzungsgefäß überdestillirt, wirkt ebenfalls nicht nachtheilig in der Anwendung der Flusssäure, es muss aber auf dieselbe bei der Untersuchung Rücksicht genommen werden.

3. Der Glührückstand ist sehr gering, bei einer von mir untersuchten Probe betrug er nur 0,015 Proc.

Die Werthbestimmung der Flusssäure ist nicht so einfach wie die der anderen flüssigen Säuren, da die Bestimmung des spec. G. schwer auszuführen ist, und selbst wenn daselbe bekannt ist, daraus nur selten zuverlässige Schlüsse gezogen werden können. Ein Glasaräometer kann nur wenige Male gebraucht werden, Picnometer von Glas sind ausgeschlossen. Sogar die Temperatur von Flusssäure kann nicht direct mit einem Thermometer bestimmt werden, da das Quecksilber durch die Reactionswärme anfängt zu steigen, sobald das Glas mit der Säure in Berührung kommt. Ich benutze ein Aräometer aus dünnem Platinblech. Ein Silberaräometer würde wohl längere Zeit halten. Versilberte Neusilberaräometer, welche ich schon gesehen habe, halten nicht lange, da die Säure bald durch das Silber an das Neusilber dringt.

Die angeführten Verunreinigungen, d. h.

Kieselflusssäure und Schwefelsäure, beeinflussen das spec. G. der Flusssäure so sehr, dass aus demselben für Säure von unbekannter Herstellungsweise keine Schlüsse auf den Procentgehalt gezogen werden können (siehe Tabelle der Analysen), aber zur Controle des Fabrikbetriebes ist die Bestimmung desselben von Werth, doch muss der daraus berechnete Gehalt in kurzen Zwischenräumen durch eine vollständige Analyse controlirt werden.

Ohne hier auf die früheren Arbeiten einzugehen, welche mir den Weg zu der von mir schon seit etwa 5 Jahren benutzten Methode zur Untersuchung von Flusssäure zeigten, will ich diese selbst beschreiben.

Die Säure in den Vorrathsgefassen wird mittels Durchblasen von Luft vollständig gemischt, dann mit einem Heber, der aus einem dünnen Bleirohr, mit einem Stück Gummischlauch am Ende, hergestellt ist, ein Muster in einen Bleicylinder mit einer Handhabe abgefüllt. Diese Bleicylinder werden mit einem Gummistopfen verschlossen, mindestens 5 Minuten in Wasser von 15° gestellt, das spec. G. bestimmt, dann werden mittels einer kleinen Platinröhre, welche als Pipette dient, und mittels kleiner Fetzen von Filtrerpapier, zur Entfernung eines etwaigen kleinen Überschusses drei Proben abgewogen.

1. 2 g in einem sehr kleinen Platintiegel, der etwa 5 cc hält.

2. 2 g in einem grossen Platintiegel von etwa 40 cc Inhalt.

3. 4 g in einer kleinen Platschale.

A. Die Bestimmung des Gesammt-säuregehaltes. Der kleine Tiegel mit 2 g Säure wird zugedeckt in eine grosse Platschale (von etwa 100 cc Inhalt) gesetzt, in letztere, je nach dem zu erwartenden Procentgehalt, 25 cc oder 50 cc Normalsodalösung (40 g Na OH im Liter) laufen gelassen, dann der kleine Tiegel umgeworfen, die zwei Flüssigkeiten mit einem dicken Platindraht gemischt und zwei Tropfen Phenolphthalein (1 g in 100 cc Alkohol) zugesetzt. Nun wird aus einer Bürette solange Normalsodalösung zugesetzt, bis die charakteristische Rothfärbung, welche Phenolphthalein durch Alkalien erhält, auftritt. Die Schale wird nun auf mindestens 50° erwärmt, wobei die Rothfärbung wieder verschwindet, darauf zu der warmen Flüssigkeit so lange tropfenweise Normalsodalösung gesetzt, bis die Rothfärbung auch bei nochmaligem Erwärmen bleibt, was anzeigt, dass alle freie Schwefelsäure, Flusssäure und Kieselfluorwasserstoffsäure neutralisiert sind.

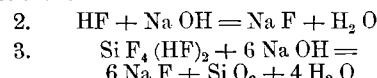
Die Anzahl der verbrauchten cc Normalsodalösung sei „a“. Bei Anwendung von

Lackmus statt Phenolphthalein muss bis ganz blau titriert werden, das Ende der Reaction ist aber kaum richtig zu treffen, während es mit Phenolphthalein sehr scharf ist.

B. Bestimmung der Kieselfluorwasserstoffsäure. Zu den im grossen Platintiegel abgewogenen 2 g Säure werden etwa 5 cc Wasser zugesetzt, dann nach und nach 2 g¹⁾ kohlensaures Kali entweder in Stücken oder in concentrirter Lösung einge-tragen, 15 cc 50 proc. Alkohol und so viele cc 95 proc. Alkohol zugesetzt, als zuerst Wasser gebraucht wurden, sodass das ganze Volumen etwa 25 cc beträgt und annähernd etwa 50 Proc. Alkohol enthält²⁾. Die Flüssigkeiten werden mit einem dicken Platindraht gut gemischt und mindestens eine Stunde stehen gelassen. Der gelatinöse Niederschlag wird abfiltrirt³⁾ und mit 50 proc. Alkohol so lange ausgewaschen, bis blaues Lackmus-papier nicht mehr geröthet wird. Filter mit Filtrat wird in eine grössere Platinschale geworfen, etwa 25 cc Wasser zugesetzt und erwärmt, hierauf mit Normalsodalösung und Phenolphthalein titriert, wie oben angegeben. Die Anzahl der verbrauchten cc sei „b“.

C. Bestimmung der Schwefelsäure. Die 4 g Säure in der Platinschale werden auf dem Wasserbade unter einem gut ziehenden Abzug verdampft. Der geringe dickflüssige Rückstand wird mit Normalsodalösung unter Anwendung von Lackmus oder Phenolphthalein titriert. Die verbrauchten cc seien „c“.

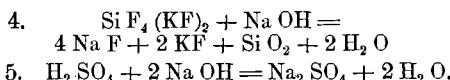
Bei diesen 3 Bestimmungen kommen folgende Reactionen in Betracht:



¹⁾ Das zugesetzte kohlensaure Kali sollte die Säuren nur theilweise neutralisiren, nach dem Zusatz desselben sollte die Flüssigkeit Lackmus-papier noch stark röthen. Es muss aber auch mindestens genug Kali vorhanden sein, um $\text{Si F}_4(\text{KF})_2$ mit der vorhandenen $\text{Si F}_4(\text{HF})_2$ zu bilden. Es ist deshalb empfehlenswerth, bei der Untersuchung von Säure, deren Zusammensetzung man nicht annähernd kennt, für jeden zur Bestimmung der Gesamtsäuren verbrauchten cc 0,05 g kohlensaures Kali zuzusetzen. Chlorkalium ist etwas bequemer als kohlensaures, es entsteht aber bei dessen Anwendung freie Salzsäure, worin das Kieselfluorkalium etwas löslich ist, und die viele vorhandene freie Flusssäure greift die Glasgefässe sehr stark an.

²⁾ Wenn die Flüssigkeit mehr als 50 Proc. Alkohol enthält, fällt Fluorkalium krystallinisch aus, was bei etwaiger zur Controle unternommenen Wägung des Niederschlages einen Fehler verursacht. Ist zu wenig Alkohol vorhanden, so scheidet sich das Kieselfluorkalium sehr langsam und möglicher Weise vollständig aus.

³⁾ Ich benutze einen Platintrichter, da Glas-trichter angegriffen werden, was aber auf das Resultat der Titrirung keinen Einfluss hat.



Bei der ersten Titration kommen die unter 2, 3 und 5 angeführten Formeln in Betracht, während für die zweite Titration Formel 4 gilt, wobei also schon 2 Atome F, welche nach Formel 2 bei der ersten Bestimmung titriert wurden, durch Kali neutralisiert sind. Um also zu finden, wie viele cc bei der ersten Bestimmung nötig waren, um die vorhandene $\text{Si F}_4(\text{HF})_2$ zu neutralisieren, müssen die bei der zweiten Bestimmung verbrauchten cc „b“ mit $\frac{6}{4}$ oder 1,5 multipliziert werden.

Da für die Bestimmung der Schwefelsäure 4 g angewandt wurden, müssen die dafür verbrauchten cc „c“ mit 2 dividiert werden. Die für die Flusssäure allein verbrauchten cc sind also:

$$= a - \left(\frac{3}{2} b - \frac{c}{2} \right)$$

und da jeder cc Normalsodalösung 0,020 g HF anzeigt und 2 g Substanz verwandt wurden, drücken die durch obige Gleichungen gefundenen cc ohne Weiteres auch die Procentigkeit der Säure aus, also:

$$a - \left(\frac{3}{2} b - \frac{c}{2} \right) = \text{Proc. Fluorwasserstoff.}$$

Da jeder cc Normallösung

$$\frac{\text{Si F}_4(\text{KF})_2}{4 \times 1000} = 0,055 \text{ g},$$

welche aus

$$\frac{\text{Si F}_4(\text{HF})_2}{4 \times 1000} = 0,036 \text{ g}$$

erhalten wurden, anzeigt und 2 g Substanz verwendet wurden, so brauchen die bei der zweiten Bestimmung erhaltenen cc „b“ nur mit 1,8 multipliziert zu werden, um die Procante zu erhalten, also:

$$b \times 1,8 = \text{Proc. Kieselfluorwasserstoff.}$$

Die Berechnung der freien Schwefelsäure ist ohne weiteres verständlich, sie ist

$$c \times 1,2 = \text{Proc. freie Schwefelsäure.}$$

Andere Säuren, welche das Resultat der Analyse beeinflussen konnten, kommen wohl kaum in käuflicher Flusssäure vor, können übrigens leicht durch bekannte analytische Methoden nachgewiesen werden. Von den vielen ausgeführten Bestimmungen will ich einige anführen:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Spec. Gew.	—	1,299	1,264	1,253	1,244	1,264	1,282	1,247	1,234
Flusssäure, Proc.	39,6	42,2	44,3	48,1	48,6	51,1	54,2	48,6	33,5
Kieselfluorwasserstoffs., Proc.	2,7	14,9	10,1	4,7	5,0	6,8	8,1	6,3	10,6
Schwefelsäure, Proc.	—	0,8	0,8	4,0	1,9	1,4	1,2	0,8	1,6

- Oct. 91. Baker and Adamson, chem. rein in Ceresin-Flasche, 0,005 Proc. nichtflüchtiger Rückstand.
- Oct. 91. Fabrikat von J. C. Viarda, Zugesandtes Muster.
- Nov. 91. - - - - Muster, einem 100 lbs.-Packet entnommen.
- Jan. 92. - - - James Irwin & Co. Muster aus 3500 lbs.
- März 92. - - - - 3400 lbs.
- Jan. 94. - - - Bender & Aldred, Muster aus 100 lbs.-Packet.
- Jan. 95. - - - James Irwin & Co. Muster aus 3000 lbs.
- Oct. 95. - - - - 3200 lbs. 0,005 Proc. nichtflüchtiger Rückstand.
- Jan. 96. - Gussputzsäure, Muster aus einer Giesserei.

Bei Vergleichung der Analysen 2 und 7 ist ersichtlich, welchen Einfluss Kieselfluorwasserstoff auf die Erhöhung des spec. G.

hat. Obgleich No. 2 ein höheres spec. G. als No. 7 hat, enthält es doch 12 Proc. weniger HF, aber 6,8 Proc. mehr $\text{Si F}_4(\text{HF})_2$. No. 3 und No. 6 haben das gleiche spec. G., aber No. 6 enthält 6,8 Proc. mehr HF und 3,3 Proc. weniger $\text{Si F}_4(\text{HF})_2$. Der Einfluss der Schwefelsäure auf das spec. G. erhellt aus No. 4 und 5.

Eine grosse Schwierigkeit bei der Herstellung der Flusssäure sind die äusserst unangenehmen und gesundheitsgefährlichen Eigenschaften der flüssigen und gasförmigen Säure. Die Gase haben auf die Athmungsorgane und die Haut einen viel schädlicheren Einfluss als die anderen Säuren. Noch auffallender ist die Wirkung der flüssigen Säure auf die Haut. Obgleich dieselbe nach der Berührung sich nicht so schnell bemerklich macht, wie andere Säuren, erzeugt doch ein Tropfen selbst auf der schwieligen Hand eines Arbeiters im Verlauf eines halben Tages eine äusserst schmerzhafte Entzündung, welche sehr oft eitert und nur langsam heilt. Gegen die Gase schützen sich die Arbeiter durch Gummirespiratoren oder durch das noch einfachere Mittel, welches sie gewöhnlich vorziehen, sich ein Taschentuch über Mund und Nase zu binden. Die unbedeckten Theile des Gesichts werden mit Lanolin eingesalbt, das ebenso gut wirkt wie Vaselin u. dgl., aber den Vorzug hat, sich leicht abwaschen zu lassen. Gummihandschuhe bieten guten Schutz gegen die flüssige Säure. Sollte von letzterer auf die Haut gekommen sein, so muss sie sofort mit Wasser abgewaschen und verdünntes Ammoniak darauf gegossen werden.

Zum Schluss noch einige Worte über die Anwendung der Flusssäure.

Die älteste und bis heute ausgedehnteste Anwendung derselben ist zum Ätzen von Glas, welches auf dreierlei Weise geschehen kann. Entweder durch die gasförmige Säure, indem die zu ätzenden Gegenstände über einer Mischung von Flussspath und Schwefelsäure gebracht werden, was ja allbekannt

ist. Die gasförmige Säure ätzt matt, ist in der Anwendung aber unbequem, während die flüssige Säure glatt ätzt. Zur Erzeugung

von matter Ätzung mittels flüssiger Säure existiren eine Unmenge von Vorschriften, die aber alle darauf hinauslaufen, eine Mischung von Flusssäure mit fluorwasserstoffsauren Salzen des Ammoniaks, Kaliums oder Natriums zu erzeugen. Damit werden oft noch andere Substanzen wie Schwefel-, Salz- oder Essigsäure oder auch schwefelsaure Salze gemischt. Alle diese Zugaben erscheinen mir aber überflüssig, da dasselbe durch eine Mischung von Flusssäure und fluorwasserstoffsaurem Ammoniak erreicht werden kann. Flüssigkeiten zum Mattätzen werden in den Vereinigten Staaten unter dem Namen „White Acid“ verkauft. Zum Ätzen von Bleiglas wird gewöhnlich Säure von 45 bis 48 Proc. HF, für Kalkglas solche von 52 Proc. HF verwandt. Diese starken Säuren ätzen sehr rasch, ebenso die daraus hergestellten „White Acids“ zum Mattätzen. Bleiglas braucht z. B. nur eine Minute in letztere eingetaucht zu werden. Es ist aber wichtig, dass die Temperatur der Säure und des Glases nicht unter 15° ist. Theile des Glases, welche ungeätzt bleiben sollen, müssen vor der Säure geschützt werden, wozu verschiedenerlei Substanzen im Gebrauch sind. Asphaltfirniss wird gewöhnlich dann verwendet, wenn die Zeichnung zuerst auf Papier gedruckt und dann auf das Glas übertragen wird. Soll die Zeichnung mit Nadeln u. dgl. in den Ätzgrund eingegraben werden, so trägt man eine geschmolzene Mischung von Burgunder Pech und Bienenwachs auf.

Erst seit einigen Jahren wird hier die Flusssäure zum Reinigen von Eisengegenständen, namentlich Gussstücken, benutzt. Dies wurde bisher entweder auf mechanischem Wege (mittels Stahldrahtbürsten, dem Sandstrahlgebläse oder in Scheuerfässern) oder durch Schwefelsäure bewerkstelligt. Die Reinigung in Scheuerfässern ist aber theuer, da sie ziemlich viel Kraft und Raum beansprucht, auch wegen des entstehenden Staubes sehr lästig, und die Vertiefungen in den Gussstücken werden doch nicht rein, sodass von Hand nachgeholfen werden muss. Ob das Sandstrahlgebläse in den Vereinigten Staaten, wie in Deutschland, zum Reinigen von Gussstücken angewandt wird, weiß ich nicht. Schwefelsäure und Salzsäure lockern den Sand nur dadurch, dass sie das Metall unter demselben auflösen, während Flusssäure den Sand selbst auflöst, daher rascher arbeitet, keinen Verlust an Metall verursacht und eine viel geringere Menge Säure erfordert. Dazu kommt noch, dass die Flusssäure das schwarze, sehr harte Eisenoxyduloxyd, sowie auch gewöhnlichen Rost viel

leichter auflöst als andere Säuren, was bei Stücken, welche nachher mit Schneidewerkzeugen bearbeitet werden, von grosser Wichtigkeit ist. Dadurch dass die Flusssäure die Unreinigkeiten zuerst auflöst, ehe sie das Eisen selbst angreift, erhält das letztere eine viel reinere metallische Oberfläche, als auf andere Weise erzielt werden kann, wodurch es zum Verzinnen, Verzinken, Vernickeln, Emailliren und auch zum blossen Anstrich viel geeigneter wird.

Die Flusssäure wird zum Reinigen von Eisen so stark verdünnt, dass sie nur 1 bis höchstens 2 Proc. HF enthält. Das Reinigen wird bei gewöhnlicher Temperatur in Holzgefässen ausgeführt und ist in $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden vollendet. Wenn gewünscht wird, dass das Eisen blank bleibt, so muss es, sobald es aus dem Bade kommt, mit heissem Wasser gewaschen werden, damit es rasch trocknet. Dem Waschwasser kann auch ein wenig Kalkmilch zugesetzt werden. Das Bad kann nach jedesmaligem Zusatz von etwa $\frac{1}{3}$ der ursprünglich verwendeten Menge Säure wiederholt gebraucht werden. Verschiedene hiesige Giessereien, welche das Verfahren seit einigen Jahren anwenden, sind sehr zufrieden damit, und eine Fabrik, welche täglich 60 t in Scheuerfässern reinigt, trifft Vorkehrungen, diese ganze Arbeit mit Flusssäure zu thun. Für grosse Gussstücke ist das Verfahren nicht praktisch.

Über die Anwendung der Flusssäure und ihrer Salze in Brennereien, um eine reinere Gährung zu erzielen, ist mir nichts Neues bekannt; das Verfahren scheint aber auch hier schon angewendet zu werden.

Die neueste Anwendung, von der ich erst vor Kurzem hörte, ist zur Öffnung oder Reinigung von Erdöl- oder Naturgasquellen, namentlich nachdem sie „geschossen“ wurden. Es scheint, dass durch das „Schiessen“ der Bohrlöcher das Gestein manchmal so fest wird, dass nachher ebenso wenig Öl fliesst wie vorher. Durch Hineingießen von etwa 6 Fass verdünnter Säure, welche das Gestein auflöst, soll dem Öl oder Gas Luft geschaffen werden.

Die Wasserversorgung der Stadt Lissabon.

Von
Dr. Hugo Mastbaum.

[Schluss von S. 206.]

B. Die Wässer der Aquäducte.

Die quantitative Unzulänglichkeit der in Lissabon selbst und in seiner nächsten Umgebung vorhandenen Quellen und Brunnen