

einem Mörser befindlicher Sprengstoff in einer explosiven — schlagwetter- oder kohlenstaubhaltigen Atmosphäre — detoniert, so nimmt unter sonst gleichen Umständen die Ladung, welche fähig ist, diese Atmosphäre zu entzünden, gleichzeitig mit dem Querschnitte der Wetterstrecke ab, in welcher gearbeitet wird.“

Mit den bei der Schießarbeit mit elektrischer Zündschnurzündung vorhandenen Unfallgefahren befaßte sich eingehend Dobbelstein¹⁴⁹; sich stützend auf die Statistik, bezweifelt er, ob es zweckmäßig war, die elektrische Zündung auch da vorzuschreiben, wo Schlagwetter- und Kohlenstaubgefahr nicht vorliegt.

Angeregt durch vorstehenden Aufsatz untersuchte Kopplin¹⁵⁰ die Gefährdung der Schießarbeit mit elektrischer Zündung durch den elektrischen Grubenlokomotivbetrieb. Er fand, daß den bestehenden Betriebsverhältnissen der Grubenbahn entsprechend in den einzelnen Teilen der Streckenausrüstung Spannungsunterschiede von 0 bis 7 Volt auftreten können. Da viele Zünder schon unter 1 Volt ansprechen, kann nicht dringend genug die Verwendung nur gut isolierter Drähte an Stelle der vielfach gebräuchlichen blanken, billigen Leitungen angeraten werden.

Hygiene. Eine zusammenfassende Übersicht über die für die Nitrierarbeit in Frage kommenden hygienischen Einrichtungen gibt Piest¹⁵¹ in der „Sozial Technik“.

Die für die preußischen Staatsverwaltungen auf Grund von Erfahrungen der letzten Jahre erlassenen Vorschriften über Behandlung und Reinigung von Fußböden in Sprengstoff-, Waffen- und Munitionsfabriken sind in der Zeitschrift „Sprengstoffe, Waffen und Munition“ kurz aufgeführt¹⁵².

Zum Schluß sei noch auf einen Kohlenoxyd-detektor für Bergwerke von Romuald Nowicki¹⁵³ aufmerksam gemacht, der auf der bekannten Reaktion zwischen Palladiumchlorürpapier und CO beruht und es ermöglicht, unter Tage ohne Zuhilfenahme des Laboratoriums bis zu 0,01% Kohlenoxyd unmittelbar und ohne Zeitverlust zu bestimmen.

[A. 28.]

Chemisch-Technisches über Gewinnung und Reinigung von Fischmehl.

Von Prof. Dr. C. KIPPENBERGER.

(Eingeg. 10./2. 1913.)

I.

Die Verarbeitung von Fischkadavern behufs Herstellung von Dauerpräparaten, die der unmittelbaren oder mittelbaren Ernährung dienen sollen, pflegt zunächst so zu erfolgen, daß entweder ganze Fischkadaver, oder daß Einzelteile derselben der mechanischen Trocknung unterzogen werden. Als Wärmeenergie dient vorerst meist die direkte Sonnenstrahlwärme. Wenn einem Trocknen auf Darren das „Dämpfen“ von Fischen oder Fischteilen in Dampfkesseln vorausgeht, so kann hierbei Fett und Leimwasser gesammelt und verwertet werden. Es leuchtet ein, daß das durch einfaches Trocknen erzielte Produkt mehr oder weniger mit Parasiten vegetabiler wie animaler Art behaftet sein wird, und diese — durch Enzymgehalt — allmählich eine weitgehende Zersetzung vornehmlich in Rückicht auf Proteinstoffe und Fette veranlassen.

Während bei der Verwendung der getrockneten Fischkadaver als Düngestoff alle diese Verunreinigungen unschädlich oder doch so gut wie unschädlich sind, treten bei deren Verwendung zu tierischer Ernährung doch schon Verdauungsstörungen wesentlicher Art ein. Man pflegt

¹⁴⁹) Glückauf 48, 594—596 (1912).

¹⁵⁰) Glückauf 48, 821—823 (1912).

¹⁵¹) Sozial-Technik 10, S. 129 der Mitteilungen des Instituts für Gewerbehygiene, Frankfurt (1911).

¹⁵²) Sprengstoffe, Waffen, Munition 7, 216—217 (1912).

¹⁵³) Sozial-Technik 11, 77 (1912).

daher ein Entfetten solcher Art Materialien zu bewirken, sei es, daß man das Fett in der Wärme abpreßt oder das Fett durch bekannte Lösungsmittel, wie Petroläther, Benz in, Schwefelkohlenstoff, Äther, Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. In neuerer Zeit berichtet z. B. V. C a m b o n (Mat. grasses 4, 2488—2489 [1911]; Angew. Chem. 25, 1500 [1912]), daß solcher Art aus bisher fast wertlosen Abfällen fettreicher Fische, wie der Heringe und Sardinen, unter Verarbeitung von 1000 kg Abfälle etwa 250 g Fischmehl zu 23—28 Frs. pro 100 kg und 140 kg Öl zu 50 Frs. pro 100 kg erzielt werden, während die Kosten im ganzen nur fast 20 Frs. betragen.

Interessant ist auch, daß gelegentlich der Reinigung ähnlicher Art gewonnenen Fischöles mittels Wasserstoffes durch Einwirkung elektrischer Glimmentladungen (D. R. P. 169 410; 1906 A. de Hemptinne, Gent) die Veränderung von Ölsäure unter „Konsistenzverstärkung“ (Wasserstoffaddition; Hydrierung) beobachtet wurde; das ist eine Reaktion, die später in der Öl- und Fettindustrie bekanntlich eine bedeutende Rolle spielt.

Durch das Fettlösungsmittel werden Parasiten — wie es scheint — abgetötet. Es hat sich jedoch gezeigt, daß solcher Art zubereitetes Fischmehlpräparat schon nach kurzer Zeit so sehr übelriechend ist, daß seine Verwendung für die tierische Ernährung, erst recht natürlich für die menschliche Ernährung, mindestens sehr zweifelhaft erscheint. In hygienischer und lebensmittelchemischer Beurteilung ist eine solche Ware für menschliche Genüßzwecke a priori als untauglich zu bezeichnen. Die eingehende Untersuchung läßt nun erkennen, daß sich der üble Geruch nicht nur einseitig auf die Gegenwart von Abbauprodukten der Proteine, insbesondere der Eiweißstoffe, sondern auch auf Fetteintrocknungskörper zurückführen läßt. Fördernd für die erstere Art der Zersetzung wirkt natürlich die Gegenwart von Feuchtigkeit. Von den scheinbar trockenen Präparaten Feuchtigkeit dauernd abzuhalten, erscheint aber fast unmöglich. Dabei treten nebenher Luft, Licht, Sporen und Keime in Wirkung.

Zur Erzielung von brauchbaren Dauerpräparaten erscheint mir daher die Lösung der folgenden drei Aufgaben notwendig:

a) Entfernung nicht nur der Fette als solche, sondern auch deren Eintrocknungsrückstände,

b) Entfernung aller sog. Ptomaine und Parasitenstoffwechselprodukte,

c) Fernhalten von Feuchtigkeit von dem gut getrockneten Fertigprodukt.

Man sollte glauben, daß alle Fettlösungsmittel die firnisartigen Eintrocknungsrückstände der Fette mit auslösen. Der Versuch mit mechanisch getrocknetem Fischmehl und auch der Versuch mit gesondert eingetrockneten Ölen (z. B. aus Fischtran gewonnenen Rückständen) läßt erkennen, daß solche Eintrocknungsrückstände je nach dem Erhärzungszustande in Petroläther und in Äther, auch in Schwefelkohlenstoff unlöslich oder fast unlöslich geworden sind. Daher schon entfällt der beabsichtigte Wirkungswert ganzer Reihen von unter Patentschutz stehender Verfahren, auf die ich weiter unten noch näher zu sprechen kommen werde. Eines derselben freilich erschien mir zunächst wertvoll; es ist das von G. N. Vis (s. unten) angegebene Verfahren der Verwendung von Aceton zum Entwässern der Materialien. Aceton ist nämlich „bis zu einem gewissen Grade“ ein ganz gutes Lösungsmittel für die firnisartigen Körper; es versagt aber in einigen Fällen doch. Da eine Großtechnik hiermit Rechnung tragen muß, so galt es, eine Korrektur des Verfahrens anzubringen. Diese ergibt sich u. a. durch eine Vorbehandlung der getrockneten Fischmehle mit Ölen bzw. Fetten, oder mit wässrig-alkoholischen Lösungen der Ätzalkalien. Beide Arbeitswege können in der Großtechnik aus rationellen Gründen nicht immer eingeschlagen werden. Die Vorbehandlung mit Ölen ergibt Schwierigkeiten in der Reinigung dieser Öle behufs Zurückführung in den Betrieb. Bei der Vorbehandlung der Fischmehle mit Ätzalkali wird die Masse stark voluminös; es tritt dabei stellenweise eine innige Wirkung zwischen Ätzalkali und Proteinstoff ein — molekulare Verbindung — und durch Alkohol-Wassergemisch allein ist der alka-

lische Zustand der Masse nur schwierig aufzuheben. Dem habe ich durch eine Behandlung mit Säure und Kautzieren der Endlaugen für sich — um sie dem Betriebe wieder zugänglich zu machen — abzuhelfen versucht, worauf die Extraktion mit Aceton zu erfolgen hat. Derart zubereitete Fischmehle zeigen äußerlich eine recht gute Beschaffenheit; prüft man aber eingehend, so gibt sich kund, daß sie freie Säure, auch viel Salz enthalten und in wässriger Verteilung einen unangenehmen Geruch ausstoßen. Kurz ausgedrückt, daß ein technisch brauchbares Präparat noch nicht vorliegt. Schon die Extraktion mit Aceton ist nicht einwandfrei. Diese Extraktion muß unter allen Umständen mit der neutral oder mit der alkalisch reagierenden Masse durchgeführt werden, weil die Aufgabe der Extraktion von Fett oder fettähnlichen Stoffen mit der Aufgabe einer Extraktion auch der basischen Abbauprodukte — der sog. Ptomaine — vereinigt werden muß. Ist hierbei im Fischmehl aber Säure zugegen, so sind solche Stoffe zum Teil als Salze, auch als saure Salze, im Extraktionsmittel unlöslich. Und ebenso wichtig ist, daß bei solcher Art Extraktionen das der Masse einmal entnommene Ptomain auch dauernd in der Extraktionslauge verbleibt. Das ist aber bei dem bekannten System der kontinuierlichen Extraktion nicht der Fall, wenn es sich um Ptomaine handelt, die in der Hitze flüchtig sind. Das System der kontinuierlichen Extraktion (z. B. Batteriesystem), mit oder ohne fraktionierter Destillation der Extraktionslauge kann im Großbetrieb allein in Frage kommen; es bietet auch den Vorteil, einen Preßbetrieb in nur untergeordnetem Maße zu beanspruchen. Hier schalte ich eine sehr wesentliche Neuerung ein, indem ich dem Extraktionsmittel im Destillationskolben eine nichtflüchtige Säure, wie Phosphorsäure, Schwefelsäure u. a. zusetze. Solcher Art entstehen allerdings von Ptomainen freie Fischmehlpräparate. Man hat dann aber mit der Wechselwirkung zwischen Säure und Aceton, außerdem mit der Schwierigkeit der Reinigung der Extraktionsmittel behufs deren Wiedereinführung in den Arbeitsprozeß zu rechnen. Daher kam ich schließlich auf die Idee, die Säure im Extraktionsapparat als Zwischenkörper einzuschalten. In diesem verbleiben mithin alle Verunreinigungen basischer Art, aber auch viele der durch das Extraktionsmittel ebenfalls dem Fischmehle entnommenen Stoffe. Die solcher Art schon während der Extraktion gereinigte — unter Durchleiten durch Säure gewaschene — Extraktionslauge wird dem Destillationskolben der Apparatur kontinuierlich und automatisch zurückgegeben.

Schließlich machte ich auch die wertvolle Beobachtung, daß Benzol unter gewissen Bedingungen sich sehr gut nicht nur für die Entfernung der Fette, sondern auch der färmartigen Körper eignet. Benzol hat gegenüber Aceton außerdem den Vorzug, mit der wenig verd. Säure nicht in Wechselwirkung zu treten und überhaupt sich leichter reinigen und dadurch dem Betriebe bequem wieder zuführen zu lassen.

Zum Schutze des gereinigten Fischmeles vor Feuchtigkeit fand ich Natriumphosphat geeignet, unter denen beispielsweise Dinatriumphosphat in Mengen bis zu 0,5%, wahrscheinlich auch noch bis zu 1% zugemischt, dem Menschen nicht nur unschädlich ist, sondern des Phosphorsäuregehaltes wegen auch als ein wertvoller Begleiter der Eiweißstoffe bezeichnet werden kann.

Zusammenfassend ergibt sich in der Verarbeitung der Cadaver zu Fischmehl nach meinen Beobachtungen der folgende Arbeitsgang als der zurzeit zweckdienlichste:

a) Von Kopf, Schwanz und Gräten, auch Eingewinden und Hartschichten befreites, also regelrecht ausgelesenes frisches Fischfleisch wird gewaschen und in geeigneter Zerkleinerung dann schnell getrocknet. Es geschieht das am Ort des Fischfangs.

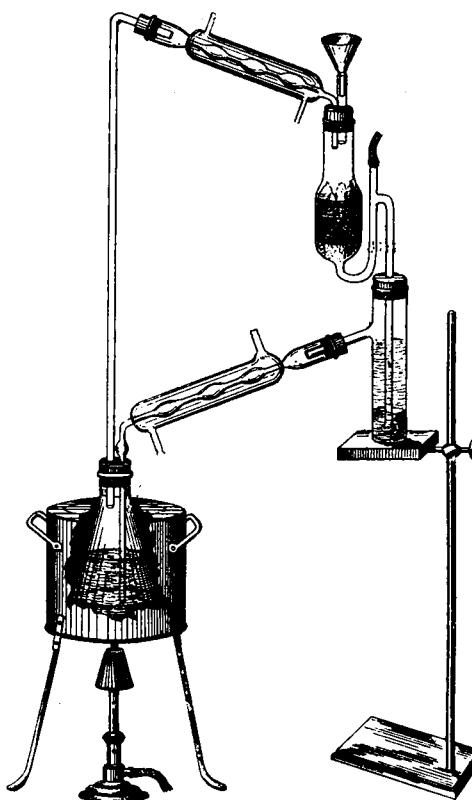
Fischteile, die längere Zeit sich selbst überlassen wurden, sind vor dem Trocknen zu „dämpfen“.

Bei ölreichen Fischen erfolgt nach Möglichkeit sogleich eine mechanische Abtrennung des Öles bzw. des Fettes durch Abpressen.

b) Das trockene Material wird nun in der Fabrik zur Staubfeinheit zerkleinert und nochmals scharf getrocknet. Hierauf erst erfolgt Extraktion mit warmem Benzol, wobei Schwefelsäure bestimmter Stärke als Zwischenreagens dient.

Die Schwefelsäure nimmt Zersetzungprodukte der Proteine, zum Teil auch andere Verunreinigungen auf, das abfließende Benzol enthält Fett. Der Säure können außerdem reinigend wirkende Chemikalien zugesetzt werden; es können neben ihr auch noch Vorrichtungen in Wirkung treten, welche insgesamt nicht nur die Bindung der Basen, sondern auch die völlige Zerstörung gewisser Verunreinigungen — wie z. B. der den Fischölgeruch bedingenden Körper — anstreben. Im Extraktionssystem der fraktionierenden Destillation kommt immer wieder reines Benzol zur ausziehenden Wirkung.

Dieses System der Extraktion wird durch die Appareturenskizze veranschaulicht. Es ist hier jedoch lediglich die für den Kleinbetrieb des Versuchslaborsatoriums zweckdienliche Apparatzusammenstellung angegeben¹⁾.



Das mit Benzol genügend lange Zeit behandelte Fischmehl wird

c) in Trommelzentrifugen, weniger gut in Filterpressen, von der Flüssigkeit getrennt und

d) bei Temperaturen von 110° getrocknet, auch zur Entfernung der letzten Anteile Benzol mit heißem, trockenem Luftstrom behandelt. Nun werden

e) 0,25—0,5% mehr oder weniger von Krystallwasser befreites Dinatriumphosphat zugemischt, worauf Abfüllung in vor Feuchtigkeit geschützte, reine Behälter zu erfolgen hat.

Die Nebenprodukte.

a) Die sich ergebende Fett-Benzolmischung wird im Extraktionssystem des Fischmeles oder in einer besonderen Destillation in Benzol und zurückbleibendes Fischfett getrennt. Letzteres kann nach bekannten Verfahren raffiniert werden.

β) Die zur Zurückhaltung der oben angedeuteten Verunreinigungen benutzte Schwefelsäure kann wohl als wertlos angesehen werden; sie wird zu sich von selbst ergebenden Zeiten entfernt.

Betreffs der Notwendigkeit einer Reinigung der so vorbehandelten Fischmehle mittels Oxydationsmitteln kann man verschiedener Meinung sein. Es spielt hierbei

¹⁾ Die Firma C. Gerhardt, Bonn, hat den Apparat nach meinen Angaben gebaut.

selbstredend auch die Beschaffenheit des Ausgangsmaterials eine Rolle. Daher wäre „eventuellen Falles“ eine Oxydation der Verunreinigungen zwischen Phase d und e des beschriebenen Arbeitsganges einzuschalten.

Werden die Fischteile schnell und regelrecht getrocknet, so erscheint mir die Entstehung von Hydrolyserungsprodukten unwahrscheinlich.

Die Frage der da u e r n d e n Unveränderlichkeit solcher Art gewonnener Präparate könnte natürlich erst nach vieljähiger Erfahrung erörtert werden.

II.

Die vorstehend beschriebenen Arbeitsweisen entstanden aus rein technischem Interesse, zunächst ohne, später mit Einsicht der Patentliteratur. Es lag dann nahe, diese letztere in ihrer Beziehung zu den eigenen Arbeiten zu sichten, auch Einzelheiten der Verfahren einer vergleichenden Prüfung zu unterziehen. Hierüber das Folgende:

Studiert man die große Zahl der Patentschriften, welche die Verarbeitung von Fischmehl zu Ernährungszwecken zum Gegenstand haben, so erkennt man, daß vornehmlich Verfahren der Zerstörung von Verunreinigungen durch Oxydationsmittel und daneben nur vereinzelt Arbeitsweisen der vorbereitenden — ev. auch endgültigen — Reinigung der Fischmehle dem Patentschutz unterstellt sind.

Von letzteren muß die Angabe von G. N. Vis (D. R. P. 98 911/1897) hervorgehoben werden, wonach die Mischbarkeit von Aceton mit Wasser benutzt wird, um die ohne Trockenprozeß gewonnenen, gefällten oder koagulierten Roheiweißstoffe (Proteinstoffe) durch Aceton sowohl von Feuchtigkeit wie von Fett zu befreien. Fischmehl im besonderen wird nicht erwähnt. Überträgt man das Verfahren ohne weiteres auf Fischmehl, so resultiert allerdings keine brauchbare Ware. Nach meinen Erfahrungen verbleibt derselbe auch bei vorsichtiger Arbeit stets etwas wässrige Feuchtigkeit; dem Präparat haftet außerdem auch nach der Erwärmung dauernd ein an Aceton und Acetonpolymerisationsprodukte erinnernder Geruch an, der vornehmlich dann zum Vorschein kommt, wenn das Präparat in Wasser verrührt wird. Schließlich ist auch ein solcher Art gewonnenes Präparat nicht dauernd haltbar. Anfänglich selbst an eine einwandfreie Wirkung des Acetons auf Fischmehl glaubend, habe ich nach zeitraubenden Studien diesen zunächst eingeschlagenen Arbeitsgang ganz verlassen. K. Cosineru (D. R. P. 63 353/1890) verwendet Äthylalkohol mit oder ohne Zusatz von Methylalkohol, Aceton, auch Säure oder Alkali bzw. Alkalicarbonat. Die Eiweiß- und Fleischextrakt Co. m. b. H. in Altona a. E. gibt als Inhaberin des D. R. P. 120 112/1898 schon an, daß solcher Art aus Fischmehl u. ä. die übelschmeckenden Stoffe nicht entfernt werden können, und sie schlägt vor, die unlöslichen Eiweißstoffe mit der drei- bis vierfachen Menge 90%igen Alkohols 5–6 Stunden unter Druck, also bei Temperaturen über dem Siedepunkte des Alkohols zu behandeln (z. B. bei 100°). Es soll sowohl die Entfernung der übel riechenden und übelschmeckenden Verunreinigungen, wie gleichzeitig eine Entfärbung des Materials eintreten. Altes amerikanisches Fleischmehl, stinkendes braunes Kadavermehl, rotbraune, widerlich riechende Fischmehle ergaben nach Angaben der Patentschrift weißliche bis gelbe Pulver, die völlig geruchlos und geschmacklos waren. Ein Zusatz von Schwefeldioxyd oder von Ammoniak zum Alkohol soll lediglich beschleunigend auf den im übrigen auch ohne diese Zusätze angeblich gleichartigen Reinigungsprozeß wirken. Auch wird in der Patentbeschreibung hervorgehoben, es sei vollkommen ausgeschlossen, daß die solcher Art gewonnenen Produkte peptonisiert sind; es fallen diese Präparate also andersartig aus als solche bei Benutzung beispielsweise des Verfahrens der englischen Patentschrift 12 712/1897. Das in Filterpressen abgesonderte Reaktionsprodukt wird mit heißem Wasser gewaschen und dann getrocknet. Das Verfahren dieser D. R. P.-Beschreibung wurde von der Patentinhaberin durch Erhöhung des Druckes unter Einpumpen eines indifferenten Gases ins Druckgefäß verbessert, wobei jedoch immerhin nur die Temperatur 100° erstrebzt wird; es wurde auch durch die Angabe ergänzt, daß der Äthylalkohol durch Methylalkohol oder Aceton und Gemische

dieser Flüssigkeiten ersetzt werden könne (D. R. P. 121 658, 1898). Nach meinen Erfahrungen werden auch solcher Art die Fischmehle nicht genügend gereinigt. Zunächst werden keineswegs die verharzten — verdickten — Fettkörperchen völlig gelöst. Außerdem aber auch werden gewisse Eiweißzersetzungsprodukte nicht quantitativ entfernt, selbst nicht im System der fraktionierten Destillation der Extraktionslauge. Die in letzterer Arbeitsweise extrahierten basischen Produkte flüchtiger Art, wie viele Amine, werden dann dem Fischmehl immer wieder zugeführt. Dabei wirkt auch Schwefeldioxyd bzw. schweflige Säure nicht quantitativ zurückhaltend, weil die schwefligsauren Salze genannter basischer Zersetzungprodukte dissoziationsfähig sind. W. Holtzschmidt (D. R. P. 128 124/1900) vermeidet jede Wärme — angeblich das teuerste Reagens, welches die Technik kennt — und benutzt große Mengen Säure und Alkalien. So werden 100 g Fischmehl mit 20% Schwefelsäure durchtränkt und dann mit Kaliumpermanganat in 6%iger wässriger Lösung behandelt. An Stelle von Kaliumpermanganat kann Chlorsäure bzw. Kaliumchlorat und Salzsäure treten. Bei Blutmehl werden nach den Angaben der Patentbeschreibung etwa 15 g des oxydierenden Agens benötigt. Für jedes Gramm Permanganat muß etwa 1 g konz. Schwefelsäure in der Reaktionsflüssigkeit enthalten sein. Nach der Behandlung mit Permanganat wird durch ein Reduktionsmittel entfärbt. Eine andere Vorschrift der Patentbeschreibung lautet: 100 g Ausgangsmaterial (Blutmehl, Fleischmehl, Fleisch o. ä.) werden mit 10%iger Natronlauge oder entsprechenden Mengen Kalilauge oder mit 5%iger Ammoniaklösung durchtränkt und dann der Einwirkung von Oxydationsmitteln unterzogen. Beide Verfahren beanspruchen recht lange Zeit, denn nach den Angaben des Patentinhabers ist die Oxydation erst nach Tagen vollendet. Daß ein Rührwerk zur Abkürzung der Reaktionszeit nützlich sei, wird daher gleichzeitig erwähnt.

Das Verfahren dürfte in der angegebenen Form der Kostspieligkeit der in reichem Maße zur Verwendung kommenden Reagenzien, auch der Zeitverschwendungen wegen in der Großtechnik kaum in Frage kommen. Daher hat wohl nach wie vor ein von Finkler angegebenes Verfahren in der Großindustrie bessere Aussicht auf Erfolg. Bei diesem Verfahren (D. R. P. 93 042/1895) werden von den Proteinen vornehmlich die Leimstoffe durch Kochen mit der fünfachen Menge Wassers, enthaltend 0,1–1% Säure oder Alkali, einer tiefgreifenden Veränderung unterworfen. Diese Zersetzungprodukte nebst Salzen und den aus Fetten resultierenden Seifen sollen dann ausgewaschen, und der Rückstand in der Verteilung mit der fünfachen Menge Wassers mit 10%igem Wasserstoffsperoxyd oder mit Ozon heiß behandelt werden. Das solcher Art gereinigte Material ist mit Wasser oder Alkohol, Äther, Benzlin, Schwefelkohlenstoff und ähnlichen Lösungsmitteln — unter denen Seifenlösung erwähnt wird — zu waschen. J. Schäffer (Engl. Patent 12 335/1901) wendet unter ähnlichen Bedingungen neben Salzsäure im besonderen Citronensäure in alkoholischer Lösung an und läßt mit Alkohol auswaschen. Einzelheiten dieser beiden Verfahren werden auch in dem bereits oben zitierten Verfahren von K. Cosineru angegeben, welches Verfahren sich insbesondere mit der Darstellung eines hellfarbigen, albumin- und globulinhaltigen Produktes aus Blut befaßt. Es läßt das Blutkoagulum vornehmlich mit Alkoholen (Methyl-, Äthylalkohol), Aceton oder Gemischen dieser Flüssigkeiten und mit oder ohne Zusätze, enthaltend Säure oder Alkali, Ammoniak oder deren Carbonate, ausziehen. Im Extraktionsrückstand werden Säuren bzw. Basen zu Salzen abgesättigt und diese ausgewaschen. Hierauf wird die Entfernung von Verunreinigungen mittels Chlor, unterchloriger Säure, Kaliumpermanganat oder Wasserstoffsperoxyd vollzogen.

In diesen Verfahren dienen Säure und Alkali zur Entfernung der leimartigen Substanzen; sie sollen ferner die zurückbleibenden Proteinkörper der Behandlung mit oxydierenden Mitteln, wie Wasserstoffsperoxyd u. ä. zugänglich machen. Nach meinen Erfahrungen ist die angestrebte Alkaliwirkung nur schwierig, meist jedoch nur unvollständig zu erreichen. Nicht nur eigentliche Leimstoffe, sondern auch andere Proteine, z. B. die echten Eiweißkörper, werden

hierbei molekular in sehr wesentlichen Mengenverhältnissen angegriffen; der eigentliche Zweck — der Angriff der Leimstoffe — wird daher mit so geringen Mengen Chemikalien nur unvollkommen erreicht. Der Zusatz von Lauge kann dagegen bis zu einem gewissen Grade fettlösend, weil seifenbildend, wirken. Dann aber bedarf es der Anwendung recht reichlicher Mengen an Lösungsmittel für die vollständige Entfernung der Seife. Nach meinen Erfahrungen würde es genügen, das mit allgemein bekannten Fettlösungsmitteln vorbehaltene Material mit Laugenlösungen von 0,1—2% Alkalgehalt anzufeuchten. Hierbei tritt dann Erweichen der verharzten bzw. verdickten Fettkörper ein; extrahiert man nun mit wasserhaltigem Alkohol und dann mit Aceton, so hinterbleibt ein Präparat, das genügend vorgereinigt ist, um der Einwirkung von Oxydationsmitteln ausgesetzt werden zu können. Diese Oxydationsmittel aber in heißem Zustande einwirken zu lassen, ist je nach Art des zu reinigenden Materials nicht selten ebensowenig dienlich wie die Oxydation auf kaltem Wege. Geringe mittlere Temperaturen sind in diesen Fällen zumeist am zweckdienlichsten.

Bezüglich der Reinigung und Bleichung sei noch auf folgende Literatur hingewiesen, die sich mit Alkali-Protein-stofflösungen befaßt. Eine solche Lösung, gewonnen durch Wechselwirkung von Alkali mit in Wasser verteilten, mittels Aceton oder Äther entfetteten Fischteilen, läßt A. F. Oeling (Engl. Patent 19 017/1905) mit Wasserstoffperoxyd reinigen. Die hierbei auszufallenden Eiweißstoffe werden mit schwefliger Säure gebleicht, dann mit Wasser gewaschen, schließlich getrocknet und zerkleinert. Calico Printers Association, Manchester, und W. Warr, Stybridge, Cheshire (Engl. Patent 10 227/1906) verarbeiten alkalisch oder ammoniakalisch gemachte Serum- oder Blutalbuminlösung mit Hydrosulfit und Säure, z. B. Essigsäure. Solcher Art ergibt sich angeblich ein farbloses Albumin.

Rich. Meyer, Berlin, und Mart. Ferd. Hahn, Hamburg (D. R. P. 229 602 vom 30./8. 1908, Zusatzpatent zu 218 817 vom 10./9. 1907) lassen geräuchertes Fischfleisch mit heißem Fett — vornehmlich mit Schweinefett — behandeln. Dadurch sollen Geschmack und Haltbarkeit so weit verbessert werden, daß das Material zur Bereitung von Würsten tauglich ist; die fertigen Würste werden von neuem gekocht und geräuchert. Das beim Verfahren resultierende Fett hat diejenigen Bestandteile an sich gezogen, die für den Fischgeruch charakteristisch sind; es wird in der Patentbeschreibung aber auch mit Recht hervorgehoben, daß ein Teil der schlecht schmeckenden Bestandteile des Fischfleisches in das im Kessel zurückbleibende Schweinefett übergehe. Dieses Verfahren ist mir erst aus der 1912 erfolgten Veröffentlichung (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1912, II, 747) bekannt geworden. Es hat nach meinen ein-gangs dieses Aufsatzes kurz angedeuteten Erfahrungen in der Behandlung des Fischmehles mit fetten Ölen nicht den zunächst erwarteten praktischen Wert. Denn man tauscht hier Schweinefett gegen Fischmehl ein. Zufolge der Schwierigkeiten, das Schweinefett chemisch so zu reinigen, daß es für Genußzwecke oder auch nur zur Behandlung neuer Mengen Fischmehles tauglich sei, ist meines Erachtens die Rentabilität mindestens in Frage gestellt. Dagegen erregt die Idee, das Fischeiweiß durch Vermischen mit Fettstoff zu „Fischwürsten“ zu verarbeiten, Interesse. L. Bittner (Hygien. Rundschau 21, 181—189; Chem. Zentralblatt 1911, I, 1073) hat Fischwürste einer Fischverwertungsanstalt in Altona untersucht; er fand: 66,6% Wasser, 21,9% Eiweiß, 9,3% Fett und 2,01% Mineralstoffe. Angeblich wird die Gefahr einer Vergiftung durch ein 25 Minuten langes Verweilen der Würste in siedendem Wasser verhütet. Es wäre von Interesse, zu verfolgen, ob während längerer Aufbewahrung der Ware Veränderungen der Proteinstoffe durch den doch reichlichen Wassergehalt nicht wahrgenommen werden.

Bonn, im Februar 1913.

[A. 37.]

Über Niob- und Tantal-trennungen, speziell mittels Kaliumchlorids in flußsaurer Lösung.

Von Dr. Eng. MEIMBERG und PAUL WINZER.

(Eingeg. 7.2. 1913.)

Seit der technischen Verarbeitung des Tantalmetalls erlangte die völlige Abtrennung des Niobs vom Tantal erhöhte Bedeutung. Ein Niobgehalt beeinflußt die Eigenschaften des Tantals erheblich.

Die M a r i g n a c s e h e Trennung, besonders in der von e i n e m von uns¹⁾ mitgeteilten Form, gibt im allgemeinen gute Resultate. Sie krankt aber an dem Übelstand, daß einerseits größere Mengen des zu untersuchenden Materials angewandt werden müssen, andererseits ist sie infolge der häufigen Krystallisationen kompliziert.

Nach der Weiß- und Landecker-schen²⁾ Methode, durch Fällen der Alkalilösung mittels Kohlensäure, konnten wir im Gegensatz zu Wedekind und Maas³⁾ keine befriedigenden Resultate erlangen. Sowohl der Rückstand des mit Wasser ausgelaugten Aufschlusses, wie auch die aus der Lösung ausgeschiedenen Krystalle enthalten Niob. Aus der Lösung fällt Niobsäure durch Kohlensäure gemeinschaftlich mit der Tantsalsäure aus. Niob wurde colorimetrisch⁴⁾ in den einzelnen Phasen der Fällung bestimmt. Auch in der von Hauser und Lewite⁵⁾ abgeänderten Form unter Fortlassung des Salpeters, dessen Zusatz auch wenig zweckmäßig erscheint, waren die erzielten Resultate nicht besser. Wir halten die Methode zum analytischen wie präparativen Arbeiten für ungeeignet.

Bei unseren Versuchen, Niob in einfacher Weise abzutrennen, gingen wir zunächst von der Eigenschaft der Niobsäure, sich im Gegensatz zu Tantsalsäure in einigen Säuren (Oxalsäure, Salzsäure) zu lösen, aus.

Das Erz wurde mit Ätzkali völlig aufgeschlossen, die Schmelze mit Wasser aufgenommen und von den Oxyden des Eisens und Mangans abfiltriert. Die gelösten Kalisalze des Tantals und Niobs wurden durch Natronlauge als unlösliche Natronsalze gefällt, und diese in eine kochende konz. Lösung von Oxalsäure eingetragen; das Resultat war wenig befriedigend. Die Kalisalze der Tantsalsäure und Niobsäure sind im frischen Zustande an sich leicht löslich. Die Lösung der Kalischmelze der Niob- und Tantsalsäure erfolgt jedoch unter teilweiser Zersetzung beider Salze. Bei Anwendung von Erz ist diese ganz bedeutend; 25% des Gehaltes an Tantsalsäure eines 63%igen Tantalits blieben im eisen- und manganhaltigen Schlamm zurück. Die Lösung der Niobsäure in Oxalsäure bei Gegenwart von Tantsalsäure war erheblich reduziert, 30 g Oxalsäure hatten nur 1 g Niob gelöst, während ein Teil Niobsäure für sich allein nur 1,5 g Oxalsäure erfordert.

Bessere Aussichten eröffnete die Eigenschaft der frisch aus Niobaten gefällten Niobsäure, durch ca. $\frac{1}{2}$ -stündiges Kochen mit konz. Salzsäure nach dem Verdünnen mit Wasser in reichlicher Menge in Lösung zu geben. Aber auch hier war wieder dieselbe Eigenschaft der Niobsäure zu konstatieren, in Verbindung mit Tantsalsäure, und zwar schon in geringen Mengen, ihre Löslichkeit zu verlieren. Die Angaben in der Literatur, daß Niobsäure in Salzsäure unlöslich oder wenig löslich sei, finden hierdurch ihre Erklärung; die angewandte Niobsäure war eben nicht völlig tantalfrei.

Die niedrigen Nioboxyde, die man durch Reduktion frisch gefällter Niobsäure mit Zink und Salzsäure erhält, sind in Salzsäure sehr leicht löslich und schienen so zur Trennung von Tantsalsäure brauchbarer als die Niobsäure zu sein; auch hier hörte wieder die Löslichkeit in Verbindung mit Tantsalsäure völlig auf. Nicht besser war das Resultat bei Anwendung der gelösten Doppelfluoride beider Säuren. Niobkaliumfluorid wird leicht reduziert,

¹⁾ Meimberg, Angew. Chem. 26, I, 83 (1913).

²⁾ Weiß & Landecker, Z. anorgan. Chem. 64, 65 (1909).

³⁾ Wedekind u. Maas, Angew. Chem. 23, 49 (1910).

⁴⁾ Meimberg, Angew. Chem. 26, I, 83 (1913).

⁵⁾ Hauser u. Lewite, Angew. Chem. 25, 100 (1912).