

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 schwefriger 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).

Tantalkaliumfluorid dagegen nicht. Das Reduktionsprodukt wurde mit Ammoniak ausgefällt, wobei die niedrigen Nioboxyde unverändert bleiben, dann unter möglichster Vermeidung von Oxydation in konz. Salzsäure bis zum Kochen erhitzt. Es erfolgte keine Lösung, beide Metalle resultierten als Pentoxyd.

Wir kehrten dann zur Trennung über die Kalifluoriddoppelsalze zurück.

Versetzt man die Lösung eines Columbits in Flüssäure nach und nach mit Kaliumfluorid- oder Bifluoridlösung bis zum Überschuß, so erhält man vom ersten Moment bis zum Schluß einen schmutzig braunen Niederschlag von Kaliumtantalfluorid, der stark mit Niob, Eisen und Mangan durchsetzt ist. Fällt man dagegen eine Lösung von reiner Niob- und Tantalsäure in derselben Weise, so wird Niob entschieden weniger mitgerissen. Eisen und Mangan scheinen mit Niob und Tantalfluorid Doppelsalze zu bilden, die dem Tantalkaliumfluorid isomorph sind und beim Fällen einkristallisieren. Unser erstes Bestreben war darauf gerichtet, Eisen wie Mangan bei der Fällung in Lösung zu halten, resp. auszuschalten. Zunächst setzten wir zu diesem Zwecke der rohen Erzlauge konz. Salzsäure zu. (Salzsäure wirkt auf die Löslichkeit des Kaliumtantalfluorids in der Wärme fördernd ein, nach dem Erkalten ist die Löslichkeit jedoch nur ganz gering erhöht.) Gefällt wurde in der Wärme mit einer gesättigten Kalumbifluoridlösung. Alle Phasen der Fällung enthielten trotz starkem Salzsäurezusatzes Niob, Eisen und Mangan.

Eisen und Mangan werden nun aus flüsssauren Tantalit- und Columbitlauge durch Ammonfluorid ausgesalzen, trotzdem wurde in einer derartig zubereiteten Lauge die Niobfällung durch Kalumbifluorid in nicht befriedigender Weise verhindert.

Durch diese Resultate kamen wir zu der Überzeugung, daß durch Fällung mit Kalumbifluorid nur eine allmähliche Trennung durch häufige Krystallisationen zu erreichen sei, und griffen zur Fällung mit anderen Kälsalzen, Kaliumsulfat, Kaliumchlorid, von denen wir dem leichter löslichen Kaliumchlorid den Vorzug gaben. Wir hofften einmal, daß die in statu nascendi frei werdende Salzsäure Niob, Eisen wie Mangan besser in Lösung halten würde, vorzüglich aber, die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich herunterdrücken zu können. Unsere Erwartungen bestätigten sich. Einer erwärmten Lösung von Columbit in konz. Flüssäure, die alles Niob, Eisen und Mangan des Erzes enthielt, wurde sofort die ganze erforderliche Menge einer konz. Kaliumchloridlösung zugesetzt und erkalten gelassen. Die Ausscheidung des Kaliumtantalfluorids erfolgte erst nach und nach. Der nach dem Erkalten abgezogene Rückstand war völlig weiß und enthielt nur geringe Mengen Niob, Eisen und Mangan. Bei einem Versuch mit einem Gemisch zu gleichen Teilen aus reiner Niob- und Tantalsäure enthielt das Fällungsprodukt nur ganz geringe Mengen Niob, die nach einmaliger Krystallisation entfernt werden konnten. Hierbei zeigte sich, daß die Löslichkeit des Kaliumtantalfluorids bei einem Überschuß an Kaliumchlorid in der Mutterlauge bedeutend geringer war als bei überschüssigem KF oder KHF_2 ; der Ausfall gestaltete sich quantitativer. Kaliumtantalfluorid wird aus seiner wässrigen flüsssauren Lösung durch Zusatz von Kaliumchlorid fast quantitativ ausgesalzen. Ungefähr dieselben Resultate erzielt man durch Fällung mit einer in genügender Menge mit Salzsäure versetzten Lösung von Kaliumfluorid. Es bildet sich hierbei Kaliumchlorid, und der Vorgang ist nach Zusatz derselbe wie oben.

Man kann wohl demnach die Fällung mit Kaliumfluorid als eine direkte Anlagerung dieses Salzes an Tantalfluorid betrachten, wonach die gesamte vorhandene Menge des Kaliumfluorids auf einmal in Reaktion tritt, während bei Anwendung von Kaliumchlorid die Entstehung des Kaliumtantalfluorids abhängig ist von den vorhandenen Kalium- und Fluorionen. Die Bildung der leichter löslichen Doppelsalze kann erst nach vollendetem Ausfällung des Tantals stattfinden.

Zur quantitativen Analyse verfährt man wie folgt:

Man schließt ca. 30 g Erz in Kaliumbisulfat auf. Bei dieser Operation sind Spritzer kaum zu vermeiden, daher

ist diese größere Menge Erz zur Verringerung dieses Fehlers anzuraten.

Die nach dem Auskochen erhaltenen Metallsäuren werden zur Entfernung sonstiger Elemente der nötigen Behandlung unterzogen. Von den gereinigten Säuren wird zur Niobtrennung ein aliquoter Teil, etwa 5–10 g, entnommen. Dieser wird in Flüssäure gelöst (und zwar in der zur Bildung der Kaliumdoppelfluoride nötigen Menge) mit einer gesättigten Kaliumchloridlösung im Überschuß versetzt und erkalten gelassen. Die Gesamtmenge der Lauge ist so zu wählen, daß das gebildete Kaliumniobfluorid in Lösung bleibt kann. (Löslichkeit des Kaliumniobfluorids in Wasser 1 : 12.) Das erhaltene Kaliumtantalfluorid wird durch Abrauchen mit Schwefelsäure in die Säureform zurückgebracht, und diese nochmals aus flüsssaurer Lösung mit Kaliumchloridlösung umgefällt. Die Gesamtlauge ist jetzt infolge des geringen Niobgehalts bedeutend geringer zu halten, wie bei der ersten Fällung. Auszuwaschen sind die Kaliumdoppelfluoride bei beiden Fällungen mit einer kalten Kaliumchloridlösung. Die Tantalsäure ist daher nicht aus den Fluoriden zu berechnen, sondern muß als Säure bestimmt werden.

Noch einfacher gestaltet sich die Methode, wenn man das zunächst erhaltene Kaliumtantalfluorid zur Entfernung der letzten Reste Niob in flüsssäurehaltigem Wasser löst, dann Kaliumchloridlösung zusetzt und völlig erkalten läßt. Der Ausfall des Kaliumtantalfluorids erfolgt, wie oben erwähnt, fast quantitativ, während das Niob in Lösung gehalten wird. Das auskrystallisierte Kaliumtantalfluorid wird durch Abrauchen mit Schwefelsäure in Tantalsäure übergeführt, mit salzsäurehaltigem Wasser und mit Ammoniak ausgekocht und als Ta_2O_5 zur Wägung gebracht. Die Niobfreiheit des erhaltenen Kaliumtantalfluorids ist vor dem Zerstören in einem aliquoten Teil colorimetrisch zu bestimmen⁶⁾. Die Niobsäure wird in den Laugen ermittelt⁷⁾, Titansäure⁸⁾ ist in den erhaltenen Säuren colorimetrisch zu bestimmen und in Abzug zu bringen.

Zur fabrikatorischen Darstellung von Tantalsäure oder ihren Verbindungen aus Erzen ist diese Methode wegen ihrer relativen Einfachheit und guten Ausbeute sehr geeignet. Das feingepulverte Erz, Columbit oder Tantalit wird in einem mit Kautschuk ausgekleideten Metallgefäß oder Holzbottich mit ca. gleichen Teilen konz. roher Flüssäure unter Einleitung von auf 3–4 Atm. gespannten Dampf unter beständigem Umrühren zur Lösung gebracht.

Die geklärten, mit Dampf erwärmten Laugen werden mit einer gesättigten Kaliumchloridlösung gefällt, und zwar nimmt man hier eine derartige Menge Kaliumchlorid, wie nur zur Fällung der Tantalsäure erforderlich ist. Man ermöglicht dadurch ein Arbeiten in konzentrierter Lösung. Die aus dem Kaliumtantalfluorid gewonnene Tantalsäure wird je nach Beimengungen der nötigen Reinigung unterzogen und dann nochmals aus flüsssaurer Lösung mit Kaliumchlorid umgefällt. Vor dem jemaligen Abziehen der Fällungen prüft man mit Kaliumchlorid und Flüssäure, ob die Fällung des Kaliumtantalfluorids eine vollkommene war. Die nötigen Mengen Flüssäure und Kaliumchlorid sind vorher an einer gezogenen und gemessenen Probe leicht zu bestimmen. Bei geschicktem Arbeiten ist selbst bei sehr großen Quantitäten das so erhaltene Kaliumtantalfluorid fast niobfrei. Um ein völlig niobfreies Salz zu erhalten, unterwirft man es noch einer Krystallisation aus flüsssäurehaltigem Wasser, dem zur Erhöhung der Löslichkeit etwas Salzsäure zugefügt wird; auch hier können mit Kautschuk ausgekleidete Metallgefäße verwendet werden.

[A. 35.]

Zur Geschichte der Entdeckung der synthetischen Antipyretica.

Von O. HINSBERG.

(Eingeg. 12./2. 1913.)

Auf S. 49 des Aufsatzeils dieses Jahrgangs der Zeitschrift für angewandte Chemie findet sich in dem Aufsatz von Dr.

⁶⁾ Angew. Chem. 26, I, 83 (1913).

⁷⁾ Angew. Chem. 26, I, 83 (1913).

⁸⁾ Angew. Chem. 26, I, 83 (1913).