

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).

Eichengrün „25 Jahre Arzneimittelsynthese“ ein auf die Erfindung des Phenacetins bezüglicher Passus, den ich in einigen Punkten berichtigten möchte. Es heißt dort:

„Es war im Jahre 1887, als der junge Leiter des Laboratoriums der Elberfelder Farbenfabriken, Dr. Carl Duisberg, den während der Ferien in seinem Laboratorium arbeitenden Dr. O. Hinsberg zu Versuchen veranlaßte, das Paracetophenol in ein Derivat des Acetanilids überzuführen.“

Diese Darstellung ist nicht ganz korrekt. Die Grundlagen der Erfindung des Phenacetins bilden einmal die Arbeiten von Otto Fischer und M. Skraup, welche zu der Erkenntnis führten, daß Phenolhydroxyle resp. alkylierte Phenolhydroxyle beim Zustandekommen der antipyretischen Wirkung von Bedeutung sind, dann die Untersuchungen von Kahn und Hepp über die antipyretischen Wirkungen des Acetanilides. Die Kombination der Resultate dieser Forscher führte mich im Jahre 1886 unmittelbar zu dem Plane einer systematischen Untersuchung acylierter resp. acylierter und alkylierter Aminophenole bezüglich ihrer antipyretischen Eigenschaften.

Die ersten Versuche in dieser Richtung, welche zur Herstellung des p-Acetanisidins führten, sind im Laboratorium der Elberfelder Farbenfabriken angestellt worden. Die Mitteilung, daß die Farbenfabriken größere Mengen von p-Nitrophenol — dem Ausgangsmaterial für das Acetanisidin — als Nebenprodukt gewonnen, ist mir erst gemacht worden, nachdem die Herren von den Farbenfabriken Kenntnis von meinen wissenschaftlichen Absichten genommen hatten. (Es wurde mir damals gesagt, das p-Nitrophenol werde an Pirkinsäurefabriken verkauft.)

Die nach Eichengrün im Hofe der Farbenfabriken befindlichen 3000 Faß p-Nitrophenol können also nur insfern Einfluß auf den Lauf meiner Untersuchung gehabt haben, als sie das Einsetzen derselben gerade bei einem Abkömmling des Para-amidophenols — dem eben erwähnten p-Acetanisidin — bewirkten. Auch das war, wenn mich mein Gedächtnis nicht trügt, nicht der Fall, denn nach den Arbeiten von Skraup über das Thallin, welches als ein kompliziertes p-Aminophenolderivat betrachtet werden kann, lag es für mich nahe, die Abkömmlinge des Para-amidophenols, als die aussichtsvollsten zuerst in Angriff zu nehmen.

Das, wie oben erwähnt, im Laboratorium der Elberfelder Farbenfabriken hergestellte p-Acetanisidin gab bei der Prüfung im Barmer Krankenhaus keine ganz befriedigenden Resultate. Die Untersuchung wurde daher im Laboratorium des bekannten physiologischen Chemikers E. Baumann in Freiburg fortgesetzt und führte zunächst zur Herstellung eines Homologen des Acetanisidins, dem p-Acetophenetidin (Äthoxyacetanilid, Phenacetin), dessen Herstellung und medizinische Verwendbarkeit in einer ersten Publikation gemeinsam mit Kast, der die Prüfung des Präparates ausgeführt hatte, beschrieben wurde (1887).

Später erfolgten zwei weitere Publikationen von Hinsberg und Treupel, welche die medizinisch-physiologische Prüfung einiger homologen Reihen von p-Aminophenolderivaten zum Inhalt haben. Sie ergaben u. a. das nicht uninteressante Resultat, daß das am Stickstoff methylierte oder äthylierte Phenacetin stark narkotische Eigenschaften besitzt.

Eine eingehende Untersuchung von Abkömmlingen des Ortho-aminophenols habe ich nicht ausgeführt, da eine vorläufige Prüfung einiger solcher Derivate eine ziemlich starke Giftwirkung derselben ergab. Über die medizinisch-physiologische Wirkung von Derivaten des Meta-Aminophenols sind meines Wissens überhaupt keine Untersuchungen publiziert worden; sie sind auch, vom praktischen Standpunkte aus, wenig aussichtsvoll, weil die natürlichen Alkaloide sämtlich Phenolhydroxyl und Stickstoffatom in o- oder p-Stellung zueinander enthalten.

Trotzdem würde eine vergleichende Untersuchung von acylierten o-, m- und p-Aminophenolen resp. Phenoläthern auch heute noch von Interesse sein.

Daß das Phenacetin die vorzüglichen schmerzstillenden und beruhigenden Eigenschaften besitzt, welches es auch heute noch als ein wertvolles Medikament erscheinen lassen,

konnte zur Zeit seiner Entdeckung nicht vorher gesehen werden. Es ist dies der Anteil von Zufall (wenn die Unmöglichkeit der Vorausberechnung gewisser Erscheinungen so genannt werden darf), der in jeder Erfindung steckt.

Noch in einem Punkte muß ich Dr. Eichengrün berichtigten. Nicht das Phenacetin, sondern das von Knorr entdeckte Antipyrin muß als das erste praktisch brauchbare synthetische Fiebermittel der aromatischen Reihe bezeichnet werden. Es wurde, wie übrigens Eichengrün selbst angibt, bereits 1885 von Knorr und Filehne eingeführt.

Will man in der Geschichte der chemotherapeutischen Forschung eine Epoche fixieren, so würde dieselbe von der im Jahre 1891 erschienenen Arbeit von Baumann und Kast über die physiologische Wirkung von Disulfonen zu datieren sein. Dort wird zum erstenmal gezeigt, wie chemotherapeutische Probleme anzugehen sind, nämlich durch systematische Untersuchung größerer Reihen von homologen und analogen Verbindungen.

Freiburg i. Br.

Eine neue Starklicht-Quarzlampe für den Laboratoriumsbedarf.

Von BRUNO THIEME, Berlin.

(Eingeg. 5.2. 1918.)

Die bisher auf den Markt gebrachten Laboratoriums-Quarzlampen benutzen entweder einfache Glaskörper oder bestehen aus Uviolglas, eventuell mit Quarzfenster. Infolge ihrer schwachen Konstruktion sind sie jedoch nur für eine Belastung von wenigen Watt geeignet; durchschnittlich braucht eine kleine Laboratoriumslampe 60 Watt zum genügenden Brennen.

Von einigen Firmen werden Quarzlampen für den Laboratoriumsgebrauch hergestellt, welche aber noch den Nachteil haben, daß der Brenner an einem sehr langen Kipparm befestigt ist und daher zu seiner Inbetriebsetzung einen ziemlich großen Raum beansprucht. Zudem wird der Raumbedarf noch dadurch größer, daß die Lampe einen Vorschaltwiderstand benötigt, der bei den meist vorhandenen großen Stromstärken auch sehr große Dimensionen annimmt. Da diese Lampen alle in der freien Luft brennen, so ist es nach einiger Zeit des Brennens in dem betreffenden Raum kaum von Ozongeruch auszuhalten, da die frei brennende Starklicht-Quarzlampe eine sehr stark ozonisierende Wirkung ausübt.

Wir versuchten daher, eine Lampe zu schaffen, welche den Vorteil der Starkstrom-Quarzlampe mit dem Vorteil des geringeren Raumbedarfes der anderen Lampen vereinigt.

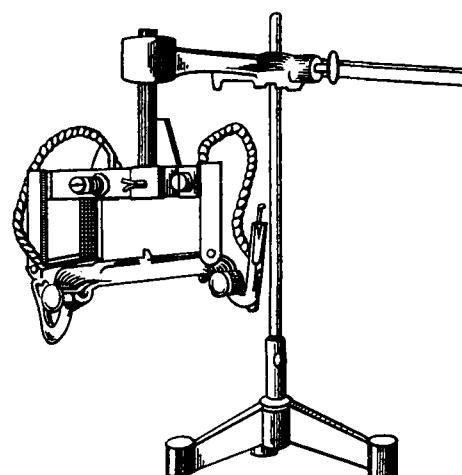


Fig. 1.

Figur 1 zeigt die für die neue Quarzlampe verwendete Kippvorrichtung, die nur einen Raum von 18 × 15 × 8 cm inklusive montierten Brenner einnimmt.