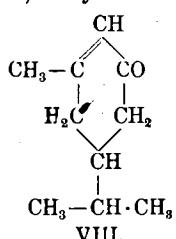


aus Isosafrol als Nebenprodukt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol, kann aber wesentlich bequemer direkt aus Dihydro-safrol, welches durch katalytische Hydrierung mit Safrol leicht zugänglich ist, hergestellt werden; hierdurch wird der Umweg über das Isosafrol vermieden.

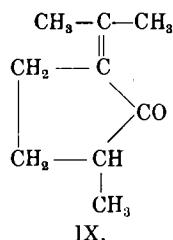
Das weitere Studium der Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und analeptischer Wirkung in der Cyclohexanonreihe führte noch zu folgenden Erkenntnissen: Anwesenheit von Methylgruppen bei vorhandenem Isopropylradikal, d. h. also höhere Homologe, rufen keine Änderung des pharmakologischen Effektes hervor. Dies war von besonderer Wichtigkeit für das nach Knövenagel synthetisch leicht zugängliche 3-Methyl-5-isopropyl Δ -2,3-cyclohexenon¹⁰⁾ (VIII.),



VIII.

welches mit Campher isomer ist und eine so ausgezeichnete analeptische Wirkung hat, daß es auf Grund seiner sehr guten Löslichkeit in Natriumsalicylatlösung von den Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Leverkusen unter dem Namen „Hexeton“ in den Arzneischatz eingeführt wurde, nachdem sich herausgestellt hatte, daß das niedere Homologe, das obenerwähnte m-Isopropylcyclohexenon (V.) nicht allen technischen Anforderungen entspricht.

Sehr bemerkenswert ist endlich, daß auch der Sechsring für die pharmakologische Wirkung erforderlich zu sein scheint; denn das einen Fünfring enthaltende Camphoron $C_9H_{14}O$ (IX.) zeigt keinen analeptischen Effekt.



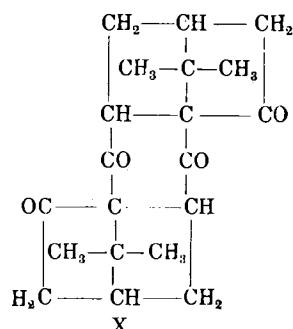
IX.

tischen Effekt, ebensowenig das aus dem ungesättigten Keton durch Hydrierung entstehende Dihydro-camphoron. Diese beiden Ketone zeigen übrigens auch nur eine geringe Löslichkeit in Natriumsalicylatlösung. Welch starker Umschlag in der pharmakologischen Wirkung bei komplizierteren Derivaten der Ketopinsäure eintreten kann, zeigt die pharmakologische Prüfung des Di-nörca-pho-cyclohexanidions¹¹⁾ (X.) welches bei intravenöser Verabreichung von 5 mg beim Kaninchen nach schwachen Krämpfen und Muskelflimmern, Atemstillstand und Tod unter stärkster Blutdrucksenkung bewirkt; in diesem Tetraketone sind allerdings die beiden Campherbrücken erhalten geblieben.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß nach dem derzeitigen Stand der Untersuchungen analeptische Wir-

¹⁰⁾ In der Originalarbeit von Knövenagel (Lieb. Ann. 281, 46) findet sich bereits eine kurze Notiz des Pharmakologen Gottlieb in Heidelberg über eine analeptische Wirkung dieses „isomeren Camphers“. Diese ist aber nicht in die Referatenorgane übergegangen und dadurch lange Zeit unbeachtet geblieben.

¹¹⁾ Vgl. E. Wedekind und Cl. Weinand, B. 55, 946 [1922].



kungen von ringförmigen Monoketonen zu erwarten sind, wenn

1. eine Isopropylgruppe vorhanden ist¹²⁾,
2. diese mit der Ketogruppe in Metastellung steht¹³⁾,
3. das Ringsystem sechsgliedrig ist.

Die Wirkung bleibt unbeeinflußt von der Anwesenheit von Methylgruppen, sowie von der An- oder Abwesenheit einer Kohlenstoffdoppelbindung. Ein praktisch brauchbares Analgetikum ist aber erst gegeben, wenn zugleich eine genügende Löslichkeit in konzentrierter Natriumsalicyatlösung vorhanden ist¹⁴⁾. Alle diese Eigenschaften finden sich zusammen mit relativ leichter Zugänglichkeit vereinigt in dem oben erwähnten Hexeton, welches pharmakologisch und klinisch sehr eingehend und mit durchweg günstigen Erfolgen erprobt worden ist¹⁵⁾.

[A. 266.]

Ein neues industrielles Kristallisierungsverfahren.

Von Dipl.-Ing. I. ISAACHSEN und
Dipl.-Ing. F. JÄREMIASEN.

(Eingeg. 28.12. 1924.)

Die bisher angewandten Verfahren zur Auskristallisierung fester Stoffe aus Lösungen leiden bekanntlich an wesentlichen Mängeln, mag es sich dabei um Abkühlung oder um Eindampfung handeln. Wir werden

¹²⁾ Hierdurch wird die besondere Bedeutung der Terpen-Derivate als Analgetika verständlicher.

¹³⁾ Prof. Heubner, Göttingen, machte mich freundlichst darauf aufmerksam, daß Menthon und Menthenon nach Schmidts (Schmiedebergs Archiv 70, 71 [1912]) analeptisch wirken sollen. Man darf also nicht in dem Sinne verallgemeinern, daß Ortho-Derivate (s. oben) stets wirkungslos sind.

¹⁴⁾ Verfahren zur Darstellung von Norcampher, D. R. P. 289 950, und Verfahren zur Darstellung von Lösungen hydroaromatischer Ketone, D. R. P. 386 486, der Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld.

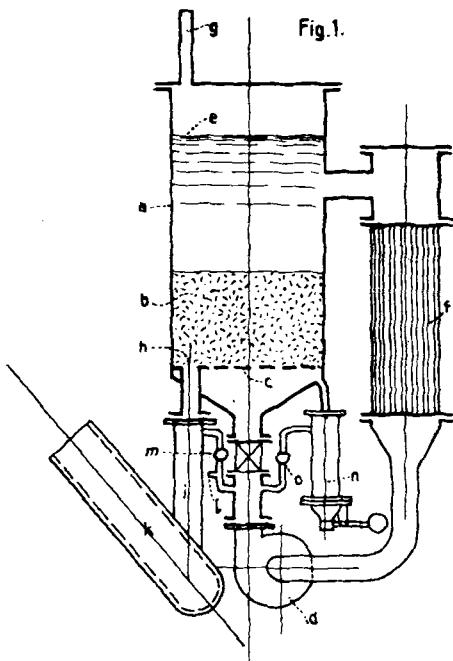
¹⁵⁾ Vgl. R. Gottlieb, W. Schulemann, L. Kreßl und Franz, Über „Hexeton“, einem isomeren, in wässriger Lösung injizierbaren Campher, Dtsch. med. Wochenschr. 1923, Nr. 51. E. Leschke, Experimentelle und klinische Erfahrungen mit einem wasserlöslichen Campherpräparat Hexeton, Klin. Wochenschr. III, Nr. 6. F. Scheid, Über „Hexeton-Bayer“ und seine Bedeutung für die chirurgisch-gynäkologische Praxis, Zentralbl. f. Chir. 1924, Nr. 15. O. Löwinge, Hexeton als Expectorans, Wiener klin. Wochenschr. 1924, Nr. 15. E. Rominger, Hexeton statt Campheröl in der Kinderpraxis, Münchener med. Wochenschr. 1924, Nr. 3. F. Umbert, Über wasserlösliche Campherpräparate und Hexeton-Bayer, ib., Nr. 2. G. Spengler, Über Hexeton bei Vergiftungen, Wiener med. Wochenschr. 1924, Nr. 31. Rowe, Über Campherbehandlung der Lungentuberkulose mit Hexeton. T. Amakawa, Zur Pharmakologie der Camphergruppe (Vergleich eines isomeren Camphers mit Japancampher), Archiv f. experiment. Pathologie u. Pharmakologie 101, 100 ff. [1924]. Zimmermann, Hexeton zur Prophylaxe postoperativer Pneumonien, Zentralbl. f. Chir. 1924, Nr. 48.

weiter unten darauf zurückkommen. Hier sei nur erwähnt, daß der Mangel der bisher bekannten Abkühlungskristallisatoren hauptsächlich in ihrer geringen Intensität besteht, selbst wo Schnecken oder sogenannte Kristallisationswiegen benutzt werden, und daß der Hauptübelstand der bis jetzt bekannten Eindampfungskristallisatoren darin besteht, daß das Produkt feinkörnig wird.

Das unten beschriebene Verfahren beruht auf der Erkenntnis, daß die an und für sich bekannte und angewandte metastabile Übersättigung in einer weit rationelleren Weise ausgenutzt werden kann als bis jetzt geschehen.

Beistehende schematische Skizze eines Apparates, wie er zur Ausfällung von Natriumsulfat durch Eindampfen von Lösung geeignet ist, wird die Darstellung der einzelnen Punkte des Verfahrens sowie der neuen Möglichkeiten, die durch dasselbe eröffnet werden, erleichtern.

In einem Behälter a ist eine dicke Schicht b von Natriumsulfatkörnern über einem durchlochten Boden c angebracht. Eine Zentrifugalpumpe d treibt Natrium-



sulfatlösung durch den Boden c, die Schicht b und die Rohre eines Erhitzers f. Indem die Lösung durch die Rohre strömt, die von Dampf umgeben sind, wird sie erhitzt, z. B. um 1°, aber der Druck der darüberstehenden Flüssigkeitssäule verhindert, daß an den Heizflächen Dampfblasen entstehen. Erst wenn die Lösung durch die Pumpe d und die Sulfatschicht b bis auf ein paar hundert Millimeter unter dem Wasserspiegel e gestiegen ist, können sich Dampfblasen bilden. Der Dampf strömt durch das Rohr g ab.

War die Lösung schon vom Anfang an gesättigt, so wird sie durch Abgabe von Dampf oben an dem Wasserspiegel e übersättigt werden.

Die übersättigte Lösung strömt nun weiter durch den Erhitzer f, die Pumpe d, den Boden c und die Kristallansammlung b. Die Erhitzung in f verringert nicht die Übersättigung der Natriumsulfatlösung, aber in der Kristallansammlung wird sie dadurch mehr oder weniger vollständig ausgelöst, daß Natriumsulfat sich an den Kristallen niederschlägt, so daß diese wachsen. Wenn die Kristalle die gewünschte Größe erreicht haben, sinken sie durch die Öffnung h und das Rohr i in einen Elevator k herunter.

Durch ein Rohr l wird fortwährend neue Natrium-

sulfatlösung zugeführt. Indem diese durch das Rohr i und die Öffnung h strömt, verhindert sie, daß kleinere Kristalle als diejenigen, die man herauszunehmen wünscht, in den Elevator herunterfallen können. Durch den Kran m kann dieser Strom, und dadurch die Größe der ausfallenden Kristalle geregelt werden.

Die Kristallansammlung b befindet sich in ständiger Bewegung, so daß alle einzelnen Teile immer wieder von neuem über die Ausnahmeöffnung h gelangen. Aber man kann natürlich auch mehrere Ausnahmeöffnungen anwenden.

Der Apparat kann auch zum Auskristallisieren von Stoffen, wie z. B. Glaubersalz, durch Abkühlung, benutzt werden. Die Rohre im Wärmeaustauscher f sind dann statt von Dampf von einem Kühlmedium umgeben.

Das Neue gegenüber allen bisher bekannten und anscheinend nahe verwandten Apparaten ist vor allen Dingen die Kombination, daß Lösung durch eine hohe Schicht b von Kristallen, die in Bewegung gehalten werden, getrieben wird, und daß die Lösung an einer Stelle außerhalb dieser Kristallschicht b übersättigt wird.

So einfach und selbstverständlich dies auch lautet, so war es bisher doch noch nicht ausgeführt, und erst nach einer langen Reihe von Versuchen gelang es den Erfindern, alle Vorgänge klar zu übersehen und alle Schwierigkeiten zu überwinden.

Es war besonders ein Umstand, der bewirkt hatte, daß man bis jetzt noch nicht zu dieser Form für einen industriellen Kristallisierungsapparat gekommen war. Trotz der wissenschaftlichen Literatur über metastabile Übersättigung hatte man eine ausgeprägte Furcht davor, die Übersättigungsstelle in einer Entfernung von der Ausfallsstelle anzubringen. Man glaubte, es würde in der Praxis zu gewagt sein, eine stark übersättigte Lösung auf dem Wege von einer Stelle zur andern der Wandreibung und den Wirbelungen auszusetzen. Und diese Furcht war anscheinend sehr berechtigt. Denn alle Versuche, stark übersättigte Lösungen durch Rohre und Apparateile unter industriellen Verhältnissen zu führen, waren bisher vollständig gescheitert, weil einer Reihe von Nebenumständen keine Rechnung getragen wurde. Der aufgelöste Stoff wurde immer sehr feinkörnig ausgefällt oder setzte sich an Wänden und Heiz- oder Kühlrohren fest.

Ein Vergleich mit den bisher angewandten Verfahren wird die großen Vorteile der neuen Methode zeigen.

A b k ü h l u n g s k r i s t a l l i s a t o r e n .

Bei den bisher bekannten Abkühlungskristallisatoren ist, wie schon oben erwähnt, die Intensität sehr gering, da der Kristallraum selbst seine Wärme direkt an die Umgebungen abgibt, oder von einem Kühlmantel umgeben ist. Dadurch wird erstens die Kühlfläche im Verhältnis zur Kristallmasse sehr klein, und zweitens wird das Kühl und dadurch auch die Übersättigung unmittelbar an der gekühlten Wand ungleich viel stärker als in der Mitte des Kristallisierungsräumes. Nur ein ganz kleiner Teil der Kristallansammlung, nämlich nur der Teil, der unmittelbar an der gekühlten Wand liegt, wird deshalb rationell ausgenutzt, weil nur hier die Übersättigung bis an die zulässige Grenze getrieben werden kann.

Wird dagegen die Übersättigung durch einen besonderen Kübler f, also nach dem neuen Verfahren, hervorgerufen, so erreicht man den außerordentlich großen Vorteil, daß die Lösung in allen Teilen gleichmäßig stark und ganz bis auf die zulässige Grenze abgekühlt werden kann, ferner, daß man in der Schicht b eine beliebig große Kristalloberfläche unterbringen und trotzdem alle Teile derselben gleich rationell ausnutzen kann, nicht nur denjenigen Teil, der unmittelbar an der Wand liegt.

Verdampfungskristallisatoren.

Bei den Verdampfungskristallisatoren liegen die Verhältnisse ganz ähnlich. Man getraute sich bisher nicht, die Übersättigungsstelle von der Ausfällungsstelle zu trennen. Infolgedessen wurde absichtlich angestrebt, die Entstehung der Dampfblasen in der Kristallansammlung selbst zu veranlassen. Aber das heißt von Haus aus auf eine intensive Produktion großer Kristalle verzichten. Denn es ist nicht möglich, eine genügende Anzahl größerer Kristalle in den oberen Schichten der Lösung, wo der Dampf entsteht, in der Schwebé zu halten.

In einer Lösung vom spezifischen Gewicht 1,3, die um 1° überhitzt ist, werden Dampfblasen in einer größeren Tiefe als etwa 290 mm unter dem Wasserspiegel nicht entstehen können. In der dünnen Mischungsschicht von Flüssigkeit und Dampfblasen, die auf diese Weise entsteht, ist es unmöglich, auch nur annähernd eine solche Anzahl größerer Kristalle schwebend zu halten, wie sie notwendig ist, um die durch die Auslösung von 1° Überhitzung frei werdende Übersättigung aufzunehmen. Denn dicht unter dem Wasserspiegel besitzt die Flüssigkeit keine nennenswerte Vertikalgeschwindigkeiten.

Auch nützt es nichts, die Höhe der Dampfblasenzone dadurch n-mal zu vergrößern, daß man die Überhitzung n-mal erhöht. Denn in diesem Falle würde auch eine n-mal so große Kristallmasse erforderlich sein, um die n-mal so große Ausfällungs menge aufzunehmen.

Bei dem neuen Verfahren dagegen, wo die Lösung ihren Dampf außerhalb der Kristallansammlung abgibt, fallen die Schwierigkeiten ganz weg. Man kann praktisch unbegrenzte Mengen großer Kristalle anbringen und die Kristallgröße nach Belieben wählen.

Die Kristallansammlung.

Die außerordentlich günstigen Ergebnisse, die durch Anwendung des neuen Verfahrens erreicht sind, würden nicht möglich gewesen sein ohne eine sehr rationelle Ausnutzung der Kristallmasse b, welche die Übersättigung der Lösung aufnehmen soll. Bei keinem bisher bekannten Kristallisierapparat war es gelungen, durch einen Flüssigkeitsstrom von unten nach oben eine gleichmäßige und dichte Suspension von großen Kristallen zu erhalten. Es bildeten sich immer Kanäle durch die Kristallschicht, und durch dieselben strömte der überwiegende Teil der Lösung, weil der Widerstand da viel geringer war als in den dichteren Teilen der Schicht. Die Ausnutzung der Kernflächen zur Ausfällung war infolgedessen äußerst schlecht, und was noch schlimmer war, der größte Teil der Kristalle lag tot auf dem Boden, wuchs zusammen und verstopfte den Durchgang der Flüssigkeit immer mehr, so daß von einem kontinuierlichen Betrieb keine Rede sein konnte. Außerdem entstand erfahrungsgemäß eine Menge neuer kleiner Kristalle dadurch, daß die Körner, bevor sie fest zusammenwuchsen, längere Zeit nur eine kleine und unregelmäßige Relativbewegung hatten.

Der Boden c dagegen, der im neuen Apparat angewendet wird, bewirkt eine ideale Suspension. Dies ist hauptsächlich dadurch erreicht, daß man den Gesamtquerschnitt aller Löcher des Bodens sehr klein macht im Verhältnis zum ganzen Querschnitt des Behälters a. Dadurch wird ein verhältnismäßig großer Widerstand gegen den Flüssigkeitsstrom hervorgerufen, schon ehe derselbe in die Kernschicht hineintritt. Selbst wenn also vorübergehend ein Kanal irgendwo in der Materialschicht anfangen sollte sich zu bilden, so würde die Verminderung des Flüssigkeitswiderstandes an dieser Stelle jetzt pro-

zentual wesentlich geringer werden. Denn der verhältnismäßig große Widerstand des Bodens c wird ja dadurch nicht verringert. Dieser erzwingt bleibend eine praktisch gleichmäßige Verteilung des Flüssigkeitsstromes, sehr wenig beeinflußt von den verhältnismäßig geringen Widerstandsunterschieden der Materialschicht. Nirgends können so große Flüssigkeitsmengen durchströmen, daß die Materialkörner sich weit voneinander entfernen, und überall müssen so große Flüssigkeitsmengen durchströmen, daß die Körner nicht tot aufeinander liegen bleiben.

Die Relativbewegung zwischen den einzelnen Körnern ist überall so stark, daß nirgends ein Zusammenwachsen stattfindet. Unter diesen Umständen werden die Körner oft mehr oder weniger kugelförmig, was im allgemeinen ausschließlich ein Vorteil ist. Das Produkt erhält dadurch ein Minimum von Oberfläche, so daß demselben beim Herausnehmen möglichst wenig Flüssigkeit anhaftet. Man braucht deshalb auch weniger Wärme zum Trocknen, und bei hygrokopischen Stoffen wird das Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft auf ein Minimum reduziert. Die kugelförmigen Körner halten besser allerlei Transport aus, da sie keine Ecken haben, die abgestoßen werden und Pulver bilden können. Sie gleiten ferner leichter aus Siloöffnungen als eckige Kristalle.

Aber vor allen Dingen bietet die Kugelform den großen Vorteil, daß das Produkt reiner wird. Wenn große Körner in einem wirklich intensiven Kristallisierungsprozeß hergestellt werden, zeigen sie nämlich eine starke Neigung, Zwillingskristalle oder Kristallkonglomerate zu bilden, in deren Winkeln Mutterlauge und Schmutz während des weiteren Kristallwachstums völlig eingeschlossen werden. Wenn aber durch eine starke und stetige Relativbewegung zwischen den Körnern während der Ausscheidung die Bildung hervorspringender Spitzen verhindert wird, kommen die eben genannten Übelstände in Wegfall.

Entstehung neuer kleiner Kristalle.

Wenn alle früheren Versuche, eine wirklich intensive fabrikmäßige Herstellung grobkörniger Ausfällungen zu erreichen, gescheitert sind, so ist dies hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß in einzelnen Teilen des Apparates Übersättigungszustände eintraten, welche die metastabile Grenze überschritten. Es wurden infolgedessen neue kleine Kristalle gebildet, und dies konnte außerordentlich leicht zu katastrophalen Verhältnissen führen. Die kleinen Kristalle müssen ja mit mikroskopischen Abmessungen beginnen. Rechnet man z. B., daß jede Stunde nur 10 g neue Kerne mit $\frac{1}{50}$ mm Durchmesser entstehen, und daß dieselben durch die Herausnahmeöffnung h nicht niedersinken können, bevor sie einen Durchmesser von 4 mm erreicht haben, so ist das Gewicht der Kerne, noch ehe sie herausgenommen werden sollen, auf $4 \cdot 50^3 \cdot 10 = 80\,000\,000 \text{ g} = 80\,000 \text{ kg}$ gewachsen.

Eine sehr wesentliche Einzelheit des neuen Kristallisierungsapparates ist daher der Zentrifugalausscheider n, der sicherheitshalber angebracht ist. Durch denselben wird ständig ein kleiner Nebenstrom der zirkulierenden Lösung geführt, und dadurch werden neu gebildete Körner entfernt, bevor sie größere Abmessungen annehmen. Nimmt man sie z. B. heraus, wenn sie $\frac{1}{10}$ mm messen, so ist ihr Gewicht nur $\frac{1}{10000}$ so groß, als wenn man sie zu 4 mm hätte wachsen lassen. Werden sie also so früh herausgenommen, so sind sie nicht imstande, einen wesentlichen Bruchteil der Übersättigung der Lösung von den Kernen b, die zum Wachsen gebracht werden sollen, wegzu nehmen.

Durch einen Hahn o kann die Wirkung des Zentrifugalausscheiders geregelt werden. Es müssen nämlich immer dem Apparat eine Anzahl kleiner Kerne als Ersatz der großen, die man durch die Öffnung h herausnimmt, zugeführt werden, und dies kann oft sehr bequem in der Weise geschehen, daß man einen kleinen Teil der neuen Kerne, die von selbst entstehen, im Apparat bleiben läßt, dieselben also nicht durch den Zentrifugalausscheider herausnimmt.

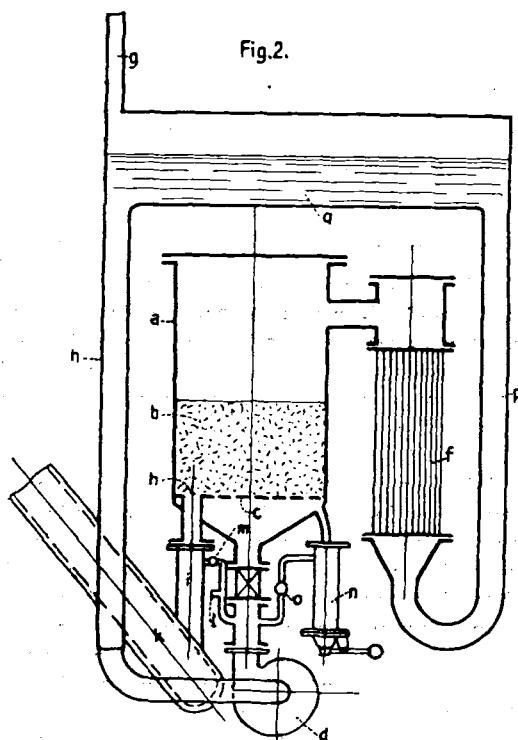
Ist der Apparat so vollkommen, daß es möglich ist, die Bildung neuer Kerne ganz zu vermeiden, so kann man solche von außen zuführen, wenn dies aus irgend-einem Grunde vorgezogen werden sollte. Wie aus den obenstehenden Zahlen hervorgeht, braucht das zugesetzte Kerngewicht nur ganz gering zu sein, wenn die einzelnen Körner von kleiner Größe sind.

Waschen des fertigen Produktes.

Da die Mutterlauge in den meisten Fällen größere Mengen fremder Stoffe als die zugeführte neue Lauge enthält, wird es sich empfehlen, diese neue Lösung durch die Herausnahmeeinrichtung h, i für das fertige Produkt zuzuführen, so daß letzteres gespült wird. Man erreicht dadurch, daß die Flüssigkeit, die den Körnern anhaftet, weniger fremde Stoffe enthält, als wenn man die fertigen Kristalle direkt aus der Mutterlauge herausnahm, wie es bisher geschehen.

Verschiedene Apparatformen.

Für Stoffe, deren Löslichkeit stark mit der Temperatur steigt, wird der Apparat etwas abweichend von dem



oben skizzierten ausgeführt. Beistehende Zeichnung zeigt diese andere Anordnung.

Die Lösung geht hier von dem Erhitzer f nicht unmittelbar zur Zentrifugalpumpe d, sondern durch ein Rohr p zu einem Verdampfer q. Der Dampf tritt durch das Rohr g aus, während die übersättigte Lösung durch das Rohr r zur Zentrifugalpumpe d und von da weiter durch die Kristallschicht b strömt.

In Zeichnung 1 sowohl als in Zeichnung 2, die beide nur schematisch sind, sind einige weniger wichtige Einzelheiten ausgelassen, unter anderem im Verdampfungs-

raume. Da eine gleichmäßige und gute Umwandlung der Überhitzung der Flüssigkeit in Übersättigung durch gute Dampfabgabe eine gewisse Rolle spielt, kann man z. B. die verschiedenen Mittel anwenden, die bei Dampfkesseln bekannt sind, um den Austritt der Dampfblasen aus der Flüssigkeit zu erleichtern.

Es würde zu weit führen, auf alle die einzelnen Stoffe einzugehen, die durch das neue Verfahren in rationeller Weise ausgefällt werden können, aber ein paar besondere Kunstgriffe, die bei verschiedenen von ihnen zur Anwendung kommen können, sollen hier noch angedeutet werden.

In einigen Fällen wird es sich empfehlen, der einzudampfenden Lösung Flüssigkeiten oder lösliche feste Stoffe zuzusetzen, um den Siedepunkt, die Zähigkeit und das spezifische Gewicht der Lösung sowie die Löslichkeit des Hauptstoffes vorteilhaft abändern zu können.

Bei den bisher bekannten Abkühlungskristallisatoren hat man zur Herstellung großer Kristalle mit sinkenden Temperaturen gearbeitet. Dieses Verfahren zieht aber einen großen Übelstand nach sich bei Stoffen, die verschiedene Kristallformen bei verschiedenen Temperaturen besitzen. Ammoniumnitratkristalle z. B., die durch Kühlung einer Lösung von 60 auf 35° hergestellt sind, werden in Pulver zerfallen, wenn sie noch weiter unter 30° abgekühlt werden, weil Ammoniumnitrat eine andere Kristallform bei 30° als bei 35° besitzt.

Nach dem neuen Verfahren dagegen ist es möglich, die Lösung im Apparat sowie die Kernansammlung ständig auf z. B. 25° zu halten und trotzdem stetig neue gesättigte Lösung von 60° zuzuführen, also das ganze Kühlungsspiel von 60—25° auszunützen, ohne daß die Temperatur der Kristalle jemals oder an irgendeiner Stelle 25° übersteigt.

Schließlich wollen wir nur noch ein sehr wichtiges Gebiet erwähnen, welches durch das neue Kristallisierungsverfahren eröffnet wird, nämlich die gleichzeitige Auskristallisierung mehrerer Stoffe aus derselben Lösung. Auf diesem Gebiete bestanden bisher keine andern Verfahren als die teure und umständliche fraktionierte Kristallisierung und die ebenso teure und umständliche Behandlung von Lösungen mit Chemikalien. Mittels des oben beschriebenen Verfahrens ist es dagegen oft möglich, mehrere Stoffe gleichzeitig aus derselben Lösung auszufällen. Man braucht nur die übersättigte Lösung entweder durch mehrere Kristallansammlungen nacheinander, oder durch eine Kristallansammlung, aus Körnern aller derjenigen Stoffe bestehend, die ausgefällt werden sollen, zu treiben.

Versuchsresultate.

Unser größter Versuchsaufbau ist wie in vorstehender Fig. 1 angegeben ausgeführt. Der Durchmesser des Behälters a ist 670 mm. Der Apparat ist seit vier Jahren im Gebrauch und infolge der vielen kleineren Abänderungen im Laufe der Versuche ziemlich unrationell geworden. Er besitzt z. B. vorspringende Stöße und Nietköpfe, scharfe Rohrknie u. dgl.

Mit diesem Apparat werden folgende Resultate erreicht:

1. Eindampfung von Kochsalzlake.
2. Unter fortwährender Zuführung von warmer 25%iger Kochsalzlake werden 64 kg Wasser pro Stunde (d. h. etwa 183 kg pro Quadratmeter Wasserspiegel) verdampft¹⁾.

¹⁾ Bei dem benutzten Versuchsaufbau ist die Flüssigkeitssäule über dem Erhitzer und der Zentrifugalpumpe von einer so kleinen Höhe, daß Dampfbildung in der Pumpe bei zu star-

2. Aus dem durch die Verdampfung ausgeschiedenen Kochsalz (21,33 kg pro Stunde) schlagen sich mehr als 21,3 kg an den Körnern der suspendierten Kristallansammlung b, die zum Wachsen gebracht werden sollen, nieder.
3. Aus dieser Kristallansammlung werden (durch den Grobsalzausscheider h) im Durchschnitt 21,3 kg pro Stunde der größten fertig gewachsenen Kristalle herausgenommen.
4. Der Rest des durch die Verdampfung ausgeschiedenen Kochsalzes (0,02–0 kg pro Stunde) wird fortwährend durch den Feinsalzausscheider n herausgenommen.
5. Pro Zeiteinheit (z. B. jede sechste Stunde) wird ungefähr dieselbe Anzahl kleiner Kerne zugeführt, wie große fertige solche in derselben Zeit herausgenommen werden. Wir fügen Kerne von etwa 1 mm zu und nehmen Kerne von etwa 5 mm heraus. Pro Tonne produziertes grobes Salz müssen somit: $1000 \cdot \frac{1^3}{5^3} = 8$ kg kleine Kerne zugeführt werden. (Wir können z. B. auch Kerne von etwa 0,8 mm zuführen und fertige Kristalle von 3 mm herausnehmen. Dieses Verhältnis kann nach Belieben geändert werden.)

Mit den oben angegebenen Resultaten haben wir den Versuchsapparat 30 Stunden in Betrieb gehalten. Beim Abschluß des Versuchs war eine Anzahl großer Kristalle an den obengenannten Nietköpfen und vorspringenden Kanten festgewachsen. Feine Salzkörper hatten sich daran niedergelegt und waren in der übersättigten Lauge großgewachsen. Ein großer Kristall war losgerissen worden und hatte sich im Einlauf eines Heizrohres festgesetzt. Davon abgesehen war der Apparat in vorzülichem Zustand für einen fortgesetzten Betrieb. Es gab kein feinkörniges Salz im Apparat. Die Suspensionsschicht b war überall frei von Zusammenwachsungen. Sämtliche glatte Rohre waren ganz rein. Das obengenannte Heizrohr besaß keine Ablagerung unter dem losgerissenen Kristall. In einem andern Heizrohr saß ein kleiner Kristall, sonst waren sämtliche Heizflächen vollständig rein. Obengenannter Versuch ist soeben durchgeführt worden. Es ist das erste mal, daß wir mit Kochsalz einen längeren Versuch als 12–14 Stunden vorgenommen haben.

Gips haltige Kochsalzlake.

Wenn die einzudampfende Kochsalzlake Gips enthält, so muß der Apparat mit zwei Erhitzern f versehen werden, die abwechselnd ausgeschaltet werden können, ohne den Betrieb zu unterbrechen. Die Ablagerung von Gips an den Heizflächen wird übrigens verhältnismäßig gering, da an den letzteren keine Dampfbildung stattfindet.

Salz schlägt sich an den Heizflächen nicht nieder, weil praktisch kein ausgefälltes Salz von der Lake mitgeführt wird. Unser Plan für die Zukunft geht darauf hinaus, den Gips an Gipskristallen auszufällen — in derselben Weise wie es jetzt mit Kochsalz geschieht.

Reinheit des Produktes.

Um festzustellen, wie rein das Produkt durch das neue Kristallisierungsverfahren wird, wenn die Lauge im Apparat unrein ist, haben wir einen Versuch mit Lauge von ungefähr folgender Zusammensetzung ausgeführt: 5,7 % Mg 4,46 % Na 0,636 % K 19,792 % Cl und 5,772 % SO₄. 25 %ige Kochsalzlake wurde fortwährend zugeführt unter

ker Verdampfung (Erhitzung) die Zirkulation zum Aufhören bringt. Für kürzere Zeit können wir die Verdampfung bis auf 85 kg pro Stunde (d. h. 240 kg pro Quadratmeter) ohne Bildung von Feinsalz halten. Erhöht man den Wasserstand um $\frac{1}{2}$ Meter, so wird die Intensität zweifellos viel höher getrieben werden können.

entsprechender Verdampfung. Die hergestellten Kristalle von etwa 4 mm wurden von einer großen (außenstehenden) Firma sehr sorgfältig analysiert.

Die Analyse zeigte:

99,9 % NaCl und 0,1 % Na₂SO₄.

Eindampfung von Natriumsulfatlösung.

Die Verhältnisse waren dieselben wie für Kochsalz. Die Zahlen waren:

Stärke der zugeführten Lake 28 %. Verdampfung pro Stunde = 55 kg Wasser²⁾. Ausfällung an den vorhandenen Kernen b 21,5 kg pro Stunde. Herausgenommen durch h etwa 21,5 kg fertig gewachsene Körner pro Stunde. Herausgenommen als Feinsalz durch n 0,00 bis 0,01 kg pro Stunde.

Nach 34 Stunden ununterbrochenem Betrieb war der Apparat in vorzülichem Zustand für Fortsetzung des Versuches, aber die ganze Materialmenge, die zur Verfügung stand, war dann verbraucht. Die Heizrohre waren vollständig rein.

Verfahren, unabhängig vom Verdampfungsprinzip.

Wie aus dem Obenstehenden hervorgehen wird, ist die Anwendung unseres Verfahrens zur Auskristallisierung durch Eindampfung von dem Verdampfungsprinzip unabhängig.

Werden das „Wärmehebungs“-Prinzip oder Mehrfachverdampfer angewendet, so ist es von größter Bedeutung, daß sich nach unserem Verfahren kein Salz an den Heizflächen ablagert. Dadurch wird dauernd ein hoher Wärmetransmissionskoeffizient auch im ununterbrochenen Betrieb erhalten.

Abkühlungskristallisatoren.

Die Anwendung unseres Verfahrens für Abkühlungskristallisatoren ist nur in einem kleinen Versuchsapparat von 200 mm Durchmesser ausprobiert worden (Behälter a Fig. 1).

Wir haben besonders die Auskristallisierung von Glaubersalz untersucht.

Die Auskristallisierung erfolgt sehr gut mit einer Intensität von 3 kg³⁾ pro Stunde (75 kg pro Stunde pro Quadratmeter Querschnitt), wenn die Lauge einigermaßen rein ist, und 2 kg pro Stunde für Lauge, die große Mengen anderer Salze enthält. Trotz der fremden Substanzen wird das produzierte Salz praktisch ganz rein. Der Betrieb ist ein ununterbrochener, unter Zuführung von warmer, bei 24° gesättigter Lauge und Abführung von Lauge von 0°, sowie unter regelmäßiger Herausnahme des produzierten Salzes.

Die Gründe, warum wir unser Verfahren zuerst gerade für obengenannte drei Stoffe ausprobiert haben, sind folgende:

Eindampfung von Kochsalzlake:

Die A.-G. Denorske Saltverker, Bergen, die ursprüngliche Inhaberin obengenannter patentgeschützter Verfahren, mußte eine billige Methode zur Herstellung

²⁾ Für kürzere Zeit 90 kg (d. h. eine Ausfällung von ungefähr 100 kg Sulfat pro Quadratmeter Querschnitt des Behälters a. Wie schon zum Kochsalzversuch bemerkt, wird eine Erhöhung des Wasserstandes um $\frac{1}{2}$ Meter zweifellos gestatten, die Intensität noch wesentlich zu steigern.

³⁾ Bei größeren, rationell konstruierten Apparaten wird die Intensität zweifellos höher werden. Versuche mit Eindampfung von Natriumsulfat in einem Apparat von 100 mm Durchmesser gab z. B. Feinsalz schon bei einem Drittel derjenigen Verdampfung pro Quadratmeter Querschnitt, die ohne Schwierigkeit in einem Apparat von 670 mm erreicht wird.

grobkörnigen Salzes ausfindig machen, wenn ihre Salzfabrikation lohnend werden sollte. Das Produkt mußte grobkörnig und möglichst rein sein, weil es zum Ein- salzen von Fischen gebraucht werden sollte. Dies gab den Anstoß dazu, daß die A.-G. De norske Saltverker im Jahre 1920 an die Lösung dieses schwierigen Problemis heranging. Vom Sommer 1923 ab gingen die Ingenieure (I. Isachsen, F. Jeremiasen und C. Roll-Hansen), die sich mit der Aufgabe hauptsächlich beschäftigt hatten, zur A.-G. Kristal, Kristiania, über. Diese Firma übernahm gleichzeitig sämtliche auf das obengenannte Verfahren bezüglichen Patente und Rechte und setzte die Ausprobierung und Entwicklung der Methode fort.

Eindampfung von Natriumsulfatlösung. Auskristallisierung von Glaubersalz durch Kühlung.

Unsere Methode wurde für diese zwei Stoffe ausprobiert, weil Orkla Grube-Aktiebolag bereit war, dieselbe bei ihrem Extraktionswerk in Oskarshamn einzuführen. Je ein Apparat für die obigen beiden Verfahren ist zurzeit im Bau und wird in etwa zwei Monaten in Betrieb sein.

[A. 5.]

Die Sicherung der patentrechtlichen Priorität bei Erfindungen.

Vorgetragen im Hamburger Bezirksverein des Vereins
deutscher Chemiker am 23. 1. 1925.

Von Patentanwalt Dr. PAUL LEWINO, Hamburg.

(Eingeg. 5.2. 1925.)

Die bei der Geschäftsstelle des Vereins deutscher Chemiker in Leipzig und bei der Chemiker-Zeitung in Cöthen eingerichteten Hinterlegungsstellen für Geheimverfahren geben vielfach innerhalb der beteiligten Kreise Veranlassung zu irrgen Vorstellungen über die Wirkungen, die durch die Hinterlegung eines Geheimverfahrens erzielt werden können. Wie aus den Fachzeitschriften hervorgeht, kommen öfters Streitigkeiten darüber vor, wer als Erster irgendwelche Beobachtungen gemacht oder bestimmte Apparate oder dergleichen benutzt und in Vorschlag gebracht hat. Um später den einwandfreien Nachweis führen zu können, wem die Priorität gebührt, ist in solchen Fällen die Hinterlegung eines Geheimverfahrens ohne Frage von Vorteil; eine solche kann auch dann in Frage kommen, wenn die Publikation irgendeiner Sache noch nicht wünschenswert erscheint, weil der Betreffende die Sache erst weiter bearbeiten möchte oder weil sie unter Umständen technische Bedeutung erhalten könnte, so daß es vermieden werden muß, eine spätere Patentanmeldung durch vorzeitige Veröffentlichung unmöglich zu machen.

Hiermit erschöpft sich jedoch die Wirkung einer geheimen Hinterlegung; aus derselben kann weder eine Vordatierung der Priorität bei einer späteren Patentanmeldung hergeleitet werden, noch kann man auf dieselbe einen Einspruch gegen die Patentanmeldung eines Dritten stützen oder hieraus ein Vorbenutzungsrecht für sich gegenüber einem Patent herleiten.

Im Gegensatz zu den Patentgesetzen der meisten Länder, in welchen nur der Erfinder ein Patent anmelden darf, hat nach deutschem Recht der erste Anmelder den Anspruch auf die Erteilung des Patentes. Es wird vorausgesetzt, daß der Anmelder zu einer Nachsuchung des Patentes berechtigt ist; ist dieses nicht der Fall, so ist eine nachträgliche Richtigstellung möglich. Beruhte die An-

meldung auf einer widerrechtlichen Entnahme, so kann der Geschädigte Einspruch gegen die Erteilung des Patentes erheben. Hat der Einspruch die Zurücknahme oder die Zurückweisung der Anmeldung zur Folge, so kann er die Erfindung seinerseits anmelden und verlangen, daß für dieselbe der Tag vor der Bekanntmachung der früheren Anmeldung als Anmeldedatum festgesetzt wird. Hat eine Anmeldung für eine widerrechtlich entnommene Erfindung bereits zur Erteilung eines Patentes geführt, so kann dieses Patent im Wege der Nichtigkeitsklage angefochten werden. Dieses ist jedoch ein zweischneidiges Schwert, weil das Patent ins Freie fällt, falls die Klage Erfolg hat. In solchen Fällen ist deshalb die Klage auf Übereignung vor den ordentlichen Gerichten vorzuziehen, die selbstverständlich auch gegen einen Strohmann gerichtet werden kann, der von dem tatsächlichen Anmelder vorgeschoben ist.

Die Priorität eines Patentes wird durch die Anmeldung beim Reichspatentamt begründet; gehen am gleichen Tage mehrere Anmeldungen für ein und denselben Gegenstand ein, so hat diejenige den Vorrang, welche die niedrigste Geschäftsnummer erhalten hat.

Ausnahmen in bezug auf die Priorität sind auf Grund des Unionsvertrages, der zuletzt im Jahre 1911 in Washington revidiert worden ist, möglich. Dem Übereinkommen auf Grund dieses Vertrages sind eine große Anzahl der Patente erteilenden Länder beigetreten, die ihren Angehörigen gewisse Vorteile gegenseitig einräumen. Nach Artikel 4 desselben genießt derjenige, welcher in einem der vertragsschließenden Länder ein Gesuch um ein Patent usw. vorschriftsmäßig hinterlegt oder sein Rechtsnachfolger zum Zwecke der Hinterlegung in den andern Ländern während eines Jahres und vorbehaltlich der Rechte Dritter ein Prioritätsrecht. Die in einem der übrigen Verbandsländer vor Ablauf dieser Frist bewirkte Hinterlegung kann durch inzwischen eingetretene Tatsachen, namentlich durch eine andere Hinterlegung, durch die Veröffentlichung der Erfindung oder deren Ausübung nicht unwirksam gemacht werden.

Eine ähnliche Vergünstigung genießen Erfindungen, welche auf Ausstellungen zur Schau gestellt werden, für die durch Bekanntmachung des Reichskanzlers im Reichsgesetzblatte ein zeitweiliger Schutz gewährt worden ist. Derselbe hat die Wirkung, daß die Schaustellung oder eine anderweitige spätere Benutzung oder Veröffentlichung der Erfindung der Erlangung des Schutzes nicht entgegensteht, sofern die Anmeldung binnen einer Frist von sechs Monaten nach Eröffnung der Ausstellung bewirkt und die Priorität in Anspruch genommen wird.

Eine Vordatierung der Priorität ist ferner noch in dem bereits erwähnten Falle der widerrechtlichen Entnahme und dann möglich, wenn eine Anmeldung mehrere Erfindungen enthält und das Patentamt die Ausscheidung einzelner Teile verlangt; für die ausgeschiedenen Teile kann dann der Tag als Anmeldedatum beansprucht werden, an welchem die Erfindung dem Patentamt zuerst mitgeteilt wurde.

Hiermit erschöpfen sich die Ausnahmen, welche für die Gewährung der Priorität einer Anmeldung vom Patentamt bewilligt werden können; es ergibt sich hieraus ohne weiteres, daß auf Grund einer Geheimhinterlegung niemals eine Vordatierung einer späteren Patentanmeldung beansprucht werden kann.

Das gleiche gilt für den Einspruch gegen die Patentanmeldung eines Dritten.

Nachdem die Prüfung der Erfindung stattgefunden hat und die Erteilung des Patentes nicht für ausgeschlossen gilt, erfolgt die Bekanntmachung in dem Patentblatt..