

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie

7. Molekulardestillation

Von Dr. F. WITTKA, A. C. N. A. Mailand.

Die Entwicklung der Apparaturen zur Molekulardestillation, auch Kurzweg-Hochvakuum-Destillation genannt, von den einfachen Glasapparaturen des Laboratoriums bis zu Apparaturen aus Metall in technischem Ausmaß bietet eines der interessantesten Beispiele des raschen Fortschritts der modernen Technik auf dem Gebiete des Apparatebaus. Obwohl das Gebiet der Molekulardestillation erst seit wenigen Jahren¹⁾ bearbeitet wird, ist es nach Überwindung der vorhandenen großen Schwierigkeiten gelungen, Apparaturen für die Technik²⁾ zu erstellen, welche in der Lage sind, bis zu 8 t Destillat in 24 h zu liefern. Die großen Schwierigkeiten der Konstruktion der Apparaturen sind durch das Erfordernis bedingt, große Apparaturen unter einem Vakuum zu halten, welches unterhalb des Vakuums des Kathodenlichtes liegt.

Die Molekulardestillation unterscheidet sich grundsätzlich von der normalen Destillation. Sie beruht auf der Ausnutzung der Eigenschwingungen der Moleküle der zu destillierenden Flüssigkeiten. Unter geeigneten Bedingungen, wie sehr niedriger Druck, bei entsprechend hohen Temperaturen, welche um $\sim 100^\circ$ niedriger liegen als der Siedepunkt der betreffenden Flüssigkeit bei einem Druck von 1—2 mm Hg, erreichen die Schwingungen bzw. die freien Weglängen der Moleküle Abmessungen, welche die Moleküle aus dem Bereich der gegenseitigen Anziehung hinaustragen, so daß sie nicht mehr zum Ausgangspunkt ihrer Schwingungen zurückkehren. Die Molekulardestillation nutzt diese Schwingungen aus und fängt die von der Hauptmasse sich trennenden Moleküle mit Hilfe von Kondensationsflächen auf und verhindert damit ihre Rückkehr zur Hauptmasse.

Dabei wird das Gleichgewicht zwischen verdampften Molekülen und Flüssigkeit durch das Niederschlagen der aus der Flüssigkeit herausgetretenen Moleküle gestört. Entsprechend den gültigen physikalischen Gesetzen muß sich sofort ein neues Gleichgewicht herausbilden, d. h., es werden sich neuerlich Moleküle von der Hauptmasse ablösen. Aus diesem Grunde ist für diese Art der Destillation auch der Name Gleichgewichtsdestillation³⁾ vorgeschlagen worden.

Die theoretischen Grundlagen der Molekulardestillation verdanken wir in der Hauptsache den Überlegungen von Langmuir⁴⁾, der als erster versuchte, die Vorgänge der Eigenbewegung der Moleküle in den Rahmen einer mathematischen Formulierung zu bringen.

Langmuir konnte bereits zeigen, daß die Geschwindigkeit der Verdampfung von Stoffen im absoluten Vakuum durch folgende Formel ausgedrückt werden kann:

$$N = p \sqrt{\frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \mu \cdot R \cdot T}} \cdot g \cdot \text{mol/cm}^2/\text{s.} \quad (1)$$

M = Molekulargewicht; R = Gaskonstante; p = Dampfdruck der Substanz bei der Temperatur von T° absolut; T = Verdampfungstemperatur.

Die Formel gibt die Geschwindigkeit der Verdampfung im absoluten Vakuum in einer idealen Apparatur wieder. In Wirklichkeit wird dieser Wert jedoch nicht erreicht, da die verwendeten Apparaturen nicht vollkommen sind und so ein Teil der überdestillierenden Moleküle durch Zusammenstoß mit anderen Molekülen verhindert wird, die Kondensatorfläche zu erreichen. Diese Moleküle fallen auf die Verdampfungsfäche zurück. Die wirkliche Geschwindigkeit der Verdampfung

wird deshalb nur einen Teil dieser theoretisch berechneten Geschwindigkeit erreichen. Bezeichnet man diesen übergehenden Anteil mit F (Effektfaktor), so kommt man zur Formel (2):

$$N_F = p \sqrt{\frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \mu \cdot R \cdot T}} \cdot F \cdot g \cdot \text{mol/cm}^2/\text{s.} \quad (2)$$

Die Aufgabe war nunmehr, für die Molekulardestillation Bedingungen ausfindig zu machen, unter welchen F möglichst gleich 1 wird. Die praktische Durcharbeitung der Verfahren und Apparaturen selbst ist heute so weit, daß in den modernen Apparaturen für F der Wert 0,90 eingesetzt werden kann.

Durch Umformung ergibt sich schließlich aus Gleichung (1) für die maximale Verdampfungsgeschwindigkeit der Verbindungen folgende Formel:

$$N = 5,83 \cdot 10^{-3} \cdot p \frac{M}{T} \cdot g/\text{s/cm}^2 \quad (3)$$

oder entsprechend Gleichung (2):

$$N_F = 5,83 \cdot 10^{-3} \cdot p \frac{M}{T} \cdot F \cdot g/\text{s/cm}^2 \quad (4)$$

Für Triolein, welches bei 250° einen Dampfdruck von 0,0043 mm Hg besitzt, errechnet sich so z. B. theoretisch aus Formel (3) die maximale Verdampfungsgeschwindigkeit zu 2 g pro Minute und 100 cm^2 Verdampfungsfäche.

Folgerungen, welche sich aus den obigen Formeln ziehen lassen, besagen u. a., daß der Effektfaktor F auch von der Gegenwart fremder Moleküle abhängig sein wird. Die Gegenwart fremder Moleküle erhöht die Möglichkeit eines Zusammenstoßes der verdampfenden Moleküle auf dem Wege von Verdampfungsfäche zu Kondensationsfläche und vermindert so wesentlich die Anzahl der auf die Kondensationsfläche übergehenden Moleküle. Die Gegenwart von fremden Molekülen im Verdampfungsraum ist somit soweit wie möglich einzuschränken. Das Vorhandensein von Molekülen irgendwelcher Art, so auch von Gasmolekülen, behindert die Molekulardestillation, d. h., daß der Gasdruck im Destillationsraum so klein wie möglich gehalten werden muß, um einen Effektfaktor nahe 1 zu erreichen.

Die Menge der bei den verschiedenen Drucken zur Destillation kommenden Moleküle läßt sich auch auf Grund der Angaben von Brønsted und Hevesy⁵⁾ errechnen. Bei einer Temperatur von 225° betragen z. B. die bei verschiedenen Drucken wirklich übergehenden Mengen an Triolein

bei $5 \cdot 10^{-4}$ mm Hg	92 %
$1 \cdot 10^{-4}$	90 %
$1 \cdot 10^{-5}$	60 %
$1 \cdot 10^{-6}$	43 % des für absolutes Vakuum errechneten theoretischen Wertes.

Die freien Weglängen der Moleküle⁶⁾ hängen, wie auch die Erfahrungen zeigen, in der Hauptsache vom Druck ab, der auf der zu destillierenden Flüssigkeit lastet. Für die Technik ergab sich deshalb als wichtigster Punkt die Erreichung eines Vakuums, welches die Ausbildung der freien Weglängen der Moleküle erlaubt, die praktisch eine Trennung von Verdampfungsfächen und Kondensationsflächen möglich machen. Die Weglängen der Moleküle hängen außer vom Druck noch vom Molekulargewicht der Stoffe, weniger stark von der Arbeitstemperatur ab. Für Stoffe mit einem Molekulargewicht von etwa 800, wie es z. B. die normalen Triglyceride der Fette aufweisen, ergeben sich bei den verschiedenen Drucken folgende freie Weglängen⁶⁾:

¹⁾ Philos. Mag. J. Sci. 43, 31 [1922].

²⁾ D. R. P. 580218 [1933]; Franz. Pat. 825978 [1936].

³⁾ Engl. Pat. 815186 [1928]; E. Washburn, J. Res. nat. Bur. Standards 1929, II, 478.
⁴⁾ Vgl. E. W. Fawcett, Kolloid-Z. 88, 34 [1939]; J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 58, 43 [1939]; C. B. Burch u. W. J. D. van Dijk, ebenda 58, 39 [1939]; G. Burrows, ebenda 58, 50 [1939]; W. Jewell, T. H. Maed u. J. W. Phlips, ebenda 58, 56 [1939]; P. H. Prausnitz, Chemiker-Ztg. 63, 110 [1939].

⁵⁾ C. B. Burch u. W. J. D. van Dijk, Proc. chem. Engng. Group Soc. chem. Ind. 20, 81 [1933].

⁶⁾ S. Langmuir, Physic. Rev. 8, 176 [1916].

Druck von 8 μ Hg	Weglängen	7 mm
3 μ Hg		25 mm
1 μ Hg		50 mm
0,3 μ Hg		250 mm
0,1 μ Hg		3000 mm

Es zeigte sich, daß es für die praktische Ausführung der Molekulardestillation genügt, den stationären Gasdruck in der Apparatur auf 10^{-4} mm Hg zu halten. Der Dampfdruck der destillierenden Stoffe ist damit gegeben. Er liegt bei 10^{-3} bis 10^{-2} mm Hg. Unter solchem Vakuum sind die freien Weglängen der destillierenden Moleküle so groß, daß auch praktisch eine Trennung von Destillationsfläche und Kondensationsfläche möglich wird.

Von großer Wichtigkeit ist noch, daß die Apparatur auch vom rein konstruktiven Standpunkt aus so ausgeführt wird, daß während der Destillation alles vermieden wird, was den Zusammenstoß der Moleküle begünstigen kann. Jeder Zusammenstoß der Moleküle führt zu einem Rückfall bereits destillierter Moleküle auf die Verdampfungsfläche und somit zu einer Verminderung der Destillatmenge. Besonders ungünstig wirken sich Wirbelbildungen aus, welche besonders dann auftreten, wenn die Entfernung von Heizfläche und Kühlfläche ungünstig gewählt ist oder wenn beide Flächen nicht streng parallel zueinander verlaufen.

Die oben wiedergegebenen Zahlen zeigen deutlich die Wichtigkeit des Druckes für die Destillation, sie zeigen aber auch, daß in der Praxis die theoretisch errechneten Werte für die Mengen an Destillat fast erreicht werden, daß also die Verluste durch Rückfall der bereits verdampften Moleküle auf die Flüssigkeitsoberfläche gering sind. Die Zahlen lassen außerdem bereits die **Anforderungen** erkennen, die an technische Apparaturen der Molekulardestillation zu stellen sind.

Es sind dies:

1. Hohes Vakuum; es muß hoch genug sein, um die freien Weglängen der Moleküle so groß werden zu lassen, daß technisch die Trennung von Verdampfungsfläche und Kondensationsfläche möglich wird. Die Entfernung dieser Flächen muß aus praktischen Gründen auf 25—30 mm gehalten werden. Dieser Entfernung entspricht ein Restdruck von 10^{-3} bis 10^{-4} mm Hg. Die technischen Apparaturen müssen deshalb so gebaut sein, daß es möglich ist, ein Vakuum von dieser Höhe zu erreichen und konstant zu halten.

2. Gute Verteilung der zu destillierenden Flüssigkeit. Die Molekulardestillation ist keine Destillation im üblichen Sinne, die Entwicklung der destillierenden Dämpfe erfolgt nicht in der ganzen Masse der Flüssigkeit, sondern nur an ihrer Oberfläche. Die Molekulardestillation entspricht daher mehr einem Verdunsten als einem Verdampfen. Es muß deshalb Vorsorge getroffen werden, daß die zu destillierende Flüssigkeit in sehr dünner Schicht bzw. in molekularer Schicht der Destillation ausgesetzt wird, oder aber daß die Oberfläche der Flüssigkeit während der Destillation oft und rasch erneuert wird, damit allen zu destillierenden Molekülen die Möglichkeit gegeben wird, an die Oberfläche zu kommen und sich von der Flüssigkeit zu trennen. Beide Möglichkeiten haben sich bewährt, doch wendet man für die modernen großen technischen Apparaturen fast ausschließlich die Destillation in molekularen Schichten an.

3. Heizung der Apparaturen. Obwohl die Temperatur selbst einen geringeren Einfluß auf die Destillation hat als das Vakuum, muß auch auf die Heizung der Apparaturen sehr sorgfältig geachtet werden. Die Heizung muß vollkommen gleichmäßig erfolgen, so daß Überhitzungen, damit Zersetzungen der Stoffe, sicher vermieden werden. Auch die geringste beginnende Zersetzung der Stoffe führt zur Bildung kleiner Gasmengen, die das hohe Vakuum auf empfindliche Weise vermindern und so zu einer Verlangsamung der Destillation und auch zu ihrem völligen Stillstand führen können. Außerdem stören die in der Flüssigkeit gelösten kleinen Gasmengen den regelmäßigen Verlauf der Destillation durch Schäumen.

Der thermische Effekt der heutigen Apparaturen der Molekulardestillation ist sehr gering. Ungefähr 60% der der Destillationsapparatur zugeführten Wärmemenge werden durch Strahlungsverluste aufgebraucht, 30% dienen zur Deckung der latenten Verdampfungswärme und nur etwa 9% werden für die Destillation selbst verbraucht. Die Apparaturen

müssen deshalb mit überdimensionierten Heizvorrichtungen ausgestattet sein, und die Notwendigkeit einer gleichmäßigen Heizung wird dadurch nur noch stärker betont. Die Heizung der modernen Apparaturen erfolgt fast ausnahmslos auf elektrischem Wege.

4. Kondensation. Besondere Aufmerksamkeit ist der zweckmäßigen Ausbildung der Kühlflächen zu schenken, da es von ihrer Form und Ausführung abhängt, welche Mengen an Destillaten erfaßt werden können und welche Reinheit die Destillate aufweisen. Da die überdestillierenden Substanzmengen an und für sich gering sind, machen sich Fehler in der Beschaffenheit der Kühlflächen besonders stark bemerkbar. Die geeignete Kühltemperatur liegt bei 70 — 100° unter der Destillationstemperatur. Man ist bestrebt, sie so hoch wie möglich zu halten, um den schlechten Wärmehaushalt der Destillation wenigstens auf diese Weise etwas zu verbessern.

5. Grenzen der Anwendbarkeit der Molekulardestillation. Aus theoretischen Gründen⁷⁾ heraus ist es wahrscheinlich, daß alle diejenigen Substanzen unverändert destilliert werden können, bei denen die zur Trennung der schwächsten stabilen Bindung notwendige aufzuwendende Arbeit größer ist, als die zur Überwindung der Molekularkohäsion notwendige Arbeit, d. h., daß eine große Zahl der bis heute bekannten hochmolekularen organischen Verbindungen einer Molekulardestillation unterworfen werden kann, ohne daß Zersetzung zu befürchten ist. Für die praktische Ausführbarkeit der Molekulardestillation ist es jedoch wesentlich, daß während der Destillation jede, auch spurenweise Zersetzung der zu destillierenden Stoffe unter Gasbildung vermieden wird. Diese Gasbildung stört die Destillation durch Druckschwankungen, dann durch Verhinderung der Ausbildung des für die Molekulardestillation notwendigen gleichmäßigen Flüssigkeitsfilms, verursacht ein Verspritzen und führt so zu unreinen Destillaten.

Apparatur.

Eine vollkommene Apparatur zur Molekulardestillation besteht heute aus folgenden Einzelteilen:

1. dem Pumpensystem, Diffusionspumpen mit rotierenden Ölpumpen als Vorpumpen,
2. den Entgasungsvorrichtungen für die zu destillierenden Stoffe,
3. der eigentlichen Destillationsapparatur mit Destillations-, Kondensations- und Umwälzvorrichtungen für die zu destillierenden Flüssigkeiten.

1. Die Pumpen.

Die Erzeugung von Hochvakuum, wie es für den Betrieb der Hochvakuumdestillation notwendig ist, ist heute ziemlich einfach geworden. Man verwendet Diffusionspumpen, welche, aber im Gegensatz zu früher, meist mit Öl betrieben werden. Um die geförderten Gase rasch abzuführen, werden als Vorpumpen rotierende Ölpumpen vorgeschaltet. Für einfache Apparaturen werden meistens zwei Diffusionspumpen hintereinandergeschaltet verwendet. Größere Apparaturen, welche die Destillation stufenweise ausführen und über mehrere voneinander getrennte Heizflächen verfügen, verwenden gewöhnlich für jedes Heizsystem ein besonderes Pumpenaggregat.

Die Pumpen, seien es Diffusionspumpen oder rotierende Ölpumpen, werden heute mit Apiezonöl gefüllt, dessen Dampfspannung bei 10^{-4} liegt, wogegen Hg nur 10^{-3} zeigt. Dabei können die früher stets notwendigen Ausfriertaschen oft ganz weggelassen. Neuerdings⁸⁾ werden statt der Mineralöle Phthalsäureester der höheren Alkohole (mit 6—9 C-Atomen) vorgeschlagen.

Zur genauen Messung der niederen Drucke in den Apparaturen der Molekulardestillation ist nur die Anordnung nach Knudsen⁹⁾ geeignet, welche Druckmessungen bis zu 10^{-6} mm Hg erlaubt. Die Anordnung ist aber sehr empfindlich. Sie wird aus diesem Grunde nur dazu benutzt, um in besonderen Fällen den genauen Druck in den Apparaturen zu messen. Die McLeod'sche¹⁰⁾ Anordnung ist zur Messung ungeeignet, da sie in Gegenwart von Dämpfen zu ungenauen Ergebnissen führt.

Für die gewöhnlichen Messungen und Kontrollen dient deshalb meistens die Anordnung von Pirani¹¹⁾, welche auf der Messung der Wärmestrahlung erhitzter Drähte beruht. Die Wärmestrahlung von Gasen umgebener erhitzter Drähte ist proportional dem Druck der Gase; sie ist von der spezifischen Wärme des Gases abhängig

⁷⁾ J. W. Hill, Science **76**, 218 [1932].

⁸⁾ Can. Pat. 371628 [1937].

⁹⁾ M. Knudsen, Ann. Physik **32**, 800 [1910].

¹⁰⁾ A. R. McLeod, Philos. Mag. J. Sci. **47**, 110 [1874].

¹¹⁾ M. v. Pirani, Verh. dtsh. physik. Ges. **1906**, 686.

und der umgekehrten Quadratwurzel des Mol-Gewichtes des Gases proportional. Das verhältnismäßig einfache Instrument wird in Luft tariert. Die Empfindlichkeit der Anordnung läßt bei Gebrauch rasch nach, da sich während der Destillation organische Dämpfe auf dem Draht niederschlagen, dort zersetzt werden und auf der Oberfläche eine undurchlässige Schicht bilden, so daß die Voraussetzungen für eine genaue Messung nicht mehr gegeben sind. Die verwendeten Drähte müssen deshalb oft ausgewechselt und neu tariert werden.

Eine einfache Prüfung des Vakuums ist mit Hilfe des Kathodenlichtes möglich. Bei richtigem Vakuum bleiben die eingeschalteten Kathodenröhren dunkel, erst bei Vakuumverlusten, also bei verringertem Vakuum, treten die bekannten Leuchterscheinungen auf. Dadurch die Einschaltung der Kathodenröhren in das System Zersetzungsercheinungen an den zu destillierenden Substanzen zu befürchten sind, dürfen die Kathodenröhren nicht dauernd in Betrieb gehalten werden. Die Prüfung darf nur fallweise vorgenommen werden, wenn aus anderen Gründen angenommen werden muß, daß das Vakuum nachläßt.

2. Die Entgasungsvorrichtungen.

Flüssigkeiten enthalten stets größere oder kleinere Gasmengen gelöst und geben sie beim Erhitzen langsam ab. Die an und für sich geringen Gasmengen bewirken aber bei der direkten Einführung der Flüssigkeiten in die Apparatur einen sehr starken Abfall des Vakuums und hindern durch starkes Schäumen den regulären Verlauf der Destillation. Aus diesen Gründen werden heute alle Stoffe vor der Einführung in die Apparatur einer Entgasung unterworfen.

Diese Entgasung wird bei kontinuierlich arbeitenden Anlagen in besonderen, in das System mit eingebauten Gefäßen ausgeführt. (Abb. 1). Meist werden die zu destillierenden Substanzen in mehreren Gefäßen langsam steigenden Temperaturen und einem ebenfalls langsam ansteigenden Vakuum ausgesetzt. Die Substanzen geben dabei die gelösten Gase unter mehr oder weniger starkem Schäumen ab und werden schließlich vollkommen gasfrei in die eigentliche Destillationsapparatur eingezo-

gen. Die in den Entschäumungsgefäßen abgegebenen Gase werden meist von besonderen Pumpen abgesaugt, um die eigentlichen Diffusionspumpen der Molekulardestillation nicht zu überlasten.

Bei der Molekulardestillation empfindlicher Stoffe fand man, daß der in ihnen gelöste Sauerstoff schon während des Entgasens zu einer Oxydation der Stoffe führen kann. Man schlägt deshalb vor, derartige Stoffe, insbes. die pflanzlichen Öle, vor der Destillation mit Wasserstoff¹²⁾ zu sättigen oder den gelösten Sauerstoff durch inerte Gase, wie Stickstoff¹³⁾, Kohlensäure, oder auch durch leicht flüchtige Verbindungen, wie Äther, Aceton usw., zu verdrängen. Die diesem Vorgang folgende Entgasung wird bei einem Vakuum von 0,1 mm Hg durchgeführt.

3. Die Destillationsapparaturen.

Die älteste Form der Apparaturen¹⁴⁾ zur Molekulardestillation bestand aus zwei ineinanderliegenden Röhren (Abb. 2), bei welchen das innere Rohr als Verdampfungs- bzw. als Verdunstungs- und Heizfläche wirkte, während dem äußeren Rohr die Aufgabe als Kühler zukam. Die Verteilung der in das System eintretenden Flüssigkeit erfolgt durch einen Silberkonus (Abb. 3) oder durch entsprechend angeordnete Überläufe.

Das äußere Rohr, welches als Kühler wirkt, befindet sich 25—30 mm vom inneren Rohr entfernt, das sich kondensierende Destillat wird von der nicht destillierenden Flüssigkeit getrennt aufgefangen.

Die hier vorgesehene Verteilung ergibt verhältnismäßig dicke Flüssigkeitsschichten. Sie genügt deshalb nicht, um allen in der Flüssigkeit befindlichen flüchtigen Molekülen die Möglichkeit zu geben, an die Oberfläche zu kommen und dort zu verdunsten. Um eine vollkommene Abtrennung zu ermöglichen, hat man deshalb den Ausweg gewählt, die Flüssigkeiten mehrmals über dieselbe Heizfläche zu schicken (Abb. 4, S. 560). Andere Konstruktionen wieder versuchen während der Destillation durch Einschaltung von Hinder-

nissen in den Weg der Flüssigkeiten, diese zu mischen und neue Anteile an die Oberfläche zu bringen (Abb. 5). Es ergab sich hierbei eine ganze Reihe sehr interessanter Konstruktionen.

Es zeigte sich später, daß es vorteilhafter ist, die zu destillierende Flüssigkeit über räumlich voneinander getrennte Heizflächen zu senden (Abb. 6), als eine der gleichen Fläche entsprechende einzelne Heizfläche allein anzuwenden. Große Heizflächen (Abb. 7) geben außerdem unreine Destillate, da auch ein Teil der schwerer destillierbaren Moleküle zur Destillation und so in das Kondensat gelangt. Gleichzeitig verbleibt ein Teil der leichter destillierbaren Anteile im Rückstand.

Um die Heizfläche zu vergrößern, wurde sie statt glatt oft gewellt ausgeführt (Abb. 8).

Auch wurde vorgeschlagen, durch den Einbau von Tellern¹⁵⁾ in die Destillationskolonnen die Oberfläche zu vergrößern und ähnlich wie bei der fraktionierten Destillation gleichzeitig durch eine zwangsläufige Führung der Dämpfe durch die herabrieselnde Flüssigkeitsschicht eine bessere Fraktionierung zu erzielen. Über das praktische Ergebnis dieses eigenartigen Vorschlages konnte nichts in Erfahrung gebracht werden. Abb. 9 zeigt eine derartige Vorrichtung.

Die ersten technischen Apparaturen entsprachen in ihren Ausführungen diesen Laboratoriumsapparaturen, nur bestanden sie aus Metall statt aus Glas. Sie verwendeten mehrere hintereinandergeschaltete Heizkörper, sie versuchten auch schon die Destillation kontinuierlich zu gestalten. Der Weg der Flüssigkeit ist von oben nach unten, es fallen so die sonst notwendigen Pumpen zur Rückförderung der Flüssigkeit weg.

Da die Destillation selbst von der Dicke der Flüssigkeitsschicht abhängt, welche den Heizkörper bedeckt, versuchte man, die zu große Schichtdicke zu vermindern. Monomolekulare Schichten, welche für die Destillation am geeignetsten sind, können mit den einfachen Mitteln, wie Überlauf, Konus usw. nicht erzielt werden. Die gefundene Verbesserung in der Verteilung der Flüssigkeit durch Zentrifugalkraft ergibt eine sehr gute Lösung der Frage. Die Flüssigkeit läuft auf eine schnell rotierende Scheibe auf, verteilt sich auf ihr und wird von ihr als feiner Schleier abgeschleudert (Abb. 10). Diese Art der Verteilung läßt die Bildung äußerst feiner Flüssigkeitsschichten von fast molekularem Ausmaß zu. Sie erfüllt somit eine der wichtigsten Voraussetzungen für eine gut verlaufende Molekulardestillation.

Bei den neuen Apparaturen, welche diese Verteilung der Flüssigkeiten anwenden, fällt die eigentliche Heizfläche oft weg (Abb. 11), da die Flüssigkeiten bereits auf die notwendige Destillationstemperatur vorgewärmt in die Apparatur eintreten. Die feine Verteilung der Flüssigkeiten auf diesem Wege ermöglichte auch eine beschleunigte Destillation und so den Bau von Apparaturen, welche viel leistungsfähiger sind als die alten Apparaturen.

Folgende Anordnung¹⁶⁾ z. B. gewährleistet eine bedeutende Steigerung des Durchsatzes dieser Zentrifugaldestillationsblasen. Der in diesen Blasen zur Destillation kommende Flüssigkeitsfilm hat eine Dicke von weniger als 0,10 mm. Die Geschwindigkeit, mit welcher sich dieser Film auf der drehenden Scheibe fortbewegt, hängt von der Stärke des Zuflusses ab. Sie liegt bei einer Umdrehungszahl von 3000 pro min zwischen 1 und 100 cm/s.

Der Durchsatz großer Flüssigkeitsmengen führt zum Auftreten von besonderen Störungen, bedingt durch Stauung der Flüssigkeit am äußeren Rande der drehenden Scheibe. Um diese Stauungen zu vermeiden, werden besondere Abstreifer angebracht, von denen verschiedene Formen möglich sind. Abb. 12 zeigt eine dieser möglichen Anordnungen im Schnitt. A ist die rotierende Verdampfungsfläche, B ein Heizelement und C der Reflektor. Die Flüssigkeit läuft durch D in der Mitte der Scheibe zu; sie wird von dem Konus E aufgefangen, dringt durch feine Löcher bei F auf die Rückseite der Scheibe und verteilt sich dort durch die Fliehkraft. Der nicht destillierende Rückstand wird durch die Abstreifer G von der Verdampfungsfläche abgenommen. Das Destillat wird auf der sich ebenfalls drehenden Kühlfläche, Scheibe H, niedergeschlagen und am Rande der Scheibe durch die Abstreifer N von der Scheibe entfernt. M ist eine Kühl- bzw. Heizvorrichtung, welche die Flüssigkeit bei K aufbringt, verteilt und bei I abnimmt. Die Köhlscheibe wird dabei, wie auch die Skizze zeigt, stets größer gewählt als die Verdampfungsfläche. Der Abstand beider Scheiben beträgt ungefähr 14 mm.

P ist ein Thermoelement, an dem schwingenden Arm Q aufgehängt, so daß die Temperatur im ganzen Bereich der Scheiben gemessen werden kann. Weitere Abbildungen des Patentes zeigen andere Ausführungsformen der Abstreifer und auch verschiedene Ausführungsformen der Scheibenränder zur Erleichterung des Abstreifens.

Die Molekulardestillation ist aber nicht allein auf Flüssigkeiten beschränkt, sie kann auch auf halbfeste Massen und Pulver angewendet werden. Dazu sind besondere Konstruktionen erforderlich; man verwendet meist endlose Bänder, auf die die Stoffe aufgebracht werden. Das Destillat wird oft auch durch ein gleichlaufendes Band aufgenommen und abgeführt.

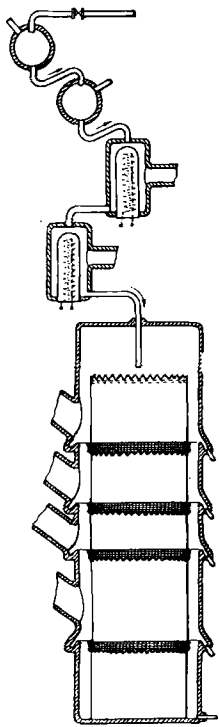


Abb. 1. Anordnung von Entgasungszellen und Destillation über 4 horizontale Heizkörper.

Zeichnung zum Engl. Pat. 482880 [1936].

¹²⁾ Franz. Pat. 809700 [1936].

¹³⁾ Amer. Pat. 2136774 [1935].

¹⁴⁾ E. W. Washburn, J. Res. nat. Bur. Standards 1929, II, 478; Brit. Pat. 315186 [1928]; Amer. Pat. 1925559 [1930]; 1955321 [1928].

¹⁵⁾ Brit. Pat. 477955 [1936].

¹⁶⁾ Brit. Pat. 500195 [1937].

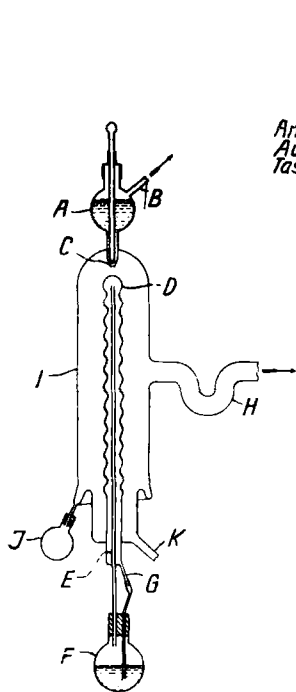


Abb. 2. Älteste Form einer Laboratoriumsapparatur aus Glas. Zeichnung zum Amer. Pat. 192559 [1930].

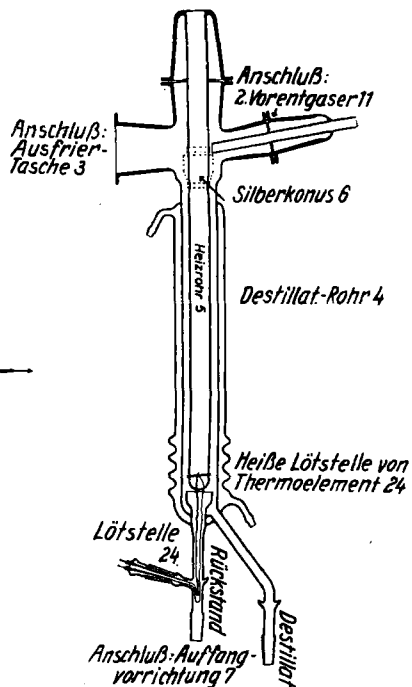


Abb. 3. Destillationseinrichtung einer Laboratoriumsapparatur für kontinuierliches Arbeiten mit Silberkonus zur besseren Verteilung der Flüssigkeit⁷⁾.

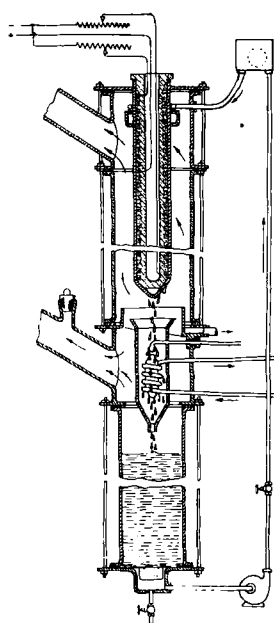


Abb. 4. Anordnung zum Umwälzen von Flüssigkeiten zum mehrmaligen Überleiten über einen Heizkörper. Zeichnung zum Franz. Pat. 826474 [1936].

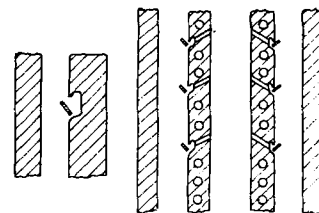


Abb. 5. Vorrichtungen zur Erneuerung der Oberfläche der zu destillierenden Flüssigkeiten während ihres Weges über den Heizkörper. Zeichnung zum Franz. Pat. 825773 [1936].

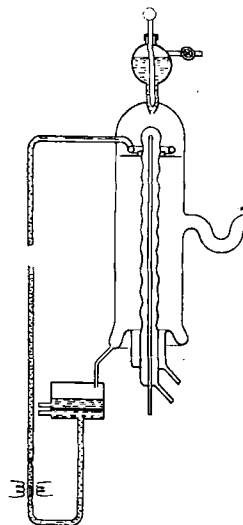


Abb. 8. Gewellte Heizflächen, Verteiler und Vorrichtung zum Abspülen der Kühlflächen mit Lösungsmitteln. Zeichnung zum Franz. Pat. 817036 [1936].

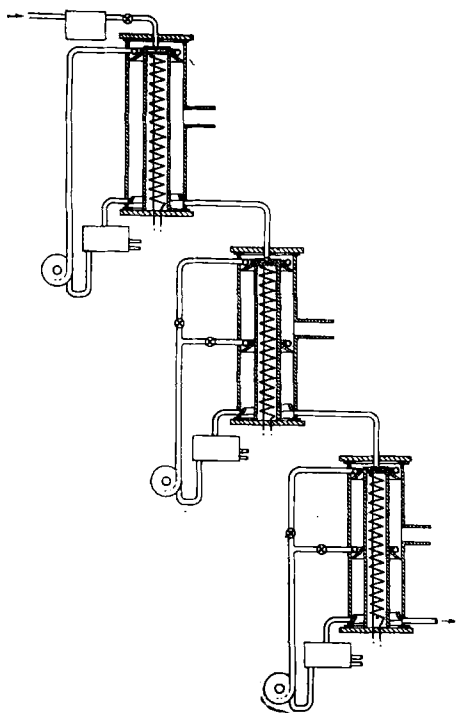


Abb. 6. Anordnung mehrerer hintereinandergeschalteter Heizkörper mit Umwälzpumpen. Zeichnung zum Franz. Pat. 817036 [1936].

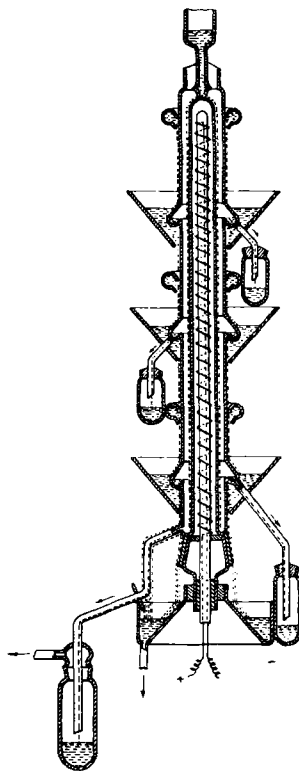


Abb. 7. Lange Kolonne und Abnahme von Fraktionen mit abnehmendem Flüchtigkeitsgrad. Zeichnung zum Amer. Pat. 2129596 [1934].

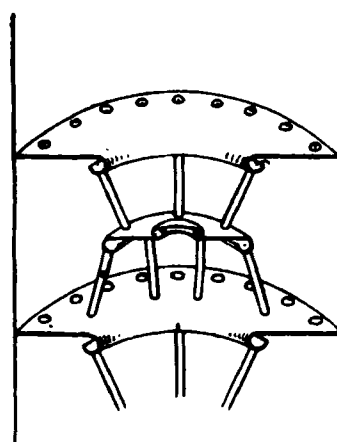


Abb. 9. Teller-Einsatz im Destillationsrohr. Zeichnung zum Engl. Pat. 477955 [1936].

Abb. 13 zeigt eine einfache Anordnung dieser Art. Ihre Wirkungsweise ist aus der Skizze leicht zu erkennen. Die Anordnung weist auch vakuumdichte Beschickungs- und Entleerungsvorrichtungen auf.

Abb. 14 zeigt eine kompliziertere Anordnung, bei welcher die destillierenden Anteile mit Hilfe besonderer, auf den laufenden Bändern ansitzender Hohlkörper abgesaugt werden.

Andere Anordnungen verwenden an Stelle endloser Bänder einen zylindrischen Hohlkörper als Tragfläche und als Verdampfungskörper. Ein endloses Band hält die zu destillierende Substanz auf der Verdampfungsfläche zusammen (Abb. 15).

Feste und halb feste Stoffe können aber auch in den normalen Apparaturen der Molekulardestillation destilliert werden, wenn sie

in Mischung mit nichtflüchtigen Flüssigkeiten in die Apparatur eingebracht werden¹⁷⁾. Als Flüssigkeiten dienen Apiezonöle, Leinöl und auch Standöl. Als ein Beispiel sei die Reinigung des technischen β -Amino-anthracinons angegeben. Das rohe Produkt schmilzt bei 297°, während das Destillat aus einer Mischung mit 50% an Öl bei 10⁻⁵ mm Hg destilliert, rein weiß ist und einen Schmelzpunkt von 311° aufweist. Diese Arbeitsweise ist auch dazu geeignet, aus Pflanzenteilen die wirksamen Bestandteile abzuschneiden bzw. in konzentrierter Form zu gewinnen.

Die Ausbildung der Kühlflächen ist für die Gewinnung von großen Mengen an Destillaten und an reinen Destillaten sehr wichtig.

¹⁷⁾ Franz. Pat. 773063 [1934].

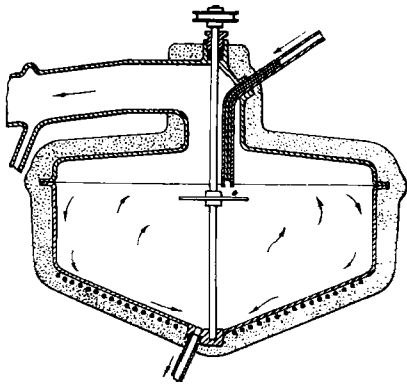


Abb. 10. Verteilung der zu destillierenden Flüssigkeit mittels Zentrifugalkraft. Zeichnung zum Engl. Pat. 482 882 [1936].

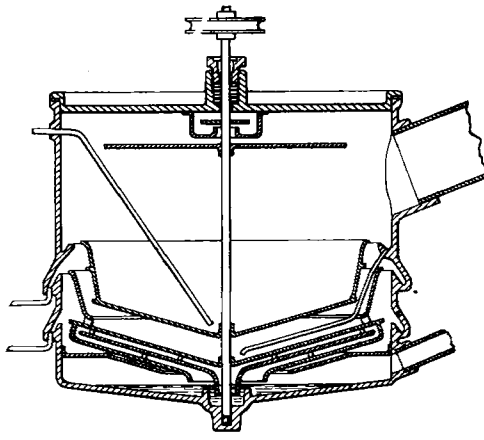


Abb. 11. Anordnung einer Destillationsblase ohne Heizvorrichtung bei Verteilung der zu destillierenden Flüssigkeit auf der Verdampfungsfläche mittels Schleuderkraft. Zeichnung zum Engl. Pat. 482 883 [1936].

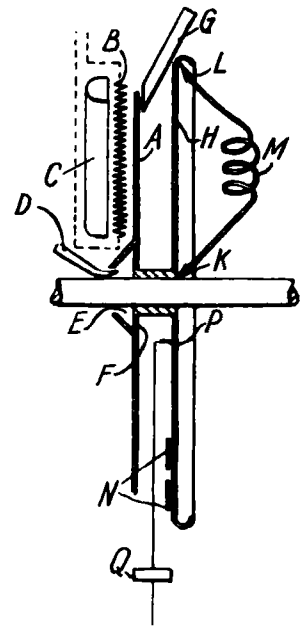


Abb. 12. Kreisende Scheiben mit Abstreifer. Zeichnung zum Engl. Pat. 500 195 [1937].

Abb. 12.

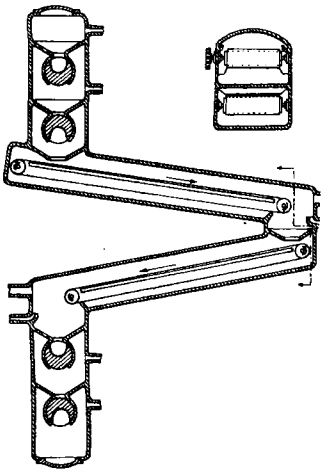


Abb. 13. Anordnung zur molekularen Destillation fester Stoffe. Zeichnung zum Franz. Pat. 825 978 [1936].

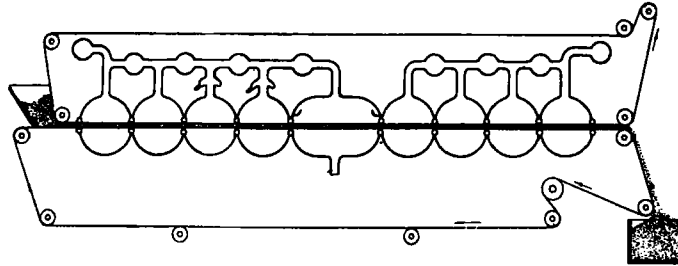


Abb. 14. Apparatur zur Molekulardestillation fester Stoffe. Zeichnung zum Amer. Pat. 2150 684 [1936].

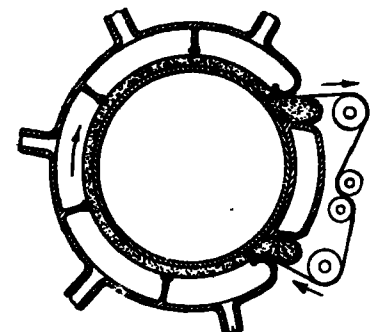


Abb. 15. Apparatur zur Molekulardestillation fester Stoffe. Zeichnung zum Amer. Pat. 2150 684 [1936].

Die Kühlflächen müssen streng parallel zu den Verdampfungsflächen angeordnet werden, um Störungen in der Richtung der Eigenbewegung der Moleküle zu vermeiden, die zu Wirbelbildungen führen und zu einem Rückfall der bereits von der Hauptmasse abgetrennten destillierten Moleküle auf die Verdampfungsfläche. Ebenso wichtig ist, daß der Abstand zwischen Heizfläche und Kühlfläche richtig bemessen wird. Zu große Nähe führt durch Herausbildung von großen Strömungswiderständen ebenfalls zu Wirbelbildungen und zu verminderten Destillatmengen. Als günstigste Entfernung haben sich Abstände von 1–6 cm erwiesen; 0,5 cm z. B. sind viel zu gering und ergeben bedeutende Verluste an Destillat. Die Temperatur der Kühlflächen soll um 70–100° niedriger sein als die Temperatur der Heizflächen. Dieser Temperaturabfall reicht vollkommen aus, um alle übergehenden Moleküle zu kondensieren, d. h. sie in ihrer Eigenbewegung so weit abzubremsen, daß ein Rückfall auf die Verdunstungsfläche unmöglich wird.

Die Apparaturen der Molekulardestillation sind gegen die geringsten Undichtheiten sehr empfindlich. Schon das kleinste Leck kann zu einer Störung bzw. zu einem vollkommenen Stillstand der Destillation durch Vakuumverlust führen. An Glasapparaturen können derartige undichte Stellen leicht erkannt werden, man bestreicht die verdächtigen Stellen mit Benzin. Zeigt die Probe dann mit dem Kathodenlicht die charakteristische rötliche Farbe der Benzindämpfe an, so ist die schlechte Stelle gefunden. Bei den technischen Apparaturen aus Metall sind diese Stellen sehr schwer zu finden. Man kann ihre Bildung nur durch Anwendung größter Vorsichtsmaßregeln beim Aufbau und Zusammenbau der Apparaturen, besonders der Verbindungen vorbeugen. Die Apparaturen werden daher soweit als irgend möglich durch Schweißung verbunden und die noch unbedingt notwendigen lösbaren Verbindungsstellen mit Öldichtungen versehen, wobei Apiezonöl zur Verwendung kommt. Bei Vakuumverlusten tritt Öl ein, eine Kontrolle der sichtbaren Ölstände zeigt gleichzeitig die Dichtigkeit der Apparaturen an. Absperrvorrichtungen, wie Schieber und Ventile, Hähne werden durch Öldichtungen gesichert.

Die Kontrolle der Temperatur in den Apparaturen erfolgt meistens durch elektrische Thermometer. Für manche Destillationen,

insbes. bei Fraktionierungen, hat sich als sehr vorteilhaft erwiesen, Gemische aus Farbstoffen anzuwenden, die bei verschiedenen hohen Temperaturen übergehen, so daß man die übergehenden Fraktionen auf Grund der Farbe des Destillats trennen kann. Patente¹⁸⁾ geben als Farbstoffmischung ein Gemenge von Anthrachinonblau und Celanthren 3 B an. Die bei steigenden Temperaturen übergehenden Destillate zeigen dann folgende 13 Farbabstufungen: hellrot — matt rot — sark rot (Maximum) — leicht rot — schwach rot — braunrot (Minimum) — braungrün, sehr hell — smaragdgrün — blaugrün (Maximum) — blaugrün, schwächer — gelbgrün — hellgelb.

Die Farbstoffe werden in Mengen von 1:10000 der zu destillierenden Substanz zugesetzt.

Diese Kontrolle der Destillation leistet z. B. bei Trennung von Vitamin A von Vitamin D sehr gute Dienste, Vitamin D₂ geht mit den Farbstofffraktionen 7 und 8 i. e. braungrün und smaragdgrün über.

Laboratoriumsapparaturen.

Der Ausbau der Laboratoriumsapparaturen aus Glas ist das hauptsächlichste Verdienst der Fa. Schott in Jena, welche diese Apparaturen bis zu einem sehr hohen Grade der Vollkommenheit gebracht hat. Schott und Gen. liefern heute sowohl Apparaturen für diskontinuierlichen als auch für kontinuierlichen Betrieb und bieten in ihren Preisblättern bereits fertige Apparaturen aus Glas¹⁹⁾ an. Die Firma hat auch technische Apparaturen aus anderen Werkstoffen als Glas bis zu einem Durchsatz von 1 t Material in 24 h ausgearbeitet.

Die kleinen Anlagen aus Glas¹⁹⁾ entsprechen in ihrer Ausführung vollkommen den Großanlagen und geben deshalb auch entsprechende Leistungen. Die Abbildungen lassen die Konstruktion der einzelnen Teile der Apparaturen sehr gut erkennen. Abb. 16 zeigt ein Diffusions-Pumpen-Aggregat aus Glas, bestehend aus 2 hintereinandergeschalteten Pumpen, Abb. 17 verschiedene Formen von Ausfrieraschen für leicht flüchtige Stoffe, Abb. 18 die Entgaser für eine kontinuierliche Anlage. Abb. 19 hingegen zeigt eine voll-

¹⁸⁾ S. a. Franz. Pat. 825 979 [1936], Amer. Pat. 2124 870 [1936], Brit. Pat. 482 880 [1936].

¹⁹⁾ Vgl. Mitt. über Molekulardestillation vom Jenser Glaswerk Schott u. Gen., Jena.

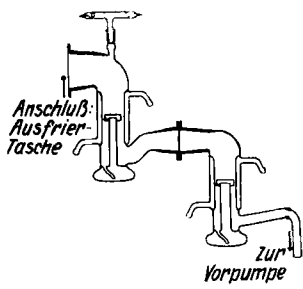


Abb. 16. Pumpenaggregat.

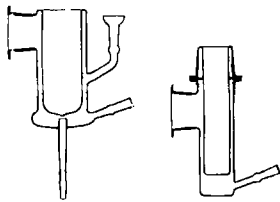


Abb. 17. Ausfriertaschen.

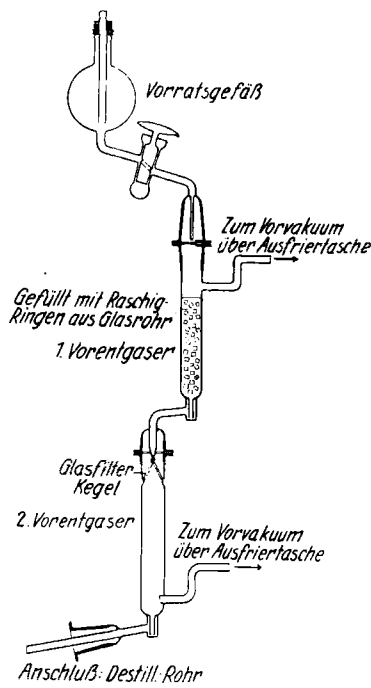


Abb 18. Entgaser.

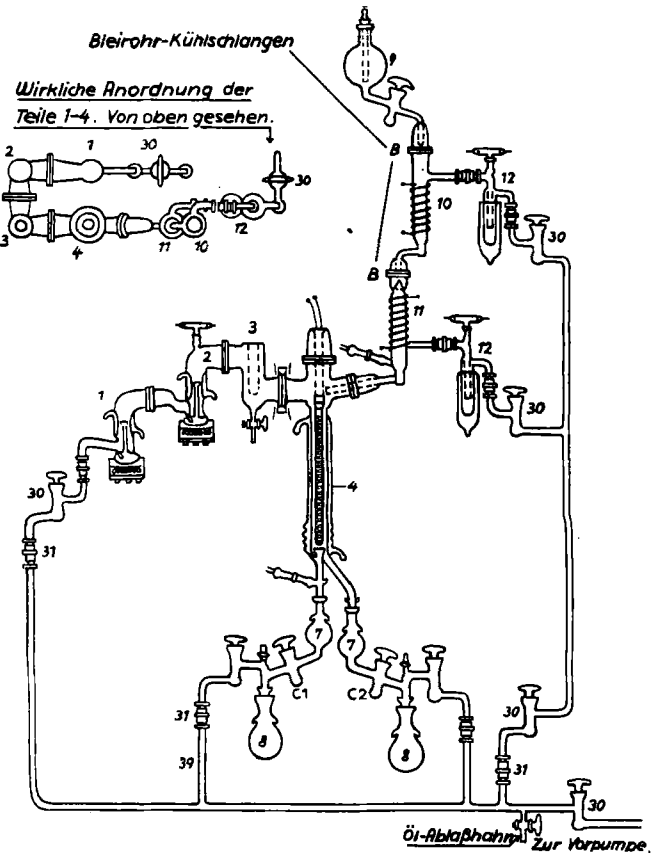


Abb. 19. Kontinuierlich arbeitende Apparatur mit 2 kontinuierlichen Entgasern.

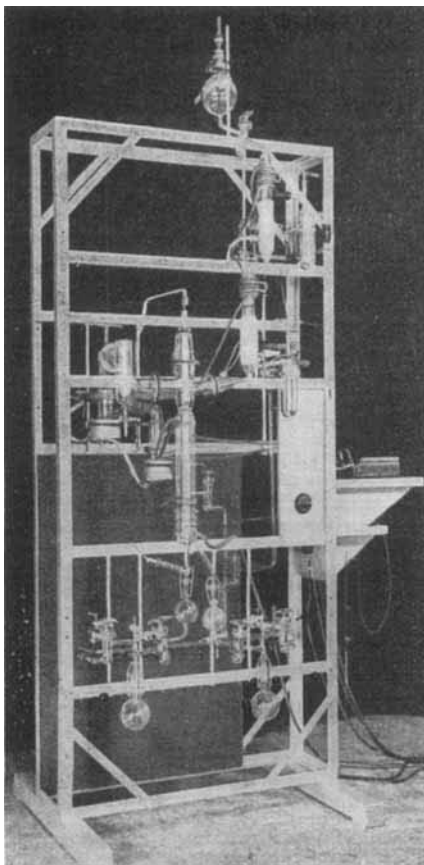


Abb. 20. Kontinuierlich arbeitende Glasapparatur der Fa. Schott u. Gen., Jena, mit einer Heizröhre.

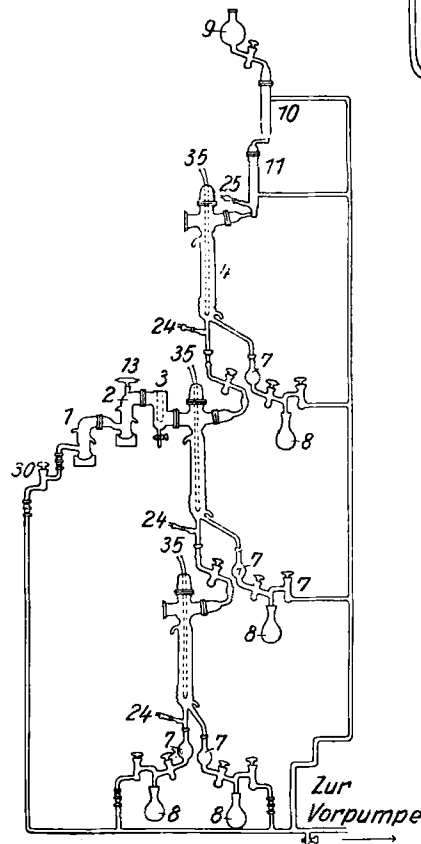


Abb. 21. Kontinuierlich arbeitende Glasapparatur mit drei in Serie geschalteten Heizrohren.

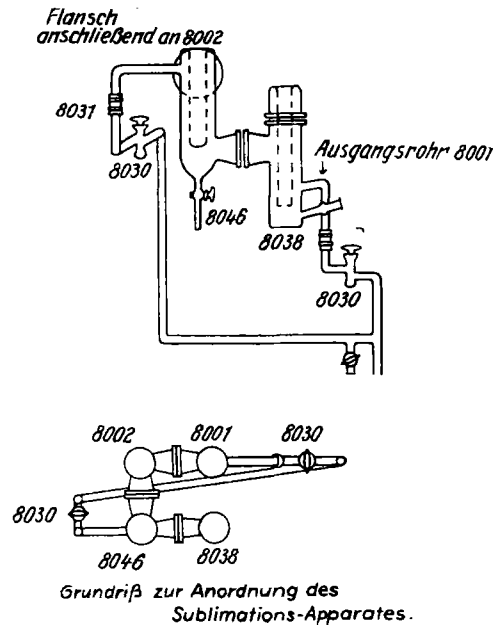


Abb. 22. Apparatur zur Sublimation.

kommene kontinuierliche Anlage, bestehend aus dem Vorratsgefäß (9), den Entgasern (10, 11) mit den Ausfriertaschen (12) und Verbindung zur Vorpumpe (30), dem Destillationsrohr mit Kühler (4), mit dem Verbindungsstück und Ausfriertasche (3) zu den Diffusionspumpen (1 und 2), dem Ablaufsystem für das Destillat (7, c2, 8) und dem Rückstand (7, c1, 8), welche mit dem Vorpumpensystem in Verbindung stehen, von ihm aber durch verschiedene Hähne getrennt sind (Rohre 39, Hähne 31).

Von diesen Apparaturen sind heute bereits viele in Betrieb.

Abb. 20 zeigt eine kontinuierliche Apparatur mit 1 Heizröhre, Abb. 21 die Anordnung von 3 kontinuierlichen Apparaten in Serie geschaltet (die Aufgaben der einzelnen Teile lassen sich ohne weiteres erkennen), Abb. 22 einen Apparat zur Sublimation unter den Bedingungen der Molekulardestillation.

Die Großapparaturen der Technik²⁾.

Während in Deutschland bis heute keine Großanlage für die Molekulardestillation in Betrieb ist, arbeiten nach den Angaben ausländischer Zeitschriften in USA. bereits mehrere solcher Anlagen bis zu einer **Leistungsfähigkeit von 8 t in 24 h.** Die Hauptverwendung finden diese Anlagen zur Gewinnung von Vitamin A aus Lebertran.

Die Großanlagen²⁾ verwenden wie die Anlagen im kleinen als Hochvakuum-pumpen Diffusionspumpen, welche mit Apiezonöl gefüllt sind. Eine solche Pumpe zeigt Abb. 23 im Schnitt. Die Pfeile geben die Richtung des Dampfstromes an, der von der unten liegenden Heizplatte erzeugt wird. Rohr 5 führt zur Vorpumpe. Die Brecher 1 und 2 sorgen dafür, daß nur Spuren von Öl in den Raum

der eigentlichen Apparatur gelangen. Man verwendet heute vielfach kombinierte Diffusionspumpen, welche, wie Abb. 24 zeigt, die aufsteigenden Öldämpfe durch konzentrische Röhren verteilen, so daß sich die Dampfstrahlen auf mehrere konzentrische Ringe, hier sind es 4, verteilen und deren Wirkung sehr stark steigern. Diese Pumpen erlauben auch, stärker flüchtige Anteile zu destillieren.

Die von den Diffusionspumpen abgezogenen Gase und schwer kondensierbaren Dämpfe werden von den Vorpumpen abgesaugt und ins Freie befördert. Diese Vorpumpen müssen, um brauchbar zu sein, ein Vakuum von $\sim 0,5$ mm Hg leisten. Eine große Schwierigkeit der Vorpumpen bildeten erst die Wasserdämpfe. Bei Verwendung von rotierenden Ölpumpen als Vorpumpen wird das Kondenswasser im Öl festgehalten. Es bildet sich mit der Zeit eine Wasser-Öl-Emulsion, aus welcher das Wasser nur durch Erhitzen zu entfernen ist. Das Öl mußte deshalb, dieser Vorgang wird bei den Vorpumpen kleiner Systeme noch heute eingehalten, in kurzen Zeitabständen erneuert werden. Bei den großen Anlagen hingegen wird das Öl der Vorpumpen automatisch abgezogen, entwässert und wieder der Pumpe zugeführt, so daß keine Störungen des Vakuums durch Wasserdampf mehr auftreten können.

Für einzelne Anlagen wurden statt der Ölvorpumpen mit gutem Erfolge Dampfstrahlpumpen als Vorpumpen verwendet.

Die eigentlichen Apparaturen zur Molekulardestillation der Großanlagen werden heute in Metall ausgeführt. Die einzelnen Teile der Apparaturen müssen vor Zusammenstellung auf ihre Vakuumdichtheit geprüft werden. Dies geschieht, indem man sie unter Hochvakuum setzt und die Abnahme des Vakuums prüft. Leckstellen können gefunden werden, indem man die Apparatur unter Druck setzt und in einen mit Wasser gefüllten Behälter taucht. Diese Prüfung versagt, wenn poröses Material verwendet wurde. Aus diesem Grunde vermeidet man gegossene Stücke und verwendet nur gute Bleche und nahtlos gezogene Rohre und schweißt sie zusammen. Undichte Stellen sind dann nur an den Schweißstellen zu erwarten und so leichter zu finden.

Man trachtet danach, die Zahl der lösbaren Verbindungen auf die geringst mögliche zu vermindern. Die unbedingt notwendigen lösbaren Verbindungen, Flansche usw. werden mit Öldichtungen versehen (Abb. 25); zwischen die Flanschen wird ein hohler Kupferling 1 gebracht, dessen Hohlraum mit Apiezonöl gefüllt wird. Die Ölfüllung steht mit dem Ölstandglas 3 in Verbindung. Durch Kontrolle der Höhe des Öles im Glas ist man jederzeit in der Lage, undichte Stellen festzustellen und zu beseitigen. 4 und 5 zeigen den Zulauf und Ablauf des Öles in den hohlen Kupferling und 2 den Ablaufstutzen für das Öl. Abb. 26 zeigt eine andere Art der Abdichtung von Rohrverbindungen. Sie erfolgt hier durch einen Konus 1, welcher auf Rohr 3 aufgeschraubt in den Konus 2 des unteren Rohres 4 genau einpaßt. Die Abdichtung erfolgt auch hier durch Öl, welches den Konus bedeckt. Abb. 27 zeigt ein Vakuumventil mit Ölverschluß.

Die Rückführung der nichtdestillierten Anteile erfordert besondere Pumpen. Da bei dem hohen Vakuum ein Ansaugen der Flüssigkeiten unmöglich sind, müssen die Pumpen so gelagert sein, daß die Flüssigkeit zufließt und immer einen gewissen Stand aufweist. Abb. 28 zeigt eine derartige Pumpe, welche als Abschlußorgane Kugelventile besitzt, die durch einen Kolben (2) betätigt werden.

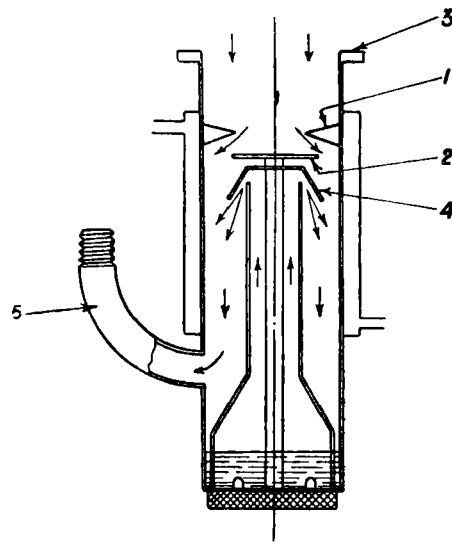


Abb. 23. Einfache Öldiffusionspumpe.

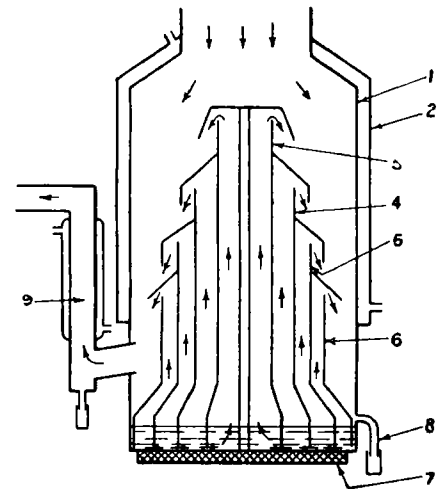


Abb. 24. Mehrstufige Öldiffusionspumpe.

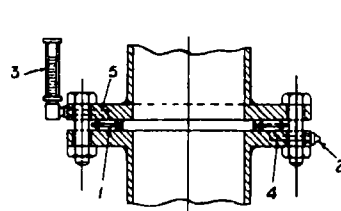


Abb. 25. Flanschverbindungen mit Ölabdichtungen.

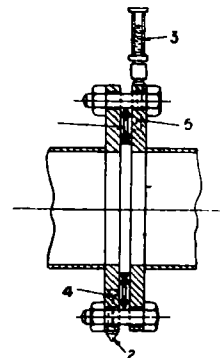


Abb. 26. Vakuumdichte Rohrverbindung mit Hilfe eines Konus.

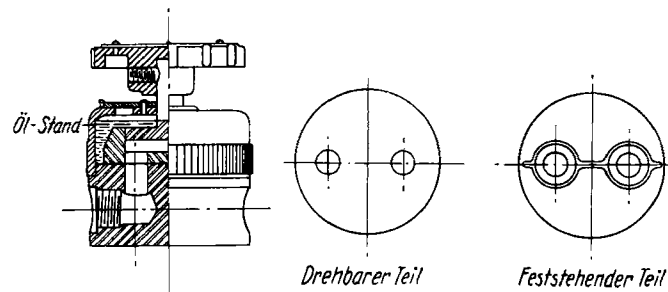


Abb. 27. Vakuumdichte Kopfventile mit Ölverschluß.

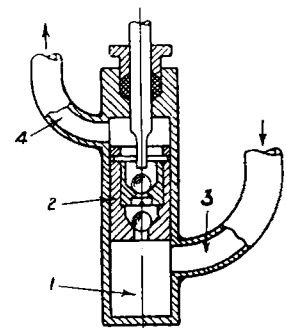


Abb. 28. Kolben-Rückpumpe mit Kugelventilen.

3 ist der Zulauf des Öles, 1 der Ölumpf, 4 die Förderleitung des Öles.

Die modernen Anlagen sind durchweg voll kontinuierlich arbeitende Anlagen, welche große Mengen Flüssigkeit durchsetzen können. Die neueren Apparaturen verwenden zur Verteilung der Flüssigkeiten während der Destillation Zentrifugalkräfte und kommen so zu den für die Destillation erwünschten unomolekularen Flüssigkeitsschichten, in welchen allen Molekülen die Möglichkeit gegeben wird, sich aus der Flüssigkeitsschicht abzulösen und zu trennen. Bei Verwendung dieser Art Apparaturen genügt ein Durchgang, um alle flüchtigeren Anteile abzutrennen. Die Verwendung von Rückförpumpen fällt deshalb weg. Abb. 29 zeigt die Skizze einer älteren Anlage mit einer Heizröhre, Abb. 30 eine 2stufige Anlage gleichen Prinzips.

Eine Großanlage²⁾ in England, welche 4 t pro Tag durchsetzen kann, ist bei einem Vakuum von 1μ imstande, in 24 h 8 t Destillat zu liefern. Die Destillationskolonne besteht, wie die Skizze Abb. 31 zeigt, aus einem System von Heizröhren, welche gemeinsam in einer großen Kammer gelagert sind. Die einzelnen Heizröhren sind viereckig, jeder von ihnen steht ein Kühlrohr gegenüber.

Abbildungen modernerer Anlagen, welche mit Zentrifugalzerteilern arbeiten, sind noch nicht veröffentlicht worden.

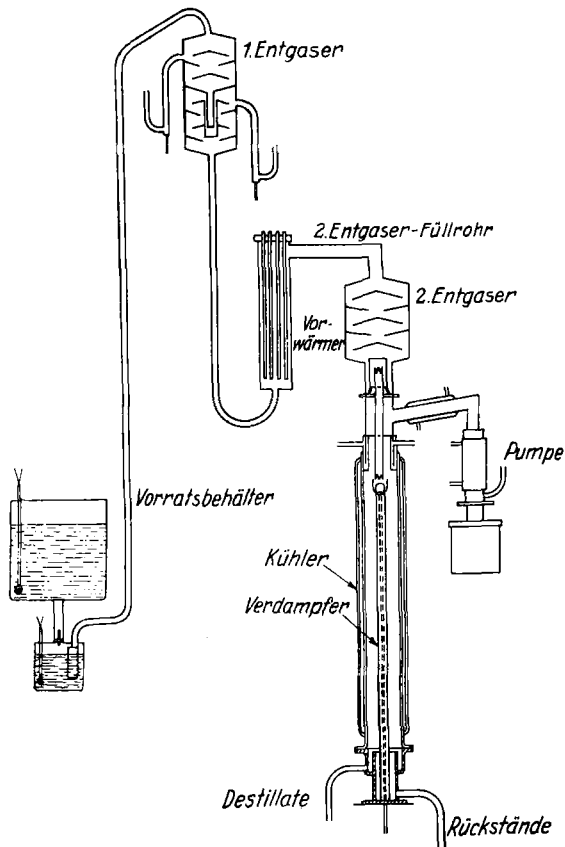


Abb. 29. Ganzmetallapparatur mit einer Heizröhre.

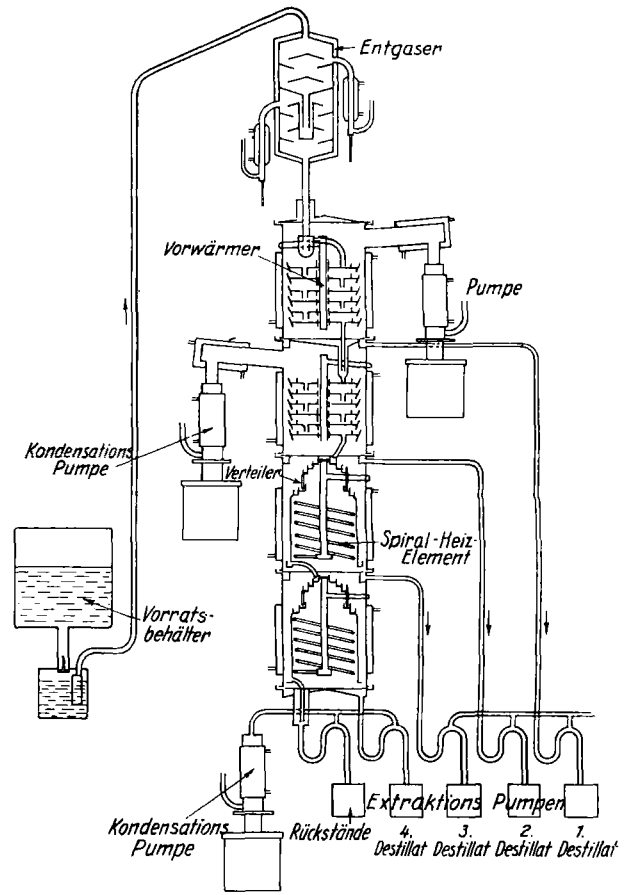


Abb. 30. Zweistufige Apparatur.

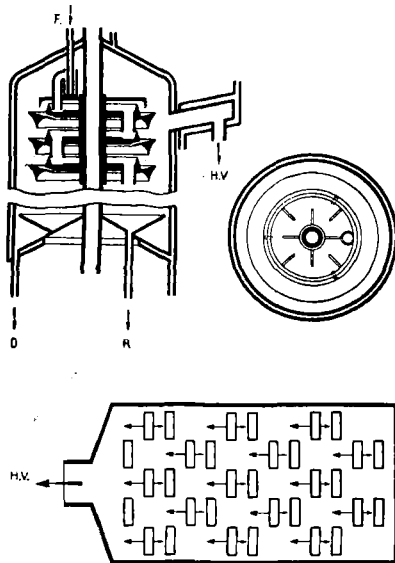


Abb. 31. Entwürfe für Großapparaturen.

Anwendung.

Die Molekulardestillation ist in ihrer heutigen Form auf alle Stoffe anwendbar, welche sich auf die zur Destillation notwendigen Temperaturen, aber ohne jede Zersetzung, erhitzen lassen. Stoffe, welche zur Zersetzung auch nur neigen und dabei wenn auch nur spurenweise Gase entwickeln, können der Molekulardestillation nicht unterworfen werden. Die bei der Destillation sich entwickelnden Gase lösen den Flüssigkeitsfilm von seiner Unterlage ab, schleudern ihn auf die Kühlflächen und verhindern so eine wirksame Trennung von flüchtigen und nicht flüchtigen Anteilen.

Um die Destillation schwerflüchtiger Stoffe zu erleichtern, setzt man den zu destillierenden Substanzen leichter flüchtige Stoffe zu, welche aus dem Destillat durch einfache Mittel abzutrennen sind. Als Zusatzstoffe²⁰⁾ verwendet man

sehr oft die Glyceride der Capronsäure und auch Phthalsäureester. Mitunter kommt es vor, daß sich das Destillat auf den Kühlflächen in Form halbester Massen abscheidet, welche nicht fließen und sich auf den Kühlflächen ablagern. In diesen Fällen²¹⁾ spült man die Kühlflächen während der Destillation mit Lösungsmitteln von niederem Dampfdruck, welche ebenfalls späterhin vom Destillat leicht trennbar sind, ab.

Die heute verwendeten Apparaturen zur Molekulardestillation sind noch nicht vollkommen. Die Nachteile sind: schlechtes Fraktionierungsvermögen und sehr geringer thermischer Effekt. Im Gegensatz zu den normalen Destillationen ist das Fraktionierungsvermögen der Molekulardestillation, bedingt durch das Prinzip der Destillation, sehr gering. Bei den Destillationen sowohl im Laboratorium als auch im Betrieb fallen immer nur Gemische von leichter und schwerer flüchtigen Anteilen an. Theoretisch gesehen, wäre eine scharfe Fraktionierung der Anteile zwar möglich; praktisch ist dies nicht ausführbar, da eine zu große Zahl von Einzeldestillationen erforderlich wäre.

Trotz dieser schwerwiegenden Nachteile hat die Molekulardestillation heute schon technische Bedeutung erlangt. Sie erlaubt in vielen Fällen aus Gemischen von geringen Mengen leicht flüchtiger Stoffe mit großen Mengen schwerflüchtiger Anteile auch diese kleinen Mengen der leichtflüchtigen Fraktionen, wenn auch unrein, abzuschneiden, ohne dabei die Hauptmenge der Substanz in ihren Eigenschaften und so in ihrer Verwendung zu schädigen. Eines der besten Beispiele bietet die Abtrennung der Vitamine²²⁾, Tocopherole²³⁾ und Sterine²⁴⁾ aus Fetten und Ölen, ohne merkliche Schädigung der Qualität der Glyceride. Man erspart dadurch den kostspieligen Umweg der Verseifung der Glyceride und die Extraktion der Seifen mit Lösungsmitteln mit allen ihren Nachteilen. Interessant ist, daß raffinierte Fette auf diese Weise nicht verarbeitet werden können, da sie zu stark schäumen, während nur vorgereinigte Fette dazu brauchbar sind. Es wäre der Mühe wert, den Ursachen dieses sonderbaren Verhaltens nachzugehen.

²⁰⁾ Franz. Pat. 811768 [1937], Brit. Pat. 470124 [1937].

²¹⁾ Franz. Pat. 817036 [1936].

²²⁾ F. H. Carr u. W. J. Well, Nature, London 131, 92 [1933].

²³⁾ Franz. Pat. 825 973 [1935], 830 023 [1936].

²⁴⁾ Brit. Pat. 488 878 [1938].

Das heute wichtigste Anwendungsgebiet der Molekulardestillation ist die **Abtrennung der Vitamine, Sterine und der Kohlenwasserstoffe aus den natürlichen Fetten und Ölen**. Die Abtrennung erfolgt entweder durch eine direkte Molekulardestillation der vorher nur entschleimten Fette oder nach vorhergehender Behandlung mit geringen Mengen Lauge oder auch nur nach teilweiser Hydrolyse mit Wasser.

Die direkte Abtrennung der Vitamine²⁵⁾ aus Lebertran mit 0,08 % Vitamin ergab z. B. folgende Anreicherungen bzw. Ausbeuten an Vitamin A:

Frakt. 1. T = 220°	0,71 % Destillat	3,0 % Vitamin A	Konz. = 37,2 %
2.	235° 1,2 %	2,6 %	32,5 %
3.	240° 2,4 %	0,68 %	8,5 %
4.	245° 2,3 %	0,27 %	3,4 %
Rückstand		0,005 %	
Gesamtausbeute an Vitamin A = 90 %.			

Bei der Molekulardestillation von Fischleberölen bei 0,01 mm Hg tritt folgende Fraktionierung der Anteile des Tranes ein²⁶⁾:

bis 120°	freie Fettsäuren und kleine Mengen an Vitamin A und D
170°	ein Gemenge bestehend aus 50 % freien Fettsäuren, 49 % Glyceriden und 1 % Cholesterin.
215°	5—12 % an freien Fettsäuren und geringe Mengen an Ester des Vitamins A.
240°	Glyceride.

Die Anreicherung der Fraktionen an Vitamin A kann auf diese Weise bis zu einer Stärke von 50000 Einheiten getrieben werden.

Von anderer Seite²⁷⁾ wurde gefunden, daß die Anreicherung der einzelnen Fraktionen an Vitaminen erleichtert wird, wenn man die zu destillierenden Öle vorher bei 95—100° mit 5 % Wasser 7 h erhitzt. Die sich dabei durch Spaltung bildenden freien Fettsäuren werden durch eine Nachbehandlung mit Lauge entfernt, das erhaltene Öl wird destilliert.

Statt die rohen Öle²⁸⁾ zu hydrolysieren, kann man auch die bereits durch Destillation erhaltenen vitaminreichen Fraktionen²⁹⁾ hydrolysieren. So wird angegeben: Die Molekulardestillation eines Haifischtrons mit einer Blauzahl von 155 ergab eine Fraktion von 14 % seines Gewichtes mit einer Blauzahl von 1000. Eine weitere Fraktionierung allein erbrachte keine wesentliche Steigerung der Blauzahl. Behandelt man aber diese Fraktion mit 1 % NaOH bei 85°, scheidet die gebildete Seife ab und destilliert den Rückstand ein zweites Mal, so erhielt man bei 200—220° Fraktionen mit einer Blauzahl von 1900.

Auch das blutstillende Vitamin K konnte mit Hilfe der Molekulardestillation abgeschieden und gereinigt werden³⁰⁾.

Im Verlauf einer Molekulardestillation können z. B. auch die freien Vitamine von den veresterten Vitaminen³¹⁾ und auch Vitamin A von Vitamin D abgetrennt werden.

Die Molekulardestillation ist nicht nur dazu geeignet, die Vitamine aus ihren natürlichen Mischungen abzuscheiden, sie wurde auch mit Erfolg dazu benutzt, die Eigenschaften der natürlichen Vitamine zu erforschen und deren Stellung in der chemischen Systematik festzulegen³²⁾. So gelang es z. B. durch Festlegung der Eliminationskurve³³⁾ bei der Destillation der Vitamine des Eingeweideöles des Heilbutts Vitamin A₂ nachzuweisen und seine Eigenschaften und sein Verhalten in großen Zügen festzulegen.

In derselben Weise wie Vitamin A aus Lebertran können aus Baumwollsamennöl die für die Synthese der Pregensterine, wichtigen Tocopherole abgeschieden werden oder auch die sehr gut wirkenden Stabilisatoren aus dem Butterfett und Maisöl³⁴⁾. Eine Abscheidung dieser Stabilisatoren war bis heute praktisch fast unmöglich.

Eine andere Möglichkeit der Verwendung der Molekulardestillation bietet die Abtrennung der hochungesättigten Glyceride³⁵⁾, welche besondere pharmazeutische Wirkungen

besitzen, aus den Tranen (Vitamin F). Ebenso kann die Molekulardestillation auch verwendet werden, um die Trocknungseigenschaften der Standöle zu verbessern, indem man die nicht kondensierbaren Glyceride, d. h. die der Ölsäure, und die freien Fettsäuren aus dem fertigen Standöl³⁷⁾ abdestilliert. Man kann mit ihrer Hilfe aus den Tranen stark trocknende Öle abscheiden.

So findet sich die Arbeitsvorschrift³⁸⁾, daß Tran bis auf eine JZ = 120 polymerisiert und dann einer Molekulardestillation unterzogen wird. So wird z. B. japanischer Sardinentrans, mit JZ = 173 erst bei 2—5 mm Hg Druck bei 290—300° polymerisiert, bis eine Viscosität von 75—80 Poise bei 20° erreicht ist. Die JZ ist dann auf 103 gesunken. Der polymerisierte Tran wird darauf bei 240° einer Molekulardestillation unterworfen, dabei destillieren die nicht polymerisierten und nicht polymerisierbaren Anteile über, zurück bleibt ein hochviscoses, leicht trocknendes Standöl, das sich zur Herstellung von Lacken ausgezeichnet eignet.

Ein weiterer Vorschlag zur Verwendung der Molekulardestillation sieht eine **Raffination der rohen fetten Öle**³⁹⁾ vor.

Es wurde gefunden, daß die Raffination der pflanzlichen Öle mit Hilfe der Molekulardestillation leichter ausführbar ist, wenn die Öle mit geringen Mengen NaOH vorbehandelt⁴⁰⁾ werden. So wird in einem Beispiel vorgeschlagen, daß zur Destillation die Öle mit 0,1 % NaOH vorbehandelt werden sollen. Die sich bildende Seife wird entfernt und das zurückbleibende Öl der Molekulardestillation unterworfen. Der Behandlung mit NaOH kann aber auch noch eine Behandlung mit Säuren vorausgehen. Die Destillation der behandelten Öle erfolgt dann bei 10⁻³ bis 10⁻⁴ mm Hg, die Fraktionen, welche zwischen 200° und 220° und zwischen 240° und 260° übergehen, werden getrennt aufgefangen.

So gibt ein Beispiel für Sojaöl an, daß bei der Molekulardestillation bei den verschiedenen Temperaturen folgende Fraktionen gewonnen werden können:

bis 215°	2 % hauptsächlich Sterine
220°	5 % hauptsächlich Lecithine und Geruchsstoffe
232°	20 % Glyceride, rein, geruch- und geschmacklose Speiseöle,
240°	70 % welche sehr gut lagerbeständig sind und nur wenig zum Umschlagen, d. h. Ranzigwerden, neigen.

Eine andere Angabe schreibt eine Behandlung der Öle vor der Destillation mit kleinen Mengen an Alkalien oder Säuren zum Zwecke der Entschleimung⁴¹⁾ vor.

Außer in der Fett-Technik findet die Molekulardestillation heute Anwendung in der **Mineralölindustrie**, um hochviscose Schmieröle mit flacher Viscositätskurve zu gewinnen, oder um die bereits erwähnten Apiezonöle⁴²⁾ herzustellen. Letztere werden aus einem pennsylvanischen Mineralöl vom Fp. 180° gewonnen, das man bei 10⁻⁴ mm Hg bei 90—120° der Molekulardestillation unterwirft. Das zurückbleibende Mineralöl bildet das Apiezonöl. Aus Vaselineölen⁴³⁾ kann durch Molekulardestillation ein Teil des in ihnen enthaltenen öligen Anteils, etwa 10%, abgetrennt werden. Aus dem zurückbleibenden Anteil kann dann durch einfache Kristallisation neuerlich Paraffin gewonnen werden. Gechlorte⁴⁴⁾ Paraffine können durch Molekulardestillation und ohne Zersetzung in ihre verschieden hoch chlorierten Anteile zerlegt werden. Eine weitere Verwendung findet diese neue Arbeitsmethode zur Reinigung von Zwischenprodukten der Farbstoffindustrie⁴⁵⁾, ferner zum Abscheiden von organischen Stoffen aus Rohstoffen der Pflanzenwelt, z. B. von Chinin aus den Rinden usw.

Die Verfahren der Molekulardestillation sind auch dazu geeignet, die Ausführung reversibler chemischer Reaktionen zu erleichtern, um das Gleichgewicht der Reaktion im gewünschten Sinne zu verschieben, um auf diese Weise hohe Ausbeuten der gewünschten Umsatzprodukte zu erzielen. Dies ist besonders bei der Durchführung von Kondensationsreaktionen von Vorteil. So zeigte bereits Carothers⁴⁶⁾, daß es unter Anwendung der Bedingungen der Molekulardestillation möglich wird, die Kondensationen des Sebacinensäureanhydrids, der Polyester

²⁵⁾ Brit. Pat. 452442 [1935].

²⁶⁾ Brit. Pat. 508469 [1937].

²⁷⁾ Brit. Pat. 464395 [1935]; Franz. Pat. 811920 [1936].

²⁸⁾ Can. Pat. 378404 [1936].

²⁹⁾ Holl. Pat. 44870 [1936].

³⁰⁾ H. Dam, A. Geiger, J. Glavind, P. Karrer, W. Karrer, E. Rothschild u. H. Salomon, Helv. chim. Acta 22, 310 [1939].

³¹⁾ Franz. Pat. 823767 [1936].

³²⁾ H. Hickman, Nature 138, 881 [1937].

³³⁾ J. A. Lovern, T. H. Mead u. R. A. Morton, Biochemical J. 33, 338 [1939]; s. a. N. D. Embree, Ind. Engng. Chem. 29, 975 [1937].

³⁴⁾ Franz. Pat. 839496 [1938].

³⁵⁾ Brit. Pat. 507471 [1937]; Franz. Pat. 839496 [1938].

³⁶⁾ D. R. P. 643993 [1932]; Amer. Pat. 2126466 [1935].

³⁷⁾ D. R. P. 658844 [1933].

³⁸⁾ Can. Pat. 378403 [1936]; Amer. Pat. 2065728 [1933].

³⁹⁾ Brit. Pat. 484736 [1936]; Amer. Pat. 2117776 [1937].

⁴⁰⁾ Can. Pat. 378404 [1936].

⁴¹⁾ Brit. Pat. 438056 [1934]; Franz. Pat. 789919 [1935].

⁴²⁾ D. R. P. 580213 [1928].

⁴³⁾ Brit. Pat. 452659, 452660, 452661, 452662 [1935].

⁴⁴⁾ Amer. Pat. 2109129 [1936].

⁴⁵⁾ W. H. Carothers u. I. W. Hill, J. Amer. chem. Soc. 54, 1557 [1932].

der Glykole mit zweibasischen Säuren, der Ester der Aminosäuren fast quantitativ durchzuführen und auch die erhaltenen hochmolekularen Kondensationsprodukte von Nebenprodukten der Reaktion zu befreien.

Von anderer Seite wurde die Molekulardestillation dazu verwendet, um die Polypeptidester⁴⁶⁾ zu reinigen. Es zeigte sich dabei, daß bei Anwendung der Molekulardestillation zur Reinigung der N-Acyl-aminosäureester eine Isomerisierung vermieden wird.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit für die Molekulardestillation ergibt sich auf dem Gebiete der organischen Analyse. Durch Anwendung der Molekulardestillation⁴⁷⁾ und auch der Molekularsublimation⁴⁸⁾ lassen sich vielfach auf einfache Weise und ohne Substanzverluste Trennungen erzielen, welche sonst nur durch sehr großen Aufwand an Zeit und Arbeit und unter Materialverlust durchzuführen sind.

Damit sind die technischen Anwendungsmöglichkeiten der Molekulardestillation noch lange nicht erschöpft. Auf den verschiedenen Gebieten der organischen Großtechnik erwartet diese Art der Destillation ein weites Arbeitsfeld. In den meisten Fällen sind aber die Kosten der Molekulardestillation heute noch relativ genommen zu hoch, da die überdestillierenden Anteile mengenmäßig sehr gering sind. Es ist aber zu hoffen, daß der weitere Ausbau der apparativen Seite der Molekulardestillation dazu führen wird, daß auch dieses Hindernis überwunden werden wird und daß die Molekulardestillation eine allgemeine Anwendung finden wird.

Zu besonderem Dank bin ich der Redaktion und der Fa. Schott und Gen., Jena, verpflichtet, welche die Freundlichkeit hatten, vorliegende Anarbeitung durch Anregungen und durch Beistellung von Material zu unterstützen.

Schrifttum.

a) Über die Hochvakuumdestillation.

- F. Kraft, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 4779 [1907], Destillation von Paraffin im Kathodenlichtvakuum.
- J. Langmuir, Physic. Rev. **8**, 149 [1916], Über die Verdampfung, Kondensation und Reflexion von Molekülen und den Mechanismus der Adsorption I.
- K. Bennowitz, Ann. Physik (IV. P.) **59**, 193 [1919], Über den Verdampfungsvorgang. — Z. Physik **10**, 169 [1922], Über den Verdampfungskoeffizienten.
- A. Bömer u. J. Baumann, Z. Unters. Nahrungs- u. Genussmittel **40**, 97 [1920], Fraktionierung der Glyceride des Kokosöles durch Destillation im Vakuum des Kathodenlichtes.
- J. N. Brønsted u. G. Hevesy, Philos. Mag. J. Sci. **43**, 31 [1922], Über die Trennung der Isotopen des Quecksilbers.
- J. H. Waterman u. H. J. Rijks, Z. dtsh. Öl- u. Fettind. **46**, 177 [1926], Destillation von Kokosöl unter sehr niederm Druck.
- J. H. Waterman u. J. Nijholt, Chem. Weekbl. **24**, 268 [1927], Die Destillation von Kokosöl unter sehr niederm Druck.
- P. Iselin, Chim. et Ind. **21**, Nr. 2 bis, 265 [1929], Analyse der Mineralöle mit Hilfe der Destillation im Kathodenvakuum.
- C. R. Burch, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A, **123**, 271 [1929], Einige Versuche über Vakuumdestillation.
- E. W. Washburn, J. H. Brown u. M. M. Hicks, Bur. Standards J. Res. **1929**, II, 467, Apparate und Methoden zur Abtrennung und Bestimmung der Bestandteile des Petroleum.
- J. H. Waterman u. E. B. Elsbach, Chem. Weekbl. **26**, 469 [1929], Apparatur zur Ausführung von Destillationen unter sehr geringem Druck.
- K. C. D. Hickman, J. physic. Chem. **34**, 627 [1930], Über Reinigung, Eigenschaften und Verwendung verschiedener hochsiedender Flüssigkeiten.
- K. C. D. Hickman u. C. R. Sanford, ebenda **34**, 637 [1930], Über Reinigung, Eigenschaften und Verwendung einiger hochsiedender organischer Flüssigkeiten.
- H. Meyer, Z. Physik **67**, 264 [1931], Die Dampfdrucke des Ramsayfeldes.
- M. Louis u. A. Chmelevsky, Ann. Office nat. Combustibles liquides **6**, 59 [1931], Destillation von Mineralölen im Kathodenvakuum. Chim. et Ind. **25**, 399 [1931] (Spezialheft März), dasselbe.
- M. Louis u. Penhoat, Congr. Graissage Compt. rend. **1931**, 132, Destillation von Mineralölen im Kathodenvakuum.
- P. Woog u. A. Chmelevsky, ebenda S. 139, Destillation von Mineralölen unter Kathodenvakuum.
- (Anonym), Laboratory **4**, 26, 42 [1931], Die Hickman-Vakuumdestillationsapparatur.
- W. H. Crothers u. J. W. Hill, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1557—1588 [1932], Mitt. XI bis XVI, Anwendung der Molekulardestillation zur Durchführung und Beendigung reversibler Reaktionen und zur Reinigung hochmolekularer Kondensationsprodukte. Laboratoriumsapparatur.
- J. W. Hill, Science, New York, **76**, 218 [1932], Molekulardestillation als Hilfsmittel bei biologischen Untersuchungen und über die Grenzen der Anwendbarkeit.
- K. F. Freudenberg, J. Bumann u. K. Seiff, Liebigs Ann. Chem. **494**, 41 [1932], Untersuchungen über Lignin, Cellulose und Stärke.
- F. H. Carr u. W. Jewell, Nature, London **131**, 92 [1933], Charakteristika des hochaktiven Vitamins A.
- J. H. Waterman u. D. Oosterhof, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **52**, 895 [1933], Polymerisation von Leinöl.
- N. A. Schischakow, Chem. J. Ser. G. Fortsch. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal Sser. G. Uspechi Chimii] **2**, 358 [1933], Molekulardestillation in organischen Laboratorien. Literaturzusammenstellung.
- M. Louis, Wld. Petrol. Congr. **1933**, 399, Destillation von Mineralölen im Kathodenvakuum.
- E. W. Washburn, Amer. Petrol. Inst. Proc. 14th. Ann. Meeting, Sec. III, 111 [1933], Über Bestandteile des Petroleum.
- H. J. Waterman u. A. A. H. E. Dazert, Chem. Weekbl. **31**, 658 [1934], Verbesserung in der Konstruktion von Vakuumapparaten.
- F. D. Rossini, Refiner natur. Gasoline Manufacturer **14**, 266 [1935], Fundamentale Untersuchungen über die Zusammensetzung der Schmieröle.
- B. J. Maier, S. T. Schickanz u. F. W. Rose, J. Res. nat. Bur. Standards **15**, 557, 909 [1935], Apparaturen und Verfahren zur Untersuchung der chemischen Konstitution von konstant siedenden Schmierölfractionen.

⁴⁶⁾ S. Gurin, J. Amer. chem. Soc. **55**, 2104 [1936].

⁴⁷⁾ W. H. Strain u. W. M. Allen, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **7**, 443 [1935].

⁴⁸⁾ A. A. Morton, J. F. Mahoney u. G. Richardson, ebenda **11**, 400 [1939].

- J. H. Waterman u. C. van Vlodrop, Chim. et Ind. **34**, 1036 [1935], Anwendung der Polymerisation in der organischen Industrie.
- W. H. Strain u. W. M. Allen, Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. **7**, 443 [1935], Apparatur zur Molekulardestillation für 1—2 g Substanz.
- K. S. Markley, St. B. Hendricks u. Ch. Sando, J. biol. Chemistry **111**, 133 [1935], Konstitution des wachssähnlichen Überzuges auf Birnen.
- E. McDonald, J. Franklin Inst. **221**, 103 [1936], Neue Apparaturen für biologische Untersuchungen.
- S. Gurin, J. Amer. chem. Soc. **58**, 2104 [1936], Reinigung von Polypeptidestern und N-Acyl-aminosäureestern.
- J. H. Waterman u. J. Leendertse, Trans. Faraday Soc. **32**, 251 [1936], Polymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe.
- H. J. Almquist, J. biol. Chemistry **115**, 589 [1936], Reinigung des blutstillenden Vitamins durch Destillation.
- K. C. D. Hickman, Ind. Engng. Chem. **29**, 968, 1107 [1937], Über die Vitamine verschiedener Lebertrane. — Nature, London **138**, 881 [1937], Identifizierung der Vitamine des Heilbuttleberöles.
- K. C. D. Hickman, J. C. Hecker u. N. D. Embree, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**, 264 [1937], Direkte Bestimmung von niederen Dampfdrücken.
- , Ind. Engng. Chem. **29**, 968 [1937], Apparatur und Methoden.
- D. H. Killeffer, ebenda **29**, 966 [1937], Nutzbares Vakuum.
- Ch. E. Bills, O. N. Massengale, K. C. D. Hickman u. E. Le B. Gray, J. biol. Chemistry **126**, 241 [1938], Über ein neues Vitamin D im Lebertran.
- O. A. Nelson u. H. L. Haller, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**, 402 [1937], Bad mit konstanter Temperatur für molekulare Destillationen.
- J. G. Baxter, E. L. Gray u. A. O. Tischer, Ind. Engng. Chem. **29**, 1112 [1937], Herstellung und Eigenschaften von synthetischen, konstante Destillationsmengen ergebenden Gemischen.
- N. D. Embree, ebenda **29**, 975 [1937], Theorie der Eliminationskurve.
- L. P. Gazer, Rev. sci. Instruments **8**, 329 [1937], Maschinell hergestellte Stopfbüchsen für die Hochvakuum-Technik.
- K. Hauschild, diese Ztschr. **10**, 375 [1937], Fraktionierte Vakuumdestillation fester Substanzen.
- E. Einecke, Österr. Chemiker-Ztg. **41**, 331 [1938], Allgemeine und anorganische Chemie des Deuteriums.
- A. Etrödt, Chem. Apparatur **25**, 321 [1938], Druckmeßgeräte der Vakuumtechnik.
- E. H. Farmer, F. A. van den Heuvel u. Frantz Aime, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **57**, 24T [1938], Abscheidung der höchstgesättigten Transfettsäuren durch die Molekulardestillation. — J. chem. Soc. London **1938**, 427. Dasselbe.
- W. Halden, Fette u. Seifen **45**, 211 [1938], Über fettlösliche Vitamine II. Vitamin A und Carotinoide.
- B. C. P. Jansen, Chem. Weekbl. **35**, 4 [1938], Neue Untersuchungen über Vitamine in der niederländischen chemischen Industrie.
- H. G. Knight, Ind. Engng. Chem., News Edit. **16**, 201 [1938], Technische Untersuchungen im neuen Laboratorium für Sojabohnen.
- K. C. D. Hickman u. E. Le B. Gray, Ind. Engng. Chem. **30**, 796 [1938], Untersuchung des natürlichen Vitamins D mit Hilfe der Molekulardestillation.
- A. L. Hughes, Documentat. sci. **1938**, Heft 62, S. 69, Knudsen-Manometer.
- L. Müller u. N. Marwitz, J. sci. Instruments **9**, 92 [1938], Über eine Abänderung von Hickmans Destillationspumpe.
- C. R. Burch u. W. J. D. van Dijk, Proc. chem. Engng. Group Soc. chem. Ind. **20**, 81 [1939]; J. Soc. Chem. Ind., Chem. & Ind. **58**, 38 [1939], Theorie und Entwicklung der Hochvakuumdestillation.
- G. Burrows, ebenda **58**, 50 [1939], Allgemeine Technik der Molekulardestillation, Teil II, Beschreibung der Apparate. — Proc. chem. Engng. Group Soc. chem. Ind. **20**, 93 [1939].
- H. Dam, Kem. Maanedst. nord. Hæftstbl. Kem. Ind. **20**, 203 [1939], Kurzwegdestillation.
- E. W. Farwell, Kolloid-Z. **86**, 34 [1939], Molekulare Destillation. — J. Soc. Chem. Ind., Chem. & Ind. **58**, 43 [1939], Allgemeine Technik der Molekulardestillation, Teil I, Eigenschaften und Zweck des Prozesses. — Proc. chem. Engng. Group Soc. chem. Ind. **20**, 85 [1939]. Dasselbe.
- W. Jewell, T. H. Mead u. J. W. Phipps, ebenda **58**, 56 [1939], Die Anwendung der Molekulardestillation zur Konzentration der Vitamine. — Proc. chem. Engng. Group Soc. chem. Ind. **20**, 100 [1939]. Dasselbe.
- P. H. Prausnitz, Chemiker-Ztg. **63**, 110 [1939], Neue Apparate aus Jenaer Glas.
- H. Dam, A. Geiger, J. Glavin, P. Karrer, W. Karrer, E. Rothschild u. H. Salomon, Helv. chim. Acta **22**, 310 [1939], Isolierung und Reinigung des Vitamins K.
- J. A. Lovren, T. H. Mead u. R. A. Morton, Biochemical J. **33**, 338 [1939], Anwendung der Eliminationskurven zur Charakterisierung der Vitamine des Heilbut-Eingeweideöls.
- S. B. Dewiler u. K. S. Markley, Oil and Soap **16**, 2 [1939], Literaturzusammenstellung.
- A. Piacadori, Chim. e Ind. (Milano) **21**, 199 [1939], Kurze Übersicht.
- A. A. Morton, J. F. Mahoney u. G. Richardson, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 460 [1939], Laboratoriumsapparate zur Molekulardestillation und Molekularsublimation für Zwecke der Analyse.
- H. W. Rawlings, Oil and Soap **16**, 231 [1939], Molekulardestillation von Sojaöl und Maisöl.
- M. Parter, Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. **30**, 200 [1939].

b) Über Hilfsapparaturen und Werkstoffe.

- M. v. Pirani, Verh. dtsh. physik. Ges. **1906**, S. 686, Anordnung zur Messung von hohem Vakuum.
- M. Knudsen, Ann. Physik **32**, 809 [1910], Zur Messung von sehr niederen Drücken.
- M. Shepherd u. P. G. Ledig, Ind. Engng. Chem. **19**, 1059 [1927], Über Kautschukstopfen und Schmiermittel für das Arbeiten bei hohem Vakuum und für andere Verwendungszwecke.
- G. W. C. Kaye, Hochvakuum. Verlag Longmans, Green & Co., London-New York 1927.
- A. A. Bless, Science, New York **68**, 38 [1928], Ein McLeod-Vakuummeter mit großem Meßbereich.
- C. R. Burch, Nature, London **122**, 729 [1928], Öle, Fette und hohes Vakuum.
- Th. de Vries, J. opt. Soc. America **18**, 333 [1929], Ein abgeändertes Pirani-Vakuummeter.
- L. P. Stanley, Proc. phys. Soc. **41**, 194 [1929], Die Konstruktion und Eichung einer sehr empfindlichen Ausführungsform des Vakuummeters nach Pirani für Messungen von Hochvakuum.
- D. Roller, J. opt. Soc. America **18**, 357 [1929], Apparaturen zur Gewinnung von sehr reinem Quecksilber.
- H. G. Tanner, J. physic. Chem. **34**, 1113 [1930], Ein verbessertes Pirani-Vakuummeter.
- K. C. D. Hickman u. C. R. Sanford, Rev. sci. Instruments **1**, 140 [1930], Über Kondensationspumpen.
- J. A. Becker u. E. K. Jaycox, ebenda **2**, 773 [1931], Ein neues Hochvakuumsystem.
- S. Dushman, J. Franklin Inst. **211**, 689 [1931], Neue Fortschritte in der Erzeugung und Messung von Hochvakuum.
- A. Ellett u. R. M. Zabel, Physical Rev. (2) **37**, 1102 [1931], Das Pirani-Vakuummeter zur Messung von geringen Druckänderungen.
- P. Sager u. R. G. Kennedy, J. Physics **1**, 352 [1931], Zur Verwendung der Glykol-Phthalat-Narze als Hochvakuumzemente.
- J. u. R. Reilly u. Wm. Norman, Physikochemische Methoden. 2. Aufl. Methuen & Co., London 1932. — D. van Nostrand, Kapitel XIV, Reinigung von Quecksilber.
- H. S. Booth, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **4**, 380 [1932], Ein verbessertes McLeod-Vakuummeter.
- E. Fredlund, Ann. Physik (5) **13**, 802 [1932], Der Meßbereich des Manometers nach Knudsen.
- K. C. D. Hickman, J. Franklin Inst. **213**, 120 [1932], Vakuumtechnik für Chemiker.
- P. Mills, Rev. sci. Instruments **3**, 309 [1932], Eigenschaften der verschiedenen Diffusions- und Molekularpumpen.
- R. H. Munch, Science, New York **76**, 170 [1932], Quecksilberpumpen für Vakuumdestillationen.

- K. H. Ramaswamy**, Philos. Mag. J. Sci. (7) **14**, 96 [1932], Die Eichung des *McLeod*-Vakuometers für Vakuum.
- W. Espe u. J. Kroczeck**, Z. techn. Physik **13**, 443 [1932], Über einige thermoionische Prüfungen von Vakuumdichtungsfetten.
- R. M. Zabel**, Rev. sci. Instruments **4**, 233 [1933], Dampfdruck von Vakuumzementen.
- H. J. Waterman u. A. A. H. E. Dazert**, Chem. Weekbl. **31**, 658 [1934], Verbesserung in der Konstruktion von Vakuumapparaten.
- J. E. Henderson**, Rev. sci. Instruments **6**, 66 [1935], Zweistufige Diffusionspumpe.
- R. M. Zabel**, ebenda **6**, 54 [1935], Eine einfache Öldiffusionspumpe von hoher Wirksamkeit.
- (Anonym), Synthetic Organic Chemicals **9**, Nr. 1, 1935, (Eastman Kodak Co., Rochester). Eine fraktionierend wirkende Vakuumpumpe und andere Vakuumpumpen.
- E. B. Baker u. H. A. Boltz**, Rev. sci. Instruments **6**, 173 [1935], Ein verbessertes absolutes Vakuummeter mit Meßbereich von 0,001 µ bis 1 at.
- Rutherford**, Nature, London **138**, 865 [1936], Wissenschaft im Fortschritt.
- K. C. D. Hickman**, J. Franklin Inst. **221**, 215 [1936], Vakuumpumpen und Vakuumöle für Pumpen, Teil I, Einige Fraktionierpumpen. — Ebenda **221**, 383 [1936], Teil II, Vergleichende der Pumpenöle.
- F. Fuchs**, Chem. Apparatur **23**, 143 [1936], Die Luftpumpen und die Anwendungsgebiete des mit der Luftpumpe erzeugbaren luftleeren Raums in der *Guericke*-Sonderschau des Deutschen Museums.
- (Anonym), Cenco News Chats, Nr. 10, 8 [1936], (Central Scientific Co., Chicago). Bemerkungen über die Erzeugung von Hochvakuum.
- O. A. Nelson u. H. L. Haller**, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**, 402 [1937], Thermostat für die Molekulardestillation.
- (Anonym), Cenco News Chats, Nr. 13, 6 [1937], (Central Scientific Co., Chicago). Neue Schätzmethoden der Leistung von Hochvakuumumpen.
- A. W. Carlson u. L. F. Borchardt**, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **10**, 94 [1938], Eine vollständige Quecksilber-Reinigungsmethode.
- L. Malter u. N. Marcowitz**, Rev. sci. Instruments **9**, 92 [1938], Eine Abänderung der Vakuumpumpe von *Hickman*.
- A. A. Morton**: Laboratory Technique in Organic Chemistry, New York, McGraw-Hill Books Co., Inc., 1938.
- (Anonym), Bull. 1385, James G. Biddle Co. Philadelphia. Apiezonoile und -wache für Hochvakuumarbeiten.
- (Anonym), Bull. d. Graybar Electric Co., Washington D. C. Bemerkungen zur Erzeugung von Hochvakuum.

Patentverzeichnis.

- Deutsche Patente: 580213 vom 26. 8. 1929; Association Electric Industries, London. Gewinnung von Mineralölen mit niederm Dampfdruck (Apiezonoile). — 608253 vom 14. 1. 1931; Bataafsche Petroleum Mij. Apparatur zur Molekulardestillation. — 643877 vom 14. 6. 1935; Imperial Chemical Industries, Ltd., London. Apparatur zur Molekulardestillation von Pulvern. — 643993 vom 20. 12. 1932; Imperial Chemical Industries, Ltd., London. Verbesserung von Standölen. — 650160 vom 9. 5. 1934; Imperial Chemical Industries, Ltd., London. Apparatur zur Molekulardestillation. — 658844 vom 24. 11. 1933; Imperial Chemical Industries, Ltd., London. Verbesserung von Standölen aus Tranen. — 670016 vom 17. 1. 1934; British Drug House, F. H. Carr u. W. Jewell. Vitamin-Konzentrate.
- Amerikanische Patente: 1857503 vom 10. 5. 1932; K. C. D. Hickman u. Kodak Ltd. Verfahren zum Evakuieren. — 1925559 vom 23. 12. 1930; K. C. D. Hickman u. Eastman-Kodak Co. Einfache Apparatur zur Molekulardestillation. — 1942853 vom 23. 12. 1930; Eastman-Kodak Co. Apparatur zur Molekulardestillation. — 1955321 vom 16. 8. 1928; Assoc. Electric Industries, London. Vorrichtung zur Molekulardestillation von Mineralölen. — 2065728 vom 16. 12. 1933; Imperial Chemical Industries, Ltd., D. Osterhof, C. v. Vladrop u. H. J. Waterman. Verbesserung von trocknenden Ölen durch Abdestillieren der nicht polymerisierbaren und nicht polymerisierten Anteile nach erfolgter Polymerisation der Öle, bes. der Tra. — 2073202 vom 9. 3. 1937; Imperial Chemical Industries Ltd., E. W. Fawcett u. J. L. McCowan. Apparatur zur Verdampfung und Hochvakuumdestillation von Flüssigkeiten. — 2073327 vom 9. 3. 1937; B. E. A. Vigers, Imperial Chemical Industries Ltd. Hochvakuumdestillation und dazu verwendete Apparaturen. — 2109129 vom 30. 7. 1936; Imperial Chemical Industries, Ltd., London. Tancred u. McCowen. Molekulardestillation hochsiedender organischer Verbindungen (β-Amino-Anthracin). — 2113302 vom 5. 3. 1936; Eastman-Kodak Co. Fraktionierte Molekulardestillation von Fetten und Wachsen unter Anwendung von Indicatoren. — 2117776 vom 24. 12. 1936; Eastman-Kodak Co. Reinigung von Sojaöl. — 2117802 vom 17. 5. 1938; K. C. D. Hickman u. Kodak Ltd. Destillationsverfahren. — 2124870 vom 21. 11. 1936; Eastman-Kodak Co. Farbstoffe als Temperaturanzeiger. — 2124879 vom 5. 3. 1936; Eastman-Kodak Co. Zusatz von die Destillation erleichternden Stoffen. — 2126466 vom 24. 8. 1935; Eastman-Kodak Co. Molekulardestillation von fetten Ölen zur Abtrennung der Vitamine und Fraktionierung bzw. Trennung der Glyceride. — 2126467 vom 31. 1. 1936; Eastman-Kodak Co. Vorrichtung zum Abspielen der Kühlflächen bei der Molekulardestillation unter Zusatz von flüchtigen Flüssigkeiten. — 2129596 vom 4. 5. 1934; H. J. Waterman u. V. Vladrop. Molekulardestillation fester Stoffe, in nicht flüchtigen Flüssigkeiten verteilt. — 2130774 vom 7. 11. 1935; Distillation Products Inc. u. K. C. D. Hickman. Entfernung des gelösten Sauerstoffs aus den zur Destillation kommenden Flüssigkeiten durch eine Vorbehandlung mit inerten Gasen bzw. leicht siedenden Flüssigkeiten, wie Äther, Aceton usw., welcher eine Begasung bei 0,1 mm Hg folgt. — 2150684 vom 21. 2. 1936; Distillation Products Inc. u. K. C. D. Hickman. Apparatur zur Destillation von festen Stoffen, beruhend auf der Verwendung eines endlosen Bandes. — 2169192 vom 12. 6. 1936; Distillation Products Inc. u. J. G. Baxter. Gewinnung von Vitaminen und Kohlenwasserstoffen aus Tranen.
- Australisches Patent: 863/1931 vom 23. 2. 1931; N. V. de Bataafsche Petroleum Mij. u. W. J. D. van Dijk. Apparatur unter Anwendung von Rieselflächen.
- Belgisches Patent: 428704 vom 18. 6. 1938; Imperial Chemical Industries, Ltd., London. Verbesserung der Vakuum-Destillation von Fetten durch Zusatz von natürlichen Stabilisatoren, gewonnen aus rohen Ölen durch Molekulardestillation.
- Canadische Patente: 362450 vom 8. 12. 1936; F. E. Bancroft, Metropolitan-Vickers Electrical Co. Vakuumdestillationsapparaturen. — 371623 vom 17. 2. 1937, amerikan. Prior. vom 10. 10. 1936; Eastman Kodak Co., K. C. D. Hickman u. J. G. Baxter. Verwendung der Phthalsäureester der höheren Alkohole mit 6-9 C-Atomen zum Betrieb der Diffusionspumpen. — 378403 vom 31. 1. 1936; Canadian Industries Ltd., E. W. Fawcett u. E. E. Walker. Herstellung trocknender Öle aus Fischölen durch Abdestillieren der nicht polymerisierbaren und nicht polymerisierten Anteile aus den vorher polymerisierten Tranen. — 378404 vom 31. 1. 1936; Canadian Industries Ltd. u. E. W. Fawcett. Raffination nicht vitaminhaltiger Öle nach Vorbehandlung mit 0,1% Alkali.
- Englische Patente: 308078/79 vom 21. 9. 1927; C. F. Burch, F. C. Bancroft u. Metropolitan Vickers Electrical Co. Ltd. Vorrichtung zur Destillation unter sehr hohem Vakuum. — 315186 vom 19. 7. 1928; Assoc. Electric Industries, London. Apparaturen zur Molekulardestillation nach dem Kammer-system. — 358391 vom 22. 1. 1931; N. V. de Bataafsche Petroleum Mij. u. W. J. D. van Dijk. Apparatur unter Anwendung von Rieselflächen. — 396205 vom 8. 3. 1933; Associated Electrical Industries Ltd., C. R. Burch u. F. H. Preece. Apparaturen. — 415088 vom 17. 1. 1933; British Drug House, F. H. Carr u. W. Jewell. Apparatur zur Molekulardestillation. — 422941 vom 20. 12. 1932; Imperial Chemical Industries, Ltd., London. Apparatur zur Verbesserung von Standölen. — 434726 vom 7. 3. 1934; Imperial Chemical Industries, Ltd., London. Apparatur zur Molekulardestillation und Fraktionierung. — 438056 vom 11. 5. 1934; Imperial Chemical Industries Ltd. u. E. W. Fawcett. Vorreinigung fetter Öle durch Vorbehandlung mit geringen Mengen an Alkalien oder Säuren. — 442000 vom 31. 1. 1936; Imperial Chemical Industries, Ltd., E. W. Fawcett u. E. E. Walker. Polymerisierte Öle. — 448800

- vom 15. 6. 1936; Imperial Chemical Industries, Ltd. Gewinnung von riechenden Fraktionen aus Butterfett und ihre Verwendung. — 452442 vom 21. 2. 1935; Imperial Chemical Industries, Ltd., London, H. J. Waterman u. V. Vladrop. Abtrennung der Vitamine aus gehärteten Tranen durch Molekulardestillation. — 452659 vom 26. 2. 1935; Ch. Ockrent u. Mitarb., Imperial Chemical Industries, Ltd., London. Reinigung der Kondensationsprodukte gechlorter Paraffine mit Fettsäuren. — 452660 vom 26. 2. 1935; Ch. Ockrent u. Imperial Chemical Industries, Ltd., London. Reinigung der ungesättigten Kondensationsprodukte aus Chlor-Paraffinen. — 452661 vom 26. 2. 1935; Ch. Ockrent. Trennung halogenierter Paraffine. — 452662 vom 26. 2. 1935; Ch. Ockrent. Molekulardestillation von Chlor-Paraffinen. — 457120 vom 23. 11. 1936; E. W. Fawcett u. Imperial Chemical Industries, Ltd. Verbesserungen an Apparaturen zur Molekulardestillation. — 457292 vom 25. 11. 1936; F. E. Bancroft (Metropolitan-Vickers Electrical Co., Ltd.). Verbesserungen an Vakuumapparaturen. — 457778 vom 4. 12. 1936; Imperial Chemical Industries, Ltd. u. B. E. A. Vigers. Destillationsvorrichtung. — 458117 bis 458119 vom 14. 6. 1935; Imperial Chemical Industries, Ltd., London, B. E. A. Vigers u. J. L. MacCowan. Vorrichtungen zur Molekulardestillation. — 464395 vom 19. 10. 1935; Imperial Chemical Industries Ltd. Gewinnung vitaminreicher Fraktionen nach vorhergehender teilweiser Hydrolyse der Öle, s. engl. Pat. 452442 (1935). — 467028 vom 9. 12. 1935; R. G. J. Fraser u. Imperial Chemical Industries, Ltd., London. Destillationsverfahren zur Abscheidung von Gruppen von organischen Verbindungen (z. B. Vitamin A). — 469425 vom 24. 1. 1936; Imperial Chemical Industries, Ltd., London. Verfahren zur Beseitigung nicht kondensierbarer flüchtiger Stoffe. — 473978 vom 25. 10. 1937; C. D. K. Hickman u. Kodak Ltd. Injektoren für Hochvakuumapparaturen. — 476134 vom 2. 12. 1937; Eastman-Kodak Co. Zusätze von Glyceriden der Fettsäuren C₈ bis C₁₄. — 477955 vom 6. 7. 1936; Eastman-Kodak Co. Teller-Vorrichtung zur Verteilung der zu destillierenden Flüssigkeiten. — 479802 vom 5. 3. 1936; Eastman-Kodak Co. Temperaturmessung durch Zusatz von Farbstoffgensehen, s. Amer. Pat. 2113302, 1936. — 479816 vom 18. 4. 1936; Eastman-Kodak Co. Apparatur zur Zurückführung der nicht destillierenden Anteile zur neuerlichen Destillation. — 480265 vom 19. 8. 1936; Imperial Chemical Industries Ltd., London. Vorrichtungen, um die Oberfläche der zu destillierenden Flüssigkeit zu erneuern. — 480885 vom 15. 5. 1937; Eastman-Kodak Co. Zusatz von Stabilisatoren. — 481189 vom 5. 8. 1936; Kodak Ltd. Reinigung der abgeschiedenen Vitamine durch Veresterung mit Fettsäuren von mindestens 6 C-Atomen. — 482880 vom 6. 7. 1936; Eastman-Kodak Co. Abtrennung von Vitamin D. — 482881 vom 6. 7. 1936; Kodak Ltd. Erhöhung der Ausbeuten an Destillat durch Zusatz von ausgewählten Stoffen in solchen Mengen, daß in den einzelnen Destillationsstufen konstante Mengen an Destillat übergehen. — 482882 vom 6. 7. 1936; Kodak Ltd. Apparatur zur Verteilung der zu destillierenden Flüssigkeit mittels Zentrifugalkraft. — 482883 vom 6. 7. 1936; Eastman-Kodak Co. Apparatur zur molekularen Verteilung der zu destillierenden Flüssigkeiten mittels Zentrifugalkraft. — 484736 vom 24. 12. 1936; Kodak Ltd. u. Eastman-Kodak Co. Reinigung von Sojaöl. — 485549 vom 18. 5. 1936; Eastman-Kodak Co. Gewinnung proteinreicher, nicht ranzig werdender Öle mit Jodzahlen über 100. — 485614 vom 18. 5. 1936; Eastman-Kodak Co. Verbesserung von Leinöl, s. Amer. Pat. 2124870 [1936]. — 487367 vom 21. 9. 1936; Eastman-Kodak Co. Gewinnung von konzentrierten Vitaminen. — 487697 vom 31. 1. 1936; Eastman-Kodak Co. Vorrichtung zur Rückführung der nicht destillierenden Anteile über die Heizfläche. — 487771 vom 22. 9. 1936; Imperial Chemical Industries, Ltd., London. Gewinnung von Stigmasterin aus Calabaröl und Sojaöl. — 488878 vom 21. 2. 1936; Eastman-Kodak Co. Vorrichtung zur Molekulardestillation fester Stoffe. — 489023 vom 29. 1. 1937; Eastman-Kodak Co. Abtrennung der Sterine. — 489948 vom 20. 4. 1937; Eastman-Kodak Co. Abtrennung der flüchtigen Anteile (Vitamine) durch Zusatz von Trägern, d. s. flüchtigere organische Stoffgemische aus Glyceriden. — 500195 vom 29. 7. 1937; Kodak Ltd. Verteilung der zu destillierenden Flüssigkeit durch Schlenkewirkung. Zusatz zu engl. Pat. 482883 (1936). — 501841 amer. Prior. vom 12. 6. 1936. Eastman-Kodak Co. Gewinnung von Vitaminen und Kohlenwasserstoffen aus Tranen, s. franz. Pat. 823767. — 507471 vom 10. 9. 1937; Eastman-Kodak Co. Stabilisieren von fetten Ölen und Vitamin A durch die mittels Molekulardestillation aus Maisöl, Sojabohnenöl, Weizenkeimöl, Baumwollsaamenöl und Aprikosenkernöl abgeschiedenen natürlichen Antioxydantien. — 508469 vom 27. 11. 1937, amer. Prior. vom 27. 11. 1936; Kodak Ltd. u. K. C. D. Hickman. Anreicherung von Vitaminen aus Fischölen.

- Französische Patente: 662643 vom 9. 8. 1929; Metropolitan-Vickers Electrical Co. Ltd. Apparatur zur Vakuumdestillation organischer Stoffe. — 709974 vom 17. 8. 1931; N. V. de Bataafsche Petroleum Mij. Destillation von Flüssigkeiten. — 767191 vom 12. 7. 1934; British Drug House, Ltd., u. F. H. Francis. Vitaminhaltige Produkte. — 773008 vom 8. 5. 1934. Holland. Prior. vom 9. 5. 1933; Industrial Chemical Industries u. E. W. Fawcett. Feste Stoffe werden vor der Destillation mit nicht flüchtigen Flüssigkeiten vermischt. — 789919 vom 11. 5. 1935; Imperial Chemical Industries u. E. W. Fawcett. Vorbehandlung fetter Öle mit kleinen Mengen an Alkalien oder Säuren; s. engl. Pat. 438056 (1934). — 802177 vom 29. 8. 1936; Imperial Chemical Industries, Ltd. Verbesserungen in der Behandlung vitaminhaltiger Öle und der daraus hergestellten Produkte. — 807351 vom 11. 1. 1937; Imperial Chemical Industries, Ltd. Hochvakuumdestillation. — 809700 vom 22. 8. 1936; amer. Prior. vom 24. 8. 1935; Eastman-Kodak Co. Verwendung von im Wasserstoffstrom entwässerten Ölen. — 811706 vom 22. 4. 1937, amer. Prior. vom 11. 10. 1935; Eastman-Kodak Co. Zusatz von Tripelargonin zur Erleichterung der Molekulardestillation. — 811920 vom 19. 10. 1936; engl. Prior. vom 19. 10. 1935; Imperial Chemical Industries Ltd. Gewinnung vitaminreicher Fraktionen nach vorhergehender schwacher Hydrolyse der Öle. — 812734 vom 15. 5. 1937; Eastman-Kodak Co. Zusatz von Antioxydantien, Hydrochinon, Pyrogallol. — 815150 vom 17. 12. 1936; Imperial Chemical Industries, Ltd., London. Apparaturen zur Molekulardestillation. — 817036 vom 31. 1. 1937; Eastman-Kodak Co. Apparaturen, Zusatz von Allyl-Hexyl-Phthalat zur Molekulardestillation von Lebertran. — 823767 vom 11. 6. 1937; Eastman-Kodak Co. Abtrennung von freiem Vitamin A, Vitamin D und dem Ester des Vitamins A aus Lebertran. — 825406 vom 24. 8. 1936; Eastman-Kodak Co. Reinigung des Vitamins A über seinen Ölsäureester. — 825773 vom 6. 7. 1936; Eastman-Kodak Co. s. Engl. Pat. 477955 [1936]. — 825773 vom 19. 8. 1936; Imperial Chemical Industries, Ltd., London. Vorrichtung zur Erneuerung der Oberflächen der zu destillierenden Flüssigkeit während der Destillation. — 825973 vom 6. 2. 1937; Eastman-Kodak Co. Verfahren zur Abtrennung und Konzentration von Cholan-Ringe enthaltenden Stoffen (Sterinen). — 825974 vom 15. 2. 1937; Eastman-Kodak Co. Zusatz leichter destillierbarer Flüssigkeiten bei der Mol.-Destillation von Leinöl. — 825978 vom 2. 2. 1937; Eastman-Kodak Co. Molekulardestillation fester Stoffe. — 825979 vom 5. 3. 1937; Eastman-Kodak Co. Verwendung von Farbstoffgemischen als Anzeiger der Temperatur. — 825978 vom 21. 2. 1936; Eastman-Kodak Co. Apparatur zur Molekulardestillation fester Stoffe. — 826474 vom 17. 4. 1937; Eastman-Kodak Co. Reineinrichtungen zur kontinuierlichen Molekulardestillation. — 830023 vom 22. 9. 1937; Imperial Chemical Industries, Ltd., London. Abscheidung und Konzentration von Stigmasterin aus Sojaöl. — 834540 vom 27. 11. 1937; Eastman-Kodak Co. Trennung freier Vitamine von Estern der Vitamine. — 836446 vom 4. 4. 1938; Eastman-Kodak Co. Austreiben gelöster Gase durch Dämpfe der Ester zweibasischer Säuren. — 839496 vom 8. 6. 1938; Imperial Chemical Industries, Ltd., London. Abscheiden natürlicher Antioxydantien aus Butterfett mit Hilfe der Molekulardestillation.
- Holländische Patente: 27023 vom 27. 2. 1930; N. V. de Bataafsche Petroleum Mij. u. W. J. D. van Dijk. Apparatur unter Anwendung von Rieselflächen. — 37435 vom 23. 2. 1933; Imperial Chemical Industries, Ltd., London. Gewinnung von Vitaminen aus Pflanzenölen. — 44870 vom 2. 10. 1936; Imperial Chemical Industries Ltd. Gewinnung von sehr vitaminreichen Fraktionen durch Binschaltung einer teilweisen Hydrolyse mittels Alkali bereits angereicherter Fraktionen in den Gang der Destillation. — 59770 vom 6. 11. 1936; Eastman-Kodak Co. Verbesserung pflanzlicher Öle durch Erwärmen auf 60–95° unter Bedingungen einer Molekulardestillation.

- Schwedisches Patent: 90721 vom 12. 6. 1936, engl. Prior. vom 14. 6. 1935; Imperial Chemical Industries Ltd. Vorrichtung zur Destillation von festen Stoffen oder Flüssigkeiten, die feste Rückstände ergeben.

Einng. 18. Oktober 1939. [A. 53.]