

dünnwandigen Metallrohr, das mittels eines Wechselstroms in der Mitte aufgeheizt wird, die Symmetrie der Temperaturverteilung durch einen hindurchgehenden Gasstrom gestört wird; dabei können die (thermoelektrisch zu messenden) Abweichungen vom symmetrischen Temperaturverlauf in erster Näherung der Wärmekapazität des Gasstroms proportional gesetzt werden.

Für das Gebiet tiefer Temperaturen und sehr kleiner Drucke kommt nur ein indirektes Verfahren in Frage, bei welchem, ähnlich wie bei der Schleiermacherschen Methode, die Wärmeabgabe ΔQ eines elektrisch beheizten Drahtes (je Sekunde Oberflächeneinheit und 1° Temperaturdifferenz) gemessen wird. Bei kleinen Drucke gilt dann nämlich:

$$\Delta Q \sim c \bar{w} \alpha (C_v + R/2)$$

c = Gaskonzentration, \bar{w} = mittlere Molekulargeschwindigkeit,
 α = sog. Akkomodationskoeffizient.

Bei Verwendung dieser Gleichung zur Ermittlung von C_v bildet zwar zunächst der Akkomodationskoeffizient α eine gewisse Schwierigkeit, die aber durch geeignete Maßnahmen, zuletzt durch eine gesonderte Bestimmung dieser Größe in einer geeignet modifizierten Apparatur überwunden werden konnte. Schließlich lieferte das Verfahren Ergebnisse von etwa der gleichen Genauigkeit, wie sie mit den bei normalen Drucken arbeitenden Methoden erreicht zu werden pflegt. Z. B. konnte die Molwärme des Äthans bei 92° K noch auf etwa 1% genau bestimmt werden, wo der Dampfdruck nur noch von der Größenordnung 10^{-3} Torr ist.

Nähere Angaben über die im vorangehenden angedeuteten Probleme, Meßmethoden und Ergebnisse (insbes. auch Literaturhinweise) finden sich in einem demnächst in der *Nernst-Gedenkschrift der Zeitschrift „Naturwissenschaften“* erscheinenden Artikel.

Eingeg. 22. Januar 1943. [A. 5.]

Über eine neue Molekulardestillationsapparatur und die Dünnschichtdestillation

Von Dr. G. E. UTZINGER, Organisch-Chemisches Institut der T. H. München.

„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, fängt die von der Hauptmasse sich trennenden Moleküle mit Hilfe von Kondensationsflächen auf und verhindert damit ihre Rückkehr zur Hauptmasse¹⁾“.

Diese Definition wie auch die Beschreibung sind in einigen Punkten richtigzustellen bzw. neu zu formulieren.

Wir gehen aus von der optimalen Verdampfungsgeschwindigkeit N , die sich aus der Gleichung von Langmuir ergibt:

$$N = 5,83 \cdot 10^{-2} p \sqrt{\frac{M}{T}} \frac{g \text{ flüssige Substanz}}{s \cdot cm^2 \text{ Verdampfungsoberfläche}}$$

p = Dampfdruck der Substanz bei der Temperatur T°
 M = Molekulargewicht
 T = Verdampfungstemperatur

In dieser Formel kommt die mittlere freie Weglänge, die zur Erklärung der Molekulardestillation immer herangezogen wurde, nicht vor, auch nicht im Zusammenhang mit anderen Faktoren. Diese und die ganze Vorstellung von der Eigenbewegung der Moleküle sollten erklären, warum die Molekularverdampfung zur Molekulardestillation ausgewertet werden kann, während die gewöhnliche Verdampfung bisher mit Absicht nicht zur Destillation von Substanzen verwertet wird, weil sie zu langsam verläuft. Dieser Unterschied in der Verdampfungsgeschwindigkeit führte also dazu, die Molekularbewegung heranzuziehen. Diese Erklärung ist nicht zutreffend und überflüssig. Denn die Langmuirsche Formel allein genügt ja der hohen Verdampfungsgeschwindigkeit bei der Molekulardestillation. Sie erklärt aber nicht, warum diese Verdampfungsgeschwindigkeit bei der gewöhnlichen Verdampfung nicht erreicht wird. (Einführung des Faktors $F < 1$.) Der Grund dafür sind die Zusammenstöße mit den über der Flüssigkeit ruhenden Fremdgasmolekülen. Die Grenze der Destillierbarkeit wird dabei nicht durch die mittlere freie Weglänge der Molekülbewegung bestimmt, sondern durch die Diffusion der verdampften Moleküle durch das darüber lastende Gas. Die Moleküle müssen nur bis zur Kühlfläche diffundieren können, dürfen aber dabei ruhig einmal oder einige Male zusammenstoßen, ohne daß sie deswegen gleich auf die Verdampfungsoberfläche zurückfallen müssen.

Die Vorstellung von der Eigenbewegung der Moleküle und von der Destillation um die mittlere freie Weglänge ist danach überflüssig und die Molekulardestillation nichts

anderes als eine Verdampfung ohne Behinderung durch das Fremdgas. Die mittlere freie Weglänge gibt auch nicht das direkte Maß für den Abstand zwischen Verdampfungsoberfläche und Kühlfläche.

Sie hat aber Anlaß gegeben zu der Frage, ob man nicht durch sehr hohes Vakuum eine derartige Beweglichkeit des Molekülverbandes der flüssigen Phase erwirken könne, daß die Moleküle leicht aus dem Bereich der gegenseitigen Anziehung heraus in die Gasphase kommen können. Dieser Lockerungsvorgang entspräche dem Siedeprozess.

Wodurch unterscheidet sich nun unser Vorgang von dem Siedeprozess? Beim Siedevorgang ist der Dampfdruck der Flüssigkeit gleich dem darüber lastenden stationären Druck; auch unter den Bedingungen der Molekulardestillation haben die Substanzen einen gewissen Dampfdruck, bei Triolein z. B. 0,0043 mm Hg bei 250° . Es ist also möglich, ihn noch zu unterbieten, d. h. den stationären Druck des Fremdgases im Verdampfungsraum unter diesen Dampfdruck zu bringen. Es muß daher möglich sein, durch sehr hohes Vakuum bei allen Flüssigkeiten, gleichgültig welcher Temperatur, den Siedevorgang auszulösen. Natürlich muß diese Siedetemperatur durch Zuführung der Verdampfungswärme konstant gehalten werden.

Hiermit kommen wir zu einer Molekulardestillation, welche auf einem Siedevorgang ohne Behinderung durch Fremdgas beruht (im Gegensatz zur vorangehenden Verdampfung ohne Fremdgasbehinderung). Hierbei spielt auch die Diffusion keine Rolle mehr. Dies spricht nicht dagegen, daß praktisch trotzdem die meisten Moleküle den Destillationsweg ohne Zwischenstoß passieren. Doch ist dies nicht Bedingung, sondern eine Begleiterscheinung.

Im Claisen-Kolben läßt sich eine solche Destillation natürlich nicht ausführen, da die dort übliche Siedecapillare die Evakuierung unter 10^{-3} mm Hg nicht zuläßt. Feiner kondensieren sich die im Hochvakuum 10^{-4} mm Hg siedenden Stoffe an der nächsten nicht geheizten Stelle und würden niemals den weiten Destillationsweg des Claisen-Kolbens zurücklegen.

Auf Grund dieser Überlegungen wurde eine neue Apparatur entwickelt, die in der „Chem. Technik“²⁾ ausführlich beschrieben wird, deren Aufbauprinzipien hier aber kurz angegeben seien.

Die Vielzahl der bisher bekanntgewordenen Modelle zeigt, daß die Schaffung einer geeigneten Vorrichtung auf Schwierigkeiten stößt. Diese bestehen vor allem darin, eine filmartige Verteilung der Flüssigkeit unter den Bedingungen der Destillation zu gewährleisten und die Fließgeschwindigkeit des Films regelbar zu gestalten. Für die Filmbildung von entscheidender Bedeutung ist die Form der Heizfläche. Senkrechte zylindrische Flächen (Fawcett), die mit Glasgewebe umwickelt sind, um die Verteilung zu begünstigen (Schott u. Gen.), sowie nahezu horizontale ebene Heizflächen mit kantigem Abschluß an den Seiten befriedigten nicht; entweder fließt die darauf getropfte Flüssigkeit in

¹⁾ Witka, diese Ztschr. 53, 557 [1940].

²⁾ Chem. Technik 18, 61 [1943].

kleinen Bächen ab, bevor sie sich filmartig verteilt, oder sie wird wie beim letzten Modell durch die Oberflächenspannung in die Kanten hineingezogen, während der Film in der Mitte leicht eintrocknet. Andererseits zieht sich ein Flüssigkeitstropfen beim Erhitzen auf einer ebenen Platte zusammen, wenn er keine seitliche Begrenzung berührt. Erfolg verspricht daher nur eine Bodenform, bei der die Oberflächenspannung die Flüssigkeit noch auseinanderzieht, aber keine Kanten vorhanden sind, in denen sie sich ansammeln kann. Wählt man daher als Bodenform der Heizfläche dieselbe Form, die ein Flüssigkeitshäutchen mit verschwindend kleinem Gewicht unter dem Einfluß der Oberflächenspannung zwischen zwei benetzten Wänden einnehmen würde, so hat man die Vorbedingungen für filmartige Verteilung weitgehend erfüllt.

Die theoretische Berechnung dieser Form würde den Rahmen dieser Arbeit weit überschreiten. Theoretisch bekäme man nämlich im Querschnitt eine Kurvenschar für verschiedene Capillaritätskonstanten, eine Kurvenschar für verschiedene Dichten usw., praktisch müßte man also ohnehin eine mittlere Kurve auswählen. Diese Querschnittskurve stellt keine elastische Linie dar, wie in ähnlichen Fällen festgestellt wurde, und kann wegen der theoretischen Randbedingungen wie aus praktischen Gründen nicht mit Hilfe der Kettenlinie berechnet werden. Man kann aber durch angenäherte Annahmen die Kurven in elliptische Form bringen und praktisch filmartige Verteilung erzielen, wenn man die Heizfläche seitlich elliptisch aufbiegt. (Abb. 1.)

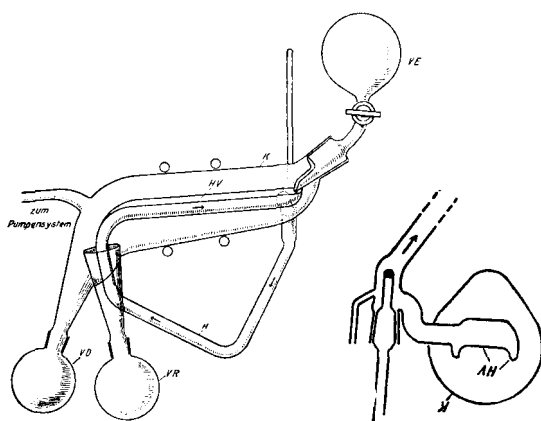


Abb. 1. Kurzwegdestillationsapparat.

HV = Verdampfungsfläche, durch Kreislaufsystem H geheizt.
K = Kühlrohr.
VD = Vorlage für Destillat.
VR = Vorlage für Rückstand.
VE = Einlaufgefäß.

(Abb. 1 u. 2 sind nicht maßstäblich gezeichnet; die Vorlagen von Abb. 1 u. 2 sind aber gegeneinander austauschbar!)

Mit dieser wannenförmigen Verdampfungsfläche kann man außerdem jede beliebige Lage zwischen der Horizontalen und der Senkrechten einstellen, was wesentlich ist, wenn man die Fließgeschwindigkeit regeln will; die Apparatur wurde deshalb beweglich gebaut. Auch durch Temperaturerhöhung könnte man zwar die Destillationsgeschwindigkeit steigern, gleichzeitig würde aber das Vakuum durch Bildung von Zersetzungsprodukten verschlechtert, wodurch die Verdampfung wieder abnähme. Die Einstellung der Fließgeschwindigkeit gestattet somit, die Temperatur auf der gerade noch notwendigen Höhe zu halten und dadurch die Substanz zu schonen. Es gelingt so, die Zersetzungsprozesse auf ein Mindestmaß herabzudrücken und das Hochvakuum wesentlich zu verbessern.

Versuche mit Wasserkühlung haben übrigens ergeben, daß sich das Destillat an den nur luftgekühlten Stellen genau so niederschlägt wie an den wassergekühlten; eine besondere Wasserkühlung ist daher überflüssig. Auch die früher gestellte Forderung nach einer der Verdampfungsfläche konform gebauten Kühlfläche ist hinfällig, da die Dampfmoleküle nach allen Richtungen durcheinanderfliegen.

Die Vorentgasung zur Entfernung leicht flüchtiger Stoffe, die Voraussetzung für das Gelingen der Destillation überhaupt, ist mit dem eigentlichen Destillationsvorgang nicht mehr gekuppelt, sondern zeitlich davon unabhängig. Die Bedingungen sind aber möglichst ähnlich gehalten. Der neue Vorentgaser hat daher dieselbe Heizfläche wie die Destillationsapparatur; sie ist aber als Destillierrohr ausgebildet, das von einem Heizölmantel umgeben ist und in beiden Richtungen

durchflossen werden kann (Abb. 2). Einlaufgefäß und Vorlage können wechselseitig gedreht werden und beiden Zwecken dienen.

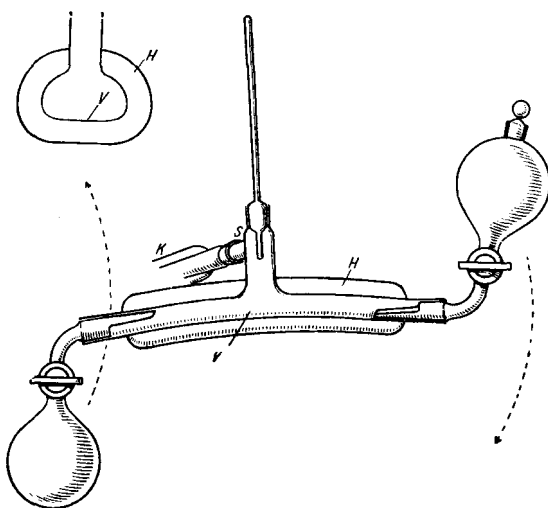


Abb. 2. Destillierrohr und Vorentgaser.

V = Verdampfungsfläche.
H = Heizmantel.

Das Destillierrohr ist um den Schliff S an absteigenden Kühler K drehbar. Einlaufgefäß und Vorlage sind ebenfalls drehbar. Das Rohr kann in beiden Richtungen durchflossen werden.

Abb. 1 u. 2 sind nicht maßstäblich gezeichnet; die Vorlagen von Abb. 1 u. 2 sind aber gegeneinander austauschbar!

Dieselbe Vorrichtung gestattet auch, empfindliche Substanzen aus filmartiger Verteilung heraus kontinuierlich zu destillieren oder zu fraktionieren (Dünnschichtdestillation), da die Substanzen nur während der kurzen Durchflußzeit der Siedehitze ausgesetzt sind. Durch wiederholtes Hin- und Herfließenlassen bei verschiedener Temperatur erhält man eine sehr milde Fraktionierung. Auch hier erfolgt die Destillation sozusagen unter ständigem Siedeverzug, die Flüssigkeiten sieden selbst über dem Siedepunkt meistens nicht auf.

Destillationen mit dem neuen Gerät haben die eingangs angedeuteten Überlegungen bestätigt und gezeigt, daß das Destillat sich auch in toten Winkeln niederschlägt, die nicht durch die freie Weglänge erreichbar sind, d. h. die Destillation zeigt keine Schattenwirkung. Sie haben weiter ergeben, daß das Verfahren auch eine Fraktionierung auf Grund verschiedener Destillations- (Siede-) Temperaturen gestattet. Die mit der neuen Molekulardestillationsapparatur erhaltenen Destillatmengen übertreffen die auf Grund der Langmuir'schen Formel berechneten optimalen Verdampfungsmengen noch. Und schließlich können viele Substanzen knapp über dem Schmelzpunkt destilliert werden, da die Dampfdruckkurve beim Schmelzpunkt einen Knick zu stärker zunehmenden Werten aufweist.

Schmelzpunkt und Siedepunkt rücken also unter extrem niedrigen Drucken nahe zusammen.

Die in der Literatur viel diskutierte Molekulardestillation bezieht sich offenbar auf die Erscheinungen, die dem Siedevorgang kurz vorangehen. Der Begriff Molekulardestillation ist nach der neuen Sachlage nicht mehr ganz zutreffend. Man darf damit jedenfalls nicht mehr die Vorstellung von der Ausnutzung der Molekularbewegung zu einer Destillation verbinden. Es wird daher von nun an die schon eingeführte Bezeichnung Kurzwegdestillation gewählt.

Der Anwendungsbereich der Kurzwegdestillation beginnt bei den Substanzen, für welche die gewöhnliche Vakuumdestillation nicht mehr unbedenklich ist. Substanzen, deren Verdampfungsvolumen an nicht kondensierenden Stoffen im Hochvakuum größer ist als das Saugvolumen des verwendeten Pumpensystems, kommen nicht in Frage.

Die Leistungsfähigkeit erhellt am besten daraus, daß es erstmalig gelungen ist, ein Zuckerderivat (einen komplizierten Acetylzucker vom Schmelzpunkt 126°) bereits bei 135° zu destillieren. Über die Destillation anderer sehr unbeständiger Produkte wird später berichtet.

Die neue Kurzwegdestillationsapparatur kann auf jeden Laboratoriumstisch aufgebaut werden, sie arbeitet zuverlässig und erlaubt, Substanzmengen von wenigen Gramm bis zu 1 kg je Tag zu destillieren.

Eingep. 10. März 1943. [A. 8.]