

Nach dieser Zeit kam die Hydrierung zum Stillstand. Am nächsten Tage wurden nochmals 0.25 g Katalysator = 0.0025 g Pd zugegeben. Nach 5-stdg. Schütteln waren 15 ccm ( $20^{\circ}$ , 747 mm) = 13.37 ccm Wasserstoff ( $0^{\circ}$ , 760 mm), also im ganzen 52.54 ccm, verbraucht worden, an Stelle der theoretisch erforderlichen Menge von 55.28 ccm, ( $0^{\circ}$ , 760 ccm). Somit waren etwas über 95% der  $\alpha$ -Chlor-buttersäure in Buttersäure übergeführt worden.

Calcium- $\beta$ -Chlor-butyrat: 0.3062 g der  $\beta$ -Säure wurden in der vorstehend angegebenen Weise in die Lösung des Calciumsalzes übergeführt, die frisch bereitete Lösung in die Ente eingesaugt und geschüttelt.

Volumen der Lösung 20 ccm. 0.5 g Katalysator = 0.005 g Pd ( $20^{\circ}$ , 743 mm). Nach 240 Min. waren erst 6.2 ccm = 5.50 ccm Wasserstoff ( $0^{\circ}$ , 760 mm) verschwunden, während beim Salz der  $\alpha$ -Säure innerhalb derselben Zeit schon 39.6 ccm Wasserstoff verbraucht waren.

Unter sonst gleichen Versuchs-Bedingungen wird also das  $\alpha$ -ständige Chlor leicht durch Wasserstoff ersetzt, während das  $\beta$ -ständige kaum angegriffen wird.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

### 313. H. Kraut, K. Lobinger und F. Pollitzer: Apparat zur Vakuum-Destillation empfindlicher Lösungen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 24. Juni 1929.)

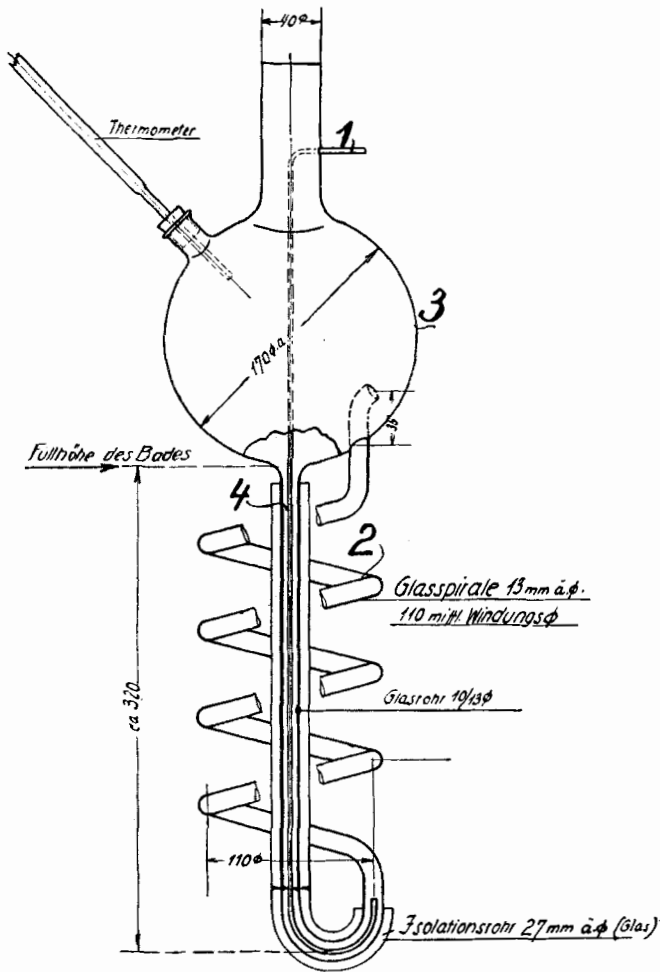
Das Abdampfen von wäßrigen Lösungen wärme-empfindlicher Substanzen, beispielsweise von Enzymen, wird dadurch erschwert, daß man, wie die Erfahrung lehrt, mit der im Dampf gemessenen Temperatur wesentlich unter derjenigen Grenze bleiben muß, welche die eingeeengte Lösung beim Stehen ohne Schaden verträgt. R. Willstätter, J. Graser und R. Kuhn schreiben z. B. für Invertin-Lösungen, die bei Zimmer-Temperatur haltbar waren, Dampf-Temperaturen von 14 bis höchstens  $17^{\circ}$  bei der Konzentrierung im Vakuum vor<sup>1)</sup>.

Der Grund für diese Erscheinung ist darin zu suchen, daß bei der üblichen Ausführung der Vakuum-Destillation eine Erhitzung von Teilen der zu destillierenden Flüssigkeit auf eine erheblich höhere Temperatur als die im Dampf gemessene unvermeidlich ist, wenn mit erträglicher Geschwindigkeit destilliert werden soll. Die Wärme-Übergangszahl (d. i. die in der Zeit-Einheit bei der Temperatur-Differenz  $t^{\circ}$  durch die Flächen-Einheit hindurchgehende Wärme-Menge) ist eine Funktion der Geschwindigkeit, mit welcher die zu destillierende Flüssigkeit an der erhitzten Wand vorbei strömt. Bei der üblichen Destillation im Rundkolben erfährt die Flüssigkeit durch die aufsteigenden Dampfblasen eine nur geringfügige Bewegung längs der erhitzten Kolbenwand; infolgedessen ist der Wärme-Übergang ungenügend und erfordert, damit man rasch genug destillieren kann, eine Steigerung der Temperatur des Heizbades. Dabei ist es unvermeidlich, daß Teile der Kolbenwand, die durch schlecht leitende Gasblasen (besonders bei hohem Vakuum) gegen die Flüssigkeit isoliert sind, und damit auch Teile der zu destillierenden Flüssigkeit selbst stark über deren Mittel-Temperatur erhitzt werden.

---

<sup>1)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **123**, 1 [1922].

Der untenstehend abgebildete Apparat sucht, in Anlehnung an die Konstruktionen der Technik, dadurch eine Verbesserung zu erzielen, daß die Flüssigkeit mit möglichst großer Geschwindigkeit an der beheizten Fläche vorbei geführt wird<sup>2)</sup>. Die Bewegung der Flüssigkeit erfolgt unter Vermeidung mechanisch betriebener Vorrichtungen durch die aufsteigenden Gasblasen selbst. Durch das Capillarrohr 1 wird die Flüssigkeit in den Apparat eingeführt; eine Klemmschraube reguliert den Zustrom während



Destillier-Apparat (Maßstab 1:5).

<sup>2)</sup> Die vor kurzem von E. Jantzen und H. Schmalfuß entwickelten Gesichtspunkte für die Verbesserung der Vakuum-Destillation (über Rapid-Verdampfung bei Zimmer-Temperatur, Chem. Fabrik 1928, 373) beziehen sich vor allem auf den Transport und die Kondensation des gebildeten Dampfes; sie gelten auch für den von uns beschriebenen Apparat, der sich ohne besondere Schwierigkeiten mit ihrer Anordnung kombinieren läßt.

der Verdampfung. In der im Heizbad liegenden Spirale 2 wird die Lösung erwärmt, zum Teil verdampft, und der Rest durch die aufsteigenden Dampfblasen in den Abscheider 3 mitgenommen. Dieser mündet in das Fallrohr 4, das die Flüssigkeit in die Spirale 2 zurückführt. Die Flüssigkeit wird so in rasch kreisende Bewegung versetzt. Zur Vermeidung einer Dampfbildung im Fallrohr, welche eine rückläufige Flüssigkeits-Bewegung verursachen könnte, ist dieses Rohr mit einem Isoliermantel aus Glas umgeben und der Zwischenraum zum Wärmeschutz mit Picein ausgefüllt<sup>3)</sup>.

Die Abmessungen des Apparates sind der maßstäblichen Abbildung zu entnehmen. Die einzufüllende Flüssigkeits-Menge soll so bemessen sein, daß die Mündung der Spirale im Abscheider über dem Flüssigkeits-Spiegel liegt (zwischen 100 und 200 ccm). Bei kleinerer Füllung als 70 ccm beginnt die Flüssigkeits-Zirkulation zu versagen; dies ist daher das Endvolumen, auf welches die Flüssigkeit, ohne Verzicht auf die Vorzüge des Apparates, eingengt werden kann.

Die Leistung des Apparates betrug bei einer Temperatur von 12<sup>0</sup> im Dampf und 56<sup>0</sup> im Heizbad etwa 1 l abdestilliertes Wasser/Stde., wobei als Kondensator ein mit Sole auf -10<sup>0</sup> gekühlter Kupferzylinder verwendet wurde; die Verbindung zum Kondensator bildete ein 70 cm langes und 17 mm weites Glasrohr. Kontrollmessungen mit einem rasch folgenden Thermometer zeigten, daß die Temperatur der Flüssigkeit in der Spirale die Dampf-Temperatur nur selten und um nicht mehr als 1<sup>0</sup> übersteigt.

Der Apparat hat zuerst in einer demnächst<sup>4)</sup> zu veröffentlichenden dritten Untersuchung von R. Willstätter, H. Kraut und K. Lobinger über Kieselsäure Verwendung gefunden. Um die Flüchtigkeit molekular gelöster Kieselsäure mit Wasser-Dämpfen zu prüfen, mußte die Kondensation der niedrig molekularen Kieselsäure nach Möglichkeit hintan gehalten und daher eine Überhitzung der Lösung vermieden werden. Wir destillierten z. B. bei 7-12<sup>0</sup> im Dampf und 57<sup>0</sup> im Heizbade aus 850 ccm einer 0.5-proz. Kieselsäure-Lösung im Laufe von 30 Min. 550 ccm ab; so wurde weitgehende Kondensation der Kieselsäure vermieden.

Daß bei der Destillation in dem beschriebenen Apparat eine lokale Erhitzung der Lösung über die gemessene Mittel-Temperatur tatsächlich nicht eintritt, geht aus einem Versuch zur Konzentrierung einer sehr wärmeempfindlichen Leber-Esterase-Lösung<sup>5)</sup> hervor. Diese Enzym-Lösung ließ sich ohne merkliche Abnahme der Wirksamkeit bei 22<sup>0</sup> Dampf-Temperatur auf den vierten Teil einengen.

---

<sup>3)</sup> Der von uns benützte Apparat wurde von dem Glasbläser Otto Wiedemann in München, Briener Straße, angefertigt.

<sup>4)</sup> vergl. S. 2027 ff. dieses Heftes.

<sup>5)</sup> Gereinigt nach Ztschr. physiol. Chem. **173**, 155 [1928] durch Dialyse und Voradsorption mit Kaolin.