

Umschau

Wirkungsgrad und Wirtschaftlichkeit von Wärmeaustauschern.¹⁾ Bei der Leistungsbeurteilung von Wärmeaustauschern vermißt man einen Begriff, dem man bei der Prüfung von Maschinen in der Regel die größte Beachtung schenkt, nämlich den Wirkungsgrad. Die bisherigen, auf thermischer Grundlage aufgebauten Definitionen des Wirkungsgrades von Wärmeaustauschern bilden keinen Maßstab für die Güte einer Wärmeaustauschfläche. Anzustreben ist, für Wärmeaustauscher einen Wirkungsgradbegriff auf energetischer Grundlage zu schaffen, der außer der Wärmeleistung auch den Energieaufwand berücksichtigt.

Zwischen Wärmeübergang und Druckverlust besteht ein enger Zusammenhang. *Grafmann* hat durch die Einführung einer Gütezahl bereits eine Art Wirkungsgradbegriff auf energetischer Grundlage geschaffen, wobei als Idealfall die Strömung durch glatte Rohre angenommen wird. Auch aus einer von *Thoma* aufgestellten Formel über den Zusammenhang von Wärmeübergang und Druckverlust ließe sich eine ähnliche Wirkungsgraddefinition ableiten. In beiden Fällen wird der Einfluß des Druckwiderstandes auf den Wärmeübergang nicht berücksichtigt.

Über den Einfluß des Druckwiderstandes auf den Wärmeübergang gehen die Ansichten der Fachkreise auseinander. Die vielfach vertretene Meinung, daß am Wärmeaustausch in erster Linie der Reibungswiderstand maßgebend beteiligt ist, führt zu strömungstechnisch günstigen Oberflächenformen, insbes. der Stromlinienform. Es läßt sich jedoch nachweisen, daß die strömungstechnisch ungünstige Form auch unter Berücksichtigung des Druckverlustes bessere Wärmeübergangsverhältnisse erzielen kann. Man darf hieraus schließen, daß der Druckwiderstand einen günstigen Einfluß auf den Wärmeübergang ausübt. Hiernach ist also die Oberflächenform mit kurzem Reibungsweg besonders vorteilhaft.

Für den Vergleich von mehreren Wärmeaustauschflächen kann man, solange ein Wirkungsgradbegriff auf energetischer Grundlage fehlt, nur die Größe der Wärmeübergangszahl heranziehen. Die Wärmeübergangszahl allein bildet jedoch noch keinen eindeutigen Maßstab für die Wirtschaftlichkeit einer Wärmeaustauschfläche; sie dient vielmehr lediglich als feste Vergleichsgrundlage. Ein Vergleich ist nur bei völlig gleichen Betriebsverhältnissen möglich. Voraussetzung für die Durchführung eines derartigen Vergleichs ist die Kenntnis der Wärmeübergangs- und Druckverlustgesetze. Beide Gesetze müssen bei demselben Wirbelzustand erfaßt sein. Es werden Formeln angegeben, aus denen man bei Kenntnis der Wärmeübergangs- und Druckverlustgesetze unmittelbar die Oberflächengröße von querangeströmten Wärmeaustauschern, insbes. Rippenrohrapparaten, berechnen kann, um hiernach den Wirtschaftlichkeitsvergleich durchzuführen. *K.* [U 129].

Wärmeaustausch in allgemeiner Darstellung. Bei der wissenschaftlichen Behandlung wärmetechnischer Probleme bietet die Anwendung der Ähnlichkeitstheorie unter Zugrundelegung experimenteller Ergebnisse vielfach die eine zige Möglichkeit zur Lösung der gestellten Aufgaben. Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß die oft sehr zahlreichen veränderlichen Größen und Stoffwerte, die den betrachteten Vorgang beeinflussen, in eine kleinere Zahl dimensionsloser Kenngrößen zusammengefaßt werden. Hierdurch läßt sich auf Grund der Messungen viel leichter ein empirischer Zusammenhang zwischen den Kenngrößen festlegen als zwischen den gemessenen Werten. Überdies wird man von der Wahl des Maßsystems unabhängig.

*B. Koch*²⁾ behandelt die Ähnlichkeitstheorie der Wärmeübertragung von einem möglichst allgemeinen und umfassenden Standpunkt. Er weist zunächst darauf hin, daß man die Kennzahlen grundsätzlich auf zwei verschiedenen Wegen, u. zw. entweder mit Hilfe der den Vorgang beschreibenden Differentialgleichungen oder durch Dimensionsbetrachtungen finden kann. Bei der Anwendung des letzteren Verfahrens berücksichtigt *Koch* neben den bisher gebräuchlichen Größen und Stoffwerten die Elastizität E , die Capillarspannung σ , die Verdampfungswärme r , die Strahlungszahl S usw. Durch Betrachtungen dieser Art ergibt sich, daß außer den bekannten Kenngrößen eine Reihe weiterer Kenngrößen beim Wärmeaustausch eine Rolle spielen können, z. B.

für die Elastizität die *Hoodesche* Kenngröße..... $Ho = w^2 \rho / E$
für die Capillarität die *Webersche* Kenngröße..... $We = w^2 \rho / \sigma$
für die Verdampfung $Kr = w^2 / r$
für die Strahlung die *Stefansche* Kenngröße $St = SIT^3 / \lambda$

Als Kenngröße, die nur Stoffwerte enthält, kann neben der *Prandtl'schen* Kenngröße noch die für Verdampfung $\overline{Kr} = c / r \beta$ auftreten. Hierin bedeuten w die Geschwindigkeit, ρ die Dichte, l eine Länge, λ die Wärmeleitfähigkeit, T die absolute Temperatur, c die spezifische Wärme und β die Ausdehnungszahl.

Nach den weiteren Ausführungen des Verfassers kann der Wärmeaustausch im allgemeinsten Falle als eine Funktion von 7 bis 8 dimensionslosen Kenngrößen dargestellt werden, wobei reine Längenverhältnisse, Temperaturver-

hältnisse u. dgl., die ebenfalls den Wärmeaustausch beeinflussen können, noch nicht berücksichtigt sind. Für gegebene Bedingungen ist nunmehr nachzuprüfen, welche der so gefundenen Kennzahlen für den Vorgang von Bedeutung sind. So konnte *Vi.* an den 3 Fällen der erzwungenen Strömung, der freien Strömung und der Konzentration (bzw. Verdampfung) zeigen, daß sich die Zahl der maßgebenden Kenngrößen auf einige wenige verringern läßt.

J. W. [U 113]

Apparat zur Vacuumdestillation flüchtiger Substanzen mit hohem Schmelzpunkt. Die bisher zu diesem Zwecke gebrauchten Apparate hatten fast alle denselben Fehler, nämlich daß sie an dünnen Durchgangsstellen wie Halsanschlüssen und unzugänglichen Stellen unterhalb von Korkdichtungen leicht durch sich dort frühzeitig niederschlagende Substanz verstopft wurden. *H. Haehn* (diese Ztschr. 19, 1669/70 [1906]) und *W. Steinkopf* (J. prakt. Chem. 109, 347/51 [1925]) erhitzen solche Stellen mit einer Ölpackung bzw. mit elektrischen Heizdrähten auf Temperaturen über den Festpunkt. Eine weitere Verbesserung bedeutete der Schwertkolben von *Anschütz* (*Lassar-Cohen*, Arbeitsmethoden der org. Chem., Bd. 1, 3. Aufl., Leipzig 1925), weil er enge Stellen zwischen Destillier- und Auffangteil der Apparatur ausschaltet. In den USA ist von *H. A. Goldsmith* (Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 18, 77 [1946]) der in Bild 1 gezeigte Apparat eingeführt worden. Er ist aus den gebräuchlichsten Laboratoriumsgeräten in jeder gewünschten Größe schnell herstellbar und hat sich ohne jede zusätzliche Erhitzung bewährt. Auf die mittlere Öffnung eines Dreihalskolbens wird eine etwa $1/10$ bis $1/8$ so große Retorte aufgesetzt, deren Hals stark gekürzt ist; die beiden anderen Öffnungen tragen ein Thermometer und eine Kapillare. Durch das aufwärtsgebogene Glasrohr in der Retorte wird die Vacuumverbindung hergestellt. Die Heizung geschieht am besten durch ein entsprechendes Ölbad. Bei kleinen Substanzmengen soll es vorteilhaft sein, in den mittleren Kolbenhals mit einem korrosionsfreiem Draht ein nicht zu enges Glasrohr zu hängen. Für einen großen Teil der Destillationsdämpfe wird der Weg in die Auffangretorte so erheblich verkürzt.

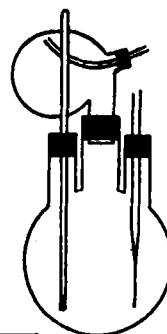


Bild 1
Apparat zur Vacuumdestillation flüchtiger Substanzen

R. W. [127]

Erfahrungen mit dem Mikrohärteprüfer nach Hanemann. Die Gesetze und Verfahren der Makrohärteprüfer sind nicht ohne weiteres auf die Mikrobestimmung anwendbar. Es liegt ein neues Untersuchungsverfahren vor, dessen Fehlerquellen und Anwendungsgrenzen erst noch zu untersuchen sind. *Bückle*³⁾ zeigt, daß der Absolutwert der Mikrohärte nicht genauer als mit 10–20 % Fehler angegeben werden kann, worauf im Schrifttum bisher nicht hingewiesen wurde. Die Ergebnisse sind stark personenabhängig, und die Relativgenauigkeit einer Meßreihe des gleichen Beobachters läßt sich soweit herausdrücken, daß der mittlere Fehler 2–4 % wird. Die Probenoberfläche (dagegen nicht die Kristallorientierung) hat großen Einfluß auf den Härtewert. Bei Reinstaluminium wurde z. B. durch elektrolytisches Polieren eine Härteabnahme von 25 % gegenüber dem Härtewert des mechanisch polierten Schlifffes gemessen. Der Einfluß von Erschütterungen kann bei kleinen Eindrücken und weichen Metallen eine Härteabnahme bis 80 % bewirken. Deshalb ist die Apparatur in einem ruhigen Raum und federnd aufzustellen. Da geringste Dreh- und Kippbewegungen sowie Unregelmäßigkeiten in der Schliffoberfläche unvermeidlich sind, weichen die beobachteten Eindrücke von der idealen Quadratform ab, und beim Ausmessen der Eindrucksformen ergeben sich Unterschiede von 5–10 %; diese lästigen Fehler lassen sich weder vermeiden noch abschätzen.

Die Mikrohärte hängt von der Belastung bzw. der Eindruckdauer ab. Auch normierte Eindruckdurchmesser schützen bei Absolutmessungen nicht vor den obengenannten Fehlern; außerdem hängt das Meßergebnis in noch nicht genügend bekannter Weise von der Vorbehandlung des Werkstoffs, insbes. von vorausgegangenen Verformungen ab. Bei Vergleichsmessungen ist es praktisch, konstante Lasten statt genormter Eindrucksdiametern zu verwenden.

Irrtümer z. B. beim Messen der Diffusion in Randzonen können auch folgendermaßen zustandekommen: der Prüfdiamant ragt nur wenig über die Oberfläche der Frontlinse hinaus. Ist nun der Schliff nicht ganz eben, was besonders an den Schliffändern infolge des Polierens vorkommt, so setzt der Außenteil der Frontlinse schon auf der Probe auf, ehe die Prüfspitze voll eingedrungen ist; die Lastanzeige zeigt jedoch normal an. Als Folge werden zu kleine Eindrücke, also zu große Härten vorgetäuscht.

¹⁾ *H. Kühne*, Z. Ver. dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. 1944, Nr. 2., S. 74.
²⁾ *B. Koch*, Z. techn. Physik 24, 248 [1943].

³⁾ Vgl. diese Ztschr. 13, 142 [1940].
⁴⁾ *H. Bückle*, Zeiss-Nachr. 3, 93 [1944].

Bei binären Mischkristallreihen ist die Mikrohärtigkeit eine meßbare Funktion der Konzentration. Man kann aber mittels Eichkurve die Konzentrationen kleinster Gebiete von wenigen μ Durchmesser mit Hilfe der Mikrohärtigkeitsmessung bestimmen und z. B. Cu-Diffusionen in einer Reinaluminium-Schicht von nur etwa 60 μ Dicke quantitativ messen. Bisher waren keine qualitativen Diffusionsmessungen in so dünnen Plattierschichten bekannt. Aus den Mikrohärtigkeiten in Abhängigkeit von den Konzentrationen lassen sich die Löslichkeitslinien (Beispiel: Be in Al) ermitteln und damit Löslichkeiten bis zu wenigen tausendstel Prozent noch messen. Damit erreicht das Verfahren in günstigen Fällen die Empfindlichkeit der sorgfältigsten Leitfähigkeitsmessungen und übertrifft die äußerste Empfindlichkeitsgrenze von Löslichkeitsbestimmungen. Gd. [U 115]

Wasserlösliche Schmiermittel und Wachse. Das Studium von Diketen und seinen Derivaten, sowie Methylcarbestyryl, Acetessigester, 1,3-Diketonen und ihrer Derivate führte in den Vereinigten Staaten von Amerika zu einer Reihe wasserlöslicher und wasserunlöslicher Schmiermittel mit hervorragenden Eigenschaften, die sie besonders für Metall-, Gummi-, Textilfaser- und andere Oberflächenbehandlung geeignet erscheinen lassen⁶⁾. Über weite Temperaturbereiche ist die Viskosität gut, extrem niedrigen Gießpunkten stehen hohe Flammpunkte gegenüber, Metall und Gummi werden chemisch nicht angegriffen. Auch als Ingredientien für Textilöle und als Zusatz für Flüssigkeiten hydraulischer Preß-Systeme sind sie erprobt worden. Durch Zusätze organometallischer Verbindungen können diese Schmiermittel in ihren Eigenschaften noch spezifisch verbessert werden. Auch die Entwicklung wasserlöslicher Wachse hat gute Porrohrhite zu verzeichnen. Typen von petroähnlicher bis wachsartiger Konsistenz wurden schon während des Krieges produziert. R. W. [123]

Verflüssigung und Verdampfung von Vielstoffgemischen⁶⁾. Zahlreiche Gasgemische werden bekanntlich in großtechnischem Maßstab durch Verflüssigung und anschließende Rektifikation in ihre Bestandteile zerlegt. Es ergibt sich also in diesem Fall — z. B. bei der Zerlegung von Luft in N_2 und O_2 — zunächst die Aufgabe, die für die Verflüssigung nötige Kälte bereitzustellen und auf das Gasgemisch zu übertragen, um dann nach Eintritt der Verflüssigung die Zerlegung durchführen zu können. An sich wäre es auch möglich, nach diesem Verfahren Gasgemische, die aus zahlreichen Komponenten bestehen, z. B. Koksofengas, zu zerlegen, also zunächst die gesamte Gasmenge zu kondensieren, um dann anschließend in zahlreichen nachgeschalteten Kolonnen die Trennung vorzunehmen. Wesentlich zweckmäßiger ist es jedoch, schon während der Abkühlung eine gewisse Scheidung der einzelnen Bestandteile zu erreichen, indem die bei verschiedenen Temperaturen niedergeschlagenen Fraktionen getrennt aufgefangen werden.

Durch spezielle Verfahren kann jedoch Wärmeübergang und Stoffaustausch noch enger gekoppelt werden, wodurch schon ohne Nachschaltung von Rektifikationskolonnen Reinheiten erzielt werden, die für zahlreiche Anwendungsgebiete ausreichen. Für die Planung derartiger Anlagen ist es jedoch unerlässlich, über einigermaßen sichere Verfahren zu verfügen, mit denen Menge und Konzentration der bei den verschiedenen Temperaturen sich abscheidenden Fraktionen berechnet werden können.

Um zu einigermaßen übersichtlichen Beziehungen zu gelangen, ist es nötig, die Gültigkeit der Gleichungen für die ideale Lösung anzunehmen, eine Voraussetzung, die bei zahlreichen Stoffklassen — z. B. bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen — weitgehend erfüllt ist. Unter Benutzung der folgenden Zeichnungen

- X_n = Konzentration des Bestandteils n im Dampf
- x_n = Konzentration des Bestandteils n in der Flüssigkeit
- p_n = Partialdruck des Bestandteils n
- P_n = Dampfdruck des reinen Bestandteils
- P = Gesamtdruck
- F = abgeschiedene Flüssigkeitsmenge
- D = Dampfmenge

gelten dann folgende Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} X_n &= 1 \quad (1) \\ \sum_{n=1}^{\infty} x_n &= 1 \quad (2) \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{d. h. die Summe der Konzentrationen sowohl im} \\ \text{Dampf als auch in der Flüssigkeit müssen gleich} \\ \text{1 sein.} \end{array}$$

$$X_n = p_n/P \quad n = 0; 2; 3; \dots \quad (3) \text{ Daltonsches Partialdruckgesetz.}$$

$$p_n = x_n \cdot P_n \quad n = 1; 2; 3; \dots \quad (4) \text{ Gesetz der idealen Lösung.}$$

$$X_n D_n = X_n D + x_n F \quad n = 1; 2; 3; \dots \quad (5) \text{ Stoffbilanzgleichung für die Komponenten}$$

Mit dem Zeiger 0 ist dabei die Gesamtheit der im fraglichen Temperaturgebiet nicht zu verflüssigenden Komponenten, also z. B. der Wasserstoff bei der Koksofengas-Zerlegung, bezeichnet. Ferner sind die Ausgangswerte durch einen Querstrich gekennzeichnet, also z. B. \bar{X}_n die Konzentration des Bestand-

teils n im Ausgangsgemisch. Aus Gl. 2, 3 und 4 folgt die Beziehung:

$$\sum X_n P/P_n = 1 \quad (6)$$

Da am Taupunkt die Konzentrationen X_n den Konzentrationen \bar{X}_n im Ausgangsgemisch entsprechen, gilt hierfür:

$$\sum \bar{X}_n P/P_n = 1 \quad (7)$$

Trägt man den Wert der linken Seite in Abhängigkeit von der Temperatur auf, so ergibt der Schnittpunkt mit der Linie 1 die Temperatur des Taupunktes des betreffenden Gemisches.

Setzt man voraus, daß während des gesamten Verflüssigungsvorgangs der Dampf mit der daraus abgeschiedenen Flüssigkeit in Berührung bleibt („Gleichstromniederschlag“), so folgt aus Gl. 1 bis 5 die Beziehung:

$$\frac{n}{n+1} = \frac{\bar{X}_n \cdot D}{F + (D - F)P_n/P} = 1 \quad (8)$$

Bei gegebenen Ausgangskonzentrationen X_n und bei vorgegebener Temperatur, also gegebenen Werten von P_n , enthält diese Gleichung nur noch F als Unbekannte. Wird die linke Seite dieser Gleichung für verschiedene zunächst willkürlich angenommene Werte von F berechnet, so kann der die Gl. 13 befriedigende Wert von F leicht graphisch ermittelt werden. Wird dieses Verfahren für verschiedene Temperaturen durchgeführt, so erhält man ein vollständiges Bild der Verflüssigung des betreffenden Gasgemisches. Die einzelnen Summanden der linken Seite von Gl. 13 stellen dabei die Konzentrationen x_n in der Flüssigkeit dar, die also damit im gleichen Rechnungsgang ermittelt werden.

In der Originalarbeit werden die Ergebnisse mehrerer derartiger Auswertungen besprochen, wobei vor allem auffällt, daß sich besonders die schwer zu verflüssigenden Bestandteile des Gasgemisches oft schon sehr weit oberhalb ihres Siedepunktes verflüssigen bzw. sich in den leichter zu verflüssigenden Bestandteilen lösen.

Wesentlich schwieriger sind die Verhältnisse zu überschauen, wenn Gas und Kondensat zueinander im Gegenstrom geführt werden, wenn also das Gas von unten in die Austauschereintritt, während die Niederschläge der Schwerkraft folgend von oben nach unten ablaufen („Gegenstromniederschlag“). Außer der Verflüssigung tritt hierbei noch eine Rektifikation ein. Ähnlich wie bei der Rektifikation ist es auch hierbei zweckmäßig, für jede abzuschneidende Komponente einen besonderen Wärmeaustauscher vorzusehen, da andernfalls nicht nur die erreichbaren Reinheiten, sondern auch der Wärmeübergang verschlechtert wird.

Entsprechend dieser zusätzlichen Rektifikation können durch den Gegenstromniederschlag wesentlich höhere Reinheiten erreicht werden als durch den Gleichstromniederschlag, besonders wenn die Waschung noch durch Zwischenschaltung einer Glockenboden-Kolonne verbessert wird. Als Wärmegefälle für die Rektifikation dient dann also das natürliche Wärmegefälle des Wärmeaustauschers.

Im Anschluß daran werden noch die Verhältnisse bei der „offenen Verdampfung“ betrachtet. Man versteht darunter einen Verdampfungsvorgang, bei dem der gebildete Dampf sofort der Berührung mit der Flüssigkeit entzogen wird. Der mathematischen Behandlung dieses Problems sowie auch des entgegengesetzten Vorgangs der „offenen Verflüssigung“ stellen sich besonders große Schwierigkeiten in den Weg. Auch ist es nicht leicht, im fortlaufenden technischen Großbetrieb diese beiden Vorgänge günstig zu verwickeln. Gr. [U 131]

Chlormethylierung von Benzol zu Benzylchlorid erfolgt durch Formaldehyd (Paraldehyd), Salzsäuregas und $ZnCl_2$, wobei $ZnCl_2$ nicht nur als wasserentziehendes Mittel, sondern auch als Katalysator wirkt⁷⁾. Die Reaktion ist bei Atmosphärendruck durchführbar; überschüssige Salzsäure wird in kontinuierlichem Gasstrom zugeführt. Bei 860 mm Hg wird HCl besser adsorbiert und die Ausbeute steigt. Das Verhältnis der Mole HCl zu Molen $(CH_2O)_2$ darf nicht unter 4:1 absinken. Ein etwa 50%iger Überschuß an Benzol gegenüber dem Aldehyd wird empfohlen. Der Einfluß der Temperatur wurde untersucht; sie steigt mit beginnender Reaktion, darf jedoch 50° C nicht überschreiten; das Reaktionsgefäß wird deshalb mit Eiswasser gekühlt. Der Grad des Temperaturanstieges ist abhängig von der Schnelligkeit des HCl-Stromes. 30 bis 40 Minuten nach Reaktionsbeginn ist die Kühlung zu entfernen und u. U. sogar ein leichtes Erwärmen erforderlich. Das erzeugte Benzylchlorid hat nach Reinigung durch Vakuumdestillation 28,02% Cl-Gehalt gegenüber dem theoretischen Wert von 28,01% Cl. Die Ausbeute von über 70% kann noch gesteigert werden, wenn man das Reaktionsgemisch Benzol / Paraldehyd / wasserfreies $ZnCl_2$ kurze Zeit vor Zugabe des HCl auf annähernd 70° C erwärmt. Vermutlich bildet sich dadurch ein aktivierter Formaldehyd/ $ZnCl_2$ -Komplex. Von großem Vorteil für die technische Durchführung ist es, daß der Katalysator regeneriert werden kann und 4 bis 13 mal brauchbar ist. Als Katalysator wurde auch ZnO erprobt; die Ausbeuten lagen jedoch niedriger. R. W. [125]

Blei-Korrosionen in Schwefelsäure-Betrieben. Die Blei-Korrosion ist erheblich höher im modernen Intensivsystem als im Kammerbetrieb⁸⁾. Ursache sind Nitrosyl-Verbindungen. Herabsetzen ist z. Zt. nur von der Materialseite her

⁶⁾ Ind. Engng. Chem., News. Edit. 18, 303/305 [1946].

⁷⁾ P. Graßmann, Z. Ver. dtsh. Ing., Beih. Verfahrenstechn. 1944 S. 75.

⁷⁾ Ind. Engng. Chem. Ind. Edit. 38, 478/485 [1946].

⁸⁾ K. Wicker, Korrosion u. Metallschutz 20, 147 [1944].

möglich. Es wird das Verhalten von reinem Blei und von einer Reihe von Blei-Legierungen untersucht, einmal in 60grädiger reiner Schwefelsäure, zum andern in nitrosylchlorid-haltiger Schwefelsäure. Reine Schwefelsäure greift stets weniger an. Legierungen, die dem Nitrosyl-Angriff verhältnismäßig gut widerstehen, werden von der reinen Schwefelsäure vergleichsweise stark angegriffen, und umgekehrt. Von großem Einfluß auf die Korrosion sind auch der Gehalt der Blei-Legierungen an Fremdmittel (bei den Versuchen $\leq 0,1\%$; reinstes Blei ist beständiger als seine Legierungen), die Konzentration der Nitrosylsäuren und die Grädigkeit der Schwefelsäure.

Dadurch wird das Problem recht kompliziert und liegt in jedem Fall anders, und die Prüfmethode sind auf jeden speziellen Fall abzustimmen. Es wird weiter eine Schnellmethode skizziert, die Vt. schon früher für Korrosionsprüfungen entwickelte. Betrachtungen über den Reaktionsmechanismus ergeben, daß die Nitrosyl-Korrosion ausschließlich in den Intensivsystemen auftritt. Nur in deren Reaktionstürmen kommt höhergrädige Säure vor, die Nitrosylsulfat und -chlorid enthält. Bisher wurden die Fälle völlig eingetauchter Blei-Proben besprochen. Nicht minder wichtig für die Schwefelsäure-Industrie ist die Grenzlinien-Korrosion, wenngleich sie bisher kaum beachtet wurde. So tritt z. B. im Auslauffasten im Turm eines Intensivsystems über der Grenzlinie Flüssigkeit—Luft am Blei starke Korrosion auf, offenbar hervorgerufen durch die verschiedenen Konzentrationen der Schwefelsäure an NOHSO_4 und NOCl . Diese Art der Grenzlinienkorrosion ist typisch für Intensivsysteme, und nur dann scharf ausgeprägt, wenn NOCl anwesend ist; sie tritt bei 54- bis 56grädigen Säuren kaum auf. Weitere Stellen ungewöhnlich starker Korrosion wurden in der Praxis wiederholt beobachtet rings um die erste Kammer, etwa 10 cm unter dem Flüssigkeitsspiegel in einer Breite von etwa 15 cm. Beide Arten von Grenzlinienkorrosion ließen sich im Laboratoriumsversuch reproduzieren. Für den zweiten Fall wurden Bleche halb eingetaucht in H_2SO_4 aufgehängt, während in den Gasraum N_2O_5 eingeleitet wurde; das Bild trat immer nur bei einer 56grädigen Säure auf, nie bei einer 54grädigen, obwohl diese die normale Konzentration in der ersten Kammer ist. Daß trotzdem diese Korrosion in der Praxis auftrat, erklärt sich dadurch, daß die Glover-Türme umgebaut worden waren und danach nicht mehr so konzentrierten wie früher. Die Konzentration der Bodensäure in der ersten Kammer betrug nach dem Umbau 55,5° B ϕ , und sie hatte einen ungewöhnlich hohen NO -Gehalt. Gd. [U 117]

Zugabe von Ammoniak zu sauerstoff-freiem Wasserdampf. Die Zugabe von Ammoniak zu sauerstoff-freiem Wasserdampf⁹⁾ ist erforderlich zum Neutralisieren der wohl in jedem Kondensat enthaltenen Kohlensäure, die aus dem chemisch aufbereiteten Wasser stammt und auf eiserne Werkstoffe korrodierend wirken kann. Durch sorgfältige Entcarbonisierung ist dafür zu sorgen, daß der CO_2 -Gehalt des Speisewassers 10 g je t Kondensat nicht übersteigt. Zu dessen Bindung wären nötig 30,0 g Diammonphosphat oder Ammonsulfat oder 7,73 g Ammoniak. Zweckmäßig verwendet man eine Mischung der beiden Salze, u. zw. nur soviel Phosphat, wie zur Umsetzung der Resthärte im Speisewasser nötig ist, darüber hinaus das billigere Sulfat. Die Zugabe von NH_3 ist beschränkt auf Zwangsdurchlaufkessel, die ja nur mit Kondensat gespeist werden. Der Einfluß der thermischen Entgasung auf NH_3 -haltiges Kondensat ist gering, es gehen nur Spuren NH_3 verloren. Kupfer-haltige Werkstoffe werden nicht angegriffen, wenn der Gesamt- NH_3 -Gehalt 10 mg/l nicht übersteigt und das Kondensat O_2 -frei ist. Rd. [101]

Ungeschütztes und feuerverzinktes Eisen für Turbinenkondensatoren. Untersucht wurde, ob sich bei Turbinenkondensatoren die kupferhaltigen Werkstoffe durch Eisen oder feuerverzinktes Eisen ersetzen lassen.¹⁰⁾ Die Versuchsanordnung entsprach den vom Fachnormenausschuß für Korrosionsfragen herausgegebenen Vorschriften in Normblatt DIN 4850.

Untersucht wurde die Angriffslust von 38° warmem Kondensat, das rd. 6 mg/l CO_2 als $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ und im Mittel 3 mg/l freies NH_3 ($\text{pH} = 9,2$), sowie entweder keinen oder rd. 6 mg/l O_2 enthielt. Je ein Drittel der Probeplättchen wurde nach 50, 100 und 150 Tagen mit fließendem Wasser abgespült, wenn nötig, mit einer Bürste von den Korrosionsstoffen befreit und bei 100° getrocknet. Feuerverzinktes Eisen erwies sich gegen das O_2 -freie und das O_2 -haltige Kondensat als praktisch vollkommen beständig. Ungeschütztes Eisen verhielt sich gegen O_2 -freies Kondensat ebenfalls praktisch vollkommen beständig, obgleich die abgetragene Eisen-Menge bis 12mal so groß ist wie die abgetragene Zink-Menge. Von O_2 -haltigem Kondensat wurde ungeschütztes Eisen stärker angegriffen, es war nur genügend beständig. Rd. [U 101a]

Colorimetrische Bestimmung des Phosphors¹¹⁾. Bis vor kurzem wurde der Phosphor als Phosphorammoniummolybdat oder mit Strychnin gefällt. Diese Methoden sind sehr genau, erfordern aber größeren Arbeitsaufwand. Bei biologischen, physiologischen und agrarkulturechemischen Analysen ist man dazu übergegangen, besonders wenn es sich um Reihenuntersuchungen handelt, den Phosphor mit Hilfe der Molybdänblau-Reaktion zu bestimmen, die viel rascheres Arbeiten gestattet und den gravimetrischen Methoden an Genauigkeit nicht nachsteht.

Die Molybdänblau-Reaktion geht auf die Beobachtung von A. E. Taylor u. C. W. Miller zurück, die festgestellt hatten, daß in einem Gemisch von Molybdänsäure und Phosphormolybdänsäure nur aus letzterer durch Reduktionsmittel Molybdänblau entsteht. Als Reduktionsmittel erweist sich das von K. Lohmann u. L. Jandrásek benutzte Na-Salz der 1-Amino-2-oxy-naphthalin-6-sulfosäure (Eikonogen) als sehr brauchbar. An Stelle von Eikonogen kann auch Photorex verwendet werden. Die Farbstärken der Molybdänblau-Lösungen folgen streng dem Lambert-Beerschen Gesetz und sind mindestens 1 h beständig.

Die Farbreaktion ist sehr empfindlich; 0,2 γ Phosphor je Milliliter lassen sich im Stufenphotometer und 1 γ je Milliliter im lichtelektrischen Colorimeter genau bestimmen. Zur Analyse definierter Substanzen wird man i. allg. nicht mehr als 0,5 mg benötigen.

Die Substanz wird in bekannter Weise mit konz. Schwefelsäure und Salpetersäure (Perhydrol) aufgeschlossen und in das Orthophosphat übergeführt. Nach Einstellung der Lösung auf schwach alkalische Reaktion wird die schwefelsaure Molybdän-Lösung und als Reduktionsmittel Eikonogen oder Photorexlösung zugegeben. Die vollständige Farbentwicklung tritt bei 37–40° schon nach 7 min ein.

Die Ablesung des Farbwertes (Extinktion) erfolgt im Stufenphotometer unter Verwendung des Filters „S 72“, wozu man je nach Stärke der Lösung 0,5-, 1- oder 2-cm-Küvetten benutzt. Zur Berechnung des Phosphor-Gehaltes aus der Ablesung im Stufenphotometer benutzt man die Extinktionskurve, wenn in 1-cm-Küvetten gemessen wurde. Bei der Berechnung aus der an der Photozelle abgelesenen Extinktion hat man diese in direkte Proportion zu der der Standardlösung zu setzen.

Enthält die Substanz neben Phosphor Arsen, muß dieses entfernt werden, wozu man das fünfwertige Arsen mit Hydrazin zu Arsentrihydrid reduziert und mit Chlorwasserstoff abdestilliert.

Die Ablesung im lichtelektrischen Colorimeter von B. Lange (Photozelle) bietet besonders bei Reihenuntersuchungen Vorteile. Mit beiden Instrumenten beträgt die Genauigkeit der Bestimmung $\pm 0,1\%$. Ro. [U 130]

Schema zum Beurteilen der Angriffsfähigkeit von Wasser¹²⁾. Dem als Arbeitshilfe für den Bau und Betrieb von Pumpen gedachten Anhang über die Beschaffenheit und Beurteilung von Wasser und seine Einwirkung auf die Pumpen ist die nachstehende Übersicht entnommen,

- A. Beurteilung auf korrosives Verhalten:
- Karbonathärte $< 6^\circ \text{dH}$:
- Freier Sauerstoff $< 4 \text{ mg/l}$:
- $\text{pH} \geq 7,1$: unbedenklich
- $\text{pH} < 7,1$: eisenangreifend, Angriffsgeschwindigkeit steigt mit sinkendem pH -Wert.
- Freier Sauerstoff $\geq 4 \text{ mg/l}$:
- eisenangreifend, Angriffsgeschwindigkeit steigt mit dem Sauerstoffgehalt.
- Karbonathärte $\geq 6^\circ \text{dH}$:
- Freier Sauerstoff ≈ 0 :
- $\text{pH} \geq 7,1$: unbedenklich
- $\text{pH} < 7,1$: eisenangreifend, Angriffsgeschwindigkeit steigt mit sinkendem pH -Wert.
- Freier Sauerstoff > 0 :
- | | |
|--|---|
| freie $\text{CO}_2 \geq$ zugehörige CO_2 | } unbedenklich |
| oder $\text{pH} >$ Gleichgewichtswert | |
| freie $\text{CO}_2 >$ zugehörige freie CO_2 | } eisenangreifend, Angriffsgeschwindigkeit steigt mit dem Sauerstoffgehalt. Bei Absetzen von Blasen: Lochfraß |
| oder $\text{pH} <$ Gleichgewichtswert | |
- Salze:
- Abdampfdruckstand $< 500 \text{ mg/l}$: unbedenklich
- $\geq 500 \text{ mg/l}$: verschiedenartige Metalle vermeiden (galvanische Kette)
- Chloride: $< 150 \text{ mg/l Cl}$: unbedenklich
- $> 150 \text{ mg/l}$: verschiedenartige Metalle vermeiden, Lochfraß möglich
- Ungebundene Säuren: Moorsäure, Schwefelwasserstoff, wenn vorhanden, eisenangreifend.
- B. Beurteilung auf Ablagerungen:
- Sand: bis 0,1 Vol.-%: Maschinen sandunempfindlich ausstatten (Gummilager u. ä.).
- $> 0,1 \text{ Vol.-%}$: bedenklich.
- Kalk: freie $\text{CO}_2 >$ zugehörige freie CO_2 : keine Ablagerungen
- freie $\text{CO}_2 <$ zugehörige freie CO_2 : Ablagerungen um so stärker, je größer der Unterschied $\text{CO}_{2\text{zug.}} - \text{CO}_{2\text{frei}}$ und zwar wenn:
- freier Sauerstoff ≈ 0 : Schlamm
- freier Sauerstoff > 0 : Kesselstein

⁹⁾ W. Westly, Korr. u. Metallschutz 20, 278 [1944].

¹⁰⁾ W. Westly, Korr. u. Metallschutz 20, 278 [1944].

¹¹⁾ H. Roth, Mikrochem. 31, 290 [1944].

¹²⁾ Arch. Wärmewirtsch. 26, 133 [1944], dort entnommen: W. Schulz u. F. Punga, Unterwasserpumpen, Berlin 1944, VDI-Verlag.

Eisen und Mangan: $< 0,2 \text{ mg/l Fe}$ oder $< 0,1 \text{ mg/l Mn}$: keine Ausfällungen.
 $\geq 0,2 \text{ mg/l Fe}$ oder $> 0,1 \text{ mg/l Mn}$: Ocker-schlammablagerungen oder Manganbelag, um so stärker, je höher der Fe- oder Mn-Gehalt und je mehr Sauerstoff enthalten ist oder ins Wasser hineingelangt. Bei Auftreten von Algen: Knollenbildung. Sp. [U 104]

Neuzeitliche Gewinnung der wichtigsten Stahllegierungsmetalle¹⁾. Die meisten der wichtigen Legierungsmetalle (Si, Mn, Cr, Ti, V, W) werden aus oxydischen, nur Ni, Co und Mo größtenteils aus sulfidischen Erzen gewonnen. Das kennzeichnende Merkmal aller Verfahren zur Gewinnung der Stahllegierungsmetalle liegt in der Reihenfolge der Einzelverfahren. Grundsätzlich geht die Raffination der Reduktion voraus. Aus Roherz wird stets zunächst durch Aufbereitungs- und Hüttenverfahren ein hochprozentiges Metall erzeugt, das gegebenenfalls noch Eisenoxyd und Gangart aufweisen darf, aber frei sein muß von allen für den Stahl schädlichen Beimengungen, insbes. von S, P und As. Nur bei Ni und Co wird z. T. auf die Reinigung des Oxyds verzichtet und das reduzierte Metall wie bei den sonstigen Schwermetallen elektrolysiert. Vf. bespricht die Vorkommen und die verschiedenen Verfahren zur Herstellung und Raffination der Metalloxyde sowie die Verfahren zu deren Produktion und weist dabei auf die besondere Rolle hin, die die Verarbeitung metallarmer Erze bei der Herstellung z. B. von Ni, W, Mo, V und Co in solchen Ländern spielt, die nicht über entsprechende Vorkommen reicher Erze verfügen. Gd. [U 114]

Neue Bücher

Kunstharze. Von H. Wagner und H. F. Sarx. 2. Aufl., 197 S. 21 Abb., Carl Hanser Verlag, München 1946, Preis RM. 12.—

Das vorliegende Buch befaßt sich mit dem Chemismus, dem Wesen und den Eigenschaften der in der Industrie der Anstrichmittel verwendeten Kunstharze; es stellt den ersten Band eines Werkes über „Kunstharze und Kunstharzlacke“ dar. Die gestellte Aufgabe ist in gedrängter Fassung, aber unter Heranziehung allen wesentlichen Tatsachenmaterials in sehr einprägsamer Form gelöst worden, sodaß sich das recht komplizierte und vielseitige Gebiet der Lack-Kunstharze in übersichtlicher und weiten Kreisen verständlicher Darstellung darbietet. Der teilweise erst vermutete oder noch umstrittene chemische Mechanismus verschiedener Harzbildungs-Reaktionen ist in der jeweiligen Auffassung der zuständigen Autoren klar herausgestellt und leidenschaftslos diskutiert. Die Gesamtdarlegung des Sachgebiets gewinnt durch eine durchgreifend eindeutige Begriffsbestimmung und ihre konsequente Anwendung, durch die Hervorhebung ihrer Parallelen zum Kunststoff-Gebiet und durch sehr reichhaltige Fußnoten-, Literatur- und Patenthinweise. Den speziellen Anforderungen der Praxis wird durch Aufzeigen der zahlreichen Kombinationsmöglichkeiten, sowie durch Beigabe einer Löslichkeits- und Verträglichkeits-Tafel und einer Zusammenstellung der chemischen Nachweisreaktionen der Lack-Harze Rechnung getragen.

E. Escalas [BB 5]

Die Gewinnung von Fetten und fetten Ölen. (Technische Fortschrittsberichte, Bd. 47.) 216 S., 62 Abb. Th. Steinkopff, Dresden u. Leipzig 1943. Pr. geh. RM. 14.—

Eine klar und flüssig geschriebene einführende Darstellung der Technologie der Öl- und Fettgewinnung, wobei insbesondere der Pressung und Extraktion der Pflanzenöle (insbesondere Lein, Soja, Raps, Oliven) nicht so ausführlich aber auch der Gewinnung tierischer Öle und Fette gedacht ist. Hauptwert wird auf die Fortschritte in der chemischen und physikalischen Betriebsüberwachung gelegt, der ein Viertel des Buches gewidmet ist. Aber auch Korrosions- und andere Werkstofffragen kommen zur Erörterung. Das Buch ist als allgemein-unterrichtende Kurzbeschreibung neuzeitiger Öl- und Fettgewinnung empfehlenswert.

H. Heller [BB 1]

Unfallverhütung

Die Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie

Der Zusammenbruch hat auch die Organisation der Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie in Mitleidenschaft gezogen.

Während die Berufsgenossenschaften in der Sowjetischen Besatzungszone in der Einheitsversicherung aufgegangen sind, wurden sie im Bereich der Stadt Berlin bis auf weiteres stillgelegt und werden durch Treuhänder verwaltet¹⁾.

Die Sektionen der Westzonen²⁾ waren zunächst auf sich gestellt und haben auch heute noch die ganzen Schwierigkeiten der Übergangszeit aus eigener Kraft zu bewältigen.

Die Dienstaufsicht über die Berufsgenossenschaften üben die Arbeitsministerien der Länder aus, die Leiter der Sektionen wurden in ihr Amt be-

¹⁾ F. Johansen, Metall u. Erz 41, 79 [1944].

rufen. In nächster Zukunft wird es nötig sein, die Vorstände der Berufsgenossenschaft bzw. der Sektionen nach demokratischen Gesichtspunkten unter Beteiligung der Versicherten neu zu bilden.

Die innere bewährte Organisation der Sektionen ist im wesentlichen unverändert geblieben. Die Rentenausschüsse wurden wieder gebildet, im Bereich der Landesverbände wurden „Unfallverhütungsausschüsse“ aus den Technischen Aufsichtsbeamten unter Beteiligung der Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie neu aufgestellt, und ein gemeinsamer „Technischer Ausschuss“ für die Sektionen der Westzonen wird z. Zt. wieder gebildet. Auch die Heilverfahrensausschüsse der Landesverbände arbeiten.

Zur besseren organisatorischen Zusammenfassung der drei Sektionen der US-Zone wurde bis zur Bildung einer neuen gemeinsamen Hauptverwaltung im Einvernehmen mit der Besatzungsmacht eine „Geschäftsführende Hauptverwaltung für die Sektionen der US-Zone“ errichtet. Als solche fungiert die Sektion VI in Mannheim-Heidelberg unter der Leitung von Dr. med. W. Hergt. Die Sektionen sind ferner Mitglieder der Landesverbände der gewerblichen Berufsgenossenschaften³⁾.

Die Zusammenarbeit in den Landesverbänden hat sich als nutzbringend erwiesen, gefördert durch die teilweise bestehende personelle Verbindung. So ist Dr. Hergt (Leiter der Sektion VI) Vorsitzender des Landesverbandes Südwestdeutschland und Dr. Balke (Leiter der Sektion VIII) stellv. Vorsitzender des Landesverbandes Bayern.

Neben den laufenden Arbeiten, die unter zeitbedingten Schwierigkeiten leiden, gilt das Hauptaugenmerk der Sektionsarbeit der Unfallverhütung, als dem wichtigsten Aufgabengebiet der berufsgenossenschaftlichen Arbeit. Da es heute technisch nicht möglich ist, alle gesetzlichen Forderungen der Unfallverhütung zu erfüllen, ist eine enge Zusammenarbeit zwischen Technischem Aufsichtsbeamten und Betrieb notwendig, wobei sich die Einrichtung der Unfallvertrauensmänner wieder sehr gut bewährt hat. Aufgabe der versicherten Betriebe ist es vor allem, trotz der erheblichen Schwierigkeiten durch Material- und Personalmangel die Anforderungen an die Unfallsicherheit nicht zu senken — ein Gebot, das bei der weitgehenden Beschäftigung branchenfremder Arbeitskräfte und der erhöhten Gefährdung durch an sich betriebsfremde Wiederaufbauarbeiten besonders dringend ist.

Der Wegfall einiger Verwaltungen von Berufsgenossenschaften durch die Nachkriegsereignisse hat es notwendig gemacht, verwaiste Berufsgenossenschaften auf andere Verwaltungen in der Form der „Betreuung“ zu übertragen.

So werden von der Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie betreut:

Die Berufsgenossenschaft (19) der Gas- und Wasser-Werke und die Berufsgenossenschaft (69) für Gesundheitsdienst und Wohlfahrtspflege.

Die finanzielle Lage der Berufsgenossenschaft ist zwar angespannt, aber geordnet, da das Umlageverfahren eine Deckung der Kosten verbürgt. Für die Zukunft bestehen allerdings Sorgen für die Verwaltungen, da die allgemeine Schrumpfung der deutschen Industrie, von der die chemische Industrie durch den Wegfall einer Anzahl großer Betriebe ebenfalls betroffen ist, ein Sinken der Lohnsummen und damit eine Steigerung des Beitragsfußes nötig machen kann. Nach den bisherigen Berechnungen und augenblicklichen Aussichten wird jedoch zunächst der zuletzt angesetzte Beitragsfuß wieder um 10—20% gesenkt werden können.

Die Reformbestrebungen in der Sozialversicherung in Richtung einer Einheitsversicherung haben auch die Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie veranlaßt, im Rahmen der Landesverbände auf die Gefahren einer solchen Einheitsversicherung nachdrücklich hinzuweisen. Die Berufsgenossenschaften haben, im Ganzen gesehen, ihre Aufgaben seit ihrer Gründung vorbildlich erfüllt und gerade in Krisenzeiten ihre innere Festigkeit erwiesen. Einige nicht mehr zeitgemäße organisatorische Schönheitsfehler können beseitigt werden, ohne daß man die Struktur der Berufsgenossenschaften zu ändern braucht.

Sollte je eine Zusammenfassung von Invaliden- und Kranken-Versicherung kommen, so müßte die Sonderbehandlung der Unfall-Versicherung schon deswegen gefordert werden, weil sie sich grundlegend von den beiden anderen Versicherungsarten unterscheidet. Bei ihr kommt es weniger auf die Zahlung von Entschädigungen als darauf an, Schäden zu verhüten. Der beste Wirkungsgrad darin ist aber bei der jetzigen Organisationsart, also den Berufsgenossenschaften, d. h. der Trennung der Gewerbegebiete und bei der Abhängigkeit zwischen Unfallhäufigkeit und Beitragshöhe des Einzelbetriebes mit dem Einsatz des vollen Eigeninteresses eines Unternehmens, erreicht.

Dr.-Ing. S. Balke. [UV 100]

¹⁾ Treuhänder für die ehemalige Hauptverwaltung der Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie in Berlin ist Dr. F. Martius, Berlin-Wilmersdorf, Landauerstr. 4

²⁾ Anschriften der Sektionen:
 Sektion III: Hamburg 36, Große Bleichen 23
 Sektion IV: Köln/Rhein, Riehlerstraße 37
 Sektion VI: Mannheim, Renzstraße 13 und Heidelberg, Hauptstraße 243 (Geschäftsführung)
 Sektion VII: Frankfurt/Main, Gartenstraße 140
 Sektion VIII: Nürnberg-O, Bahnhofstraße 27/1

³⁾ Es bestehen folgende Landesverbände:
 Landesverband Nordwestdeutschland-Hannover (Sektion III)
 Landesverband Nordrhein-Westfalen (Sektion IV)
 Landesverband Südwestdeutschland (Sektion VI u. VII)
 Landesverband Bayern (Sektion VIII)