

Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 241—248

Aufsatzteil

5. August 1919

Über Verdampfer und die Bestimmung der Leistung ihrer Heizflächen.

Von Dr. H. CLAASSEN.

(Eingeg. 15./4. 1919.)

Die Wärmeübertragung in den mit Dampf beheizten Verdampfern von dem Heizdampf auf die siedende Flüssigkeit bildet einen Sonderfall der Wärmeübertragung von einem Körper höherer Temperatur durch eine Heizwand auf einen Körper niedriger Temperatur und zwar einen in mancher Hinsicht sehr verwickelten. Andere Wärmeübertragungsvorgänge, so besonders der Wärmeübergang von einem strömenden gasförmigen oder tropfbar flüssigen Körper auf eine Heizwand und umgekehrt von der Wand auf ein Gas oder eine Flüssigkeit sind in letzter Zeit Gegenstand eifriger Forschung gewesen, die zu wichtigen theoretischen und praktischen Ergebnissen geführt haben. Es sei hier nur auf die Arbeiten von Josse (Z. Ver. D. Ing. 53, Heft 9—11 [1909]), Nusselt (Z. Ver. D. Ing. 60, Heft 27 bis 28 [1916]) und Forschungsarbeiten des Vereins 1910, Heft 89), Soennecken (Forschungsarbeiten 1911, Heft 108—109, und Poensgen (Forschungsarbeiten 1917, Heft 191—192) verwiesen. Bei diesen Arbeiten und Versuchen, die in der Hauptsache die Bestimmung der Zahlen α_1 und α_2 in der Formel für den Wärmedurchgang $\frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}}$ zum Ziel hatten, konnten bestimmte Versuchs-

bedingungen und Verhältnisse eingehalten werden, die der mathematischen Berechnung zugänglich waren. Die Versuchsergebnisse sind daher auch überall dort verwendbar, wo die Wärme unter ähnlichen Verhältnissen ohne neue Nebenerscheinungen übertragen wird.

Solche Nebenerscheinungen, die den unter einfachen Verhältnissen gesetzmäßigen Verlauf des Wärmedurchgangs stören und der Berechnung entziehen, treten nun aber stets auf, wenn der wärmeabgebende Körper ein gasförmiger ist, der im Laufe des Versuchs nicht gasförmig bleibt, sondern sich zu einem tropfbar flüssigen verdichtet, und wenn der aufnehmende Körper eine siedende Flüssigkeit ist, die also an der wärmeaufnehmenden Stelle in Gasform übergeht. In den Verdampfern hat man es mit beiden Vorgängen zu tun, so daß dadurch die Untersuchung mit den größten Schwierigkeiten verknüpft ist, und die Gesetze, welche für die einfacheren Wärmeübertragungsfälle gelten, keine Anwendung finden können. Allerdings sind die Verhältnisse bei den Verdampfern in anderer Hinsicht auch wieder insofern einfacher, als die Temperaturen des wärmeabgebenden Körpers, also des gesättigten Dampfes, an allen Stellen einer richtig gebauten Heizfläche fast gleich hoch sind und ebenso die des wärmeaufnehmenden Körpers, der siedenden Flüssigkeit, während die Temperaturen bei Gasen oder nicht siedenden Flüssigkeiten an allen Stellen der Heizwand verschieden sind.

Die mit Dampf beheizten Verdampfer haben sich im Laufe der Zeit ein immer größeres Gebiet erobert. In der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts wurden sie nur in der Zucker- und Kochsalzindustrie angewandt und in diesen so vervollkommenet, daß die eigentliche chemische Industrie, als sie bei ihrer Entwicklung zur Großindustrie solche Verdampfer nötig hatte, bereits praktisch erprobte Apparate und feste Erfahrungsregeln für ihren Betrieb und ihre praktische Zusammenstellung zum Zwecke der Dampf- und Kohlenersparnisse vorfand. Ihr Anwendungsgebiet wird sich in Zukunft noch weiter ausdehnen, besonders auf das Eindampfen bisher nicht genügend verwerteter, dünner Abwässer und Abfallflüssigkeiten durch bisher nicht ausgenutzten Abdampf. Es sei hier z. B. an den beachtenswerten Vorschlag Walther Hompels erinnert, den Urin in den Städten für sich aufzufangen und einzudampfen (Angew. Chem. 29, 145 1916), um diese wertvolle Stickstoffquelle nicht ungenutzt zu lassen. Für diese Zwecke ist es nötig, die leistungsfähigsten Bauarten zu ermitteln oder neue wirkungsvollere zu bauen.

Die Leistungsfähigkeit eines Verdampfers kann natürlich nur durch Verdampfungsversuche ermittelt werden, ähnlich wie solche bereits für Dampfkessel allgemein üblich sind. Letztere verfolgen stets einen doppelten Zweck, nämlich die Ermittlung der Dampfmen gen, die durch 1 kg Kohle erzeugt werden, und der Verdampfung auf 1 qm Heizfläche. Bei den Leistungsversuchen mit Verdampfern fällt der erstere Zweck fort, da mit 1 kg Heizdampf stets die der Wärmelehre entsprechende Menge Wasser aus der einzudampfenden Flüssigkeit verdampft werden muß. Nur sehr grobe Fehler bei dem Bau und Betrieb des Verdampfers (wie z. B. wenn der Abfluß der verdichteten Wasser nicht durch einen sicher wirkenden Wasserableiter abgeschlossen ist oder der Entlüftungshahn dauernd mehr als nötig ist, geöffnet wird), können ein anderes Ergebnis zeigen. Um solche Fehler aufzudecken, sind besondere Versuche jedoch nicht nötig, dazu genügt eine ausreichende Kenntnis des Verdampfungsbetriebes und die nötige Aufmerksamkeit.

Verdampfungsversuche mit Verdampfern haben daher den einzigen Zweck, die Verdampfungsleistung auf 1 qm Heizfläche zu ermitteln, die ihren richtigen Ausdruck durch die Wärmedurchgangszahl findet.

Eine hohe Leistung, also eine hohe Wärmedurchgangszahl ist bei den Verdampfern in vielfacher Hinsicht von größter Wichtigkeit, denn die Wärmeabgabe des sich an der Heizwand verdichtenden Dampfes ist eine ganz andere, als die von Heizgasen, da 1 kg gesättigter Wasserdampf bei der geringsten Abkühlung die latente Wärme von etwa 540 WE., ein Gas unter denselben Umständen aber fast keine Wärme abgibt. Diese große Wärmemenge kann natürlich nicht ohne ein entsprechendes Temperaturgefälle übertragen werden; sie muß aber mit einem möglichst geringen Gefälle übertragen werden, da gewöhnlich nur schwach gespannte Dämpfe als Heizdampf in Betracht kommen, in den meisten Fällen Maschinenabdampf von 100—120°, oder bei mehrstufigen Verdampfanlagen die in den Verdampfern selbst erzeugten Dämpfe unter 100°. Der Unterschied zwischen den Temperaturen des Heizdampfes und der siedenden Flüssigkeit ist daher selten größer als 30—40°, vielfach aber nur 5—10°, während bei den mit Heizgasen beheizten Dampfkesseln die Temperaturunterschiede zwischen Heizgasen und siedendem Wasser von 100—1000° schwanken und im Durchschnitt 500—600° betragen. Der Gewinn von 1° nutzbarem Temperaturgefälle spielt daher in einem Verdampfer eine ganz andere Rolle als in einem Dampfkessel, und kann die Verdampferleistung ungefähr in gleichem Verhältnis erhöhen, wie 50—100° in einem Dampfkessel.

Leistungsversuche an Verdampfanlagen sind nun bereits in großer Zahl angestellt, aber jeder Versuchsansteller hat in anderer Weise gearbeitet und die Versuchsergebnisse anders verwertet; in den meisten Fällen fehlt es sogar an Angaben über wichtige Grundlagen, die zur Beurteilung und Ausnutzung der Versuchszahlen nötig sind. Jedenfalls hat es bisher an einer einheitlichen Ausführung der Versuche und einer einheitlichen Berechnung der Ergebnisse völlig gefehlt. Diesem Mangel sollen die folgenden Ausführungen abhelfen, in denen zunächst die Vorgänge beim Wärmedurchgang durch die Verdampferheizflächen näher erörtert werden sollen, um dann die Grundlagen für die Bestimmung der Leistung der Heizflächen und den Begriff der Wärmedurchgangszahl für diesen besonderen Fall der Wärmeübertragung festzulegen.

Die Vorgänge bei der Übertragung der Wärme von Heizdampf durch eine Metallwand auf eine siedende Flüssigkeit.

Wenn eine senkrechte Metallwand *c* (Fig. 1) auf der einen Seite von gesättigtem Dampf, auf der anderen Seite von einer bei niedrigerer Temperatur siedenden Flüssigkeit umgeben ist, so verdichtet sich der Dampf sofort auf der durch die Flüssigkeit dauernd abgekühlten Wand zu einer dünnen Wasserschicht *b*, die an der Wand durch Adhäsion haften bleibt. Alle bei der Verdichtung des Dampfes freiwerdende Wärme geht sofort durch die Wand auf die siedende Flüssigkeit über und hält sie im Sieden. Das verdichtete Wasser hat im Augenblick des Entstehens die gleiche Temperatur wie der

Dampf, kühlt sich dann aber auf der Heizwand sofort weiter ab und bietet neuen Anlaß zur Verdichtung des Dampfes, der entsprechend der dadurch veranlaßten Raumverminderung stetig nach der Heizwand strömt. Sobald die Wasserschicht eine gewisse Dicke erreicht hat, kann die Adhäsion nicht mehr alles Wasser festhalten, die äußeren Schichten *a* fangen an hinabzufließen, während die dicht an der Wand befindliche in Ruhe verharret. Selbstverständlich ist diese Ruhe keine absolute, weil die fließende Schicht *a* infolge der Reibung und von Nebenströmungen auch eine gewisse Bewegung in die Schicht *b* bringt, und eine scharfe Grenze zwischen beiden nicht zu finden ist. Der tatsächliche Vorgang ist der, daß die beschleunigte Geschwindigkeit, mit welcher die äußersten Wasserschichten an dem senkrechten Rohr hinabzufließen suchen, durch die Reibung mit den darunter liegenden Schichten, auf welche die Adhäsion je näher der Wand um so stärker einwirkt, in steigendem Maße aufgehoben wird, so daß die der Wand nächsten Schichten fast ruhen. Der Dampf verdichtet sich schließlich nur noch auf der äußersten Wasserschicht, die die Wärme an die zunächst liegenden Schichten durch Vermischen mit ihnen abgibt; je geringer aber die

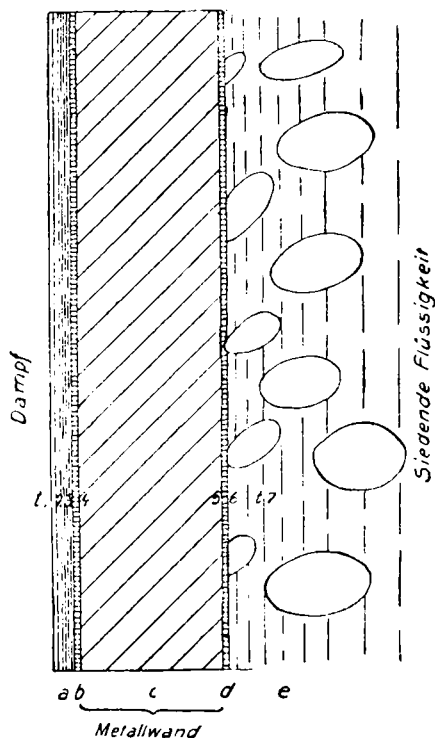


Fig. 1.

Bewegung der folgenden Schichten wird, desto mehr Wärme muß durch Leitung durch die fast ruhenden Schichten hindurchgehen, um zur Heizwand zu gelangen. Durch die Annahme einer fließenden und einer ruhenden Wasserschicht bekommt man aber ein anschaulicheres Bild des Vorganges. Durch besondere Versuche habe ich die Dicke der an einem senkrechten Rohr befindlichen Wasserschichten unter den Verhältnissen, wie sie im Verdampfer herrschen, zu bestimmen versucht (Zentralbl. f. Zuckerind. 26, 497 [1918]). Danach ist bei einem Rohr von 1360 mm Länge und 50 mm Durchmesser die Dicke der durch Adhäsion festgehaltenen Wasserschicht bei 20° 0,03 mm, bei 50° 0,02 bis 0,025 mm, und die

Dicke der hinabrieselnden Schicht je nach der Menge des hinabfließenden Wassers zwischen 0,07—0,16 mm.

Auf der Flüssigkeitsseite der Heizwand wird zunächst auch eine dünne Schicht *d* durch die Wirkung der Adhäsion festgehalten, die also auch als ruhend im eben erläuterten Sinne angesehen werden kann, während die ganze andere Flüssigkeitsmenge durch den Auftrieb der Dampfblasen in starke Bewegung gebracht wird. Die Dampfblasen bilden sich, zum Teil wenigstens, an der Oberfläche der Metallwand, zunächst als ganz kleine Bläschen, die so lange daran haften bleiben, bis sie bei wachsender Größe durch den Flüssigkeitsstrom losgerissen werden. Ein gewisser Teil der Heizwand ist daher mit Dampf bedeckt.

Im dauernden Betrieb befindet sich also zwischen dem Heizdampf und der siedenden Flüssigkeit nicht bloß die feste Heizwand, sondern eine Anzahl anderer Schichten, die dem Wärmedurchgang einen sehr viel größeren Widerstand als die eigentliche Heizwand bieten. Diese Schichten sind an allen Stellen von verschiedener Dicke und Beschaffenheit, sie bieten daher nicht, wie die Metallwand, einen überall gleichmäßigen Widerstand gegen den Wärmedurchgang, sondern einen an allen Stellen verschiedenen, der hauptsächlich von ihrer Dicke und Fähigkeit, die Wärme der vorbegehenden Schicht aufzunehmen und weiter zu leiten, abhängig ist.

Die Dicke der Schichten und die Größe des Wärmedurchgangs von einer zur anderen hängt zunächst von der Bewegung der Wasser- oder Flüssigkeitsteile an der Heizwand ab. Je schneller eine bestimmte Menge Wasser an einer senkrechten Rohrwand entlang fließt, desto

geringer ist die Dicke der fließenden Schicht, und desto schneller nimmt sie Wärme auf und gibt sie wieder ab.

Auf das Fließen der einzelnen Schichten hat, soweit es durch die Schwerkraft, durch den Dampfstrom oder durch den Auftrieb der Dampfblasen veranlaßt wird, selbstverständlich die Bauart der Heizfläche großen Einfluß. Der folgenden Betrachtung soll in der Hauptsache ein senkrecht stehendes Heizrohr (Fig. 1 und 2) zugrunde liegen, da dieses die Verhältnisse am einfachsten zeigt und auch in sehr vielen Verdampfern als Heizelement dient.

Für die einzelnen Schichten an einem solchen Rohr, durch welche die Wärme zum Dampf zur siedenden Flüssigkeit strömen muß, ergibt sich folgendes:

I. Die fließende Wasserschicht *a*.

Auf das Fließen dieser Schicht und auf ihre Dicke haben Einfluß:

1. die Lage des Rohres;
2. die Länge des Rohres, da sich auf einem längeren Rohr natürlich mehr Wasser verdichtet, als auf einem kürzeren, und daher die Dicke der unteren Wasserschichten mit der Länge zunehmen muß. Gemildert wird diese Dickenzunahme aber dadurch, daß die Geschwindigkeit des Wassers mit der Länge des Weges infolge der Beschleunigung zunimmt, allerdings nicht viel, da die Reibung an der ruhenden Schicht *b* die Beschleunigung zum großen Teil wieder aufhebt;
3. der Flüssigkeitsgrad des Wassers, der mit der Temperatur steigt;
4. die Menge des verdichteten Wassers, die hauptsächlich mit der Höhe des Temperaturgefälles zunimmt;
5. die Richtung und Geschwindigkeit des Dampfstromes an dem Rohr entlang.

II. Die anhaftende und als ruhend zu betrachtende Wasserschicht *b*.

Die Dicke dieser Schicht hängt ab:

1. von der Geschwindigkeit, mit der das fließende Wasser darüberfließt, da mit dessen Geschwindigkeit die Wirkung der Kohäsion größer, die der Adhäsion kleiner wird;
2. von der Geschwindigkeit des Dampfstromes, da dieser bei einer gewissen Stärke nicht nur auf die fließende Schicht *a*, sondern auch auf die Schicht *b* wirken kann;
3. von der Beschaffenheit der Oberfläche der Heizwand;
4. von der Temperatur, also dem Flüssigkeitsgrad des Wassers.

III. Die Metallwand *c*.

Deren Dicke und Zeitzahl ist zwar gegeben und unveränderlich, aber ihre Oberfläche verändert sich im Betriebe und zwar auch nicht gleichmäßig.

Der Wärmedurchgang wird daher beeinflusst:

1. auf der Flüssigkeitsseite durch die Art und Stärke des Steinansatzes;
2. auf der Dampfseite durch Rostbildungen, durch Belag von Öl, Luft usw.

IV. Die Flüssigkeitsseite *d*.

Der Wärmeübergang von der Heizwand auf die siedende Flüssigkeit hängt von der Dicke der anhaftenden Flüssigkeitsschicht und der Größe der mit Dampfblasen bedeckten Fläche ab, auf welche Einfluß hat:

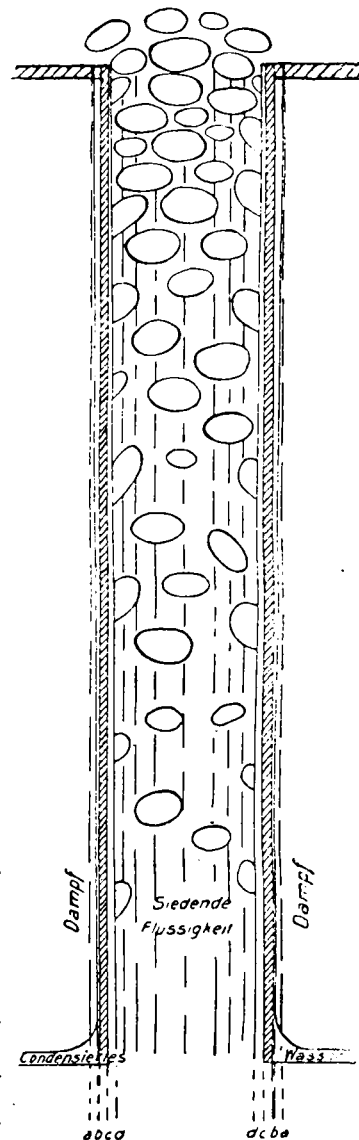


Fig. 2.

1. die Lage des Rohres;
2. die Geschwindigkeit des Flüssigkeitsstromes; da dieser hauptsächlich durch den Auftrieb der Dampfblasen erfolgt und mit der Menge der Blasen also zunimmt, so hat auch Einfluß
3. die Menge der übertragenen Wärme;
4. die Richtung des Flüssigkeitsstromes;
5. die Beschaffenheit der Wandoberfläche;
6. der Flüssigkeitsgrad (Zähflüssigkeit) der siedenden Flüssigkeit und ihre Temperatur.

Aus dieser Zusammenstellung, die vielleicht noch nicht ganz vollständig ist, ist zu ersehen, welche große Zahl von Umständen auf die Wärmeübertragung durch die Heizflächen von Verdampfern Einfluß hat. Diese Umstände sind vielfach voneinander abhängig und an jeder Stelle der Heizfläche verschieden, ja sogar an derselben Stelle wechselnd und erst recht verschieden bei jeder anders gebauten Heizfläche.

Die Heizfläche ist am leistungsfähigsten, bei welcher die durchschnittliche Dicke der Flüssigkeitsschichten am geringsten ist. Wie das zu erreichen ist, dazu gibt die obenstehende Zusammenstellung einen gewissen Anhalt.

Selbst wenn es möglich wäre, an einer Stelle einer Verdampferheizfläche die Wärmeübergangszahlen α_1 und α_2 oder die Wärmedurchgangszahl $k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}}$ zu bestimmen, so wäre damit

nicht einmal für die Theorie etwas erreicht, da man sich niemals Klarheit über den Zustand der Versuchsstelle zur Zeit des Versuchs verschaffen könnte, also einen Versuch ohne Kenntnis der Verhältnisse gemacht hätte. Praktisch hätte eine solche Wärmedurchgangszahl erst recht keinen Wert, da sie auch nicht den geringsten Anhalt für die Leistung der ganzen Heizfläche böte. Diese Leistung muß vielmehr durch die Ermittlung der auf die ganze Heizfläche übertragenen Wärmemenge bestimmt werden, was denn auch bisher stets bei solchen Versuchen geschehen ist.

Aber es ist ein Fehler, den so als Ausdruck der Leistung ermittelten Wärmedurchgangswert, welcher durch die Formel:

$$K = \frac{W}{z \cdot F \cdot (t_1 - t_2)}$$

(W = Wärmemenge, z = Zeit, F = Heizfläche, $t_1 - t_2$ = Temperaturgefälle)

ausgedrückt wird: der Wärmedurchgangszahl $K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}}$

gleichzusetzen und daraus dann unter Annahme bestimmter Verhältniszahlen zwischen α_1 und α_2 diese zu berechnen, wie es Mollier in seiner zusammenfassenden Abhandlung über den Wärmedurchgang (Z. Ver. D. Ing. 41, 153 [1897]) und nach ihm viele andere getan haben, auch Hausbrand in seinem viel benutzten Buch.

Ebenso fehlerhaft ist es, aus den durch Versuche mit Verdampfern gefundenen Werten für die Wärmedurchgangszahlen allgemein gültig sein sollende Zahlen abzuleiten, wie das ebenfalls Mollier, Hausbrand und andere getan haben, besonders wenn dazu Versuchsergebnisse benutzt wurden, die unter ganz verschiedenen gewöhnlich gar nicht genau angegebenen Verhältnissen erhalten wurden. Es erscheint daher nötig, auch die Frage, wie die Wärmedurchgangszahl in Verdampfern überhaupt zu bestimmen ist, eingehend zu erörtern.

Die Bestimmung der Wärmedurchgangszahl als Maß für die Leistung der Verdampfer.

Nur die Wärmedurchgangszahl bildet die richtige und brauchbare Grundlage für die Beurteilung der Leistung eines Verdampfers. Leider ist es vielfach üblich, bei der Beschaffung von Verdampfern nur die Gewährleistung einer stündlichen Wasserverdampfung auf der Flächeneinheit zu übernehmen oder zu verlangen, ohne Rücksicht auf das Temperaturgefälle. Solche Gewährleistungen haben aber wenig Wert, da man selbstverständlich durch Erhöhung des Temperaturgefälles, also besonders der Spannung und Temperatur des Heizdampfes, die Verdampfung ungefähr entsprechend dieser Erhöhung beliebig vergrößern kann. Ein Maß für die Güte der Bauart eines Verdampfers wird damit nicht gefunden, dieses bildet nur die Wärmedurchgangszahl.

In der Praxis wird stets, wie bereits oben angegeben, als Wärmedurchgangszahl die durchschnittliche Zahl der ganzen Heizfläche ermittelt. Wichtig ist es dabei aber, nie zu vergessen, daß die Wärmeübertragung an den verschiedenen Stellen der Heizfläche mehr oder weniger verschieden ist, und daß es Aufgabe des Erbauers von Ver-

dampfern sein muß, diese Verschiedenheiten, deren Ursachen schon erklärt wurden, möglichst klein zu halten, und daß es ferner dem Betriebsführer obliegt, alle schädlichen Umstände, die bei dem Verdampfungsbetrieb auftreten können (wie z. B. Luft- und Ölgehalt des Dampfes, Ansammlungen von Dampfwater im Heizraum, Flüssigkeitsdruck im Kochraum usw.) durch geeignete Maßnahmen möglichst zu beseitigen. Nur Versuche, welche mit Verständnis für alle Vorgänge beim Verdampfen ausgeführt werden, haben überhaupt Wert.

Die durch solche Versuche gefundene Wärmedurchgangszahl ist als praktische Wärmedurchgangszahl zu bezeichnen; sie gibt an, welche Wärmemenge im Durchschnitt der ganzen Heizfläche eines Verdampfers unter den besonderen Umständen des Versuchs auf 1 qm Fläche in der Zeiteinheit (Stunde oder Minute) für 1° Temperaturgefälle übertragen wird. Sie wird auf Grund der Versuchsergebnisse berechnet nach der bereits mehrfach angeführten Formel $K = \frac{W}{z \cdot F \cdot (t_1 - t_2)}$, deren einzelne Werte aber einer eingehenden Erläuterung und Feststellung bedürfen.

Hierüber sind in einem Ausschuß, der vor dem Kriege von dem Verein deutscher Zuckertechniker gewählt worden war, eingehende Beratungen gepflogen worden, an denen besonders die Ingenieure Block-Charlottenburg, A. Heinze-Halle, Abraham, Prof. P. Meyer-Delft und der Verfasser teilgenommen haben. Zu einem endgültigen Abschluß konnten diese Verhandlungen infolge der Zeitverhältnisse leider nicht kommen; bei den folgenden Erklärungen sind aber die sehr wertvollen Arbeiten und Anregungen der genannten Mitglieder benutzt worden.

a) Die Zeitdauer z.

Die Zeitdauer z ist, wie bei anderen Wärmedurchgangsversuchen, in Stunden anzugeben. Ein Verdampfungsversuch soll mindestens 10—15 Minuten dauern und erst begonnen werden, wenn alle Umstände bei der Verdampfung im Beharrungszustande sind.

b) Die Bestimmung der Wärmemenge W.

Die Wärmemenge W, welche während des Versuches übertragen wird, kann entweder durch unmittelbare Bestimmung des verdampften Wassers aus dem Gewicht des eingeführten Wassers, wenn nötig unter Abzug der aus dem Verdampfer abgezogenen Flüssigkeit gefunden werden, oder durch die Bestimmung des verbrauchten Heizdampfes oder der erzeugten Flüssigkeitsdämpfe. Alle diese Ermittlungen sind nicht leicht auszuführen und verlangen längere Erfahrungen im Verdampfbetriebe.

Die Bestimmung des verdampften Wassers aus dem Unterschied des Gewichtes setzt voraus, daß der Inhalt des Verdampfers vor und nach dem Versuch genau gleich ist.

In den meisten Fällen ist aber der Inhalt nicht genau zu messen, so daß diese Art und Weise selten angewandt werden kann oder nur bei Versuchen von stundenlanger Dauer, bei denen geringe Fehler bei der Inhaltsbestimmung ohne Einfluß sind.

Die Messung des Heizdampfes durch Dampfmesser ist jedenfalls die einfachste Art der Bestimmung, falls solche von ausreichender Genauigkeit zur Verfügung stehen. Da das nicht immer der Fall sein dürfte, so ist als Regel die Bestimmung der übertragenen Wärmemengen aus dem Gewicht der verdichteten Dämpfe anzusehen. Das aus dem Heizdampf verdichtete Wasser kann aber nur dann dazu dienen, wenn der Dampf wasserfrei ist, was in den seltensten Fällen zutreffen wird, oder nur annähernd, wenn Wasserschneider vor dem Verdampfer eingebaut sind. Die übertragene Wärmemenge berechnet sich dann für 1 kg verdichtetes Wasser nach der Formel $606,5 + 0,305 t_d - t_w$ (wenn t_d = die Temperatur des Dampfes, t_w = die Temperatur des verdichteten Wassers ist).

Sehr genaue Ergebnisse erhält man aber bei der Verdichtung der Flüssigkeitsdämpfe, da diese, abgesehen von unwesentlichen Ausnahmen, als gesättigter Dampf erzeugt werden. Bei mehrstufigen Verdampfanlagen ist diese Bestimmungsweise sehr leicht ausführbar; man braucht nur das Wasser, das in dem Glied, welches dem Versuchsgliede folgt, verdichtet ist, während der Versuchsdauer aufzufangen und zu wiegen, und daraus unter Benutzung der Formel $606,5 - 0,695 t_d$ für 1 kg Dampf die Wärmemenge zu berechnen. Zu achten ist darauf, daß weder durch den Lufthahn, noch durch den Wasserableiter merkliche Mengen Dampf entweichen.

Je nach der Art der Versuchsausführung ist aber bei genauen Versuchen noch eine Berichtigung der so ermittelten Zahlen vorzunehmen, wenn die eingezogene Flüssigkeit nicht die Siedetemperatur der Flüssigkeit im Verdampfer hat. Hat sie eine wesentlich geringere,

so müssen die zum Anwärmen auf die Siedetemperatur nötigen Wärmemengen der Verdampfleistung zugezählt werden, ist sie höher, so muß die überschüssige Wärme, welche im Verdampfer bereits entsprechende Mengen Dampf erzeugt, abgesetzt werden. Da die Rücksicht auf eine sparsame Verdampfung es als unbedingt erforderlich erscheinen läßt, die einzudampfende Flüssigkeit vor dem Einziehen in einen besonderen Wärmer möglichst auf die Siedetemperatur anzuwärmen, sei es durch etwa überschüssig vorhandenen Abdampf, sei es durch die im Verdampfer selbst entwickelten Dämpfe, so ist es bei jeder richtig und sachgemäß eingerichteten Verdampfungsanlage möglich, größere Temperaturunterschiede zwischen der im Verdampfer siedenden und der einzuziehenden Flüssigkeit zu vermeiden und damit den Verdampfungsversuch zu vereinfachen, weil geringe Temperaturunterschiede einen meist zu vernachlässigenden Einfluß ausüben.

Eine Berücksichtigung der durch äußere Abkühlung der Wände verloren gehenden Wärmemengen dürfte bei mit Wärmeschutzmassen bekleideten Wänden ihrer verhältnismäßig geringen Menge wegen meistens überflüssig sein.

c) Die Berechnung der Heizflächengröße.

Als Heizfläche kann man die vom Heißdampf oder die von der siedenden Flüssigkeit berührte ansehen, aber auch eine mittlere berechnen. Hierüber müßte eine Einigung herbeigeführt werden, jedenfalls muß stets angegeben werden, wie die Größe der Heizfläche gemessen ist, und dann auch, ob nur die Flächen der dünnwandigen Rohre oder Schlangen gemessen sind oder auch die dickwandigen Rohrplatten und Dampfkammerwände, Walzstellen der Rohre, die Flanschenverbindungen der Schlangen usw. Die letzteren Flächen sind den ersteren nicht gleichwertig; ihre Größe ist daher besonders anzuführen und im allgemeinen nicht mit einzurechnen.

d) Die Bestimmung des Temperaturgefälles.

Die bisher angenommene Erklärung des Temperaturgefälles als des Unterschieds zwischen der Temperatur des Heißdampfes und der der siedenden Flüssigkeit an der Heizfläche ist für Verdampfungsversuche nicht brauchbar, da man diese Temperaturen neben den Heizflächen nicht messen kann. Aber selbst wenn man es könnte, so wäre damit nur das Temperaturgefälle an einer Stelle gefunden, während es an anderen Stellen anders sein kann und infolge von Fehlern oder Unvollkommenheiten der Bauart der Heizfläche auch tatsächlich ist. Außerdem würden alle Spannungs- und die entsprechenden Temperaturverluste außer acht gelassen werden, welche einerseits der Heißdampf auf dem Wege vom Eintrittsstutzen zur Meßstelle erleidet, und die andererseits in der siedenden Flüssigkeit entstehen.

Feststehende und durch Messung zu ermittelnde Größen sind für einen im gleichmäßigen Betriebe befindlichen Verdampfer nur die Spannung und Temperatur des zur Beheizung dienenden Dampfes und die Spannung und Temperatur der aus der siedenden Flüssigkeit entweichenden Dämpfe. Diese müssen daher die Grundlagen für die Ermittlung des Temperaturgefälles bilden.

Der gesamte Unterschied zwischen den Temperaturen der genannten Dämpfe, also der gesamte Temperaturfall ist in acht Einzelgefälle zu zerlegen, wie es in der nebenstehenden schematischen Darstellung (Fig. 3) angegeben ist.

Für die theoretische Wärmedurchgangszahl kommt von diesen acht Teilgefällen nur die Summe des zweiten bis fünften in Betracht, welche durch die Heizwand mit ihrem etwaigen Belag von Steinansatz, Rost, Öl usw. und durch die Wasser- und Flüssigkeitsschichten veranlaßt werden. Im praktischen Betriebe kommen dann noch die Teilgefälle hinzu, welche durch die Bauart des Verdampfers bedingt werden, also der erste Temperaturfall infolge von Spannungsverlusten des Heißdampfes vom Eintrittsstutzen ab bis zum Ende der Heizfläche, und die beiden letzten Teilgefälle, welche zur Überwindung des Flüssigkeitsdruckes und der Widerstände beim Strömen der Dämpfe nötig sind.

Dagegen ist nach meiner Ansicht das sechste Teilgefälle, welches zur Überwindung des höheren Siedepunktes von Lösungen dient, wenn solche und nicht Wasser eingedampft werden, nicht in das zur Berechnung der praktischen Wärmedurchgangszahl dienende Temperaturgefälle aufzunehmen. Denn dieser Temperaturfall hat nichts mit der Bauart des Verdampfers, dessen Leistung zu prüfen ist, zu tun und würde ja auch ganz ausscheiden, wenn der Versuch mit Wasser als zu verdampfender Flüssigkeit angestellt wird. Aus diesem Grunde könnte man sogar erwägen, alle Leistungsversuche

an Verdampfern nur mit Wasser zu machen. Dagegen spricht aber, daß die Verdampfer vielfach gerade für das Eindampfen bestimmter Lösungen gebaut werden, und daß es dann hauptsächlich auf die Leistung unter den Verhältnissen ankommt, unter denen er dauernd im Betriebe arbeiten soll.

Das durch die Siedepunktserhöhung veranlaßte Temperaturgefälle ist leicht zu bestimmen. Man braucht nur während des Versuchs eine Durchschnittsprobe der in dem Verdampfer siedenden oder der aus ihm abgezogenen Lösung zu nehmen und in einem Becherglase in dünner Schicht zum Sieden zu bringen. Die durch ein in die siedende Lösung hineingestecktes Thermometer ermittelte Temperatur, vermindert um den Siedepunkt des Wassers, der unter Berücksichtigung des Barometerstandes aus den bekannten Tafeln abzulesen ist, ergibt die Siedepunktserhöhung der Lösung, die für alle Drucke gilt, unter denen die Lösung siedet. Man könnte nun allerdings noch zweifelhaft sein, wie die Durchschnittsprobe der Lösung zu nehmen ist, besonders in gewissen Verdampferbauarten, bei denen, wie z. B. bei den Rieselapparaten, an allen Stellen der Heizfläche Lösungen von verschiedener Stärke vorhanden sind. Da aber der Zweck jedes Verdampfers das Eindampfen ist, so ist die richtige Beantwortung der Streitfrage wohl die, daß nur das Endergebnis des Verdampfens zu berücksichtigen ist, d. h. daß die Proben nur von der aus dem Verdampfer während des Versuchs als fertig eingedampft austretenden Lösung zu nehmen sind.

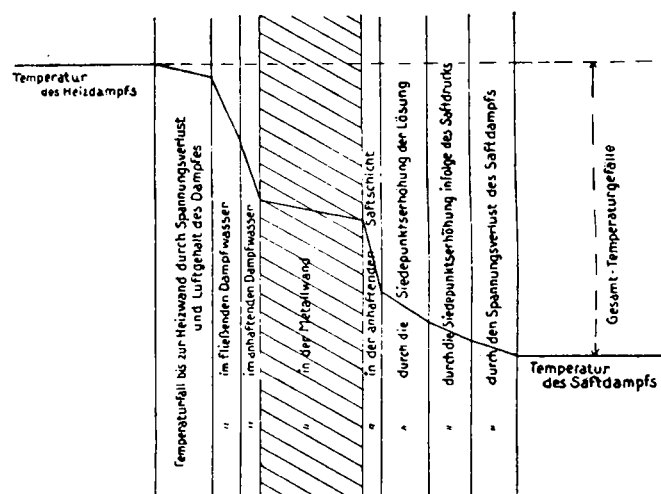


Fig. 3.

Durch Abzug der so bestimmten Siedepunktserhöhung von dem Gesamttemperaturgefälle erhält man das für die Berechnung der praktischen Wärmedurchgangszahl brauchbare Gefälle $t_1 - t_2$. Es ist dann nur noch zu untersuchen, wie die Temperaturen t_1 und t_2 zu ermitteln sind, d. h. die Temperatur des Heißdampfes beim Eintritt in den Verdampfer und die Temperatur der abziehenden Flüssigkeitsdämpfe.

Hat man es in beiden Fällen mit gesättigtem Dampf zu tun, so ist die Ermittlung der Temperatur sehr einfach, da sie sowohl durch unmittelbare Messung mit einem Thermometer, als auch durch Umrechnung aus dem gemessenen Dampfdruck gefunden werden kann. Stimmen diese beiden Ermittlungen, ihre richtige Ausführung vorausgesetzt, nicht miteinander überein, so sind die Dämpfe nicht gesättigt oder nicht reine Wasserdämpfe, also als Heißdämpfe nicht normal, denn als Heißdampf ist für die Verdampfung und erst recht für Verdampfungsversuche nur gesättigter Dampf, der trocken oder feucht sein kann, brauchbar, da nur dieser die für die Verdampfung wichtige Eigenschaft besitzt, bei der geringsten Abkühlung sich völlig zu Wasser zu verdichten und seine latente Wärme sofort abzugeben.

Für Verdampfungsversuche ist es daher nötig, die Temperaturen der Dämpfe sowohl durch ein Thermometer zu messen, als auch aus dem Druck zu berechnen. Nur wenn die so gefundenen Zahlen übereinstimmen, ist ein normaler Verlauf der Verdampfung und die Richtigkeit des Versuchs gewährleistet.

Die Gründe für eine Nichtübereinstimmung dieser beiden Temperaturen im Heißdampf können folgende sein:

1. Der für das Beheizen des Verdampfers zur Verfügung stehende Dampf hat einen höheren Druck, als der Dampf im Heizraum haben soll; er muß dann gedrosselt werden und wird dadurch, wenn er trocken gesättigt war, überhitzt. Hat der Dampf

vor dem Drosselventil z. B. 4 Atm. Überdruck, also einen Wärmeinhalt von 658 WE., und dahinter einen Überdruck von 1 Atm., dem ein Wärmeinhalt des gesättigten Dampfes von 647,2 WE. entspricht, so werden 10,9 WE. frei, die den Dampf um 23° erhitzen, so daß der Heizdampf von 1 Atm. statt 119,6° rund 143° hat. Ist der ursprüngliche Dampf aber feucht, so fällt die Überhitzung geringer aus und verschwindet im vorliegenden Beispiel ganz, wenn der Wassergehalt im Dampf 2% und mehr beträgt, weil dann die ganze Überhitzung zur Verdampfung des Wassers verbraucht wird. Dieser Ausgleich in den Temperaturen erfolgt aber nicht plötzlich, so daß das Thermometer dicht hinter dem Drosselventil auch dann noch eine erhöhte Temperatur anzeigen kann.

2. Der Heizdampf enthält Luft oder andere Gase, dann ist seine Spannung nicht die durch den Druckmesser angezeigte, sondern eine geringere, nämlich um so viel geringer, als die Spannung der Luft im Gemisch beträgt. Die Temperatur des Dampfes, also auch die des Gemisches entspricht in diesem Falle nicht dem gemessenen Druck, sondern der wirklichen Dampfspannung. Enthält ein Dampf von 1 Atm. Überdruck oder 2 Atm. absolutem Druck z. B. 95 Raumteile Dampf und 5 Raumteile Luft, so ist die Spannung des Dampfes nur 1,9 Atm. absoluter und seine Temperatur nur 118° statt der aus dem gemessenen Druck von 2 Atm. berechneten von 119,6°.
3. Der Dampf ist vor dem Drosselventil höher gespannt und sehr feucht. Dann wird das in ihm enthaltene Wasser, das seine Temperatur hat, also für den geringeren Druck überhitzt ist, durch das Drosselventil mit großer Geschwindigkeit hindurchgerissen und an die Thermometerkugel gelangen, ehe es seine überschüssige Wärme abgegeben hat, denn es vergeht auch hier immer eine meßbare Zeit, ehe überhitztes Wasser so viel Dampf entwickelt hat, daß seine Temperatur auf die dem Dampfdruck entsprechende gesunken ist. Das Thermometer zeigt dann schwankende, zwischen den Temperaturen der beiden Dämpfe liegende Grade an. Verhindert kann dieser Übelstand durch Anbringen eines Schutzbleches vor dem Thermometer werden.

Im Flüssigkeitsdampf können gemessene und aus dem Druck berechnete Temperaturen aus folgenden Gründen nicht übereinstimmen:

1. Die aus einer konzentrierten, wässrigen Lösung entweichenden Wasserdämpfe sind stets überhitzt, weil sie annähernd die Siedetemperatur der Lösung haben und nicht die Temperatur des Dampfes, der sich unter gleichen Umständen aus Wasser entwickelt. Diese Überhitzung kann daher bei sehr konzentrierten Lösungen, deren Siedepunkterhöhung 20—30° und mehr beträgt, unter Umständen sehr hohe Zahlen erreichen. In diesem Falle müßte also die Temperatur der Dämpfe nur aus der Spannung berechnet werden.
2. Wenn die siedende Flüssigkeit schäumt, oder infolge der Bauart der Heizfläche viele Tröpfchen verspritzt werden, so können Schaum oder Tröpfchen an das Thermometer geraten; dieses wird daher nicht die Temperatur des Dampfes, sondern die der siedenden Flüssigkeit anzeigen. Ein besonderer Schutz des Thermometers ist daher nötig.
3. Bringt man das Thermometer aber zu diesem Zwecke hinter den Schaumabscheider oder Tropfenfänger an, so kann, wenn diese Apparate einen Spannungsverlust der Dämpfe herbeiführen, der Dampf infolge dieser Drosselung überhitzt werden. Wenn das Thermometer hinter einem solchen Apparat angebracht wird, so müßte auch der Druckmesser daselbst angeschlossen werden. Das würde aber nach meiner Ansicht falsch sein, denn der Druck der Dämpfe soll als Druck, der an der Oberfläche der siedenden Flüssigkeit herrscht, gemessen werden, und ebenso die Temperatur als die diesem Druck entsprechende bestimmt werden. Spannungsverluste durch Schaumfänger usw. sind zwar zu messen und anzugeben, aber nicht in die Berechnung einzubeziehen.
4. Wenn sich aus der siedenden Flüssigkeit neben dem Wasserdampf noch Gase entwickeln, oder wenn zu den unter Luftverdünnung kochenden Luft von außen Zutritt, so können die bereits beim Heizdampf erwähnten Unterschiede zwischen den gemessenen und berechneten Temperaturen auftreten. Auch hier würde die aus dem Druck berechnete Temperatur maßgebend sein.

Aus allem folgt, daß in den meisten Fällen die aus der Spannung des Dampfes berechnete Temperatur den Vorzug verdient, falls Unterschiede zwischen den gemessenen und berechneten vorhanden sind. Selbstverständlich sind nur sorgfältig hergestellte und kontrollierte Meßapparate zu verwenden, als Thermometer Normalthermometer mit Zehntelgradteilung und als Druckmesser Quecksilberdruckmesser, deren Ablesungen, wenn nötig, nach dem Barometerstand berichtigt werden müssen.

Auf die richtige Anbringung dieser Meßwerkzeuge ist ebenfalls größte Sorgfalt zu legen. Hier kann aber nur von Fall zu Fall je nach der Bauart des Verdampfers entschieden werden. Der unparteiische Versuchsansteller hat zu verhindern, daß durch geschickte Benutzung der Eigenarten einer Bauart ein nicht den Tatsachen entsprechendes Versuchsergebnis erzielt wird. Die Schwierigkeiten sind hier aber jedenfalls kleiner als bei den Leistungsversuchen an Dampfkesseln, bei denen die Bestimmung der Temperaturen und des Gehalts der Heiz- und Rauchgase noch mehr Aufmerksamkeit und Sachkenntnis erfordert.

Zusammenfassung.

Im vorstehenden sind die Grundlagen für die Bestimmung und Berechnung der praktischen Wärmedurchgangszahl und gewisse Regeln für die Ausführung von Leistungsversuchen an Verdampfanlagen enthalten. Der Erbauer von Verdampfern wird darin weiter auch Grundlagen und Richtlinien für Verbesserungen finden, um die Leistungsfähigkeit der Heizflächen durch richtige Ausnutzung aller Verhältnisse, insbesondere solcher, welche durch den Einfluß des Dampfstromes und der Lage der Heizflächen auf die Dicke der Flüssigkeitsschichten bedingt werden, zu heben. Dabei muß jedoch beachtet werden, daß man zwar die Dicke der Flüssigkeitsschichten, also auch den Widerstand für den Wärmedurchgang durch eine erhöhte Geschwindigkeit des Dampf- oder Flüssigkeitsstromes wesentlich herabsetzen kann, daß zur Erhöhung der Stromgeschwindigkeit aber auch Kraft notwendig ist, deren Erzeugung mit Spannungsverlusten, also erhöhtem Temperaturgefälle verknüpft ist. Es muß daher in jedem Falle untersucht werden, ob die Erniedrigung des Temperaturgefälles, das zur Überwindung der Wärmedurchgangswiderstände in den Flüssigkeitsschichten nötig ist, nicht teilweise oder ganz durch Erhöhung des Temperaturgefälles ausgeglichen wird, welches infolge der Spannungsverluste im Heizdampf oder Flüssigkeitsdampf verbraucht wird. Und schließlich muß auch die Aufmerksamkeit darauf gelenkt werden, daß die Verringerung der Dicke der Flüssigkeitsschichten immer nur auf einen Teil der Heizfläche möglich ist, nämlich nur dort, wo die Geschwindigkeit des Dampf- oder Flüssigkeitsstromes genügend groß ist. Das ist sie aber auf der Dampfseite nur in der Nähe der Eintrittsstelle des Dampfes, von wo ab sie in stark steigendem Maße abnimmt, so daß sie am Ende der Heizschlangen, Heizrohre oder des Heizkörpers auf die ganz geringe Geschwindigkeit herabsinkt, mit der das verdichtete Wasser durch den Wasserableiter abfließt. Es ist daher überhaupt noch zweifelhaft, ob durch den Dampfstrom eine merkliche Erhöhung der Wärmedurchgangszahl der gesamten Heizfläche erzielt werden kann, da auch bei den geschicktesten Vorkehrungen zur Ausnutzung der Dampfstromgeschwindigkeit nur immer der vordere Teil der Heizfläche wirkungsvoll gemacht werden kann, der letzte Teil aber notwendigerweise fast unwirksam wird. Eine richtig gebaute Heizfläche wird jedenfalls in der Hauptsache auf die Wirkung der Schwerkraft zum Abfluß des Wassers angewiesen sein, bei der solche Übelstände, vor allem auch Spannungsverluste nicht auftreten.

Leistungsversuche an Verdampfern haben natürlich nur dann einen Zweck, wenn es sich um das Verdampfen großer Mengen Wasser handelt, und dieses Verdampfen der alleinige oder hauptsächlichste Zweck der Apparate ist. Bei manchen Verdampfern ist das Verdampfen aber nur ein Mittel zur Erreichung eines anderen Zweckes, z. B. der Krystallisation des gelösten Stoffes. Solche Verdampfer finden sich in großer Zahl in den Zuckerfabriken als Kochapparate zur Herstellung gleichmäßiger Zuckerkrystalle aus den Säften und Sirupen. In diesen Fällen spielt die Leistungsfähigkeit der Heizfläche eine untergeordnete Rolle; ihre Bauart und Lage muß vielmehr dem Hauptzweck des Apparates angepaßt werden. Was ihre Leistung anbetrifft, so genügt es, ihre Größe so zu bemessen, daß auch hier sonst nicht ausgenutzte Dämpfe als Heizdampf verwendet werden können.

In allen Fällen soll das Verdampfen in Verdampfern ein weiteres und wichtiges Glied in der Ausnutzung der Abwärme, also der sparsamen Verwertung der Brennstoffe sein. Da in den mit Dampf betriebenen Kraftanlagen selbst bei den besten Dampfmaschinen

oder Turbinen nur höchstens 20% der Dampfwärme ausgenutzt werden, so sind Maßnahmen, bei denen die Wärme des Dampfes, wie in den Verdampfanlagen vollständig oder sogar mit mehrfacher Wirkung ausgenutzt werden kann, von großer Bedeutung. Was in der Zuckerindustrie schon seit langen Jahren erreicht ist, wo der Brennstoffverbrauch allmählich von 20—25% der Rüben auf 6—8% herabgesetzt werden konnte, kann in ähnlicher Weise bei allen größeren Kraftanlagen erreicht werden, an die sich eine nutzbringende Verdampfanlage anschließen läßt. Und andererseits sollte es keine Verdampfanlage geben, für die hochgespannter Kesseldampf genommen wird, der durch Drosselung auf eine vielfach kleinere Spannung gebracht wird, wenn Gelegenheit vorhanden ist, diesen zunächst zur Krafterzeugung zu verwerten, und dann nur den Abdampf für die Verdampfung zu verwenden. [A. 69.]

Über Cumaronharze¹⁾.

Von ERNST STERN.

(Eingeg. 7./7. 1919.)

Der Grundkörper des Cumaronharzes ist das Cumaron $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{CH}$, das Fittig und Ebert²⁾ bei der Destillation

der Cumarilsäure mit Kalk entdeckten. Kraemer und Spilker³⁾ entdeckten 1890 das Cumaron in der zwischen 168 und 175° siedenden Fraktion der leichten Steinkohlenteeröle. Zur Reindarstellung des Cumarons benutzten Kraemer und Spilker das Dibromid vom Schmelzpunkt 88°. Charakteristisch ist ferner das Pikrat, eine bei 102—103° schmelzende Additionsverbindung, die ebenfalls zur Reindarstellung benutzt worden ist. Das reine Cumaron ist ein bei —18° noch nicht erstarrendes Öl, das zwischen 168,5 und 169,5° siedet. Es ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Gegen Alkalien ist Cumaron außerordentlich beständig, es wird weder von wässriger, noch von alkoholischer Kalilauge angegriffen; selbst schmelzendes Kali läßt es im wesentlichen unverändert. Gegen Ammoniak und Anilin ist es bis 280° beständig. Hingegen ist die Aufspaltung des Cumarons durch 24stündiges Erhitzen mit konz. alkoholischem Kali auf 200° gelungen⁴⁾; dabei entsteht infolge der Cannizzaroschen Reaktion o-Oxyphenyläthylalkohol und o-Oxyphenyllessigsäure.

Neben dem Cumaron ist das Inden als wichtige Grundsubstanz des Cumaronharzes zu nennen. Das Inden $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}$ ist von Kraemer und Spilker im Steinkohlenteer entdeckt worden⁵⁾. Man gewinnt es aus der Fraktion 175—185° des Schwerbenzols entweder als Pikrat (Schmelzpunkt 98°), das durch Wasserdampf im Gegensatz zu beigemengtem Naphthalinpikrat leicht zerfällt, oder bequemer als Indennatrium⁶⁾. Der Siedepunkt des reinen Indens liegt bei 182,2—182,4°; es erstarrt unter 0° zu Krystallen vom Schmelzpunkt —2° (Weissgerberl.c.).

Die Gruppe $\text{CH}=\text{CH}$, die beiden Verbindungen eigen ist, verursacht ihre große Reaktionsfähigkeit und die Eigenschaft, sich unter Bildung harzartiger Körper zu polymerisieren. Cumaron polymerisiert sich in geringem Maße schon ohne Katalysatoren; der Prozeß wird durch Säuren, besonders durch konz. Schwefelsäure, beschleunigt. Schon Fittig hatte beobachtet, daß ein Tropfen Schwefelsäure das Cumaron in eine feste, rötlichweiße amorphe Masse verwandelt. Bei vorsichtiger Anwendung der Schwefelsäure erhält man ein hellfarbiges Harz⁷⁾, das chemisch ein mehr oder weniger hochpolymerisiertes Gemisch von Cumaron und Inden und seinen Homologen ist. Auch das Inden polymerisiert sich unter ähnlichen Einflüssen wie das Cumaron leicht zu einer harzartigen Verbindung, dem Parainden; ferner ist es dadurch ausgezeichnet, daß es aus der Luft sehr leicht Sauerstoff aufnimmt⁸⁾. Neben dem Cumaron und

Inden unterliegen auch andere ungesättigte Verbindungen von Olefincharakter der Verharzung, vor allem das Styrol (C_6H_5 , Siedepunkt 140°), das das polymere Metastyrol bildet, Cyclopentadien und Diacyclopentadien. Diese Harze bilden bei der Reinigung des Schwerbenzols die lästigen Säureharze, die besonders in minderwertigen Cumaronharzen mit enthalten sind. Sie sind im Gegensatz zu Cumaronharz in Aceton schwer löslich. Die Cumaronharze werden technisch bei der Reinigung der Schwerbenzole, also der zwischen 130—180° siedenden Fraktion des Leichtöles mit konz. H_2SO_4 , gewonnen. Sie sind in Schwerbenzol löslich und bleiben beim Abdestillieren der sog. Solventnaphta als Rückstand übrig.

Der Polymerisationsvorgang wird wesentlich durch die Menge der Schwefelsäure und die Einwirkungstemperatur bestimmt. Ursprünglich wendete man 10% konz. Schwefelsäure an. Um helle und vor allem höher schmelzende Harze zu erhalten, hat es sich jedoch als wesentlich erwiesen, jede Überhitzung zu vermeiden und mit möglichst wenig Schwefelsäure zu polymerisieren. Nach den Vorschlägen von Wendriner (D. R. P. 270 993, 281 432) genügen schon 0,25—0,40 Vol.-% konz. Schwefelsäure, um sehr hellfarbige und hochschmelzende Harze zu erhalten, wenn man dafür Sorge trägt, daß die Temperatur der Wäsker nicht über 40—50° steigt. Wenn Überhitzungen vermieden werden, trennt sich die Säureschicht von der Solventnaphta leicht ab, und beim Neutralisieren der letzten Säurereste mit Natronlauge tritt keine Emulsionsbildung ein. Trotzdem bilden kleine Mengen schwefelsaures Natron eine häufige Verunreinigung der Cumaronharze, wodurch das Harz getrübt erscheint. Dieser Übelstand läßt sich nach einem Vorschlag der Firma F. H. Meyer dadurch vermeiden, daß man die Neutralisation mit wasserfreiem Alkali- oder Alkalierdecarbonaten unter Zusatz geringer Mengen Superoxyde ausführt. Die Salze sollen sich vollständig abscheiden, und es werden klare Harze gewonnen.

Es geht schon hieraus hervor, daß die Beschaffenheit der Cumaronharze von sehr vielen Faktoren abhängt; dieses erklärt den außerordentlich schwankenden Wert der im Handel befindlichen Harze. Cumaronharz ist kein einheitliches Harz, sondern ein Harzgemisch, dessen Schmelzpunkt im allgemeinen nicht über 65° hinausgeht. Wir müssen uns vorstellen, daß im Cumaronharz Mischungsreihen vorliegen, bei denen die eine Komponente, etwa das Cumaron, Lösungsmittel, und das Inden der gelöste Stoff ist. In Wirklichkeit tritt zu dem einen gelösten Stoff noch eine ganze Anzahl hinzu. So erklärt es sich, daß trotz der hoch liegenden Schmelzpunkte der reinen polymeren Verbindungen⁹⁾ das Cumaronharz der Technik so leicht erweicht. Sorgt man durch zweckmäßige Wahl des Katalysators und Niedrighaltung der Temperatur dafür, daß der Polymerisationsvorgang sich nur auf wenige Komponenten erstreckt, so gelingt es, verhältnismäßig hochschmelzende und daher wertvollere Harze zu erhalten. Marcusson¹⁰⁾ hat die Ursachen dieser Schmelzpunktniedrigung kürzlich genauer untersucht und ist dabei zu sehr bemerkenswerten Schlüssen gekommen.

Für den niedrigen Schmelzpunkt der Harze ist nach Ansicht von Marcusson eine unzureichende Polymerisation des Indens verantwortlich zu machen, wie sie besonders durch nicht ausreichend konz. Schwefelsäure eintritt. Die Verdünnung der Schwefelsäure wird dadurch verursacht, daß sie teilweise mit der Solventnaphta unter Bildung von Sulfosäure und Wasser reagiert¹¹⁾.

Der Polymerisationsvorgang des Cumarons ist umkehrbar. Wenn Cumaronharze unter gewöhnlichem oder besser vermindertem Druck destilliert werden, so erhält man zwischen 150 und 240° reichliche Mengen hellgelber bis goldgelber Öle, die im wesentlichen aus Cumaron oder sehr weit depolymerisiertem Paracumaron neben Inden, Hydrinden und kleinen Mengen Phenol bestehen. Läßt man auf dieses Cumaronöl, wie ich es im folgenden kurz nennen will, Kondensationsmittel und Katalysatoren einwirken, so erhält man je nach der Art des Katalysators feste Harze oder Öle, die in ihren

⁹⁾ Paracumaron mit vierfachem Molekulargewicht, bei —18° erhalten, schmilzt oberhalb 200°; achtfach Paracumaron, bei gew. Temp. erhalten, oberhalb 100° (Stoermer, Liebigs Ann. **312**, 237 u. f.); Truxen, $C_{18}H_{12}$, ein Polymerisat des Indens, schmilzt bei 365—368°. Nach Kraemer u. Spilker (Ber. **33**, 2258 [1900]) schmilzt reines Cumaronharz bei 107—108°, Parainden oberhalb 200°.

¹⁰⁾ Chem.-Ztg. **43**, 93, 109, 122 [1919].

¹¹⁾ Wesentlicher als der von Marcusson angeführte Grund scheint mir der Umstand zu sein, daß im Cumaronharz Mischungsreihen vorliegen. Wenn es daher möglich wäre, spezifische Katalysatoren zu finden, die etwa nur das Cumaron polymerisieren, so würde man damit zweifellos zu einheitlichen, höher schmelzenden Harzen gelangen können.

¹⁾ Mit Benutzung eines im Hann. Bezirksverein deutscher Chemiker gehaltenen Vortrages.

²⁾ Liebigs Ann. **216**, 168 [1883].

³⁾ Ber. **23**, 78 [1890].

⁴⁾ Stoermer, Kahlert, Ber. **34**, 1806 [1901].

⁵⁾ Ber. **23**, 3276 [1896].

⁶⁾ Ber. **42**, 569 [1909].

⁷⁾ Fittig, Liebigs Ann. **226**, 354 [1884]; Kraemer u. Spilker, Ber. **23**, 81 [1890]; **33**, 2257 [1900]; Stoermer, Liebigs Ann. **312**, 244, 264; Kraemer, Ber. **36**, 645 [1903].

⁸⁾ Weger u. Billmann, Ber. **36**, 640 [1903].