

## Über die Höchstdruckdampfmaschine und ihre Bedeutung für den vereinigten Kraft- und Wärmebetrieb.

Von Professor HERMANN FRANKE, Hannover.

Vorgetragen auf der Hauptversammlung in Hamburg in der Fachgruppe für chemisches Apparatewesen.

(Eingeg. 27.6. 1922.)

Bereits vor Jahresfrist ist die technische Fachwelt auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Ingenieure in Kassel mit der Höchstdruckdampfmaschine der Schmidtschen Heißdampf-Gesellschaft bekannt gemacht worden. Der Vortrag Hartmann über den „Hochdruckdampf bis zu 60 Atm. in der Kraft- und Wärme-wirtschaft“ auf Grund der Arbeiten von Dr.-Ing. Wilhelm Schmidt hatte bedeutenden Eindruck hervorgerufen.

Der in der Versuchsanlage in Wernigerode an einer 150pferdigen Höchstdruckdampfmaschine mit Kondensation nachgewiesene Wärme-verbrauch von wenig über 2000 WE für die indizierte Pferdestärke und Stunde war in derartigem Abstand zu den bislang über die Wärmeausnützung in Kolbendampfmaschinen solcher Größe bekannt gewordenen Ergebnissen, daß viele sich bewußt wurden, einem epochalen Fortschritt gegenüberzustehen.

Trotzdem ist seitdem noch keine industrielle Anlage verwirklicht worden. Der Stand der Angelegenheit ist vielmehr der, daß die in Kassel vorgetragenen Gedanken sich langsam durchsetzen und sich bisher erst mittelbar in beschränktem Maße auswirken. Deutlich erkennbar ist die Niederreißung der alten Druckgrenzen geworden, aber nur zögernd wird das Neuland höchster Betriebsspannungen betreten. Man kann feststellen, daß mehr und mehr bei Erweiterungs- und Neuanlagen der Dampfdruck heraufgesetzt wird auf 20—25 Atm., d. h. bis zu derjenigen Grenze, innerhalb welcher die bisherigen Bauweisen der Kessel beibehalten werden können, und mit Abmessungs-verstärkungen auszukommen ist. Neben dieser mittelbaren Folge zeigt sich die unmittelbare Auswirkung in einer eifriger Projektierungstätigkeit verschiedener mit der Schmidtschen Heißdampf-Gesellschaft in Verbindung stehender großer Maschinenbaufirmen und in der Herausbildung des betriebssicheren Großkessels. Hier galt es zum Teil neue Bauelemente zu schaffen; so ist es inzwischen der Firma Krupp gelungen, als Bauelement für Höchstdruck-Steilrohrkessel vollständig naht- und nietlose Trommeln mit Durchmessern bis zu 1200 mm Lichtweite auszuführen, denn es liegt auf der Hand, daß bei derartig hohen Drücken auf genietete Dampfkesselgefäß zu verzichten ist, wenn man mit zweckmäßigen Blechstärken auskommen will. Wie mir von der Schmidtschen Heißdampf-Gesellschaft mitgeteilt wurde, ist eine für die Badische Anilin- und Soda-Fabrik geplante Anlage in der Ausführung vertagt worden, weil seitens einer sehr maßgebenden Stelle die chemische Großindustrie bezüglich des Verhaltens des Wandungsmaterials bei Temperaturen von etwa 300° beunruhigt worden ist. Kesseldampf von 60 Atm. hat bekanntlich eine Satteldampftemperatur von 275°. Diese augenblickliche Hemmung betrachte ich als die schärfste, weil hier die gesetzlichen Sicherheits- und Baubestimmungen zu Worte kommen. Die Schmidtsche-Heißdampf-Gesellschaft wird diese Einwände zu berücksichtigen haben, auch wenn sie von sich aus auf dem Standpunkt steht, daß die hinsichtlich der Wandtemperaturen geäußerten Bedenken grundlos sind. Sie weist darauf hin, daß Temperaturen von 300° schon bei den jetzigen Steilrohrkesseln in den Wandungen und Trommeln der Wasserrohrkessel vorhanden sind, weil diese Trommeln beheizt sind; da nämlich schon bei Annahme einer verhältnismäßig geringen Feuergasbeheizung in der Blechwand für jeden Millimeter Stärke ein Temperaturstau von 1° sich ergäbe, so könnte bei hinzukommendem Kesselsteinbelag in den Trommeln der Unterschied zwischen der Wassertemperatur des Kessels und der Außenwand der Behälterwandung 100° und noch mehr betragen, d. h. es seien in den Wänden bisheriger Kessel stärkere Wärmespannungen vorhanden. Hingegen sei bei den durchgebildeten neuen Höchstdruckkesseln im günstigen Sinne für eine gleichmäßige Temperatur an allen Stellen der Kessel gesorgt, weil diese Trommeln vor der Einwirkung der Feuergase geschützt seien.

Des weiteren ist noch mitgeteilt, daß die Firma Borsig eine Höchstdruckanlage für eine Leistung von 850 PS, bei 10—12 Atm. Gegendruck aufstellen wird. Der zugehörige Kessel soll etwa 7000 kg/std Dampf erzeugen und wird für einen Betriebsdruck von 60 Atm. gebaut. Als Maschine ist eine einfachwirkende Tandemmaschine der Wernigeroder Bauart vorgesehen.

Somit stellen wir fest, daß die Höchstdruckbauweise nach der Kesselseite hin mit der Überwindung von Hemmungen beschäftigt ist. Es ist nicht daran zu zweifeln, daß sie aus dem Weg geräumt werden, denn ausgezeichnete Ingenieure führender Firmen widmen sich dem Problem. Die erfolgreichen Erfahrungen mit dem Wernigeroder Ver-

suchssteilrohrkessel sind zudem nicht aus der Welt zu schaffen. Die zögernde Einführung des Höchstdruckes in den praktischen Industriebetrieb ist ja nicht verwunderlich in Ansehung des gewaltigen Sprunges, den es zu wagen gilt, und jede berechtigte fachmännische Vorsicht kann nur letzten Endes sachdienlich sein. Trotz alledem wird schließlich der Höchstdruckdampf uns mehr und mehr vertraut werden, weil er ein Mittel darstellt, unserer Wärmewirtschaft zu helfen und insbesondere durch die Höchstdruck-Gegendruckmaschine den vereinigten Kraft- und Wärmebetrieb kräftig zu fördern. Ich spreche wohl etwas Selbstverständliches aus, wenn ich sage, daß gerade die chemische Industrie mit diesen Angelegenheiten verknüpft ist, und hieraus entnehme ich auch den Anlaß zur Behandlung meines Themas auf der Hamburger Tagung. Dabei soll der Inhalt des genannten Kasseler Vortrages als bekannt vorausgesetzt werden; es wird mir dadurch zugleich möglich, ohne Bilder auszukommen. Trotzdem sei gestattet, zunächst das Wesen der Höchstdruckbetriebe zu erinnernd zu besprechen, aber unter Hinzufügung gewisser kritischer Betrachtungen.

Wir haben einzugehen einerseits auf die Höchstdruckdampfmaschine mit Kondensationsbetrieb für reine Kraftlieferung und anderseits auf die Höchstdruckdampfmaschine für vereinigte Kraftlieferung und Wärmelieferung.

1. Die Höchstdruckdampfmaschine der Schmidtschen Heißdampf-Gesellschaft als reine Kraftmaschine. Wie rechtfertigt sich ihr überraschend geringer Dampfverbrauch?

Es ist von fachmännischer Seite geäußert worden, daß der Höchstdruckdampf nur ein bescheidenes Plus bringe im Mißverhältnis zu den erforderlichen Aufwendungen, indem man auf das IS-Diagramm verweist. Mit einem einfachen Blick in das IS-Diagramm ist es nicht getan; aber wenn Schmidt nichts anderes erkannt hätte als die einfachen Wirkungen des Wärmegefallezuwachses, so wäre die Höchstdruckdampfmaschine nur ein schwaches Produkt verfehlten zähen Eifers, nicht aber ein durch langwierige praktische Studien entstandenes planvolles Forschungswerk, das uns ernsthaft zu beschäftigen hat.

Man muß auf die Doppelwirkung des Höchstdruckdampfes eingehen.

Seine primäre Wirkung besteht in der Erhöhung des Wärmegefälles des treibenden Dampfgewichtes durch Erhöhung des Anfangsdruckes und in der dadurch ermöglichten hohen Anfangsüberhitzung.

Die sekundäre Wirkung des Höchstdruckdampfes besteht in der thermodynamischen Vervollkommenung des Dampfmaschinenprozesses einerseits durch eine nach der Schmidtschen Überhitzungsregel bewirkte Zwischenüberhitzung mittels der Satteldampfwärme eines aus dem Höchstdruckkessel abgezweigten Dampfteiles als Heizmittel, so daß der Prozeß auch im Niederdruckzylinder vollkommen trocken verläuft, und anderseits durch eine weitgehende Endexpansion bei hoher Luftleere.

Diese generellen Verbesserungseinflüsse werden aber gesteigert durch hinzukommende graduelle Einflüsse einer solchen sinnvollen Durchführung der Gefällestufung, der Überhitzungsstufung und der Dehnungsstufung in gegenseitig richtigem Verhältnis, daß sich auch das untere Druckgebiet auf die nur in der Hochdruckstufe bisheriger Kolbendampfmaschinen erreichte günstige Wärmeausnützung erhebt.

Immer aber erscheint der Höchstdruck als Vorbedingung für die Gesamtheit der Wirkungen. Ich habe schon in meinem Referat in Kassel auf die Bedeutung der von Schmidt bewirkten wohldurchdachten „Dosierung“ der Bau- und Arbeitsverhältnisse seiner Maschinenbauweise hingewiesen. Das in der Schmidtschen Höchstdruckdampfmaschine der Technik gegebene neue Gestaltungsprogramm für die Einkleidung und Durchführung des Dampfmaschinenprozesses hat nach meiner Ansicht die gleiche Bedeutung wie die Leistung des Chemikers, der aus bekannten Stoffen nach einem neuen Verfahren eine neue Verbindung schafft, oder des Metallurgen, der aus bekannten Einzelmetallen eine neue Legierung hervorbringt.

Ich betrachte die Höchstdruckkolbendampfmaschine mit Kondensation als eine in der direkten und indirekten Wirkung des treibenden und heizenden Höchstdruckdampfes einheitlich wurzelnde Schöpfung und wiederhole:

- Der Höchstdruckdampf bedingt die Vergrößerung des Wärmegefälles durch hohen Anfangsdruck;
- der Höchstdruck bedingt die betriebliche Zulässigkeit extrem hoher Anfangsüberhitzung;
- der Höchstdruck bedingt eine praktisch durchführbare Zwischenüberhitzung;
- der Höchstdruck bedingt die technisch-wirtschaftlich berechtigte Senkung der Expansionsendspannung und der Kondensatorspannung.

Wenn daher der Stand der Dampfmaschinentechnik bisher gekennzeichnet war durch einen mit hochwertigen normalen Dampfmaschinen bei üblichen Anfangsdrücken und ohne Zwischenüberhitzung erziel-

baren Wärmeverbrauch von rund 3000 WE/PS<sub>i</sub> und wenn nunmehr die Schmidtsche Höchstdruckdampfmaschine mit 2070 WE (unter Vernachlässigung der Leistungs- und Strahlungswärme im Zwischenüberhitzer) hervortritt, so folgt daraus eine durch die Höchstdruckbetriebsweise erreichte Verbesserung von insgesamt annähernd 30%. Hierbei fällt dem Einfluß des Höchstdruckes nach Punkt a) anteilig rund 13% zu, während den übrigen Einflüssen unter b), c), d) die restlichen etwa 17% zufallen. Die Wolfsche Heißdampflokomobile mit Abgaszwischenüberhitzung und einem Wärmeverbrauch von 2670 WE steht dazwischen; ihr gegenüber hat die neue Schmidt-Maschine eine Ersparnis von rund 20%.

Es ist verfehlt, die den Dampfverbrauch bessernende Wirkung des Höchstdruckes mit dem Einfluß nach Punkt a) als an sich erschöpft anzusehen. Gehen wir zur Verfechtung der gegenteiligen Ansicht mit einigen Worten auf die durch den Höchstdruck bewirkte Bedingtheit der übrigen Einflüsse unter Punkt b), c), d) ein.

**Z u P u n k t b)** betr. h o h e A n f a n g s ü b e r h i t z u n g: Die Schmidtsche Maschine arbeitete im Dauerversuch anstandslos mit einer Dampftemperatur von 465°. Erst der Höchstdruck gestattet die praktische Anwendung und Ausnutzung derart hoher Temperaturen bei gewöhnlichen Bedienungsverhältnissen und bei sparsamer Schmierung, weil der hohe Druck die Ölverdampfung zurückhält. Bei dem im Kasseler Vortrag erwähnten Versuch der Wolfschen Lokomobile mit Abgaszwischenüberhitzung, die auch sonst eine Klasse für sich darstellt, sind auch 466° Dampftemperatur angegeben. Ich erkläre den Widerspruch mit sonstigen Erfahrungen aus dem Unterschied der betriebstechnischen Umstände im einzelnen Versuchsfalle und im praktischen Dauerbetrieb; es ist mir wenigstens nicht bekannt, daß moderne Lokomobilen für solche außergewöhnliche Überhitzungsgrade geliefert werden.

Die extrem hohe Überhitzung und der hohe Druck des Arbeitsdampfes begünstigen den thermodynamischen Wirkungsgrad der Hochdruckstufe der Versuchsmaschine im Zusammenwirken mit der nur einfach wirkenden, langhubigen Bauweise des Hochdruckzylinders, der eine kleine spezifische Wandfläche dem mit großer, einseitiger Füllung arbeitenden Dampfgewicht darbietet und einen verhältnismäßig sehr kleinen Kolben mit geringer Dampflässigkeit besitzt. Die von Hartmann aus seinen Versuchen festgestellte Zunahme des thermodynamischen Wirkungsgrades für höhere Druckstufen ist meines Erachtens daher wohl erklärbar, weitere Versuche werden seine Folgerungen zu stärken haben.

**Z u P u n k t c)** Z w i s c h e n ü b e r h i t z u n g: Wie das Beispiel der genannten Wolfschen Lokomobile zeigt, kann die Zwischenüberhitzung allerdings auch durch heizende Abgase bewirkt werden. Bei örtlicher Trennung von Maschine und Kessel, und das ist der normale Fall, ist dieser Weg praktisch kaum gangbar. Hier wird der Höchstdruckdampf zum helfenden idealen Heizmittel, das die praktische Durchführbarkeit der Zwischenüberhitzung sichert, dessen hohe Sättigungstemperatur sich harmonisch der Heizaufgabe einfügt, das mit gleichmäßiger Temperatur arbeitet, dessen große Dichte intensive Wärmeübertragung mit kleinen Überhitzerflächen bei mäßigen Verlusten durch Leitung und Strahlung liefert. Die ergänzende Messung dieser Verluste an der Schmidtschen Versuchsanlage wäre zu wünschen. Es darf somit ausgesprochen werden, daß in der Tat der Höchstdruckdampf die erfolgreiche Zwischenüberhitzung bedingt.

Die Zwischenüberhitzung setzt natürlich die mehrstufige Arbeitsweise des Dampfes voraus. Die Höchstdruckkondensationsmaschine hält mit Recht an dem Stufungsprinzip fest. Das Stufungsprinzip in weiterem Sinne, das sich, zurückschauend auf die Entwicklung der Dampfmaschine, schon immer erfolgreich bewährte, schöpft seine gesunde Kraft aus der gefährlichen Nähe der Sättigungszone, von der es fernzuhalten gilt. Die einstufige Gleichstromdampfmaschine liefert durchaus keinen Gegenbeweis für die Erlässlichkeit der Stufenwirkung und Zwischenüberhitzung, sondern sie zeigt nur, wie weit durch sinnvolle Konstruktion die vorteilhafte dampfsparende Wirkung dieses besonderen Teilmittels, nämlich der Gleichstromdampfführung, gesteigert werden kann. Insgesamt erscheint mir die moderne einstufige Gleichstrommaschine als keine die Entwicklung der Kolvendampfmaschine krönende harmonische Lösung, da sie eine gewissermaßen unnatürliche Beziehung thermischer und dynamischer Gegensätzlichkeiten einschließt.

**Z u P u n k t d)** weitgehende Endexpansion bei hoher Luftleere: Daß die weitgehende Expansion im Niederdruckzylinder ihre technisch-wirtschaftliche Berechtigung mittelbar erst durch den Höchstdruck infolge der von ihm praktisch bedingten Zwischendampfheizung findet, zeigt das von Hartmann veröffentlichte Gesamtdiagramm der Versuchsmaschine und die in der Niederdruckstufe erzielten Ergebnisse. Die Vergrößerung des Niederdruckzylinders bei der Schmidtschen Arbeitsweise mit ausschließlich trockenem Dampf ist wegen wegfallender Niederschlagsverluste unbedenklich, wie die steileren der Überhitzungadiabate sich anschließende praktische Expansionslinie und der durch den Versuch festgestellte trockene Zustand des Austrittsdampfes beweist. Wie aus den von Hartmann bekanntegegebenen Indikatordiagrammen leicht zu erkennen und zu folgern ist, ist der Flächenzuwachs selbst gegen Ende des Niederdrucksdiagrammes noch groß genug, um die Minderung des mechanischen Wirkungsgrades infolge vermehrter Kolbenreibung auszu-

gleichen. — Verbunden ist mit der weitgehenden Expansion die Erstrebung guter Luftleere; es ist zwar richtig, daß theoretisch die Verbesserung der Luftleere bei üblichen Expansionsdrücken von 0,6 Atm. ohne Erfolg bleibt, dagegen wird der Gewinn bei der Schmidtschen Maschine mit äußerst weitgetriebener Expansion theoretisch und praktisch merkbar, zudem wird dünner Dampf geschaffen, der wenig Wärme aus dem Zylinder fortträgt. Die Beschränkung der Luftpumpenarbeit durch Fernhaltung von Luftzutritt auf dem Arbeitswege des Dampfes und durch Anwendung von Oberflächenkondensation begegnet keinen anderen Schwierigkeiten, wie sie der Dampfturbinenbau zu bewältigen hatte. Daß weitgehende Expansion und hohe Luftleere im Zusammenhang mit durch Zwischenüberhitzung erreichter trocknen Arbeitsweise nur günstig beurteilt werden kann, geht auch aus dem Verhalten der gewöhnlichen Dampfmaschine bei kleinen Belastungen hervor, wo trotz der dann vorliegenden starken Expansion sich der Dampfverbrauch durch die sich steigernden Niederschlagswirkungen verschlechtert. Würde man sich bei der Schmidtschen Höchstdruckmaschine mit einer Expansion auf 0,5 Atm. begnügen, so gingen sicher mehr PS verloren, als dem Zuwachs an Kolbenreibung beim größeren Niederdruckzylinder entspricht. Bedenkt man noch die geringen Druckgrenzen des Arbeitsdampfes im Niederdruckzylinder und den dadurch ermöglichten verhältnismäßig leichten Kolben mit wenigen nur sanft angepreßten Kolbenringen (man vergleiche hiergegen die Gleichstromdampfmaschine mit langem Kolben), so kann nur ein mäßiger Zuwachs an Reibungsarbeit gefolgt werden, der den Leistungszuwachs bei weitgetriebener Expansion nicht aufzehrt.

Wie steht es nun mit der von mancher Seite befürchteten schweren und teuren Maschine? — Zunächst doch grundsätzlich so, daß in der Technik nicht etwa die leichteste Maschine die wirtschaftlich billigste ist, und daß noch niemals die Hinzufügung von Bauteilen und die Gestaltung einer komplizierten Maschine gescheut wurde, sofern dadurch entsprechender Gewinn erzielbar war. Die Technik hat sich nicht gescheut, um Dampfverbrauchsverbesserungen im Größenbereich von etwa 10% zu erlangen, aus der Einzylindermaschine einerseits die Verbundmaschine und anderseits weiterhin die Dreizylindermaschine herzuleiten. Wenn daher die Schmidtsche Höchstdruckmaschine gegenüber solchen bisherigen normalen Maschinen gegen 30% Dampfverbrauchersparnis einbringt, so kann ihre wirtschaftliche Grundlage nur eine gesunde sein, denn es ist nur erforderlich die Hinzufügung eines kleinen Hochdruckzylinders mit leichtem Kolben und die Zwischenüberhitzungsapparatur, dazu kommt der Höchstdruckkessel, der für den zwar hohen Druck zu bemessen ist, aber nur geringere Heizfläche benötigt. Der Vergleich einer 1000pferdigen Maschine bisheriger Bauart und neuer Schmidtschen Bauweise bringt z. B. eine stündliche Wärmeersparnis von  $1000 \times (2000 - 2150) = 850\,000$  WE; daraus folgt eine stündliche Kohlenersparsnis von rund 170 kg Steinkohle (7200 WE, 70% Wirkungsgrad). Jährlich werden somit erspart bei 3000 Betriebsstunden rund 500 Tonnen Steinkohlen entsprechend 750 000 M (1500 M je Tonne). Es würde sich somit bei 20% Abschreibung und Verzinsung eine Mehrausgabe von 3 750 000 M. Anlagekapital rechtfertigen. Damit wird die Mehrausgabe für eine Schmidtsche Dampfanlage sicher reichlich gedeckt und neben einem verbleibenden privatwirtschaftlichen Gewinn eine volkswirtschaftliche Ersparnis an Kohlen erreicht.

In welchem Umfange die neue Schmidtsche Bauweise für den Umbau vorhandener Dampfanlagen wirtschaftlich anwendbar und lohnend ist, bleibt dabei eine offene Frage. Hartmann hat in Kassel in seinem Vortrag angedeutet, daß unter Umständen die Gewinnung der Vorteile der Zwischenüberhitzung mittels Höchstdruckdampf durch Aufstellung eines Hilfskessels zu erwägen ist.

Somit ist die Schmidtsche Höchstdruckdampfmaschine als Kondensationsmaschine für reine Kraftlieferung in der Tat als Fortschritt zu beurteilen. Die Überraschung, die sie hervorrief, ist begreiflich, denn sie stürzte die Mauern der Gewohnheit um, die mit Betriebsspannungen von 15—20 Atm. eine Entwicklungsgrenze ziehen wollten. Nachträglich betrachtet, ist der Übergang zur hohen Spannung doch nur ein logischer, allerdings vorgetaner Entwicklungsschritt. Wenn auch die Schwierigkeiten einer allgemeinen Nutzbarmachung des Höchstdruckes nicht gering sind, so sind sie nicht größer einzuschätzen als sie beim Übergang von Niederdruckspannungen zu den bisherigen Spannungen zu überwinden waren. Zudem liegt das Beispiel einer erfolgreichen Lösung der Höchstdruckmaschine mit Kondensation in der Wernigeroder Anlage vor.

## 2. Die Höchstdruckdampfmaschine für vereinigte Kraftlieferung und Wärmelieferung.

Der Übergang zum Höchstdruckdampfbetrieb auf dem Gebiete der Kondensationsdampfmaschine für reine Kraftlieferung betrifft aber nur den kleineren Teil einer aussichtsreichen Auswirkung des Höchstdruckdampfes. Das Schwergewicht liegt in der durch den Höchstdruckdampf erzielbaren Verbesserung der Gegendruckbetriebsweise und in seiner Bedeutung für die verallgemeinerte Anwendbarkeit und Erschließung der vereinigten maschinellen Kraft- und Wärmelieferung.

Zwar ist durch die Schmidtsche Heißdampf-Gesellschaft der Weg gewiesen, mit Hilfe des Höchstdruckes den thermischen Wirkungsgrad von Kolvendampfmaschinen mit Kondensation in überraschender Weise bis auf etwa 28% Dampfausnutzung, entsprechend

23% Brennstoffausnutzung, zu steigern, aber der reine Kraftbetrieb mit der beim Dampfmaschinenprozeß physikalisch bedingten Abführung des erheblichsten Teiles der Brennwärme im Kondensator entzieht immer noch nahezu vier Fünftel der aufgewendeten Wärme einer nützlichen Verwendung.

Wie wir aber üblicherweise in Bestfällen bei reiner Kraftwirtschaft bei den gegenwärtigen Betriebsdrücken Kohle vergeuden, verdeutlichen folgende Zahlen:

Ein modernes, technisch vollkommen eingerichtetes und geleitetes Großkraftwerk, etwa von der Art Zschornewitz, nimmt täglich 1000 Waggons Rohbraunkohlen auf, gegen 230 Waggons fahren in der Kesselanlage und durch die Schornsteine in die Lüfte, gegen 600 Waggons stürzen sich in die Kühltürme, und nur etwa 150 Waggons schlüpfen in Kabeln nach Berlin. — Die Berliner aber frieren.

Das kann noch nicht die Wärmewirtschaft sein, die uns nottu. Man wird sich fragen müssen, ob es künftig noch richtig ist, auf dem bisherigen Wege fortzuschreiten und zentrale Großkraftwerke mit dem einseitigen Blick auf die Kraftversorgung der Kohle wegen auf deren Lagerstätten oder in deren Nähe zu errichten. Oder, ob es nicht zweckmäßiger ist, mehr und mehr größere Bedarfszonen von Heiz- und Fabrikationswärme lokal zusammenzufassen und in das Herz solcher organisierter Wärmebedarfsgebiete örtliche Heizkraftzonenzentralen zu stellen. Es ist immer noch billiger, Kohle zu verfrachten, als sie zu vernichten. Kraftwärme und Heizwärme, beide wurzeln in derselben Brennwärme und sie sind nur verschiedene Teile dieser kostbaren und unentbehrlichen Energie. Daher keine Krafterzeugung ohne nützliche Nachverwendung der restlichen Brennwärme als Abdampfwärme zu Heizzwecken durch Verflüssigung; keine Erfüllung eines Heizzweckes ohne nützliche Verwendung der nur wenig zu vermehrenden Brennwärme als Kraftwärme zur Krafterzeugung durch maschinelle Expansion. Es ist wärmewirtschaftlich erforderlich, im weitesten Umfange sowohl den reinen Kraftbetrieb als auch den reinen Heizbetrieb durch den vereinigten Heizkraftbetrieb für Kraft- und Wärmelieferung zu ersetzen.

Zwar gestattet der reine Heizbetrieb in physikalischer Hinsicht von vornherein die volle Ausnutzung der eingesetzten Brennwärme; er läßt aber die Gelegenheit der Herstellung hoch im Preise stehender Kraft mit einem nur geringen Mehraufwand an zusätzlicher Brennwärme unbenutzt. Bei vereinigtem Heizkraftbetrieb und restloser Ausnutzung der im Dampfmaschinenprozeß abzuführenden Brennwärme als Heizwärme steigt theoretisch die Ausnutzung der gesamten Brennwärme auf 100% für Kraftwärme und Heizwärme zusammengekommen, und der Wärmeverbrauch der geleisteten Pferdestärke entspricht ihrem Wärmeäquivalent. Praktisch können wir an eine Gesamtausnutzung bis zu 75% herankommen und die Pferdestärkenstunde mit 725 WE Kraftwärmeverbrauch, auf die Maschine bezogen, oder mit rund 1000 WE gesamtem Brennwärmeverbrauch, auf Maschine und Kessel bezogen, leisten. Das heißt, die Kraftlieferung der Heizkraftmaschine erscheint in der Wärmebilanz der Gesamtanlage nur mit rund 1 kg Dampfverbrauch, gleichviel, ob die Maschine als Kraftmaschine ein Dampffresser ist oder nicht, weil die ungenutzte und Verlustwärme dem Nachzweck der Heizung zugute kommt.

Der Weg, den wir einzuschlagen haben, um mechanische Arbeit aus Brennwärme mit 1 kg Dampf pro PS, also mit 725 bzw. 1000 WE, zu leisten, liegt also klar vor uns:

Er heißt vereinigter Kraft- und Heizbetrieb mit Gegendruckmaschinen unter jeweils vollständiger Ausnutzung der Abdampfwärme durch nützliche Heizzwecke. Diese Erkenntnisse beherrschen uns längst, und trotzdem gehen unnötigerweise in zahllosen Fällen die Deckung des Kraft- und Wärmebedarfs selbständig nebeneinander her; auch in vielen Betrieben der chemischen Technik besteht dieser unerwünschte Zustand.

Die Schwierigkeit liegt eben darin, daß die einzelnen Kraftanlagen überhaupt keine oder mindestens keine ausreichende Absatzmöglichkeit für Heizwärme haben, oder aber, daß jeweils Kraftbedarf und Heizbedarf örtlich und zeitlich nicht übereinstimmen. Ferner darin, daß schon für beschränkte Entfernung die Fortleitungswiderstände des Heizungsnetzes erheblich werden. Für die bisher üblichen Betriebsdampfspannungen ergeben sich aber schon bei mäßiger Steigerung des Gegendruckes über 3 Atm. kostspielige, große, hinsichtlich Kraftlieferung in der Leistungsfähigkeit stark beeinträchtigte Maschinen.

Die Abhilfe wird also darin zu liegen haben, daß wir Maßnahmen bedenken zur Gleichmachung von Kraftbedarf und Heizbedarf und beide zueinander bringen, sowie daß wir uns einer auch bei höherem Gegendruck mit geringem spezifischen Dampfverbrauch arbeitenden leistungsfähigen Kraftmaschine bedienen.

Dieses Ziel enthält:

1. eine organisatorische Aufgabe,
2. eine technische Aufgabe.

1. Die organisatorische Aufgabe: Sie hat sich darauf zu erstrecken, daß durch Betriebs- und Fabrikationsorganisation im Einzelbetrieb mehr wie bisher Kraft- und Heizbedarf einander angepaßt, und daß unter Umständen durch Verbindung von bisher selbständigen Einzelbetrieben der Ausgleich gefördert wird. Die zentrale Zusammenfassung der Kraftlieferung ist dank der Möglichkeiten der elektrischen Fernübertragung bereits aufs höchste entwickelt.

Die zentrale Zusammenfassung der Heizwärmelieferung wird auf einen bescheideneren Aktionsradius beschränkt sein, so lange wir auf das Wasser in flüssiger oder in Dampfform und auf Rohrleitungsnetze als Verkupplungsmittel angewiesen sind. Jedes Wärmeverbrauchscenter wird also grundsätzlich keinen fernzentralen, sondern einen lokalzentralen Charakter haben; die Heizkraftzentralen, die örtliche Wärmezentren beliefern, oder Heizkraftanlagen, die mit einander ausgleichend zusammenwirken, müssen einander angemessen benachbart sein.

Unsere elektrischen Großzentralen-Überlandwerke haben sich als reine Fernkraftwerke entwickelt; man setzt sie auf die Kohle, um den Bahntransport der Kohle durch den elektrischen Transport im Kabel zu ersetzen. Sie werden also immer nur teuren Strom liefern können und wertvolle Brennwärme vergeuden, sofern es in dem einen oder anderen Falle nicht gelingt, in ihrer Nachbarschaft wärmeverbrauchende Industrien anzusiedeln.

Gewiß berühren wir in allen diesen Hinweisen betreffend den vereinigten Kraft- und Heizbetrieb kein grundsätzlich neues Problem, auch nicht hinsichtlich der organisatorischen Aufgabe. Man wird vielleicht sagen, es ist alles schon dagewesen und auf die allbekannten Schwierigkeiten hinzuweisen.

Ich glaube, man hat zu erwider — nein —; die abnorme Wirtschaftslage ist neu geworden, und sie erfordert eine erneute, verallgemeinerte Behandlung der Energiewirtschaftsfragen in großzügiger, gemeinwirtschaftlicher Auffassung; auch in bezug auf das Heizen im weiteren Sinne, das keine ausschließlich einzelwirtschaftliche Anlegenheit mehr darstellen sollte.

Auch kann zur Überwindung der Schwierigkeiten immerhin viel Geld zu Lasten der zu erwartenden Ersparnisse ausgegeben werden.

2. Die technische Aufgabe: Bei Besprechung der technischen Mittel zur Durchführung eines vervollkommen und verallgemeinerten vereinigten Kraft- und Heizbetriebes haben wir von den üblichen bisher eingeschlagenen Wegen auszugehen. Wir kennen reinen Gegendruckbetrieb mit mäßigen Gegendrücken. In engeren Grenzen können zeitweise Abweichungen von Abdampflieferung und Heizdampfbedarf auch hier beherrscht werden, fehlender Abdampf wird durch gedrosselten Zusatz — Frischdampf gedeckt; überschüssiger Abdampf geht ins Freie. Bei vollständigem zeitweisem Wegfall der Heizung schaltet man die Maschine auf Kondensation.

Auch das Parallelarbeiten einer Kondensationsmaschine und einer Heizkraft-Gegendruckmaschine ist üblich. In gewissen Grenzen kann dann wechselndem Heizdampfbedarf entsprochen werden durch Leistungsverschiebung zwischen beiden Maschinen.

Wir werden damit hinübergeführt auf den Fall stärkerer Schwankungen des Heizdampfbedarfes gegenüber der Kraftlieferung. Wenn wir einer Gegendruckmaschine den Abdampf für Heizzwecke nicht abnehmen, dann ist es natürlich mit dem günstigen Wärmeverbrauch von 725 WE und 1 kg Dampf vorbei, und wir laufen Gefahr, bei zu schwacher Abdampfabnahme mit vereinigtem Heizkraftbetrieb schlechter zu arbeiten, als bei getrennter Anlage. Unausgenutzte Abdampfwärme bedeutet Mehrverbrauch an Wärme und Minderung der Ersparnis des kombinierten Heizkraftbetriebes. Die Ersparnis ist also nur noch gleich der ausgenutzten Abwärmenenge vermindert um den Mehrverbrauch der unwirtschaftlichen Heizkraftmaschine gegenüber der reinen Kraftmaschine mit Kondensation.

Bei nur teilweiser Inanspruchnahme der Abwärme muß also geprüft werden, ob und welche Ersparnis der Heizkraft-Gegendruckbetrieb gegenüber getrenntem Betrieb mit Kondensation noch erwarten läßt.

Will man auch bei schwankender Dampfentnahme und Laständerung innerhalb weiter Grenzen trotzdem Ersparnis durch Abdampfheizung sicherstellen, so ersetzt man die Heizkraft-Gegendruckmaschine durch die Heizkraft-Anzapf- oder Entnahmemaschine. Die Entnahme erfolgt an einer dem Heizdruck entsprechenden Zwischendruckstufe der Turbine oder aus dem Aufnehmer der Verbundkolben-Kondensationsmaschine; auf sonstige Einzelheiten bei Gleichdruckmaschinen oder bei der Missong-Bauweise soll hier nicht eingegangen werden. Mit der Zwischendampfentnahme ist für den entnommenen Dampfteil die thermische Vollausnutzung erreicht, während der nicht entnommene Dampfteil die thermische Ausnutzung der Kondensationsmaschine als reine Kraftmaschine hat, allerdings unter Berücksichtigung der etwas abweichenden Bauverhältnisse des Entnahmetyps gegenüber reinen Kraftmaschinen.

Je kleiner die Prozentziffer der Entnahme, um so höher der Wärmeverbrauch pro PS z. B.:

Anzapfmaschine	75%	Entnahme	2,3 kg Dampf
	50%	"	3,3 kg "
(gegenüber	100%	"	1 kg "

Der Vorteil des Kombinationsbetriebes verschwindet dann mehr und mehr. Das Entnahmeprinzip war erfolgreich und ist zurzeit wohl beherrschend durch die ihm innewohnenden Ausgleichseigenschaften gegenüber schwankendem Heiz- und Kraftbedarf, und es hat die einzelbetriebliche Verbesserung der Wärmewirtschaft durch vereinigten Heizkraftbetrieb vielenorts gefördert.

Als neue Mittel für die ausgedehnteste Anwendung des vereinigten Kraft- und Heizbetriebes halte ich zwei Dinge für nützlich:

1. Die Höchstdruck-Gegendruckbetriebsweise der Schmidt-schen Heißdampf-Gesellschaft;
2. Die Dampfspeicherung etwa nach den Ruths-schen Prinzipien

Zu 1. Hinsichtlich der Höchstdruck-Gegendruck-Betriebsweise beziehe ich mich ebenfalls auf die Veröffentlichungen des Kasseler Vortrages und beschränke mich auf folgende Bemerkungen. Die in Kassel vorgeschlagene Höchstdruck-Gegendruck-Betriebsweise hat drei wichtige Wirkungen:

a) Der Höchstdruck ermöglicht die Anwendung sehr hoher Gegendrücke bis zu 10 Atm. und mehr, so daß die Abdampffortleitung nicht nur auf nächste, sondern auch auf mittelgroße Zonenentfernung gelingt.

b) Durch die Anwendung von Höchstdrücken wird zugleich erreicht, daß die Heizkraft-Gegendruckmaschine als Kraftmaschine selbst bei hohen Gegendrücken leistungs- und regulierfähig bleibt und mit mäßigem spezifischen Dampfverbrauch arbeitet, so daß also jedes Kilogramm Abdampf eine beträchtliche Arbeitsleistung vorweg zu gewinnen gestattet.

c) Indem die Höchstdruck-Gegendruck-Betriebsweise hohe Abdampfspannungen gestattet, ist der Weg zur Durchführung von Abdampfprozessen mit höheren Heizdampftemperaturen freigegeben.

Man hat die Ansicht geäußert, daß für Einführung höherer Heizdampftemperaturen und daher höherer Gegendrücke kein praktisches Bedürfnis bestehe. Es wird von besonderem Interesse sein, diesen Punkt in der Diskussion zu erörtern. Ich vertrete die Ansicht, daß höhere Heizdrücke manche aussichtsvolle Verwendung haben, abgesehen davon, daß es untnlich ist, die Entwicklung der Bedürfnisfrage mit dem Blick auf den heutigen Stand eingewohnter Bedürfnisse zu betrachten.

Nun ist aber die Schaffung höherer Heiztemperaturen gar nicht der bedingende Zweck der neuen Gegendruck-Betriebsweise mit Höchstdruck, sondern nur eine ihrer verwertbaren Wirkungen. Die Vorteile des Höchstdruckes treten vielmehr sowohl bei den üblichen bisherigen Gegendrücken, als auch bei gesteigerten Gegendrücken hervor.

Unter Hinweis auf den Kasseler Vortrag erachte ich als einwandfrei nachgewiesen, daß die Anwendung des Höchstdruckes das Mittel an die Hand gibt, aus der Gewichtseinheit des in der Gegendruckmaschine arbeitenden Dampfes ein bisher nicht erreichtes Maximum von maschineller Kraftleistung mit einfacher, billiger und betrieblich leicht beherrschbarer Maschine heranzuholen. Man vergegenwärtige sich die theoretischen Angaben in Zahlentafel 5, 6 und 7, auf Seite 750, 751 der Zeitschrift der Vereine deutscher Ingenieure, Jahrgang 1921.

Hier nach ergibt sich:

Anfangsdruck	Gegendruck	Theoretisch. Dampfverbrauch d. verlustlosen Maschine pro PS/Stunde	Theor. erzielbare Leistung auf je 1000 kg Dampf
15 Atm.	6 Atm.	10,80 kg	92,7 PS.
60 "	6 "	5,10 "	196 "
15 "	12 "	42,10 "	23,7 "
60 "	12 "	6,80 "	147 "

In diesen Zahlen tritt die befriedende Wirkung der Steigerung der bisherigen Betriebsspannungen im kühnen Sprung von 15 auf 60 Atm. deutlich zutage. Diese Wirkung beruht auf der von Hartmann gefundenen Erkenntnis über das überraschende Verhalten der Dampfverbrauchs zunahme bei steigenden Gegendrücken im Gebiete höchster Anfangsdrücke. Es war uns allgemein bekannt, daß bei den bisher üblichen Betriebsspannungen schon bei mäßig steigendem Gegendruck der spezifische Dampfverbrauch der Gegendruckmaschine mit steigender progressiver Zunahme verläuft, so daß man Gegendruckmaschinen nicht gerne Gegendrücke über 3 Atm. zumutete, um nicht zu schwere, kostspielige und in bezug auf Kraftlieferung zu wenig leistungsfähige Maschinen zu erhalten. Man hat zwar vorantastend aus theoretischen Erwägungen heraus angedeutet, daß eine Steigerung des Wärmegefälles anzustreben sei, aber man hat die Schlüssefolgerung in flüchtiger Unterlassung nicht zu Ende geführt.

Erst die oben erwähnte zielsichere Forschung stellte fest, daß bei steigendem Betriebsdruck die Zunahme des Dampfverbrauches für wachsenden Gegendruck mehr und mehr verflacht, und daß bei Betriebsspannungen über 30 Atm. schließlich ein Druckgebiet erreicht wird, in dem der Dampfverbrauch für hohen Gegendruck in überraschend geringen Maße den für niedrigen Gegendruck übersteigt und die wachsende Progression der Dampfverbrauchs zunahme verschwindet.

Ich greife zurück auf das eben angegebene Beispiel, bei dem für wachsenden Gegendruck von 6 auf 12 Atm. bei 15 Atm. Anfangsspannung der Dampfverbrauch von 10,8 auf 42,10 kg steigt, während für 60 Atm. der Dampfverbrauch nur von 5,1 auf 6,8 kg zunimmt.

Demnach liegt es auf der Hand, daß der Höchstdruckbetrieb die Gegendruckmaschine in weiten Grenzen unempfindlicher macht gegen hohen Gegendruck, der nun nicht mehr zu fürchten ist. Gelangte die bisherige Gegendruckmaschine schon bei mäßigem Gegendruck an die Grenze wirtschaftlicher und technischer Anwendbarkeit, so ist bei

der Höchstdruckmaschine hingegen eine unzulässige betriebliche Entwertung als kraftliefernde Einrichtung selbst für hohen Gegendruck nicht vorhanden, sie bleibt sparsam im Dampfverbrauch und wirksam in der Kraftlieferung. Ein Blick in das Arbeitsdampfdiagramm der verlustlosen Dampfmaschine zeigt ja ohne weiteres, daß der erhebliche Flächenzuwachs im Höchstdruckgebiet die Flächenwegnahme im Gegendruckgebiet wirksam ausgleicht, so daß die Gegendruckmaschine mit Höchstdruckbetrieb verhältnismäßig unempfindlich sein muß in bezug auf Gegendruckschwankungen und in bezug auf die Größe der Kraftlieferung, sowie anpassungsfähig in bezug auf die Abgabe von Heizwärme, deren Mengenregelung auch durch Regulierung der Gegendruckspannung beeinflußt werden kann. Gestalten die Betriebsverhältnisse, mit niedrigem Gegendruck auszukommen, so wirkt sich der Einfluß des Höchstdruckdampfes aus durch erhebliche Verminderung des spezifischen Dampfverbrauches bei der Kraftlieferung, und es läßt sich dann aus jedem Kilogramm Abdampf ein bisher nicht erreichter Höchstwert von Kraftleistung gewinnen. Bei höherem Gegendruck wird der ökonomische Einfluß des Höchstdruckdampfes gemildert, und es überwiegt seine Bedeutung für die Aufrechterhaltung der Größe der Kraftlieferung.

Wir haben somit in der Höchstdruck-Gegendruckmaschine eine Heizkraftmaschine für vereinigte Kraft- und Wärmelieferung, die überraschend viel Arbeit pro 1 kg Abdampf als wertvolles Nebenerzeugnis liefern kann und einen Abdampf hoher Spannung und damit hoher Heiztemperatur von günstigen Fortleitungseigenschaften zur Versorgung auch ausgedehnter Heizungsnetze.

Zur Überbrückung größerer zeitlicher und örtlicher Verschiedenheiten von Kraft- und Wärmebedarf ist nun der gegebene Weg die Aufstellung von Wärmespeichern, soweit der Ausgleich von Kraft- und Wärmebedarf nicht betriebsorganisatorisch gelöst werden kann. Wir sind damit bei dem zweiten technischen Mittel angelangt, dessen Bedeutsamkeit für den vereinigten Kraft- und Heizbetrieb ich nur kurz streifen will.

Es ist klar, daß die verhältnismäßig geringe Leistungseinbuße bei hohem Gegendruck in ausnehmend günstiger Weise die Möglichkeit bietet, vorübergehend überschüssigen Abdampf bei höherem Speicherdruck anzusammeln und aus dem Speicher mit günstigen Fortleitungseigenschaften abzuliefern. Es wird daher die Höchstdruckkesselanlage, verbunden mit Höchstdruck-Gegendruckkolbenmaschine und mit Wärmespeicher diejenige Gesamtheit darstellen, welche den Entwicklungsbedürfnissen des vereinigten Kraft-Heizbetriebes am besten entspricht.

Ich betrachte es als einen günstigen Zufall, daß die Wärmespeicherung in den letzten Jahren durch die Entwicklung des Ruths-Wärmespeichers kräftig gefördert worden ist. Es tritt darin eine reife, großzügig durchdachte Methode und Ausbildungsform entgegen. An sich ist die Dampfspeicherung längst bekannt und angewendet. Es sei nur hingewiesen auf die Aufspeicherung von Dampfwärme in Wasser durch Drucksteigerung oder die Abgabe des Dampfes aus dem Speicher unter Druckminderung durch den für Abdampfturbinen benutzten Rateauspeicher. Ebenso kennt die Praxis die Aufspeicherung von Dampf ohne Wasser teils in einem Behälter mit konstantem Volumen (sogenannte Raumspeicher), teils in einem Raum mit konstantem Druck (sogenannte Glockenspeicher). Die genannten Speicher dienen jedoch in der Hauptsache engbegrenzten örtlichen Einzelzwecken, insbesondere, um den Auspuffdampf von absatzweise arbeitenden Maschinen aufzuspeichern und ihn stetig einer Niederdrukdampfturbine mit Abdampfbetrieb oder Zweidruckbetrieb zuzuführen. Ruths stellte sich hingegen die Aufgabe, die gesamte Dampfenergiiewirtschaft dem Gesichtspunkte der Dampfspeicherung zu unterstellen. Auch hier tritt uns kein neues physikalisches Prinzip entgegen, aber ein neues Ausmaß seiner Auswirkung und Anwendung. Es war meine Absicht, über diese Angelegenheit Näheres zu berichten, aber diese Absicht ist überholt durch die innerhalb der letzten beiden Wochen in der Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure, Heft 21 und 22, Jahrgang 1922, veröffentlichten Originalaufsätze von Dr.-Ing. Ruths. Bekanntlich hat sich ein leistungsfähiger Konzern gebildet, der den Bau solcher Speicheranlagen betreibt.

Man wird auf Grund der Darlegungen kaum zweifeln dürfen, daß die energiewirtschaftlich wichtigen Zusammenfassungsbestrebungen zur lokalzentralen Verknüpfung von Kraft- und Wärmelieferung durch die Höchstdruck-Gegendruck-Betriebsweise und durch die Dampfspeicherung großen Stils in der Tat aussichtsvoll angeregt wird. Je mehr wir uns in diese Angelegenheit vertiefen, um so mehr werden wir vorwärtsführende Entwicklungsgedanken fühlen und die diesen Angelegenheiten innewohnende gewisse Größe und gesunde technische Kraft, die es auszuwerten gilt zur Förderung der Aufgaben einer gemeinsinnig erfaßten Wärmewirtschaft, bei deren Lösung die chemische Technik eine gewichtige Rolle spielt. Gangbar erscheinende Wege zum Aufbau müssen trotz Schwierigkeiten ausgebaut werden; gerade der Chemiker und der Ingenieur sind berufen, der deutschen Wirtschaft in ihrer Ausplündierung und Armut zu helfen und aus den Urkräften der Natur, — Feuer, Wasser, Luft und Erde — mit germanischem Geist immer vollendetere wertvolle materielle Kulturwerte zu schaffen. Und nichts führt uns mehr zusammen als die deutschen Kohlen, denn wir wissen, sie sind nicht allein die Träger pyrogenkalorischer Energie sondern zugleich die Träger wertvoller chemi-

scher Affinitäten. Wir gedenken der breiten, aussichtsvollen Entwicklung der Wertstoffgewinnung aus Kohlen trotz der Hemmungen, denen nun einmal technisch-wirtschaftliche Probleme unterliegen, und des erheblichen Einflusses, den die Urtegewinnung aus Steinkohlen und Braunkohlen auf die Brennstoffverwertung- und Wirtschaft schon heute ausübt.

Unsere technische Arbeit am Neuen wird zu geschehen haben, gewiß nicht ohne vorsichtige kritische Abwägung der herandrängenden neuen Anregungen und Vorschläge, aber doch immer im Sinne bejahenden Ingenieurgeistes und in freier Unbefangenheit.

Der sicherste Weg, die deutsche Qualitätskohle von ihren Sklavenfesseln zu befreien, wird sein, durch technische Fortschritte die Gegenseite davon zu überzeugen, daß die deutsche Wirtschaft auch mit wenig Kohle und mit qualitätsgeringer Kohle zu blühen vermag.

[A. 145.]

## Einwirkung von Brom auf Methylal.

Von Prof. Dr. FRANZ FEIST.

(Nach Versuchen von A. CMENTEK.)

Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

Vorgetragen auf der Hauptversammlung in Hamburg am 9. 8. 1922 in der Fachgruppe für organische Chemie.

(Eingeg. am 13./6. 1922.)

Einige Beobachtungen, die abseits von meinem eigentlich en Arbeitsgebiet gemacht wurden, seien hier kurz mitgeteilt. Zu Kondensationszwecken sollte ein gebromtes Methylal  $\text{CHBr}(\text{OCH}_3)_2$  oder  $\text{CBr}_2(\text{O}\cdot\text{CH}_3)_2$  bereitstehen. Bisher war die Einwirkung von Brom auf Methylal anscheinend nicht studiert worden, dagegen hat de Sonay<sup>1)</sup> aus Chlor und Methylal zwei Verbindungen erhalten, die er zunächst als in den Methylgruppen chlorierte Methylale:  $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$  Kochp. 95° und  $\text{CH}_3(\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{Cl})_2$  (Kochp. 127°) betrachtete, da sie mit Wasser Formaldehyd, aber keine Ameisensäure lieferten. Bald darauf gewann Descudé<sup>2)</sup> aus Polyoxymethylen und Phosphortrichlorid ein Dichlorid vom Kochp. 166°, das er nun als  $\text{CH}_3(\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{Cl})_2$  ansah und womit er die Berechtigung der de Sonayschen Formeln in Zweifel zog. Henry, dessen Assistent de Sonay war, kam dann<sup>3)</sup> auf Grund der Betrachtung von Siedepunktsregelmäßigkeiten zur Überzeugung, daß die de Sonayschen Verbindungen die Chloratome mittelständig, in der Methylengruppe, enthalten. Die Entscheidung brachten erst Litterscheid und Thimme<sup>4)</sup>. Sie stellten durch Salzsäuregas aus Formaldehyd oder Trioxymethylen (neben Mono- und Dichlormethyläther) ein sogenanntes „Dichlortrloxymethylen“  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}$  und geringe Mengen eines „Dichlortetraoxymethylen“  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}$  her, gewannen auch aus Methylal und Chlor die beiden de Sonayschen Produkte und zeigten, daß die Dichlorderivate beiderlei Herkunft identisch, und daß in allen die Chloratome endständig gebunden sind. Sie charakterisierten und analysierten die Verbindungen in Form der Gold- und Platinsalze ihrer Additionsprodukte mit tertiären Basen (Pyridin oder Trimethylamin). Somit war eine Verbindung  $\text{CCl}_2(\text{O}\cdot\text{CH}_3)_2$  noch nicht bekannt. Die oben beschriebenen Chlorverbindungen sieden wesentlich höher als Methylal (Kochp. 41°), der Regel entsprechend, daß der Eintritt von Halogen in eine Verbindung deren Siedepunkt erhöht, namentlich wenn das Halogen in endständiger Stellung, weniger, wenn es mittelständig gebunden ist.

Wenn bei der Reaktion von Brom auf Methylal analog die Verbindungen  $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$  und  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{Br}$  entstehen, so sind für diese auch höhere Siedetemperaturen, wenn auch tiefere als bei den Chlorverbindungen, zu erwarten. In der Tat liefert diese leicht sehr heftig verlaufende Umsetzung beträchtliche Mengen hochsiedender Fraktionen, die aber nicht von überschüssigem Brom ohne Veränderung getrennt werden konnten und daher vorerst nicht weiter untersucht wurden. Interessant war aber, daß nicht geringe Mengen, unter 20° siedende Produkte entstanden, welche durch ein besonderes Destillationsverfahren frei von Brom erhalten wurden und neben Brommethyl (Kochp. 4,5°) eine bei 14,5–15° siedende, wasserhelle Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}_2$  enthielten, welch letztere ihren Umsetzungen gemäß als das gesuchte Dibrommethylal  $\text{CBr}_2(\text{O}\cdot\text{CH}_3)_2$  anzuerkennen ist. Zur Darstellung läßt man zu mit Eis-Kochsalz gekühltem Methylal tropfenweise reines Brom fließen. Auf das Reaktionsgefäß ist ein in Kältemischung gebetteter Schiangenfühler aufgesetzt, an den sich ein senkrecht absteigender Kugelkühler und das Auffanggefäß, beide mit Eis-Kochsalz gekühlt, anschließen. Zur Verbesserung der Ausbeute läßt man das Reaktionsgemisch zwei Tage gekühlt stehen und destilliert dann durch vorsichtiges Erwärmen des Reaktionsgefäßes mit lauem Wasser das Rohprodukt über. Dies wurde dann aus einem ähnlichen Apparat, dessen Kühlern und Vorlage mit Eis-Kochsalz gekühlt waren, roh fraktioniert in die bis 30° übergehenden Anteile, dann zwei geringe Mischfraktionen von 30–60° und 60–90° und das Hochsiedende von

90–125°. Das Tiefstesiedende war bloß gelbrosa, die höheren Anteile bis rubinrot durch freies Brom gefärbt. Durch Schütteln mit Quecksilber in Druckflaschen konnte die Brombeimengung ohne großen Substanzerlust und weitgehende Zersetzung des gebildeten Dibrommethylals nicht befreit werden. Man kam zum Ziel, indem die tiefstesiedende Fraktion in gleichem Destillationsapparat, aber mit Kühlung durch feste Kohlensäure, nochmals fraktioniert wurde. Das Brom wurde so vollkommen zurückgehalten. Die Hauptmengen gingen von 4,5–7° (Methylbromid) und von 14,5–15° über neben geringeren Mengen dazwischen und höher siedender Teile. Analysiert wurde die Fraktion Kp. 4,5–7°, eine Mischfraktion von 9–11° und die Fraktion 14,5–15°, und zwar wurde bei den Verbrennungen die Substanz in einem, in fester Kohlensäure gekühlten Kugel-U-Röhrchen, das beiderseits zu Kapillaren ausgezogen und zugeschmolzen war, zwischen Trockenapparat und das mit Bleichromat und Silberspirale beschickte Verbrennungsrohr eingeschaltet, dann durch Abbrechen der dem Rohr zugewandten Kapillare allmählich (Klemmschraube) der Überdruck im U-Rohr entspannt, darauf durch zeitweises Entfernen des Kältebades, schließlich durch Handwärme und laues Wasser die Substanz verdampft und zuletzt nach Öffnen der zweiten Kapillare Sauerstoff durchgeleitet. — Bei den Brombestimmungen nach Carius wurde, nach einem Kunstgriff von Wetzel, das mit Substanz gefüllte Kugelchen nach dem Zusammelzen des Rohres durch eine darin befindliche 25 cm lange Röhre, welche die Salpetersäure und das Silbernitrit enthält, zertrümmt. Dadurch wird vermieden, daß Glassplitter des Kugelchens in das Bromsilber gelangen.

### Fraktion 4,5–7°:

1,5775 g	gaben 12,68%	C	und 3,10%	H
0,9934 g	12,78%	C	3,21%	
Ber. für $\text{CH}_3\text{Br}$ :	12,63%	C,	3,16%	H, 84,21% Br

### Fraktion 9–11°:

1,5221 g	gaben 13,88%	C	und 3,19%	H
1,7114 g	14,22%	C	3,29%	
1,0276 g	14,09%	C	3,03%	
0,3919 g	0,6913 g AgBr = 75,17%	Br		
0,3907 g	0,6901 g	"	= 75,07%	
0,4651 g	0,8363 g	"	= 76,52%	

### Fraktion 14,5–15°:

0,8796 g	gaben 15,14%	C	und 3,26%	H
0,8406 g	16,01%	C	3,27%	
0,7288 g	15,47%	C	3,74%	
1,5995 g	15,29%	C	3,13%	
2,0427 g	15,04%	C	3,25%	
1,6303 g	16,00%	C	3,44%	
0,3466 g	0,5893 g AgBr = 69,93%	Br		
0,5108 g	0,8290 g	"	= 69,07%	
0,3427 g	0,5604 g	"	= 69,59%	
0,3006 g	0,4899 g	"	= 69,35%	
0,2304 g	0,3880 g	"	= 71,66%	
0,4568 g	0,7594 g	"	= 70,75%	

Ber. für  $\text{CBr}_2(\text{OCH}_3)_2$ : 15,39%, C, 2,85%, H, 68,34% Br.

Die Bromwerte stimmen in Anbetracht, daß die vollkommene Trennung des Dibrommethylals von Brommethyl kaum durchführbar ist, genügend, denn ein Gehalt von 5% Methylbromid steigert den Bromgehalt schon auf 69,15%.

Das Dibrommethylal  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}_2$  ist eine farblose, etwas stechend, doch nicht wie Kohlenoxychlorid oder -bromid riechende Flüssigkeit, die sich bei gewöhnlicher Temperatur zu einem nicht brennbaren Gase verflüchtigt und sich beim Aufbewahren im zugeschmolzenen Gefäß schon nach etwa einer Woche durch freiwerdendes Brom schwach gelb färbt. Auffallend ist der tiefe Siedepunkt der Verbindung, tiefer als der des Kohlenoxybromids (Kp. 64–65°), als dessen Dimethylal-derivat sie ja anzusehen wäre, während Methylal (Kp. 41°) etwa 60° höher als der ihm zugrunde liegende Formaldehyd (Kp. 21°) siedet. Die Verbindung ist außerordentlich reaktionsfähig. Bei der Beweglichkeit ihrer Bromatome addiert sie wohl ohne Zweifel tertiäre Amine zu quaternären Ammoniumverbindungen mit charakteristischen Gold- und Platinsalzen. Wir mußten dahingehende Versuche unterlassen, da Platin- und Goldsalze damals kaum beschaffbar waren und dem Materialverbrauch überhaupt bei der schwierigen Hantierung mit den so flüchtigen, rasch zersetzbaren Substanzen bei ihrer Darstellung Reinigung, Analyse usw. eine Grenze gesetzt war. Von besonderem Interesse und für die Konstitution beweisend ist aber, daß dieser Dimethyläther anserordentlich leicht verseifbar ist und selbst bei Eis kalte eine Reihe von Verbindungen methyliert, wie es Methylbromid unter gleichen Bedingungen nicht vermag. Wir untersuchten die Einwirkung des Dibrommethylals auf Wasser, Anilin, Naphtholnatrium sowie die Natriumverbindungen des Acetessigesters, Malonsäureester und der Zimtsäure. Das bei der Umsetzung (Verseifung) intermedia entstehende Hydrat des Kohlenoxybromids  $\text{CBr}_2(\text{OH})_2$  oder dessen Natriumverbindung  $\text{CBr}_2(\text{ONa})_2$  zerfällt sofort in 2 HBr (oder 2 NaBr und  $\text{CO}_2$ ). Die Kohlensäure wurde bei sämtlichen Umsetzungen gemessen.

Dibrommethylal und Wasser reagieren also im Sinne der Gleichung  $\text{CBr}_2(\text{OCH}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{CH}_3\cdot\text{OH} + 2 \text{HBr} + \text{CO}_2$ , daneben bilden sich noch geringe Mengen Formaldehyd und Ameisensäure.

<sup>1)</sup> Bull. Acad. r. Belg. (3) 26, 629; 28, 102.

<sup>2)</sup> Bull. (3) 11, 416; 35, 961; Bull. Acad. r. Belg. 1906.

<sup>3)</sup> Bull. Ac. r. Belg. 206, 1906.

<sup>4)</sup> Ann. d. Ch. 834, 1.