



B e r i c h t s

Auswertung der Verbrennungsgleichung.

# Inhaltsverzeichnis

Seite

Einleitung.	1
A. Allgemeine Verbrennungsgleichung.	2
B <sub>1</sub> Luftbedarf, allgemein.	3
B <sub>2</sub> Luftbedarf der Kohlenwasserstoffe	3
B <sub>3</sub> Luftbedarf der einwertigen Alkohole.	4
C <sub>1</sub> Kohlensäurebildung, allgemein.	4
C <sub>2</sub> Kohlensäurebildung der Kohlenwasserstoffe.	4
C <sub>3</sub> Kohlensäurebildung der einwertigen Alkohole.	5
D <sub>1</sub> Verbrennungswasser, allgemein.	6
D <sub>2</sub> Verbrennungswasser der Kohlenwasserstoffe.	6
D <sub>3</sub> Verbrennungswasser der einwertigen Alkohole.	6
E <sub>1</sub> Volumenvergrößerung, allgemein.	7
E <sub>2</sub> Volumenvergrößerung bei Kohlenwasserstoffen.	8
E <sub>3</sub> Volumenvergrößerung bei Alkoholen.	9
F Heizwert.	10

B e r i c h t:

Auswertung der Verbrennungsgleichung.

Einleitung.

Bei motorischen Versuchen mit Kraftstoffen wird man oft in die Lage kommen, Werte wie

Luftbedarf,  
CO<sub>2</sub> max.,  
Verbrennungswasser,  
Volumenvergrößerung,  
Heizwert,

zu berechnen, oder doch wenigstens zu schätzen. Es ist nun zweckmäßig, am Verhalten reiner Stoffe, - mit denen man bei systematischen Versuchen oft genug zu tun hat - zu zeigen, wovon die erwähnten Daten abhängen und wie sich bestimmte Gruppen von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen verhalten. Daß hierbei die Rechnung in einiger Breite dargelegt wird, kann als Vorteil angesehen werden, denn die Handbücher bringen meist nur die Schlußformeln, so daß demjenigen, der nicht ständig mit diesen Dingen zu tun hat, der Zusammenhang fehlt.

Es wird nun gezeigt, daß der Luftbedarf, die Kohlensäure und das Verbrennungswasser lediglich vom Verhältnis H:C abhängen und einfache Schaubilder möglich sind, die <sup>für</sup> alle, also auch für die technischen Stoffe, Gültigkeit haben. Bei der Vermehrung des Volumens, die durch die Verbrennung entsteht, verhalten sich bestimmte Gruppen von Kohlenwasserstoffen ganz verschieden und beim Heizwert spielt der Aufbau des Moleküls eine so wichtige Rolle, daß eine Berechnung lediglich aus dem Verhältnis H:C nicht möglich ist.

Interessant ist, daß alle Darstellungen einen ausgezeichneten Punkt ha-

ben, in dem sich die Eigenschaften der Paraffine, Olefine, Alkohole und mit wachsender Zunahme der Seitenketten auch die der Aromaten treffen. Dies hängt damit zusammen, daß alle Gruppen mit/Oliedersahl dem einfachen Verhältnis  $C_nH_{2n}$  zustreben.

Als Grundlage der Darstellungen dient das Gewichtsverhältnis H:C. Eine Leiter  $H \cdot 100/H + C$  gestattet die Ablesung, wenn der Wasserstoffgehalt in % gegeben ist. Diese Leiter gilt nicht für die Alkohole. Die an den Kurven angeschriebenen Zahlen bedeuten die Zahl der C-Atome.

A) Allgemeine Verbrennungsgleichung:

Bezeichnet man mit

- n = Anzahl der C-Atome
- n = " " H-Atome
- p = " " O-Atome
- s = " " S-Atome,

so ergibt sich z.B. Äthylalkohol  $C_2H_5OH$   $n = 2$   $n = 6$   $p = 1$ .

Die Verbrennungsgleichung lautet in Kilogramm:

a) Aufgewandt:

$$\begin{aligned}
 &(n \cdot 12 \text{ kg C} + n \cdot 1 \text{ kg H} + p \cdot \frac{32}{2} \text{ kg O}_2 + s \cdot 32 \text{ kg S}) + && \text{(Kraftstoff)} \\
 &(n \cdot 32 \text{ kg O}_2 + \frac{n}{2} \cdot \frac{32}{2} \text{ kg O}_2 - p \cdot \frac{32}{2} \text{ kg O}_2 + s \cdot 3 \cdot \frac{32}{2} \text{ kg O}_2) + && \text{(Sauerstoff)} \\
 &(n + n \cdot \frac{1}{4} - p \cdot \frac{1}{2} + s \cdot \frac{3}{2}) \cdot \frac{32 \cdot 76,7}{28,3} \text{ kg N}_2 && \text{(Stickstoff)}
 \end{aligned}$$

b) Erhalten:

$$n \cdot 44 \text{ kg CO}_2 + \frac{n}{2} \cdot 18 \text{ kg H}_2O + 0 \text{ kg O}_2 + n \cdot 80 \text{ kg SO}_3 + (n + \frac{n}{4} - \frac{p}{2} + s \cdot \frac{3}{2}) \cdot \frac{32 \cdot 76,7}{28,3} \text{ kg N}_2$$

Bei der Errechnung des eingebrachten Stickstoffs wurden folgende Verhältnisse benutzt:

	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Gewichtsteile	0,233	0,767
Raumteile	0,21	0,79

Die linke Seite der Gleichung lautet vereinfacht

$$\begin{aligned}
 c_1) & m \cdot 12 \text{ kg C} + n \text{ kg H} + p \cdot 16 \text{ kg O} + s \cdot 32 \text{ kg S} + \left(m + \frac{n}{4} - \frac{p}{2} + s \cdot \frac{3}{2}\right) \cdot 32 \text{ kg Sauerstoff, oder} \\
 c_2) & \text{ " " " " " " " " " " } + \left(\text{ " " " " }\right) \cdot \frac{32}{0,233} \text{ kg Luft.} \\
 c_3) & \text{ " " " " " " " " " " } + \left(\text{ " " " " }\right) \cdot \frac{32}{0,233} \cdot \frac{24,42}{28,95} \text{ m}^3 \text{ Luft} \\
 & \quad \quad \quad (735 \text{ mm Hg, } 15^\circ\text{C})
 \end{aligned}$$

B<sub>1</sub> Luftbedarf, allgemein:

a) bezogen auf Mol  $\left(m + \frac{n}{4} - \frac{p}{2} + s \cdot \frac{3}{2}\right) \cdot \frac{32}{0,233} \frac{\text{kg Luft}}{\text{Mol Kraftstoff}}$

b) bezogen auf 1 kg  $\frac{\left(m + \frac{n}{4} - \frac{p}{2} + s \cdot \frac{3}{2}\right) \cdot 137,25}{m \cdot 12 + n \cdot p \cdot 16 + s \cdot 32} \frac{\text{kg Luft}}{\text{kg Kraftstoff}}$

B<sub>2</sub> Luftbedarf der Kohlenwasserstoffe:

Für reine Kohlenwasserstoffe wird  $p = 0, s = 0$ , und  $m$  und  $n$  stehen in folgendem Verhältnis:

$$\frac{n}{12m} = \frac{H}{C} = \text{Gewichtsverhältnis}$$

Die vereinfachte allgemeine Gleichung (B<sub>1</sub>, b)

$$\frac{\left(m + \frac{n}{4}\right) \cdot 137,25}{m \cdot 12 + n} \frac{\text{kg Luft}}{\text{kg Kraftstoff}}$$

kann umgewandelt werden in

a)  $\frac{3 \frac{H}{C} + 1}{\frac{H}{C} + 3} \cdot 11,44 \frac{\text{kg Luft}}{\text{kg Kraftstoff}}$

Für reinen Kohlenstoff gilt  $n = 0$  und  $\frac{H}{C} = 0$  Luftbedarf 11,44 kg/kg

" " Wasserstoff "  $m = 0$  und  $\frac{H}{C} = \infty$  " 34,3 "

Nach der Gleichung B<sub>2</sub>, a ist auf Blatt 1 der Luftbedarf der reinen Kohlenwasserstoffe dargestellt in Abhängigkeit vom Verhältnis H/C, beginnend mit Kohlenstoff und endigend mit Methan. Einen ausgezeichneten Punkt stellen die Olefine dar, die nach der Formel  $C_nH_{2n}$  aufgebaut sind und sämtlich ein H/C-Verhältnis  $\frac{1}{6} = 0,167$  haben.

Zwischen diesem Punkt und Methan liegen die Paraffinkohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$ . Von Methan ausgehend, streben die Stoffe dieser Reihe auf den Punkt  $C_nH_{2n}$  zu, da bei den hochmolekularen Körpern das additive Glied 2, die existierenden  $H$ -Atome, das H/C-Verhältnis immer weniger beeinflussen.

Zwischen reinem Kohlenstoff und den Olefinen liegen alle übrigen Kohlenwasserstoffe. Die ungefähre Lage technischer Produkte, wie Teeröl, Gasöl, Benzin, ist angedeutet.

### B, Luftbedarf der einwertigen Alkohole:

Von den Nicht-Kohlenwasserstoffen sind die einwertigen Alkohole ebenfalls in Abhängigkeit vom H/C-Verhältnis dargestellt (Gleichung B, b,  $p = 1, s = 0$ ). Beginnend mit Methylalkohol, der dasselbe H/C-Verhältnis hat wie Methan, strebt die Kurve dem Punkt  $C_nH_{2n}$  zu, da das Atom Sauerstoff bei den höheren Alkoholen immer weniger in Erscheinung tritt.

### C, Kohlensäurebildung, allgemein.

Die rechte Seite der Hauptgleichung, darstellend die Verbrennungs-Ergebnisse lautet ( $A_p$ ):

$$m \cdot 44 \text{ kg CO}_2 + \frac{n \cdot 18}{2} \text{ kg H}_2\text{O} + s \cdot 80 \text{ kg SO}_2 + \left(m + \frac{n}{4} - \frac{p}{2} + s \cdot \frac{3}{2}\right) \frac{32 \cdot 76,7}{23,3} \text{ kg N}_2$$

Ausgedrückt in Raumteilen:

$$m \text{ Mol CO}_2 + \frac{n}{2} \text{ Mol H}_2\text{O} + s \text{ Mol SO}_2 + \left(m + \frac{n}{4} - \frac{p}{2} + s \cdot \frac{3}{2}\right) \frac{32 \cdot 76,7}{23,3} \text{ Mol N}_2$$

Gehalt des trocknen Abgases an Kohlensäure bei vollständiger Verbrennung:

$$\frac{m}{m + s + \left(m + \frac{n}{4} - \frac{p}{2} + s \cdot \frac{3}{2}\right) \cdot 3,76} = \text{CO}_2 \text{ max. allgemein}$$

### C<sub>2</sub> Kohlensäurebildung der Kohlenwasserstoffe:

$$p = 0, s = 0, n = 12 m \frac{H}{C}$$

$$\frac{m}{m + \frac{(m+n)}{4} \cdot 3,76} = \frac{1}{1 + \frac{(1+3 \frac{H}{C})}{4} \cdot 3,76} = \text{CO}_2 \text{ max. bei Kohlenwasserstoffen.}$$

Für reinen Kohlenstoff gilt  $n = 0, \frac{H}{C} = 0, \text{CO}_2 \text{ max} = 21 \%$ .

Auf Blatt 2 ist die Kohlensäurebildung der reinen Kohlenwasserstoffe und der einwertigen Alkohole dargestellt.

C<sub>3</sub> Kohlensäurebildung der einwertigen Alkohole.

Alle diese Alkohole haben bei verschiedenem Luftbedarf den gleichen Gehalt an CO<sub>2</sub> im Endgas. Dieser Gehalt ist der gleiche wie bei den Olefinen, deren Luftbedarf untereinander gleich ist und dem sich der des Alkohole mit wachsender Gliedernzahl n nähert. Die Alkohole lassen sich durch die Formel darstellen



Setzt man in die allgemeine Formel (C<sub>1</sub>) ein

$$s = 0, p = 1, n = 2m + 2,$$

so erhält man

$$\frac{m}{m + (m + \frac{2m+2}{4} - \frac{1}{2}) \cdot 3,76} = CO_2 \text{ max.}$$

gleich

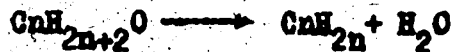
$$\frac{m}{m + 3,76m + \frac{1}{2}m \cdot 3,76 + \frac{1}{2} \cdot 3,76 - \frac{1}{2} \cdot 3,76} = CO_2 \text{ max.}$$

Daraus, daß die letzten beiden Glieder des Nenners sich aufheben und der ganze Ausdruck durch m gekürzt werden kann, ergibt sich

$$CO_2 \text{ max bei einwertigen Alkoholen } \frac{1}{6,54} = 0,1505$$

Die Abgase aller einwertigen Alkohole haben also einen Gehalt von 15,05 % CO<sub>2</sub>.

Zur Erklärung dieser Tatsache kann man sich vorstellen, daß der Alkohol zunächst vollständig in sich verbrennt:



Für das restliche Glied C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> tritt dann eine Verbrennung ein, die notwendigerweise bei allen H/C-Verhältnissen zum gleichen CO<sub>2</sub>-Gehalt führt, der wiederum dem bei der Verbrennung der Olefine entspricht.



Die Stickstoffersparnis durch vorhandenen Sauerstoff ist übrigens auch der Grund, weshalb der Luftbedarf der Alkohole, so sehr viel niedriger ist als der der entsprechenden Kohlenwasserstoffe.

D<sub>1</sub> Verbrennungswasser, allgemein:

Das bei der Verbrennung von 1 kg Kraftstoff anfallende Verbrennungswasser

errechnet sich zu:

(2. Glied d. Gl. A, b)

$$\frac{n}{2} \cdot 18$$

(1. Glied d. Gl. A, a)

$$\frac{n \cdot 12 + n \cdot 1 + p \cdot 16 + s \cdot 32}{m \cdot 12 + n \cdot 1 + p \cdot 16 + s \cdot 32} = \frac{\text{kg Wasser}}{\text{kg Kraftstoff}} \text{ allgemein}$$

D<sub>2</sub> Verbrennungswasser der Kohlenwasserstoffe:

$$p = 0 \quad s = 0 \quad n = 12 \cdot \frac{H}{C}$$

$$\frac{n \cdot 9}{m \cdot 12 + n \cdot 1} = \frac{9 \frac{H}{C}}{1 + \frac{H}{C}} = \frac{\text{kg Wasser}}{\text{kg Kraftstoff}} \text{ bei K.W.}$$

Für reinen Wasserstoff gilt  $2 \text{ kg H}_2 + 16 \text{ kg O}_2 = 18 \text{ kg W} = 9 \text{ kg/kg}$

Darstellung auf Blatt 3.

D<sub>3</sub> Verbrennungswasser der einwertigen Alkohole:

Setzt man in die allgemeine Formel (D<sub>1</sub>) ein

$$s = 0 \quad p = 1, \text{ so erhält man}$$

$$\frac{9n}{12m + n + 16} = \frac{\text{kg Wasser}}{\text{kg Kraftstoff}}, \text{ oder}$$

$$\frac{9m + 9}{7m + 9} = \frac{\text{kg Wasser}}{\text{kg Kraftstoff}} \text{ bei einwertigen Alkoholen,}$$

wenn man den für einwertige Alkohole gültigen Ausdruck  $n = 2m + 2$  einsetzt.

Die Darstellung auf Blatt 3 zeigt, daß bei Methylalkohol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) nur halb soviel Wasser gebildet wird, wie bei Methan ( $\text{CH}_4$ ). Es erklärt sich dies daraus, daß beide Moleküle die gleiche Anzahl H-Atome haben, also die gleiche Gewichtsmenge Wasser bilden können, daß aber das Gewicht des Moleküls von Methylalkohol doppelt so hoch ist als das von Methan. Die Tatsache, daß das Sauerstoffatom das Molekulargewicht des Alkohols verdoppelt gegenüber den entspre-

chenden Kohlenwasserstoffen gilt selbstverständlich nur für Methanol. Bei zunehmender Molekülgröße spielt das O-Atom eine immer geringere Rolle, so daß das Verbrennungswasser je kg Kraftstoff wächst. Gleichzeitig sinkt aber der Einfluß der endständigen Glieder überhaupt, so daß die Kurve der Alkohole einmündet in die Kurve der reinen Kohlenwasserstoffe bei der Stelle  $C_nH_{2n}$ .

E Volumenvergrößerung, allgemein:

Unter Volumenvergrößerung wird verstanden:

$$\frac{\text{Unterschied der Volumen nach und vor der Verbrennung}}{\text{Volumen vor der Verbrennung}} = v$$

Beide Volumina sind dabei auf gleichen Zustand bezogen. Sowohl der Kraftstoff als auch das Wasser wird dabei als gasförmig angenommen. Für den Kraftstoff kann dies nur für den besten Vergaser gelten. Beim schlechtesten Vergaser dagegen wird der Kraftstoff flüssig in den Zylinder gelangen, sein Volumen kann dann gegenüber dem Gasvolumen vernachlässigt werden. Wird schließlich der Kraftstoff erst nach Schluß der Ventile in den Zylinder eingespritzt, so kann er das Anfangsvolumen nicht vergrößern und erscheint dann auch hier in der Rechnung nicht. Die Rechnung hat also zwei Grenzfälle zu prüfen:

- a) Idealer Vergaser. Der Kraftstoff kann näherungsweise als permanentes Gas angesehen werden.
- b) Späteinspritzung oder schlechter Vergaser. Der Kraftstoff beeinflusst nicht an Anfangsvolumen, oder kann, da flüssig, in seinem Volumen vernachlässigt werden.

$$V = \frac{\text{Kohlensäure} + \text{Wasserdampf} + \text{Schwefeltrioxyd} - \text{Nenner}}{\text{Kraftstoff} + \text{Sauerstoff}}$$

$$m + \frac{n}{2} + s - \text{Nenner} \quad \frac{n}{4} + \frac{s}{3} + \frac{p}{2} - 1$$

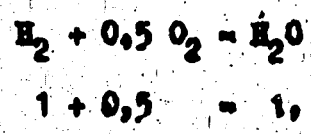
$$1 + m + \frac{n}{4} - \frac{p}{2} + s \cdot \frac{2}{3} \quad 1 + m + \frac{n}{4} - \frac{p}{2} + s \cdot \frac{2}{3}$$

o) Verbrennung in Sauerstoff:

Dieser Ansatz gilt nur für die Verbrennung in reinem Sauerstoff. Für Verbrennung in Luft sind die im Nenner den Sauerstoff darstellenden Werte zu vergrößern um  $\frac{100}{21} = 4,76$

$$V_{\text{Luft}} = \frac{\frac{n}{4} + \frac{s}{2} + \frac{r}{2} - 1}{1 + 4,76 \left( \frac{n}{4} + \frac{s}{2} + \frac{r}{2} - 1 \right)} \quad \text{d) Verbrennung in Luft.}$$

Bei der Verbrennung des Wasserstoffs tritt eine Verminderung des Volumens ein. Dies zeigt die Knallgasreaktion



also eine Verminderung auf 2/3. Auf Luft bezogen, ergibt sich

$$\frac{1 - 1,5}{1 + 4,76 \cdot 0,5} = -14,8 \%$$

E<sub>2</sub> Volumenvergrößerung bei Kohlenwasserstoffen:

$$p = 0 \quad s = 0 \quad n = 12 \text{ m H/O}$$

$$V = \frac{\frac{n}{4} - 1}{1 + 4,76 \left( \frac{n}{4} - 1 \right)}$$

a) Kraftstoffvolumen berücksichtigt.

Dieser Ausdruck kann keine für alle Kohlenwasserstoffe gültige Form erhalten, jedoch sind graphische Darstellungen für bestimmte Gruppen möglich.

Es gilt s.B. für

Paraffine C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	-	$\frac{n - 1}{14,28n + 6,76}$
Olefine C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	-	$\frac{n - 2}{14,28n + 2}$
Aromaten C <sub>n</sub> H <sub>2n-6</sub>	-	$\frac{n - 5}{14,28n - 12,28}$

Die so errechneten Kurven sind auf Blatt 4 dargestellt. Die Formeln lassen bereits erkennen, daß Methan (C<sub>1</sub>H<sub>4</sub>, n=1) und Äthylen (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, n=2) den Wert 0, also keine Volumenvergrößerung ergeben, und es ist zu sehen, daß ganz allgemein die kleinsten Moleküle einer jeden Reihe die geringste Volumenvermehrung ergeben. Je größer die Moleküle werden, desto mehr nähert sich ihr Gewichts-

Verhältnis  $H/C$  den Wert  $\frac{1}{6} = 0,167$ . Die Gleichungen lassen sich erkennen, daß bei sehr großen Molekülen die additiven Glieder zu vernachlässigen sind und die Gleichungen übereinstimmend die Form annehmen:

$$V = \frac{1}{14,28} = 0,0702 = 7,02 \%$$

Die Kurven laufen dementsprechend in Punkt  $H/C = 0,1667$  und  $V = 7,02 \%$  zusammen. Bei diesem Grenzfall tritt auch das Volumen des Kraftstoffes nicht mehr in Erscheinung, so daß dieser Punkt auf der in Folgendem beschriebenen Kurve liegt.

Die Gleichung  $E_2, a)$  stellt die Verhältnisse bei idealer Vergasung des Kraftstoffes dar. Sind die unter  $E_1, b)$  genannten Bedingungen gegeben, so kann das Volumen des Kraftstoffes vernachlässigt werden und aus Gleichung  $E_2, a)$  wird dann

$$V = \frac{n}{19,04(m + n)} \quad b) \text{ Kraftstoffvolumen vernachlässigt.}$$

Für reinen Kohlenstoff ergibt sich in diesem Fall keine Volumenvermehrung. Für Wasserstoff ( $m = 0, n = 2$ ) errechnet sie sich zu 21 %.

Diese Gleichung kann durch Einsetzen von  $n = 12 \frac{H}{C}$  übergeführt werden in

$$V = \frac{H/C}{1,59 + 4,76 H/C} \quad b) \text{ Kraftstoffvolumen vernachlässigt.}$$

Diese für alle Kohlenwasserstoffe gültige Abhängigkeit ist ebenfalls auf Blatt 4 dargestellt.

E<sub>3</sub> Volumenvergrößerung bei Alkoholen:

Aus  $E_1, c)$  erhält man unter Einsatz von  $e = 0, p = 1$ .

$$V = \frac{\frac{n}{2} + \frac{1}{2} - 1}{144,76(m + \frac{n}{4} - \frac{1}{2})}$$

Für einwertige Alkohole gilt:  $C_nH_{2n+2}^{+O}$   $n = 2m + 2$

$$V = \frac{n}{14,28 n + 2} \quad a) \text{ Kraftstoffvolumen berücksichtigt.}$$

Kann das Kraftstoffvolumen vernachlässigt werden, so beträgt die Volumen-

+) Für jedes verbrauchte Mol  $O_2$  wird ein neues Mol  $CO_2$  gebildet.

vergrößerung:

$$v = \frac{m + 2}{14,28 m}$$

b) Kraftstoffvolumen vernachlässigt.

Die Kurven für die Alkohole sind gleichfalls auf Blatt 4 eingetragen. Bemerkenswert ist, daß die Volumenvermehrung je nach der Anwendungsart bei den Alkoholen sehr viel stärker verschieden ist <sup>als</sup> ~~wie~~ bei den Kohlenwasserstoffen. Die an Motoren stets beobachtete Mehrleistung ist zum Teil auf diesen Umstand zurückzuführen, denn selbst bei Saughubeinspritzung wird der hohen Verdampfungswärme wegen stets ein gewisser Teil des Alkohols auch nach Schluß der Ventile sich in flüssigem Zustand befinden.

Unter den Alkoholen zeichnet sich der seiner hohen Verdampfungswärme wegen auffällige Methylalkohol dadurch aus, daß er die höchste Volumenvermehrung besitzt, die der des flüssigen Wasserstoffes gleichkommt.

#### F Heizwert:

Die Heizwerte sind der Rechnung nicht aus dem Gewichtsverhältnis H:C zugänglich. Auf Blatt 5 sind die Heizwerte der wesentlichsten Kohlenwasserstoffe dargestellt. Aus dem Verhalten der Olefine und der Acetylene geht hervor, daß die Art des Aufbaues, für die hier die mehrfachen Bindungen wesentlich sind, einen erheblichen Einfluß ausüben.

Läßt man diese Sonderfälle außer acht und betrachtet die üblichen Kraftstoffe, deren Heizwerte in das eingetragene Streuband fallen, so ist man versucht, eine Näherungsformel zur Berechnung aus C und H aufzustellen. Hierfür wird nach der "Verbandsformel" vorgeschlagen, die Kohlenwasserstoffe als physikalische Gemische aus C ( $H_u = 8100 \text{ kcal/kg}$ ) und H ( $19000 \text{ kcal/kg}$ ) aufzufassen. Die eingetragene Kurve zeigt, daß diese Formel nicht befriedigt und im Bereich üblicher Kraftstoffe einen um etwa 4 % zu hohen Wert angibt. Eine bessere Annäherung wird erzielt, wenn man willkürlich einsetzt:

Wasserstoff  $H_u = 22\ 500$  kcal/kg

Kohlenstoff  $H_u = 8\ 600$  "

Damit ist jedoch nicht viel gewonnen, denn die möglichen Abweichungen sind so groß, daß man einfacher schätzt für

Benzine etwa	10 400
Gasöle	10 200
stark aromatische Benzine	10 000
Aromaten	9 600 - 9 700
Teeröle	9 000 - 9 400

Der dabei mögliche Fehler beträgt 1 oder 2 %, fällt also kaum ins Gewicht. Für genauere Untersuchungen ist die experimentelle Bestimmung unerlässlich.

Die Heizwerte der Alkohole sind zur Vervollständigung ebenfalls auf Blatt 5 eingetragen. Es ist bemerkenswert, daß sie in Bezug auf den Heizwert erst bei einer sehr viel höheren C-Atomzahl den großen Paraffinen ähnlich wird, als dies in Bezug auf den Luftbedarf, das Verbrennungswasser oder die Volumenvergrößerung der Fall ist. Während dort die einfache elementare Zusammensetzung bestimmend ist, entscheidet hier der den Heizwert vermindernde Einfluß der Hydroxylgruppe OH.

Wie bereits ausgeführt, besteht kein exakter Weg, den Heizwert lediglich aus der Zusammensetzung zu errechnen. Es besteht aber die Möglichkeit, die Heizwerte ähnlicher Stoffe miteinander in Beziehung zu bringen.

So kann man sich zur Ableitung des Heizwertes von Alkoholen die Tatsache zunutze machen, daß der Heizwert eines Mole Alkohol um 45 000 kcal je Hydroxylgruppe kleiner als der des entsprechenden Paraffins. Diese Regel gilt bei den einwertigen Alkoholen, die hier hauptsächlich von Interesse sind, mit befriedigender Genauigkeit, nicht dagegen bei den zweiwertigen Alkoholen wie den Glykolen, die als Kraftstoff auch nicht in Frage kommen.

Das Molgewicht eines Paraffins errechnet sich zu:

$$\text{MolGew. } C_nH_{2n+2} = n \cdot 12 + 2n + 2 = 14n + 2.$$

dasjenige eines Alkohols mit einer Hydroxylgruppe beträgt

$$\text{MolGew. } C_nH_{2n+2}O_1 = n \cdot 12 + 2n + 2 + 1 \cdot 16 = 14n + 2 + 1 \cdot 16$$

Bezeichnet man nun noch den Heizwert des Paraffins mit " $H_p$ ", den des einwertigen Alkohols mit  $H_a$ , so kann man anschreiben

$$H_a (14n + 2 + 1 \cdot 16) - H_p \cdot (14n + 2) = 1.45 \text{ 000}$$

$$H_a = \left( H_p - \frac{1.45 \text{ 000}}{14n + 2} \right) \frac{14n + 2}{14n + 2 + 1 \cdot 16} \text{ kcal/kg.}$$

So findet man beispielsweise

Äthylalkohol:  $C_2H_5OH$   $n = 2$

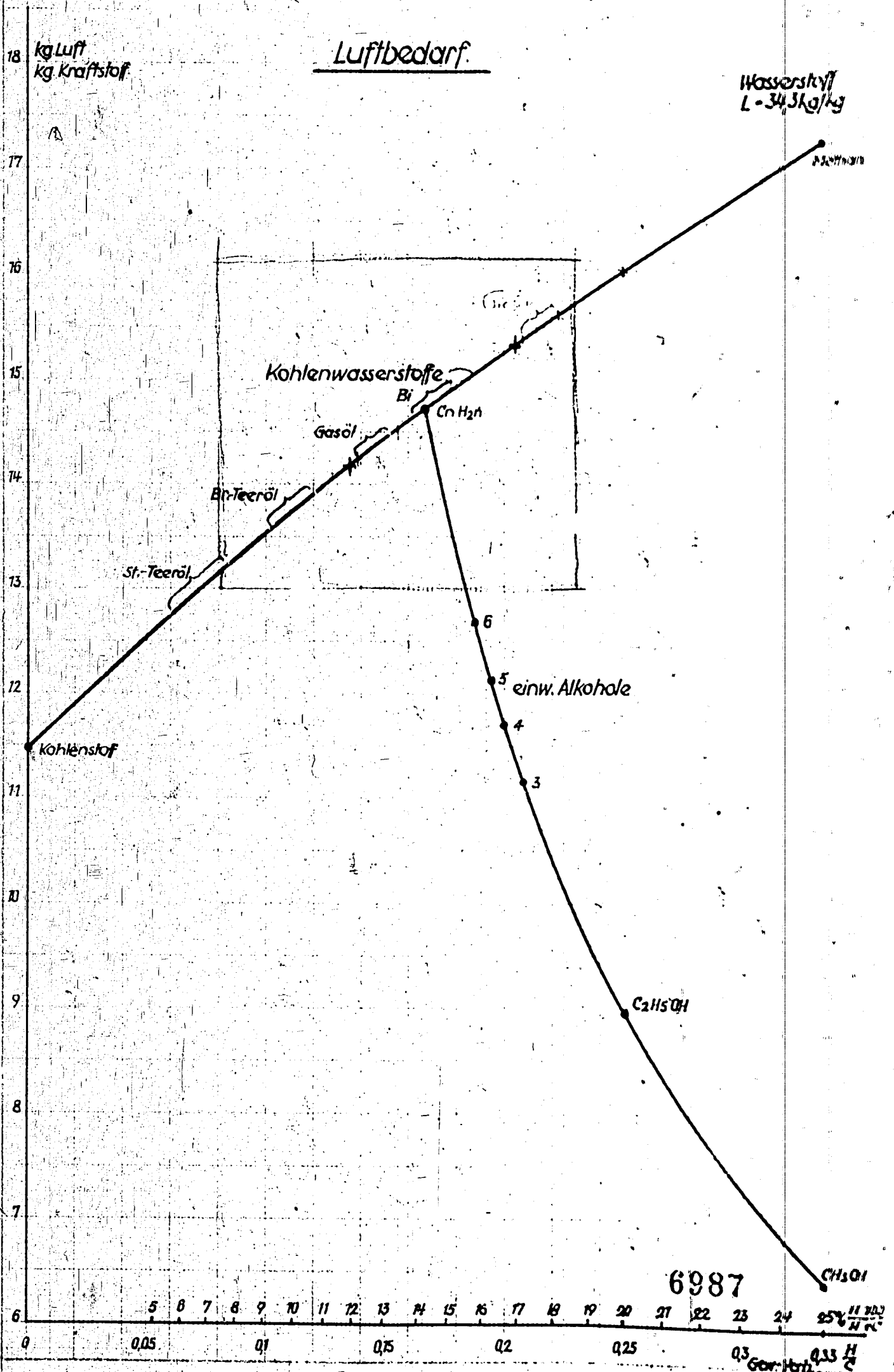
$$H_a = \left( 11320 - \frac{1.45 \text{ 000}}{14 \cdot 2 + 2} \right) \frac{14 \cdot 2 + 2}{14 \cdot 2 + 2 + 1 \cdot 16} = 6 \text{ 400 kcal/kg}$$

$H_a$  gemessen = 6 385 kcal/kg.

Die Fehler, die bei dieser Berechnung entstehen, liegen unter:  $\frac{1}{2}\%$ .

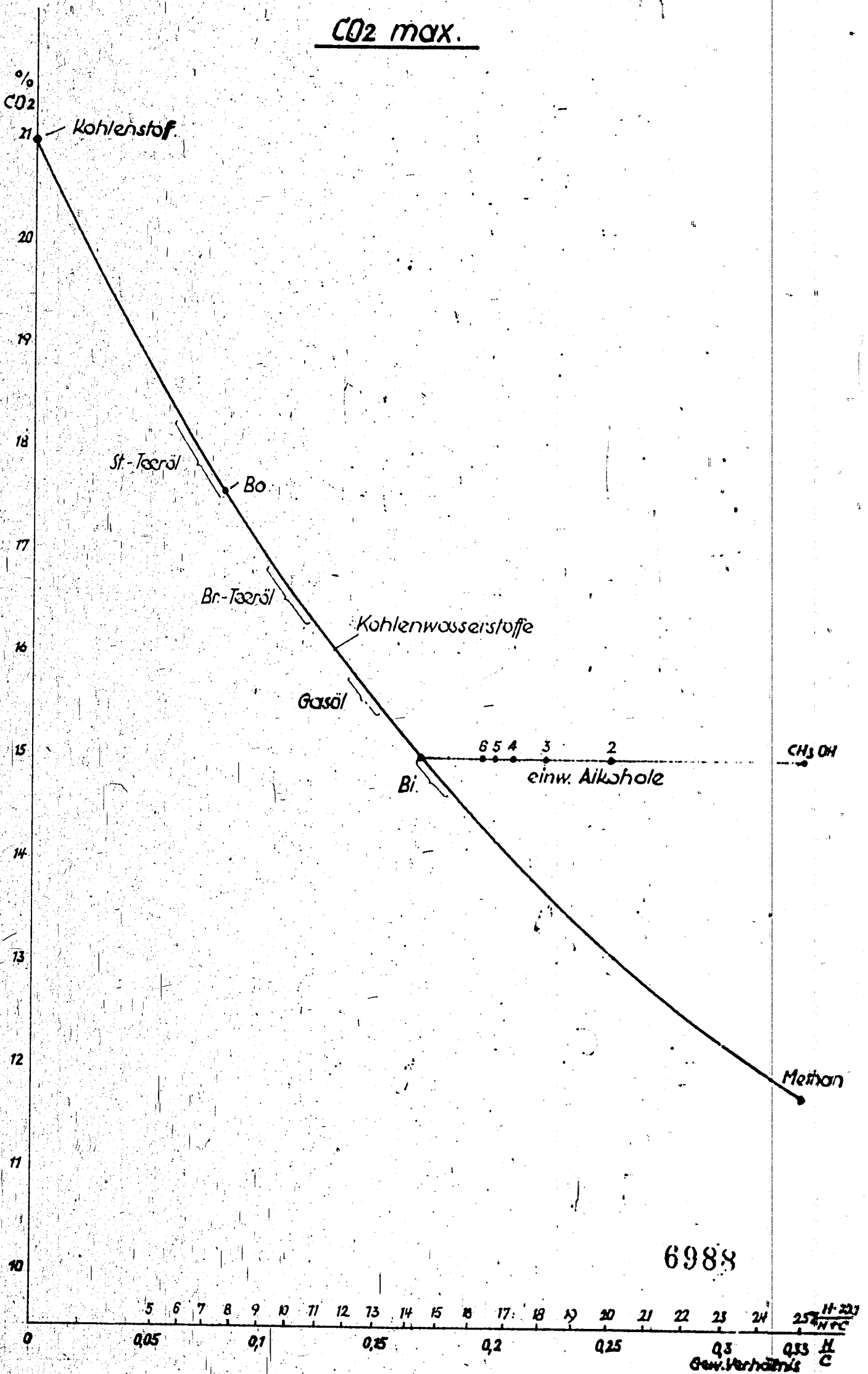
Anlagen: 5 Diagrammblätter

*Handwritten signature*





CO<sub>2</sub> max.



25 kg Wasser  
kg Kohlenstoff

Verbrennungswasser.

Wasserdampf  
W = 9 kg/kg

Methan

Kohlenwasserstoffe

Bi.

Carbon

Gasöl

Alkohole

CH<sub>3</sub>OH

Br-Teeröl

St-Teeröl

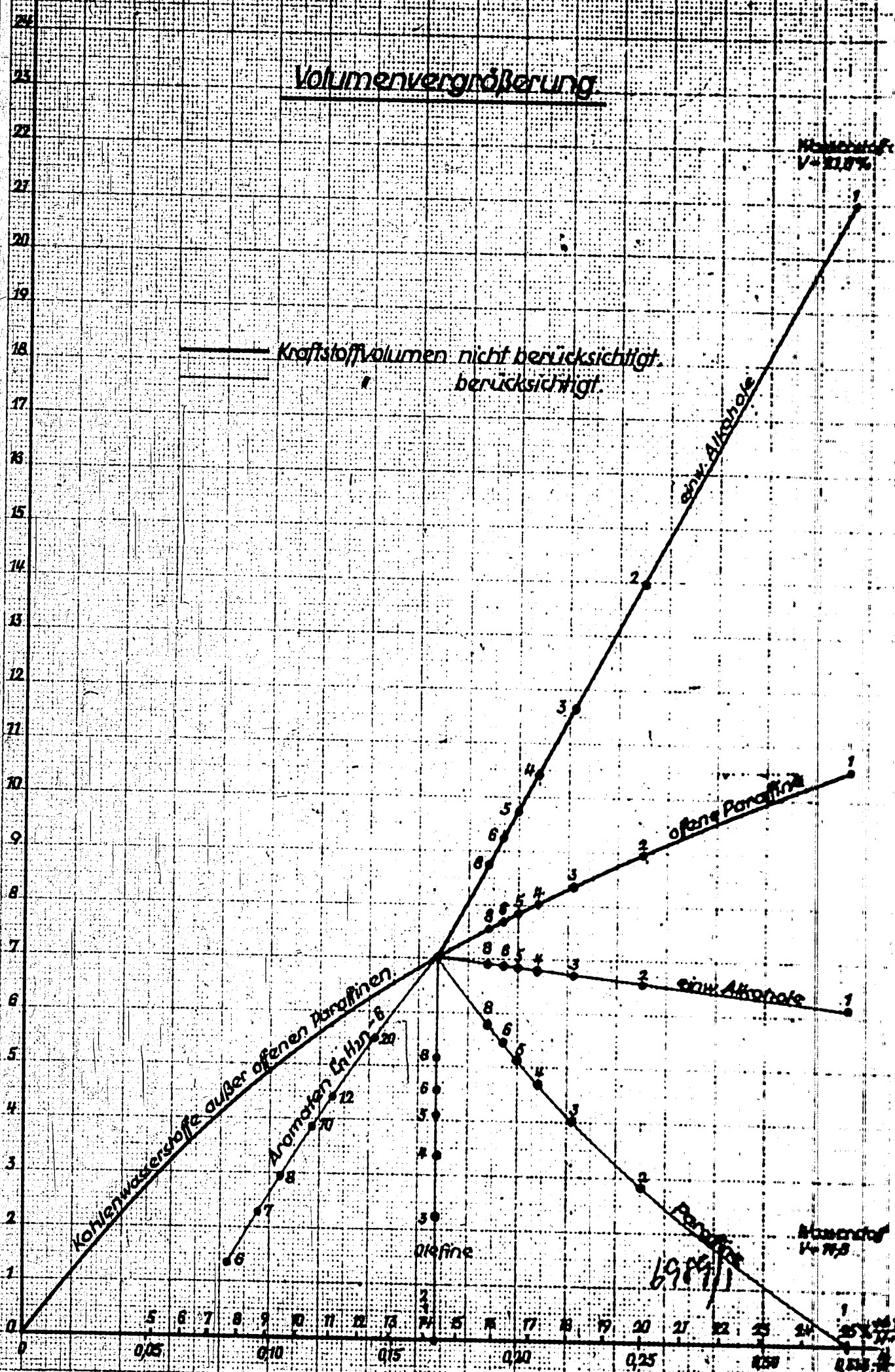
Bo

6989

Kohlenstoff 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50  
0 0,05 0,1 0,15 0,2 0,25 0,3 0,35 0,4 0,45 0,5 0,55 0,6 0,65 0,7 0,75 0,8 0,85 0,9 0,95 1,0 1,05 1,1 1,15 1,2 1,25 1,3 1,35 1,4 1,45 1,5 1,55 1,6 1,65 1,7 1,75 1,8 1,85 1,9 1,95 2,0

75% Volumenvergr.

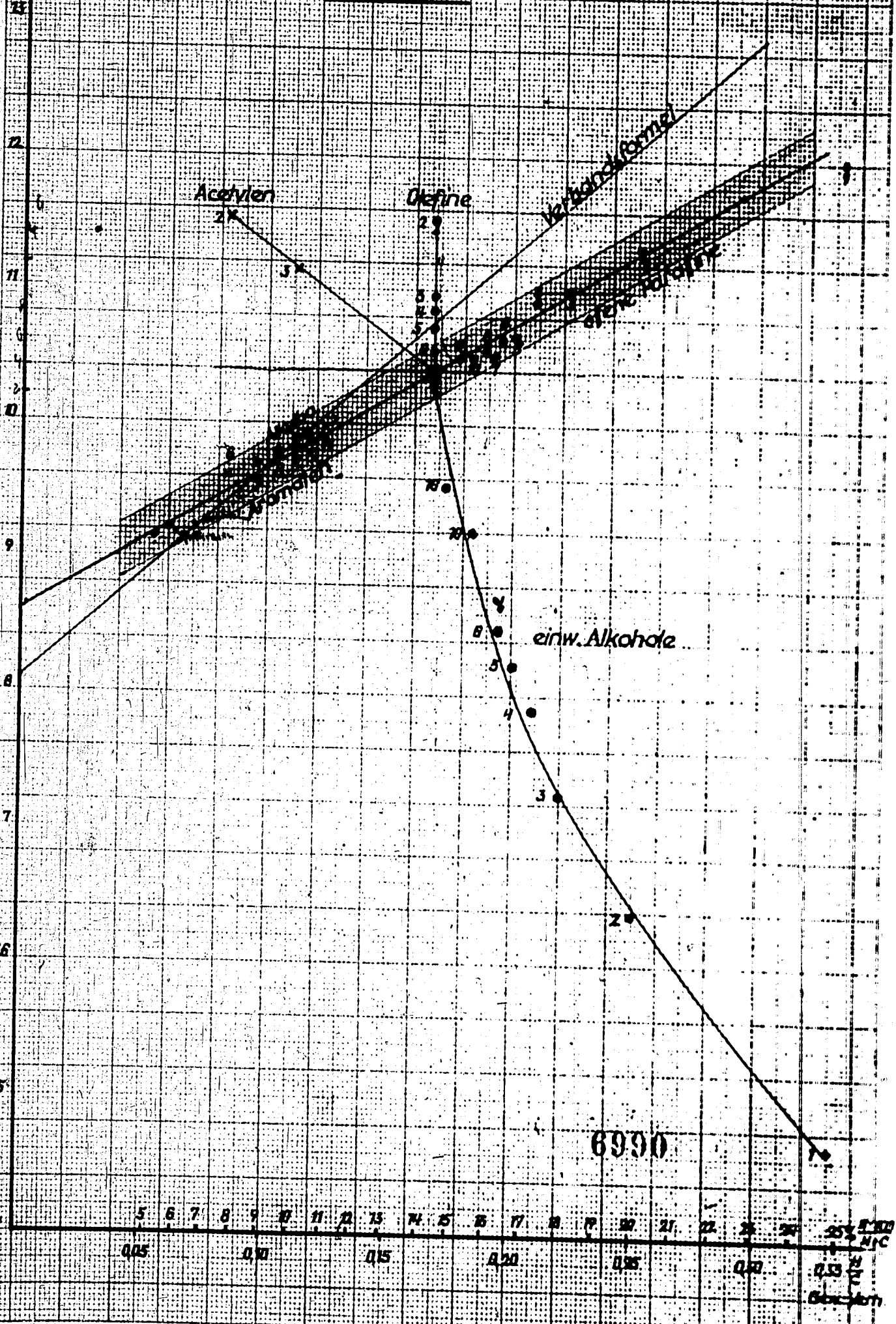
Volumenvergrößerung



DIN-Format A 4 (10/22 cm)

Heizwert  
Kilokalorien/kg

Heizwert



	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
I	Se +71.4 +10.600	Be +135.0 +157.00	B +141 +12000	C +94 +8100	N -177 -1200	O -	F -			
II	Na +52.4 +2470	Mg +45.8 +6500	Al +181.6 +7060	Si +208.2 +7450	P +184.9 +5950	S +70.9 +2220	U -16.2 -4600			
III	K +43.4 +1110 +33 +520	Ca +152.1 +3780 +83.0 +1270	Sc +127.2 +142.2 +1620 +67.3 +570	Ti +261.1 +4550 +257.4 +2905 +138.0 +1170	V +220 +4320 +77.4 +1030	Cr +147.0 +2830 +63.5 +80.4	Mn +113 +2220 +267 +325	Fe +98.8 +1600 +62.4 +1090 +58.4 +990		
IV	Os +41.3 +310 -6.4 -309	Ir +182.1 +97.5 +26.5 +1107	Pd +182.1 +97.5 +26.5 +1107	Ag +182.1 +97.5 +26.5 +1107	Au +182.1 +97.5 +26.5 +1107	Hg +182.1 +97.5 +26.5 +1107	Tl +182.1 +97.5 +26.5 +1107	Pb +182.1 +97.5 +26.5 +1107		
V	Bi +182.1 +97.5 +26.5 +1107	Po +182.1 +97.5 +26.5 +1107	At +182.1 +97.5 +26.5 +1107	Rn +182.1 +97.5 +26.5 +1107						

Zum Minimum des Grenzwertes bei den Olefinen.

Es ist  $H_{o/m}$  oberer mol-Grenzwert  
 $H_{u/m}$  unterer " "  
 $m$  Zahl der C-Atome  
 $2m$  " der H-Atome  
 $H_g$  Grenzwert

Dann gilt  $H_{o/m} = 106,9m + 51,6$  und  $H_{u/m} = 106,9m + (51,6 - 10,5)n + d$ .  
 Da die molare Kondensationswärme des Alkyls 10,5 ist, so ist

$$H_{u/m} = 106,9m + (51,6 - 10,5)n + d.$$

Bei Olefinen ist  $m = 2n$ , also:

$$H_{o/m} = 158m + d; \quad H_{u/m} = 148m + d$$

$$\text{Es ist } H_g = \frac{H_{u/m}}{\text{Molvol.}} = \frac{148m + d}{1 + \frac{m \cdot 1,5}{0,21}}$$

$$\text{Für Olefinen ist: } H_g = \frac{148m + d}{1 + \frac{m \cdot 1,5}{0,21}} = \frac{148m + d}{1 + 7,1m}$$

$d$  ist nicht genau konstant. Es schwankt in den niederen Gliedern, nimmt im allgemeinen zwar ab, aber unregelmäßig, je nachdem  $m$  gerade oder ungerade ist. Der Wert 148 schwankt nur um wenige %.

Obiger Wert hat ein Minimum, wenn  $\frac{dH_g}{dm} = 0$ , d.h.

$$148(1 + 7,1m) - (148m + d) \cdot 7,1 = 0$$

$$d = 7,1 \approx 148$$

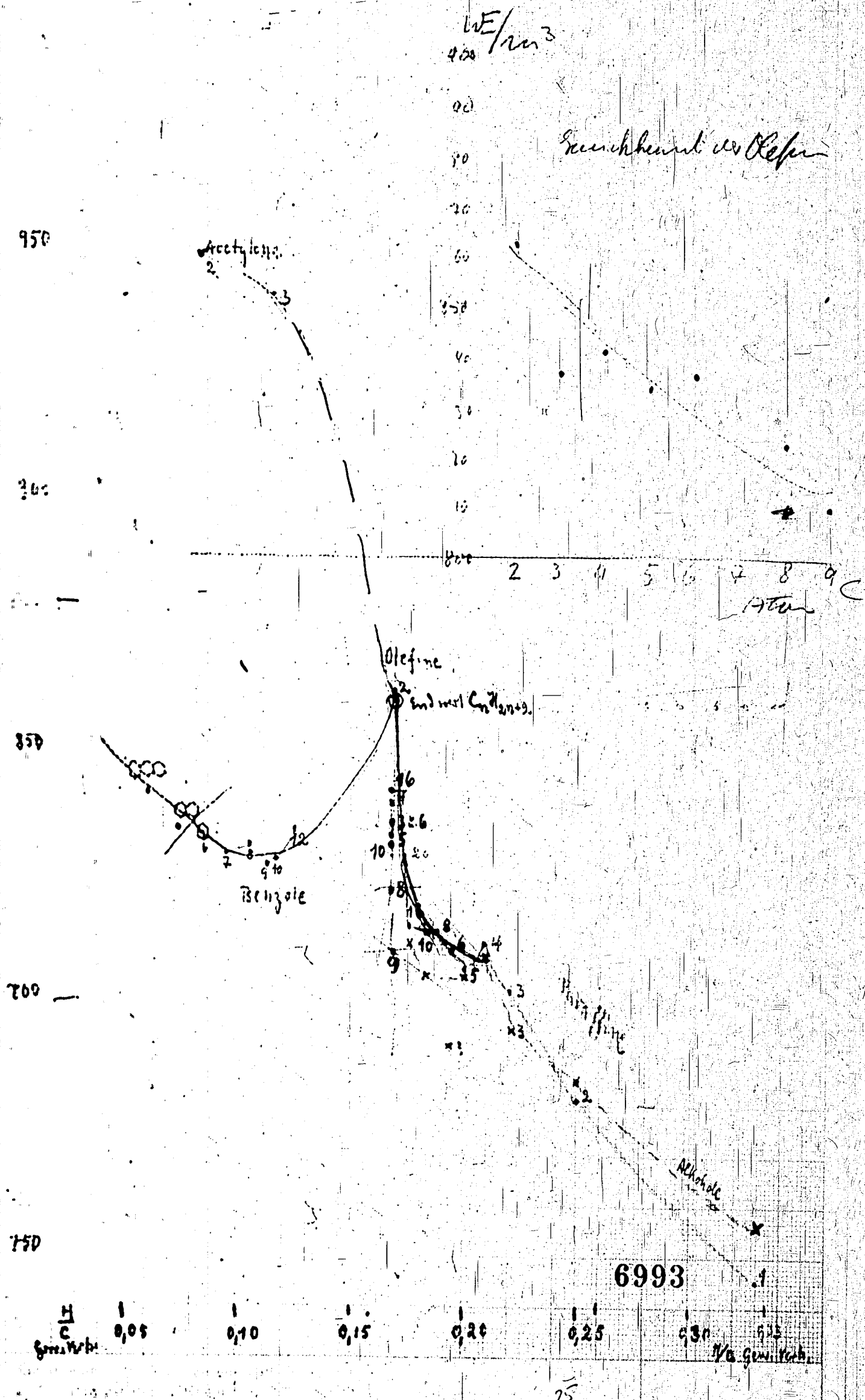
$$d \approx 20$$

Dieser Wert für  $d$  ist aufgefunden bei  $n = 9$  ermittelt.  
 (Der Dämpfungsmaßstab von  $d$  ist 15,2.)

Ähnliche Untersuchungen gelten auch für die isoprenylen Gitter der Alkylketten<sup>1</sup> und auch für die paraffinische Flüssigkeit, wo man sich formal den Wert für die ungesättigten  $H_2$ -Gruppen<sup>2</sup> schwach konstant stellen muß.

<sup>1</sup>) Allgemein Formel  $C_n H_{2n} + H_2O$   
 $= C_n H_{2n+1} OH$  | <sup>2</sup>)  $C_n H_{2n} + H_2 = C_n H_{2n+2}$

Analyt. Anlyt.



$\frac{H}{cm^3}$  0,05 0,10 0,15 0,20 0,25 0,30 0,35

750 800 850 900 950

2 3 4 5 6 8 9

6993

W/F/cm<sup>3</sup>

~~Seite 10~~

S. 17

mit 320

7000 II 1, Antonia Bühner

h. l.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Kriegs-} \\ \text{Becher} \\ \text{K. Köpfer} \end{array} \right.$

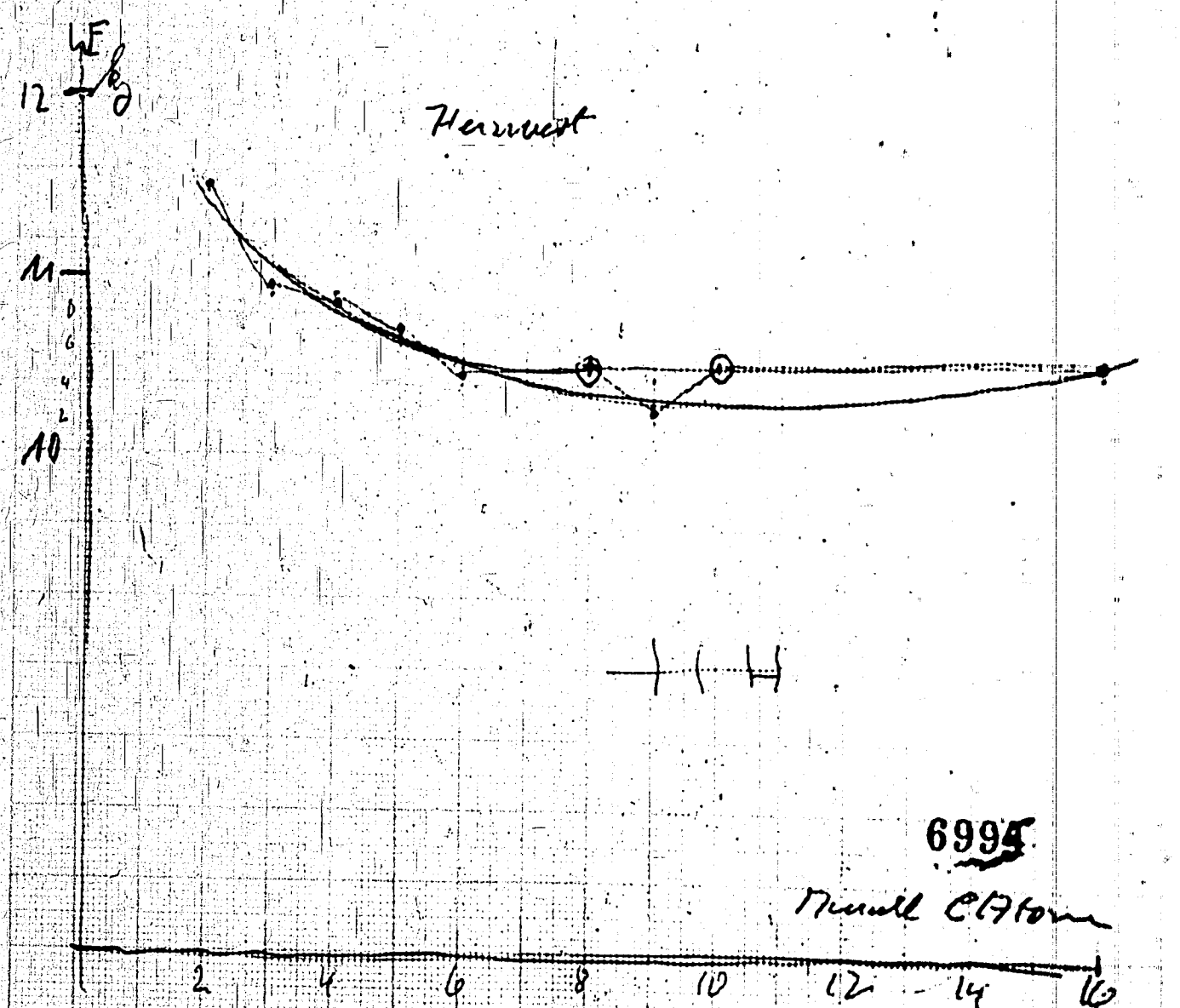
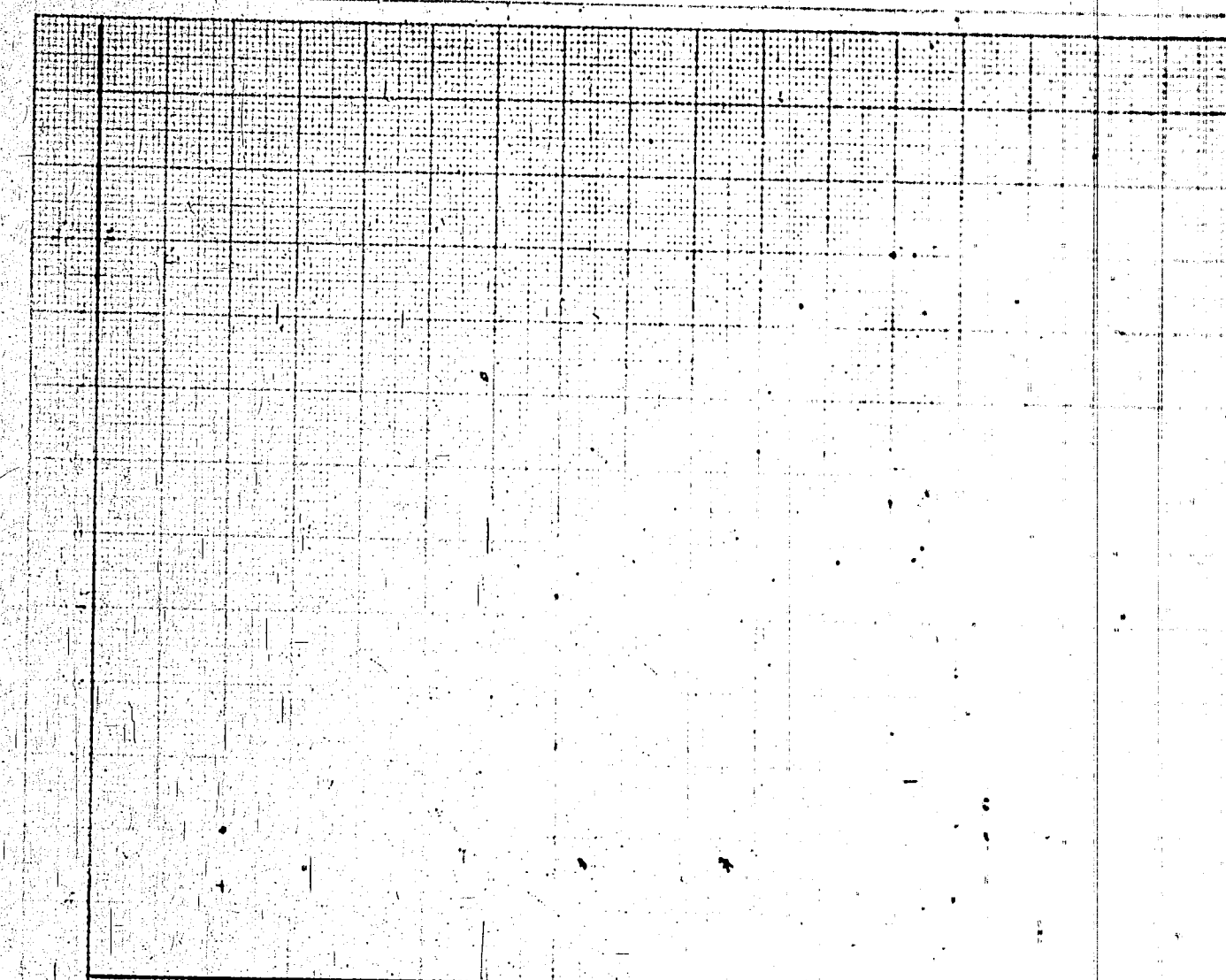
100

Tabelle

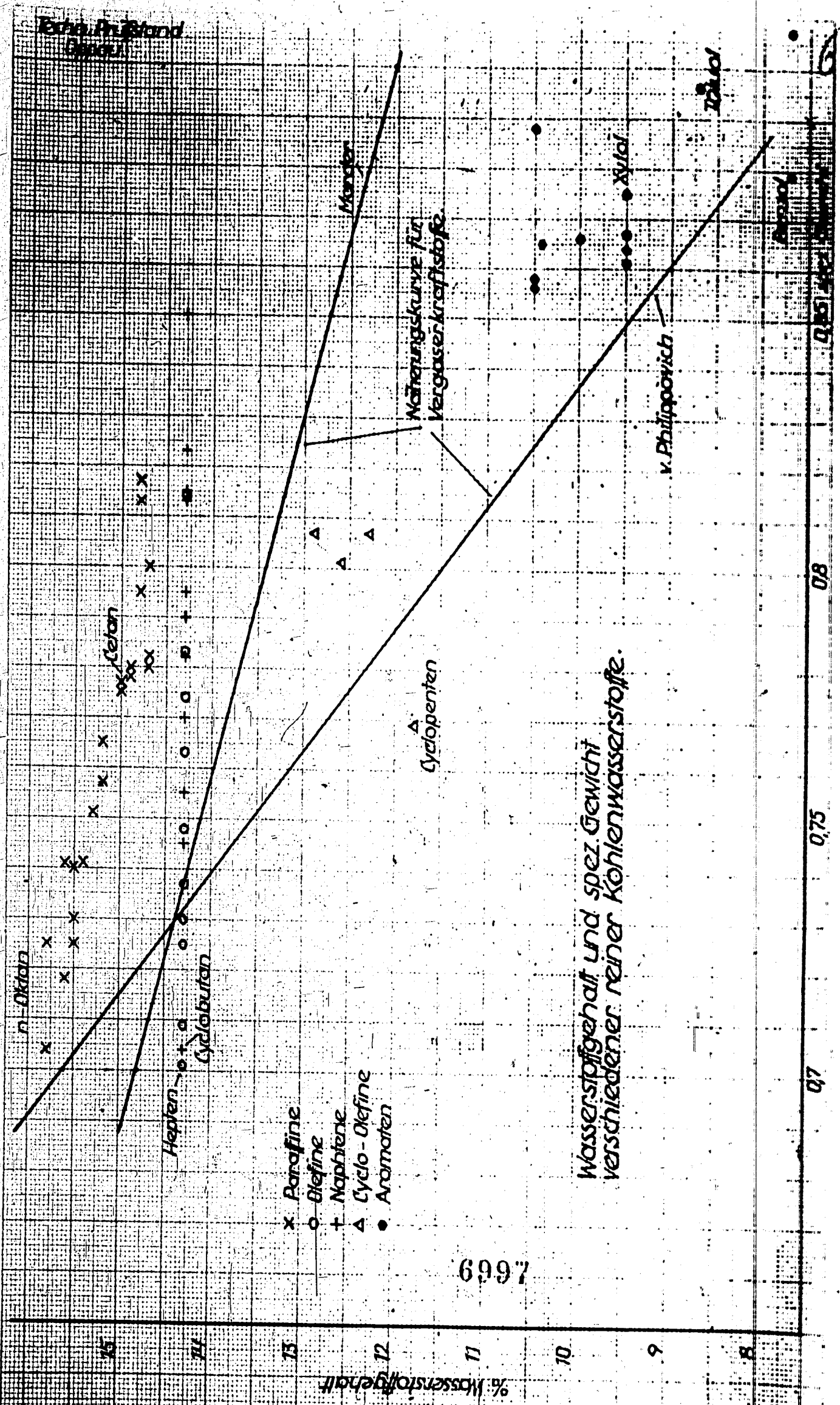




Reihe 370  
 529  
 687  
 839  
 991  
 1138  
 1309  
 1613  
 2561  
 3186







- x Paraffine
- o Olefine
- + Naphthene
- Δ Cyclo-Olefine
- Aromaten

Wasserstoffgehalt und spez. Gewicht  
verschiedener reiner Kohlenwasserstoffe.

Name	Dichte	Verbrennungswärme	4. Elementarpunkt	Siedepunkt	theor. Luftbedarf	Verbrennungspunkt
Wasserstoff	0.07	2360 WE <sub>h</sub> 24,000 WE <sub>h</sub>	-259°	-253°	34 kg	Wasser
Kohlenoxyd	0.967	2800 WE <sub>h</sub>	-205°	-191°	2,1 kg	Kohlenoxyd
Schwefelkohlenstoff	1.27	3410 WE <sub>h</sub>	-112°	+46°	5,46 kg	Kohlenoxyd & Schwefelkohlenstoff
Schwefelwasserstoff	1.68	2740 "	-83°	-60°	3,1 kg	Wasser & Schwefelkohlenstoff
Schwefel	1.92-2.07	2220	+113°	+444°	4,33 kg	Schwefelkohlenstoff & Wasser
Phosphor	1.83-2.7	5950	+44°	+280.5°	5,51 kg	Phosphoroxyd
Phosphorwasserstoff	0.74	3112	+133.5°	-87.4°	8,15 kg	Phosphorsäure
Siliciumhydrid	0.68	3240	-185°	+112°	8,65 kg	Wasser, Kieselsäure
Alle Metalle sind in der Tabelle unter Pulver zu finden.						
Zinn	7.35	7830	+414°	+2400°		
Antimon	6.97	2170	+194°	+268°		
Blei	11.34	2610	+327°	+1755°		
Zink	7.14	1300	+419°	+917°		
Nickel	7.80	1890	+1457°	+2840°		
Kupfer	6.67	960	+130°	+1635°		
Magnesium	1.74	6500	+650°	+1102°		
Aluminium	2.70	7,060	+658°	+2270°		
Bor	2.53	12,590 x	+2300°			
Be		15,700 x				
Kohlenstoff		<u>8100</u>				
Kieserit	9.8	330	+271°	+1520°		
Arzen	5.72	1000	+874°	unbl.		
Lithium		10,600 x				