

Papers on Fundamental Combustion Research
from the Institute for Liquid Fuels and Lubricants Research
at Strassburg (Evacuated to Oberlangenstadt, Bavaria)

1. Investigator's introduction.
2. Papers on flame propagation by H. Behrens.
 - a. Der Enskogsche Extreimalsatz als Grundlage einer phänomenologischen Kinetik und seine Anwendung auf Flammen und Gasentladungen.

The Enskog principle of most rapid entropy increase as the basis of phenomenological kinetics and its application to flames and electric gas discharges.
 - b. Zur Struktur und Verbrennungskinetik von Diffusionsflammen.

On the structure and combustion kinetics of diffusion flames.
 - c. Stand der Kinetischen Theorie der Flammenverbrennung.

Status of the kinetic theory of flame combustion.
3. Papers on self-ignition (knocking combustion) of mixtures of hydrocarbons and air by H. Roegerer and W. Jost.
 - a. Untersuchungen über klopfende Verbrennung.

Investigations on knocking combustion, by H. Roegerer.
 - b. Die Selbstzündungsreaktion von Kohlenwasserstoffen bei kurzen Induktionszeiten.

The self-ignition of mixtures of hydrocarbons and air subjected to very sudden adiabatic compression, by W. Jost.

Investigator's Introduction

The Institute for Liquid Fuels and Lubricants Research (Institut für Treib- und Schmierstoffforschung) at Strassburg, was founded during the war largely on the initiative of Dr. M. Pier of the I. G. Farben plant at Ludwigshafen. Shortly before Strassburg was taken by the Allies, the personnel and a considerable part of the equipment were moved to a castle in the village of Oberlangenstadt in Bavaria. The target was first investigated on May 28, 1945, by a team of the U. S. Navy Technical Mission, and later by British and French teams. Subsequently this investigator undertook to evaluate the fundamental combustion research that was carried on at the Institute by Drs. Behrens and Roegerer with supervision and advice from Professor W. Jost of the University of Marburg.

On his visits to Marburg and Oberlangenstadt this investigator obtained poorly legible manuscripts of unpublished scientific papers. He was informed that first copies had already been handed over to members of the Navy Mission. Since no record was available concerning the channeling of these first copies, the manuscripts were placed on microfilm at the FIAT document center then operating at Hoechst, Germany, and appear on TOM 172, Frames 394 to 479. This microfilm is partly illegible. Since the papers are of sufficient scientific interest to warrant a better reproduction, the manuscripts have been retyped and the figures have been enlarged and partly redrawn for the present retake. The papers are summarized below.

The Enskog principle of most rapid entropy increase as the basis of phenomenological kinetics and its application to flames and electric gas discharges, by H. Behrens

The author discusses the possibility and usefulness of a general non-atomistic theory of the rates of irreversible processes. The theory is envisaged as phenomenological kinetics based on some heuristic principle. Its relation to the usual kinetics would be analogous to the relation between thermodynamics and statistical mechanics. Enskog's principle of most rapid entropy increase (Zeit. f. Physik 54, 498 (1929)) is considered. Though originally formulated from gas kinetic considerations only, it is found to be generally applicable to irreversible stationary processes. The principle is mathematically formulated in equations describing the transition of a stationary into a non-stationary process. It is noted that explicitly or implicitly the principle has already found some application in the literature on flames and electric gas discharges. Indeed it is recognized that it is implicitly contained in the fundamental differential equations that apply to these processes. Thus, its separate formulation serves no purpose if a complete theory can be developed from these differential equations; however, if the difficulties of the treatment are such that it is preferable to approximate the process by a model, the principle may be introduced as one of the determining equations. This is illustrated by Zeldovich and Semenov's theory of flame propagation (J. exp. theor. Phys. (USSR) 10, 1116, 1427

(1940)) and by Seeliger's treatment of electric gas discharges (Zeit. f. Physik 116, 207 (1940)).

Status of the kinetic theory of flame combustion,
by H. Behrens

The author reviews Zeldovich and Semenov's treatment of flame propagation in mixtures of CO and O₂ (J. exp. theor. Phys. (USSR) 10, 1116, 1427 (1940)) and discusses the possibility of similar treatments for other mixtures.

On the structure and combustion kinetics
of diffusion flames, by H. Behrens

On the basis of shadow photographs of diffusion flames the author believes that in soot-forming flames the thermodiffusion of the soot particles toward the interior of the stream is appreciable. In such flames the fuel gas is nearly completely cracked before it enters the zone of reaction with molecular oxygen.

Investigations on knocking combustion,
by H. Roegerer

Knocking combustion in an Otto motor offers the scientific problem of determining the time lag in the self-ignition of a fuel-air mixture. The experimental problem consists in raising the temperature and pressure of the mixture very rapidly to well-defined levels and

recording the subsequent rate of pressure rise which is caused by the self-accelerating combustion reaction. The gas mixture is admitted to a cylinder at known temperature and pressure and compressed by a rapidly moving piston. The paper describes an ingenious solution of the problem of eliminating the jarring stresses caused by the sudden loss of momentum of the piston at the end of the stroke. The momentum is at this point transferred to a freely moving mass about equal to that of the piston and its attachments, and the piston thus remains at rest for a sufficiently long time to permit the observation of the ignition process. Systematic data have been obtained on mixtures of air and n-heptane with and without tetraethyl lead (2 percent by volume), n-pentane and n-butane. The variables are the fuel-air ratio and the temperature and pressure at the end of the stroke. The latter can be controlled by the compression ratio and the initial temperature and pressure. It was found that the ignition lag consists of two phases: In the first phase the pressure rises rapidly for a while and then becomes nearly constant again. In the second phase the pressure rises from the new level at an increasing rate to explosion. The two phases respond differently to the experimental variables. Tetraethyl lead is found to lengthen the second phase only. The dependence on temperature T and pressure p can be represented for both phases by an equation of the form

$$\tau = ap^n e^{E/RT} .$$

The first phase is largely independent of the fuel-air ratio over a

wide range; the second phase is strongly dependent on the fuel-air ratio. The measured ignition lags are not always reproducible, indicating an effect of the vessel wall. Comparison of the results with the literature on hydrocarbon oxidation indicates that the first phase is governed by the so-called "cool flame" reaction. The dependence of ignition lag on pressure and temperature is found to be compatible with observations on engine knock. A reaction-kinetic discussion of the data on the basis of the thermal and branched chain theory of explosions is given. A purely thermal explosion mechanism is considered highly improbable because the observed rate of temperature rise cannot be represented by consistent values of the activation energy E . The applicability of a theory developed by von Muffling is discussed. In this theory the rate of chain branching is assumed to be proportional to the concentration of one of the reactants, i.e., the fuel, and the rate of chain breaking to be independent of the fuel concentration. The reaction correspondingly ceases before the reactants have been completely consumed, and with the assumption that a second reaction follows the experimental facts might possibly be explained. However, this explanation conflicts with quantitative considerations based on the value of E in the equation for τ . The most probable hypothesis appears to be that in the first phase chain branching proceeds via an intermediate product which can be destroyed by thermal dissociation before it has entered into the chain branching reaction. The reaction

is thus suppressed by the temperature increase. The hypothesis has already been made by other authors to explain the so-called negative temperature coefficient of the cool flame reaction.

The self-ignition of mixtures of hydrocarbons and air
subjected to very sudden adiabatic compression,
by W. Jost

The experimental records obtained by Roegener and Braesch (see preceding paper) are discussed. It is shown that the rate of rise of temperature in the first phase of the ignition lag cannot be described by a purely thermal theory of explosion. An approximate procedure for separating the two phases of the pressure-time records is shown assuming that the first reaction ceases before the reactants have been completely consumed and that the second reaction is of a different mechanism and self-accelerating. The temperature at the inflection point corresponding to a minimum over-all reaction rate is found to be approximately 1,000° K.

Guenther von Elbe

Guenther von Elbe,
Physical Chemist, U. S. Bureau of Mines,
formerly Field Investigator,
Technical Oil Mission, TIIC.

Pittsburgh, Pa.
June 19, 1947.

Der Enskog'sche Extreimalsatz als Grundlage einer
phänomenologischen Kinetik und seine
Anwendung auf Flammen und Gasentladungen

von

H. Behrens

1. Sinn und Wesen einer phänomenologischen Kinetik.

Das Lehrgebäude der Physik lässt sich grob-schematisch aufteilen in die phänomenologische Theorie, die die Materie als Kontinuum behandelt, und in die Atomistik; Beispiele für die phänomenologische Behandlung bilden die Elastizitätstheorie, Thermodynamik und Elektrodynamik, denen die Gittertheorie, statistische Mechanik und Elektronentheorie als atomistische Theorien gegenüber stehen. Der Aussagenbereich der letzteren ist in Folge des Umfanges der eingehenden Voraussetzungen bezüglich des Aufbaues der Materie weitgehender als der der auf empirischen Gesetzen beruhenden phänomenologischen Theorien; dafür ist ihre Anwendung wesentlich komplizierter und in vielen Fällen wegen der Beschränktheit unseres Wissens auch nicht durchführbar. Damit hängt es zusammen, dass die Technik sich wesentlich auf die phänomenologischen Theorien stützt, während die heutige wissenschaftliche Forschung sich vornehmlich der Atomistik und damit der Erforschung der in die Phänomenologie eingehenden stoffspezifischen Größen widmet.

Die Thermodynamik als Lehre vom Gleichgewicht und dessen reversiblen Änderungen umfasst zum Teil das Lehrgebäude der statistischen Mechanik.

nämlich soweit als die thermodynamisch definierte Entropie den Extremaleigenschaften der Boltzmannschen H-Funktion entspricht. Der Aussagenbereich sowohl der H-Funktion, wie der gesamten Kinetik ist in sofern weitergehend als auch grundsätzlich Nichtgleichgewichtszustände und irreversible Vorgänge der exakten Behandlung zugänglich sind. Wir wollen jetzt die Frage aufwerfen, ob nicht eine phänomenologische Theorie der Kinetik irreversibler Vorgänge möglich ist, die sich zur Gesamtkinetik analog verhält wie die Thermodynamik zur statistischen Mechanik bei Gleichgewichtszuständen. Man müsste versuchen, lediglich eine Extremaleigenschaft der Kinetik aufzufinden und der Theorie zu Grunde zu legen. Es ist weitgehend unbeachtet geblieben und widerspricht vereinzelt gegenteiligen Behauptungen, dass es tatsächlich einen Extremalsatz für irreversible Vorgänge gibt: es ist der Satz der schnellsten Entropievermehrung, der 1917 von Enskog^{1/} in seiner bekannten Dissertation aufgestellt wurde.

^{1/} Vergl. D. Enskog, Z.f.Phys. 54, (1929) 498.

Alle phänomenologischen Theorien der Physik sind aus der Erfahrung heraus entwickelt worden, unabhängig von den zumeist später einsetzenden atomistischen Theorien. Man möchte nun annehmen, dass die Erfahrung nicht mit kinetischen Erscheinungen bekannt geworden ist, die unabhängig von der Atomistik zu einer empirischen Auffindung des Extremalsatzes und einer entsprechenden phänomenologischen Kinetik geführt hätten. Umgekehrt lag es dann offenbar auch ziemlich fern, auf Grund der Existenz des genannten

Satzes eine solche zu entwickeln. Es soll jedoch in dieser Arbeit gezeigt werden, dass ohne Kenntnis der Enskog'schen Arbeiten aus den gesetzmässigen Erscheinungen von zwei stationären Vorgängen, der Flammenfortpflanzung und den Gasentladungen, auf die Existenz eines Extremalprinzips geschlossen werden kann.

2. Negative Charakteristik, Selbstverstärkung und Extremalprinzip.

Enskog hat seinen Extremalsatz nur für Gase aus der Boltzmann'schen Fundamentalgleichung abgeleitet, und es erhebt sich die Frage, ob es zu einem allgemeinen Extremalprinzip erweitert werden kann und somit generell gültig ist. Die Sachlage ist hier ähnlich wie bei der Thermodynamik, deren Existenz Enskog erstmalig auch nur für einatomige Gase aus der Fundamentalgleichung gefolgert hat und deren allgemeinere Verbreitung auch bei molekularen kondensierten Stoffen nachgewiesen wurde. Vom Standpunkt der statistischen Mechanik ist das speziellere Problem des stationären Zustandes irreversibler Vorgänge von P. und Th. Ehrenfest klar formuliert worden,^{2/} ohne dass bisher ausser vereinzelten Ansätzen^{3/} eine allgemeine Lösung gegeben werden konnte.

^{2/} P. und Th. Ehrenfest, Encycl. d. math. Wissensch. Bd. IV, 32 S.82.

^{3/} Enskog, loc. cit.; E. Einstein, Ann. d. Phys. 69 (1922) 24.

Auch wir wollen uns auf das speziellere Problem stationärer Zustände beschränken und zunächst untersuchen, ob wir durch allgemeine Stabilitätsüberlegungen unter gewissen Voraussetzungen zur Extremaleigenschaft gelangen.

Unabhängig von gaskinetischen atomistischen Überlegungen hat man in der Physik der Gasentladungen versucht, auf Grund der bekannten negativen Charakteristik die Existenz eines Extremalprinzips für Entladungen zu erweisen. Ein Vorgang mit negativer Charakteristik kann in zweierlei Weise dynamisch stabilisiert werden: entweder wird durch Überlagerung eines Vorganges mit positiver Charakteristik ein Minimum der Gesamtcharakteristik erzeugt, wodurch ein stationärer Zustand ermöglicht wird, oder unter speziellen Bedingungen kommt es zur Selbsterregung von Schwingungen, d.h. infolge irgendwelcher Trägheitskräfte findet eine periodische Pendelung um eine Gleichgewichtslage statt. Die Schwingungserscheinungen sollen uns hier jedoch nicht interessieren. Eine negative Charakteristik eines Vorganges liegt dann vor, wenn bei einem Anstieg des Stroms die zur Hervorrufung des Stromes erforderliche Kraft sinkt. Dabei sind die Ausdrücke Kraft und Strom im verallgemeinerten Sinne gebraucht und sollen irgendeinen irreversiblen Vorgang bezüglich Ursache und Geschwindigkeit charakterisieren.^{4/} Ein Vorgang

^{4/} J. Meixner, Z.f.phys.Chem. B 53 (1943)235.

mit negativer Charakteristik sich selbst überlassen läuft mit wachsender Geschwindigkeit ab; wird der Vorgang infolge Koppelung mit einem zweiten Vorgang mit positiver Charakteristik stationär, so ist klar, dass der Gesamtverlauf in Anbetracht der vorgegebenen Bedingungen mit maximaler Geschwindigkeit vor sich geht. Für solche Vorgänge also, die unter Koppelung zweier Teilvorgänge mit negativer und positiver Charakteristik ablaufen, ist das Extremalprinzip evident.

Ein Vorgang mit negativer Charakteristik ist durch seine Selbstverstärkung oder Selbstbeschleunigung ausgezeichnet. Umgekehrt kann man auch sagen, dass jeder sich selbstverstärkende Vorgang eine negative Charakteristik hat, denn mit der Selbstverstärkung sinkt die zu einem vorgegebenen "Strom" notwendige "Kraft." Die Charakteristik eines solchen Vorgangs lässt sich nach dem bekannten Beispiel der Lichtbogencharakteristik durch Kopplung mit einem Vorgang mit positiver Charakteristik, z.B. durch Vorschalten eines Ohmschen Widerstandes messen. Ein einfacheres Modell dieser Vorgänge bietet die Stromleitung eines Glasstabes bei Störung des thermischen Gleichgewichtes.^{5/} Besonders das

^{5/} Vergl. R. W. Pohl, Einführung i.d. Elektrizitätslehre Berlin (1941) S. 181.

letztere Beispiel mag erkennen lassen, dass es sich bei dem vielleicht bekanntesten selbstbeschleunigenden Reaktionen, den Explosionen, ebenfalls um Vorgänge mit negativer Charakteristik handelt, denn die exponentiell verlaufende Erhitzung des Glasstabes stellt nichts anderes als eine Wärmeexplosion dar.

Die Selbstverstärkung oder Selbstbeschleunigung führt entweder wie bei einer Explosion zur Erschöpfung der Energiequelle oder schreitet so lange fort, bis durch einen entgegengesetzt wirkenden Prozess (z.B. Energieableitung) als Optimum für den zeitlichen Ablauf des Gesamtvorganges ein stationärer Gleichgewichtszustand erreicht wird, d.h. dass der Vorgang mit maximaler Geschwindigkeit abläuft. Die dazugehörigen stationären Verteilungen werden durch Differentialgleichungen beschrieben, die natürlich mit dem Extremalprinzip, falls dieses allgemein gültig ist, verträglich sein müssen.

Es ist nun leicht einzusehen, dass diese Überlegungen für alle stationären Zustände Geltung haben. Ein stationärer Zustand unterscheidet sich von einem Gleichgewichtszustand dadurch, dass das System nicht abgeschlossen ist, sondern einerseits etwas (z.B. Energie) zugeführt und andererseits durch einen Transportvorgang (Strom) in gleichem Masse abgeführt wird. Würde nun nicht der erstere Vorgang der Zuführung oder Erzeugung selbst verstärkend sein, so könnte sich zwischen Zufuhr und Abfuhr nie ein stationärer Gleichgewichtszustand einstellen, sondern der Vorgang würde allmählich abklingen. Ein stabiler Gleichgewichtszustand muss durch das Extremum einer Größe gekennzeichnet sein, das sich durch die Überlagerung zweier entgegengesetzter Charakteristiken bildet. Schon Ehrenfest hat nach einer Funktion gesucht, "die als Verallgemeinerung der H-Funktion gelten kann" und deren Minimum den stationären Zustand kennzeichnet.

3. Labilitätserscheinungen.

Im Falle eines stationären Zustandes müssen also immer zu mindest zwei irreversible gekoppelte Vorgänge ablaufen, ein erzeugender und ein zerstreuer Vorgang. Im stationären Zustand herrscht Gleichgewicht zwischen Erzeugung und Dissipation. Wir wollen nun zunächst zeigen, dass durch den Vorgang der Selbstverstärkung bemerkenswerte und unerwartete Labilitätserscheinungen von normalerweise homogenen Verteilungen hervorgerufen werden können, als deren Auftreten auf die Existenz von Extremalbedingungen geschlossen werden kann.

Dass man diese Effekte zumeist übersieht, hängt damit zusammen, dass gewöhnlich die Irreversibilität der Vorgänge gering ist. Das wird jedoch

anders, wo starke Kräfte und folglich hohe Ströme auftreten. Solche Voraussetzungen liegen bei Flammen und Gasentladungen vor und es ist nicht verwunderlich, dass gerade bei diesen Vorgängen experimentelle Hinweise auf das Extremalprinzip sich zeigen.

Um uns mit den Labilitätserscheinungen und deren quantitativer Formulierung vertraut zu machen, wollen wir einen recht einfachen und bekannten Vorgang betrachten, nämlich die elektrische Heizung eines homogenen Drahtes, wobei unter bestimmten Bedingungen, wie Busch entdeckte, die gleichmässige Temperaturverteilung des Drahtes in eine unstetige umschlägt,^{6/} und zwar dann, wenn der Temperaturkoeffizient des

^{6/} H. Busch, Ann. d. Phys. (4) 64 (1921) 401.

A. Farkas u. H. H. Rowley, Z. phys. Chem. B 22 (1933) 335.

elektrischen Widerstandes grösser ist als der Temperaturkoeffizient der Wärmeabgabe; als Labilitätsbedingung ergibt sich

$$\frac{1}{A(T)} \frac{dA(T)}{dT} < \frac{1}{R(T)} \frac{dR(T)}{dT}$$

wobei die Wärmeabgabe bzw. der Widerstand als Funktion der Temperatur mit $A(T)$ bzw. $R(T)$ bezeichnet sind. Es ist leicht einzusehen, dass unter dieser Bedingung eine Selbstverstärkung einer zufälligen kleineren Temperatursteigerung eines Drahtstückes eintritt, da die Erhitzung durch Stromwärme, die eine Funktion des Widerstandes ist, die Wärmeabgabe übertrifft und damit das thermische Gleichgewicht gestört ist. Die schliesslich resultierende stationäre Temperaturverteilung hängt von den üblichen thermischen Bedingungen ab und interessiert hier nicht. Die Erscheinung lässt sich als einen Zerfall einer homogenen "Phase," nämlich der Temperaturverteilung, auffassen.

Ein ähnlicher unter den extremen Bedingungen der Flammenfront auf-
trebender unerwarteter Effekt ist die auf dem Frittbrenner sichtbar
gemachte Auflösung einer homogenen Brennfläche in einzelne Brennflecke.^{7/}

Wie an anderer Stelle näher ausgeführt,^{8/} geschieht dies durch Kopplung

^{7/} H. Behrens, Habilitationsarbeit.

^{8/} H. Behrens, Selbsterregung von Flammenschwingungen in Rohrstrecken.

der chemischen Reaktion mit der Diffusion und tritt bei Stoffen mit
grossem Diffusionsvermögen auf, z.B. bei der Verwendung von Wasserstoff
als Brenngas. Und zwar tritt die Auflösung der homogenen Brennfläche
immer dann ein, wenn entsprechend der obigen Bedingung

$$\frac{1}{A(x)} \frac{dA(x)}{dx} > \frac{1}{Z(x)} \frac{dZ(x)}{dx} \quad \text{gilt.}$$

$A(x)$ Umwandlungsgeschwindigkeit als Funktion der effektiven Konzentration x .

$Z(x)$ Zustromgeschwindigkeit als Funktion der effektiven Konzentration x .

Auflösung tritt in dem Konzentrationsgebiet ein, wo der Stoffverzehr
schneller ansteigt als der Zustrom, was nichts anderes als die Erzeugung
einer effektiven Konzentrations Senke durch Zustrom bedeutet. Die Erscheinung
lässt sich wiederum auffassen als ein kinetisch bedingter stationärer
Zerfall in zwei Phasen. Man kann in Analogie zur Bedingung des Phasenzerfalls
im thermodynamischen Gleichgewicht $d^2f/dx^2 < 0$ (f = freie Energie) unsere
Bedingung auch formulieren

$$\frac{d^2A(x)}{dx^2} > 0,$$

da diese Labilitätsbedingung die vorhergehende ergibt.

Jost^{9/} hat bereits, ohne Kenntnis der Enskog'schen Arbeiten, die Vermutung

^{9/} W. Jost, Z. phys. Chem. 193 (1944) 332.

ausgesprochen, dass die Brennflächenauflösung als die Auswirkung eines Prinzips schnellster Entropievermehrung aufzufassen sei. Halten wir uns die Ähnlichkeit zwischen dem statischen und stationären Phasenerfall vor Augen, so liegt es nahe, die statische Gleichgewichtsbedingung $f = \text{Extremum}$ im stationären Fall durch die Forderung $v = \text{Extremum}$ zu ersetzen. Es sei nebenbei bemerkt, dass nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität auch der Umkehreffekt auftreten muss, der sich darin äußern müsste, dass in einem Feld mit starkem Diffusionsstrom eine zonale Aufspaltung senkrecht zum Diffusionsstrom durch chemische Umwandlung stattfinden würde.

Bei den Gasentladungen wird die Energie anstatt durch eine chemische Umwandlung durch den elektrischen Strom geliefert. Man muss die Gasentladungen unterscheiden in raumladungsfreie oder Townsendentladungen und raumladungsbeschwerte Entladungen, zu denen die Glimm- und Bogenentladungen gehören. Die erste Klasse von Entladungen hat zwischen den Elektroden ein Potential konstanter Feldstärke, die zweite Klasse zeichnet sich durch eine Feldverzerrung aus. Die Townsendentladung existiert nur bei kleiner Stromstärke; der Übergang zum zweiten Typ vollzieht sich mit steigender Stromstärke, in dem das homogene Feld bei einem kritischen Wert instabil wird. Wir können daher vermuten, dass dieser Vorgang eine analoge Bedeutung hat, wie die soeben diskutierte Auflösung einer homogenen Brennfläche.

Wie bereits erwähnt, lag wegen der negativen Charakteristik für Glimm- und Bogenentladungen die Aufstellung eines Extremalprinzips für diese besonders nahe. Und zwar bezieht sich die Anwendung auf zweierlei Erscheinungen, den

normalen Kathodenfall^{10/} und den Durchmesser des Lichtbogens;^{11/} im

^{10/} M. Steenbeck, Z.f.Phys. 153 (1929) 153.

^{11/} M. Steenbeck, Phys.Z. 33 (1932) 809.

letzterem Fall wird auch speziell vom Steenbeckschen Minimumprinzip gesprochen.

Eine zufällige Störung des homogenen Feldes wird sich dann durch Raumladung verstärkend zum Kathodenfall ausbilden, wenn die Energieabfuhr nach aussen mit geringerer Intensität mit der Feldstärke steigt als die Energiebildung; als Labilitätsbedingung ergibt sich

$$\frac{1}{B(E)} \frac{dB(E)}{dE} > \frac{1}{A(E)} \frac{dA(E)}{dE}$$

E = Feldstärke
B = Energiebildung
A = Energieabfuhr

Die Verzerrung der Feldverteilung durch Raumladung vollzieht sich so weit, bis es durch Kopplung mit kinetischen Vorgängen, für welche vor allem die relativen Geschwindigkeiten und freien Weglängen von Elektronen und positiven Ionen als Parameter zu gelten haben, zu Ausbildung eines stationären Zustandes kommt, der im Zusammenhang mit den kinetischen Bedingungen eine minimale Energieabfuhr nach aussen gewährleistet, d.h., dass bei gegebenen Strom die Potentialverteilung sich so einstellt, dass die Brennspannung ein Minimum ist, da die Energiebildung (Spannung mal Strom) im stationären Zustand gleich der Energieabfuhr sein muss. Die qualitative, anschauliche Erklärung von Steenbeck für den Kathodenfall beruht ebenfalls auf dem Prinzip der Selbstverstärkung und lautet wörtlich:^{12/} der Mechanismus nach welchem sich ein solches optimales

^{12/} M. Steenbeck, Z.f.Phys. 72 (1931) 505.

Feld aufbaut, ist die von Steenbeck beschriebene gegenseitige Steigerung von Ursache und Wirkung beim Aufbau der positiven Raumladung vor der Kathode und der dadurch bewirkten Feldaufstellung, solange das Feld schwächer ist als das optimale, und die entsprechende Schwächung von Ursache und Wirkung nach Überschreiten des optimalen Feldes.

4. Über die Unbestimmtheit statischer Grössen in der Anwendung auf den stationären Zustand.

Wir sind im vorgehenden Abschnitt über eine Schwierigkeit prinzipiellen Charakters hinweg gegangen, deren Besprechung hier, soweit sie im Rahmen dieser Arbeit notwendig erscheint, nachgeholt sei. In der Diskussion über die Auflösung einer homogenen Brennfäche haben wir uns nur für den Diffusionsstrom und dessen Ursache, für die effektive Konzentrationssenke interessiert. Nun sieht man sofort, dass die Reaktionsgeschwindigkeit im Brennfleck umso höher liegt, je niedriger die für die Diffusion wirksame Konzentration ist. Nun widerspricht dieser Zusammenhang von Konzentration und Reaktionsgeschwindigkeit aller Erfahrung und Theorie der normalen Kinetik, und es ist zu fordern, dass für die Reaktion eine andere effektive Konzentration gilt, die mit der Reaktionsgeschwindigkeit sympat geht. Diese zwei unterschiedlichen "effektiven" Konzentrationen haben offenbar überhaupt nur eine fiktive, also rein formale Bedeutung und wir stellen die Frage, ob sich ein Konzentrationswert für den stationären Zustand der Brennzzone sauber und scharf definieren lässt. Wir denken uns einen hinreichend kleinen Raumteil der Brennzzone; dieser umfasst eine scharf angebbare Menge von jeder vorhandenen Atomsorte, es lassen sich daher die Atomkonzentration exakt angeben. Anders ist es dagegen mit dem für uns

massgebenden Molekülkonzentrationen. Da die Umwandlungsgeschwindigkeit von gleicher Grössen-Ordnung wie die Diffusionsgeschwindigkeit ist, wird der Bruchteil, der in die Reaktion verwickelten Atome gross sein, die sich gerade im ["]Übergangszustand der Reaktion befinden, d.h. von denen sich weder eindeutig noch scharf aussagen lässt, ob sie schon als abreagiert zu gelten haben oder nicht. Das ist eine atomistische Erklärung des phänomenologisch festzustellenden Befundes, dass der Brennstoffkonzentration als Ursache zweier kinetischer Effekte gleichzeitig zwei Werte zukommt, die sich gegensätzlich ändern und somit, wenn wir diese Werte als objektive Grössen ansehen würden, ausschliessen. Dieser Sachverhalt erinnert sehr an quantenmechanische Erörterungen über die Begriffe Welle und Korpuskel, und man darf wohl auch in unserem Fall behaupten, dass es sich um eine wahre Komplementarität der phänomenologischkinetisch zu fordernden "effektiven" Konzentrationen handelt, wobei "effektiv" in diesem Zusammenhang dieselbe Rolle spielt, wie in der Quantenmechanik die Ausdrucksweise "klassisch." Denken wir in üblichen "klassischen statischen Begriffen," so hat der Konzentrationsbegriff eine Unschärfe, die umso grösser ist, je stärker die Kopplung von Diffusion und Reaktion ist. Wir werden in Näherung mit zwei unterschiedlichen effektiven Konzentrationen rechnen dürfen, exakt wäre jedoch wie in der Quantenmechanik mit Grössen zu operieren, die dem komplementären Charakter angepasst sind.

Es wird im folgenden klar werden, dass für die Erzeugung und Leitung von Energie und dem Temperaturbegriff ganz entsprechende Überlegungen gelten.

Z.B. Kommt eine Unschärfe des Temperaturbegriffs in der Flammenfront gleichfalls dadurch zustande, dass ein gewisser Energiebetrag im Zustand der Erzeugung sich befindet, der für die Wärmeleitung eine andere Wirksamkeit hat als für die Reaktionsgeschwindigkeit, so dass auch in diesem Fall mit verschiedenen effektiven Temperaturen für Wärmeleitung und Reaktionsgeschwindigkeit gerechnet werden muss. Als weitere Schwierigkeit kommt hinzu, dass Abweichung^{en} von der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung auftreten, wodurch die Anwendung des Temperaturbegriffs nur noch näherungsweise möglich ist.

Da im stationären Zustand immer ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Erzeugung und Dissipation einer Grösse herrscht, muss in jedem Fall einer exakten Behandlung geprüft werden, wie weit die üblichen Begriffsbildungen zur Beschreibung hinreichend sind.

5. Stabilitätsüberlegungen zur Verteilung im stationären Zustand.

Wir kommen jetzt zu Erscheinungen, wo man nicht überraschende Unstetigkeiten von Verteilungen beobachtet, und wir wollen untersuchen, welche qualitativen Aussagen sich über die Verteilung im stationären Zustand auf Grund von Stabilitätsüberlegungen zur Kopplung zweier irreversibler Vorgänge gewinnen lassen. Wir sind jedoch im Falle der Flammen in der glücklichen Lage Erscheinungen zu kennen, die wiederum ursächlich mit einer negativen Charakteristik zusammenhängen, die Selbsterregung von Flammenschwingungen in Rohrströmen. Wie in einer früheren Arbeit näher auseinander gesetzt, geben die Flammenschwingungen einen Hinweis auf die Kopplung von chemischer Reaktion sowohl mit Diffusion wie mit Wärmeleitung in der Richtung der Flammenfortpflanzung.

Während uns die Kopplung von Reaktion und Diffusion in der Brennzone schon aus der Brennflächenauflösung vertraut ist, bedarf die Kopplung mit der Wärmeleitung einer gesonderten Betrachtung. Wir vergegenwärtigen uns den Temperaturverlauf in der Flammenfront und machen uns klar, dass eine Ableitung von Wärme aus der Hauptreaktionszone in Gegensatz zur Diffusion von Frischgas in diese Zone die Reaktionsgeschwindigkeit wegen der Erniedrigung der Reaktionstemperatur nicht steigert. Von einer Selbstbeschleunigung kann infolge dessen keine Rede sein. Jetzt wollen wir aber eine dünne Zone am Abhang des Temperaturberges ins Auge fassen. Die Energiebilanz dieser differentiellen Zone lautet:

Wärmezufuhr + Wärmebildung durch Reaktion = Wärmeabfuhr.

Nun besteht durchaus die Möglichkeit, dass der Temperaturkoeffizient der Wärmebildung grösser ist als der Temperaturkoeffizient von Wärmeabfuhr - weniger Wärmezufuhr. Unter dieser Bedingung, die formelmässig ganz entsprechend der früher aufgestellten lauten würde, liegt aber eine Selbstbeschleunigung vor, die wiederum eine derartige Temperaturverteilung in der Flammenfront herstellt, dass im stationären Zustand maximale Flammengeschwindigkeit resultiert. Und zwar lässt sich feststellen, dass unter den Bedingungen der Flammenzündung immer die Voraussetzung der Selbstversteifung des Temperaturverlaufs vorliegen muss, denn wäre der Temperaturkoeffizient der Energieabfuhr grösser als der Temperaturkoeffizient der Energiebildung, so würde die Brennzone zerfliessen und es garnicht erst zur Zündung kommen. Die Temperaturverteilung wird sich also solange aufsteigern, bis für jedes Zonenelement gilt: 13/

13/ Die in den früheren Labilitätsbedingungen vor den Differentialkoeffizienten stehenden Faktoren kürzen sich in Gleichgewicht weg.

$$\frac{dB(T)}{dT} = \frac{d}{d} \frac{A(T) - Z(T)T}{dT}$$

A = Energieabfuhr
 Z = Energiezufuhr
 B = Energiebildung

Unsere Überlegungen gelten für eine rein thermische Flamme ohne Mitwirkung von Kettenverzweigung. Selbst wenn wir den Gegenfall, die isotherme Flamme, als gegeben voraus^{setzen}, so gelten ganz entsprechende Überlegungen für die Radikalkonzentrationen und deren Diffusion gegen das Frischgas; bei der quantitativen Formulierung muss man entsprechend die Änderung der Kettenträgerbildung mit der Kettenträgerkonzentration zu Grunde legen. Bei der Mehrzahl der Flammen, bei denen sowohl Temperatursteigerung wie Kettenverzweigung beschleunigend wirken, sind die Überlegungen zu kombinieren, wodurch sich aber nichts wesentlich Neues ergibt.

Es ist jetzt leicht zu zeigen, dass unsere Überlegungen den Ansätzen der thermisch-kinetischen Theorie der Flammenfortpflanzung von Zeldowitsch und Frank-Kamnetzki^{14/} nicht widersprechen. Die Differenzialgleichung

^{14/} J. B. Zeldowitsch und D. A. Frank-Kamnetzki, Acta physikochim. U.R.S.S. 9 (1938) 341.

für das normale eindimensionale Problem lautet:

$$-\lambda \frac{d^2T}{dx^2} + u c_p \frac{dT}{dx} - Q(T) = 0$$

λ = Wärmeleitfähigkeit

x = Ortskoordinate

u = Flammengeschwindigkeit

c_p = Wärmekapazität

$Q(T)$ = Wärmebildungsgeschwindigkeit.

Die Wärmebildungsgeschwindigkeit in diesem Ausdruck liefert den für die Anwendung eines Extremalprinzips notwendigen Freiheitsgrad, wobei zu bemerken ist, dass nach den Ausführungen des vorigen Abschnittes streng

genommen die für die Wärmebildungsgeschwindigkeit $Q(T)$ massgebliche Temperatur von der Wärmeleittemperatur verschieden ist. Die Kopplung von Wärmebildung und Wärmeleitung, die uns in unseren Überlegungen leitete, findet in dieser Differentialgleichung volle Berücksichtigung. Was diese Differentialgleichung aber nicht ohne weiteres erkennen lässt, ist die durch die Wärmebildung bewirkte Versteifung der Temperaturverteilung, die der thermischkinetischen Theorie der Flammenfortpflanzung das Recht gibt, eine Reaktionszone mit annähernd gleichmässiger Temperaturverteilung von der Vorbereitungszone abzugrenzen. Man müsste das Resultat anzweifeln, wenn man glaubte, dass für die Abfuhr der erzeugten Energie unbedingt ein starker Temperaturgradient vorhanden sein muss. Der Widerspruch löst sich, wenn berücksichtigt wird, dass die für die Reaktion gültige effektive Temperatur eine andere Verteilung aufweist als die für die Wärmeleitfähigkeit massgebende. Der in der obigen Begründung der Temperaturaufsteilung benutzte Temperaturbegriff bezieht sich daher auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei der Temperaturverteilung quer zur Achse der Lichtbogensäule ist der Sachverhalt ganz ähnlich. Hier ist es die Stromdichte i , die eine Funktion der Temperatur ist. Die Stromdichte bestimmt zusammen mit der Feldstärke E die Wärmebildung L gemäss $L = E \cdot i$, so dass Wärmebildung und Wärmeleitung ähnlich wie in der Flammenfront gekoppelt sind. Auch hier ist der Temperaturkoeffizient der Wärmebildung zunächst grösser als der der Wärmeableitung, da andernfalls die Lichtbogensäule zerfliessen würde. Es folgt also auch hier eine Aufsteilung des radialen Temperaturverlaufs in der Säule.

Für den Entladungskanal des Lichtbogens ist nun von Elenbaas und Heller eine Differentialgleichung aufgestellt worden, die die radiale Temperaturverteilung wieder gibt unter der Voraussetzung, dass die Energieableitung nach aussen durch Wärmeleitung und Strahlung geschieht. Unter Berücksichtigung der Zylindersymmetrie und der Randbedingungen lässt sich unter Verwendung der klassischen Wärmeleitungsgleichung und der Wien-Plankschen Strahlungsformel die Energiebilanz des Bogens aufstellen und die Temperaturverteilung ermitteln.^{15/} Sowohl Elenbaas wie auch andere Autoren^{16/} haben darauf hingewiesen, dass bei der Aufstellung der

^{15/} R. Mannkopff, Z.f.Phys. 120 (1943) 228.

^{16/} Vergl. R. Rompe u. W. Weizel, A. Phys. 120 (1943) 31.

Elenbaas-Hellerschen Differentialgleichung für den Lichtbogen für ein Extremalprinzip kein Raum ist, vielmehr eine Überbestimmung des Problems vorliegen würde und somit beide Behandlungsweisen nicht mit einander verträglich wären. An der Sachlage ändert sich auch nichts, wenn man andere Formen der Energieableitung berücksichtigen würde, wodurch lediglich die Differentialgleichung komplizierter würde.

Wir wollen jedoch zeigen, dass das Extremalprinzip in der exakten Theorie, die die Verteilung mit Differentialgleichungen beschreibt, implizit im Ansatz enthalten ist und deshalb logisch gar kein Widerspruch auftreten kann. Zu diesem Zweck brauchen wir uns nur klar zu machen, dass die physikalischen Grundgesetze, auf die wir unsere Stabilitätsüberlegungen aufbauten, die Erhaltungssätze der Energie und der Masse sind. Das Gesetz der Selbstverstärkung bei der Wärmeexplosion beruht auf dem Energieerhaltungssatz, denn der Eintritt einer Wärmeexplosion bei Störung des

thermischen Gleichgewichts wird ja durch die Aufstellung einer Energiebilanz und der Anwendung des Energiesatzes abgeleitet. Bei der Erklärung der Kettenexplosion oder der Brennflächenauflösung benutzen wir für die Bilanz den Erhaltungssatz der Massen oder genauer gesagt, der Zahl der einzelnen Atomarten. Für die Bedeutung der Erhaltungssätze des Impulses für Labilitätserscheinungen haben wir keine Belege gebracht, aber es soll nur erwähnt werden, dass hierfür der Umschlag der laminaren in die turbulente Strömung beim Überschreiten des kritischen Wertes der Reynold'schen Zahl ein bekanntes Beispiel bietet. Die Erhaltungssätze bilden den Ausgangspunkt bei der Aufstellung der Differentialgleichung für den Transport von Masse, Impuls und Energie. In der exakten vollständigen Theorie liegt daher durch das Extremalprinzip überhaupt keine neue Bestimmungsgleichung vor, es kann daher auch nicht von einer Überbestimmung des Problems die Rede sein.

Enskog hat den Extremalsatz aus der Boltzmann'schen Fundamentalgleichung der Gaskinetik abgeleitet. Er betrachtet die Abweichung von der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung bei Einwirkung einer äusseren Kraft. Die sich für die Abweichung ergebende homogene Integralgleichung ist, wie Hilbert nachwies, nur lösbar, wenn die aus den Erhaltungssätzen folgenden Kontinuitäts-, Bewegungs- und Energiegleichungen gelten. Es ist also auch hier der Zusammenhang von Extremalsatz und Erhaltungssätzen gegeben.

6. Anwendung des Extremalprinzips auf Modellverteilungen zur Bestimmung des stationären Zustandes.

Die bisherigen Ausführungen betrafen lediglich Stabilitätsverhältnisse,

für die ein ausdrückliches Extremalprinzip nicht notwendig gewesen wäre. Die Überlegungen sind im Grunde nur Anwendungen der Erhaltungssätze. Es soll jetzt jedoch das Extremalprinzip selbst zur Ermittlung der Verteilung im stationären Zustand herangezogen werden.

Nach der Variationsrechnung müssten wir unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen die sich aus dem Extremalprinzip ergebenden Eulerschen Gleichungen bilden. Dieses Vorgehen müsste uns auf die die Verteilung beschreibenden Differentialgleichungen führen. Wegen der sich hierbei ergebenden mathematischen Schwierigkeiten ist sowohl in der Physik der Flammen als auch der Gasentladungen ein Näherungsverfahren ausgebildet, das auf eine normale Extremalaufgabe der Differentialrechnung hinausläuft. Es wird nämlich eine bestimmte Art der Feldverteilung mit einem freien Parameter modellmässig angenommen, d.h. eine schematische Verteilungsfunktion wird als bekannt vorausgesetzt und der Extremumwert des Parameters für das der Funktion gesucht.^{17/} Wir wollen dies zunächst am Beispiel der Flammenfortpflanzung ausführen, deren Kinetik Zeldowitsch und Semenov unter Zugrundelegung des Prinzips maximaler Flammengeschwindigkeit behandelten.^{18/}

^{17/} Für die Extremaltheorie des Kathodenfalls sind diese Überlegungen ausgeführt von R. Seeliger, Phys.Z. 45 (1944) 141.

^{18/} J. B. Zeldowitsch u. N. Semenov, Journale exp. theor. Phys. (russ.) 10 (1940) 1116 und 1427.

Im Gegensatz zur älteren Wärmetheorie der Flammenfortpflanzung, die eine bestimmte Zündtemperatur annahm, bei welcher die Reaktion plötzlich mit hoher Geschwindigkeit einsetzen sollte, setzt die Reaktionsgeschwindigkeit nach der kinetischen Theorie schon bei niedrigen Temperaturen ein und

steigt wie üblich exponentiell mit der Temperatur an.^{19/} Zur Charakterisierung der Reaktionszeit wählen wir den Faktor τ . Im Falle eines isothermen Reaktionsablaufs würde gelten:

$$\tau \approx e^{E/RT} \quad (E = \text{Aktivierungsenergie})$$

Im Falle einer grossen Aktivierungsenergie läuft die Reaktion bei einem Anstieg der Reaktionstemperatur von Frischgastemperatur T_0 bis zur Verbrennungstemperatur T_v zum überwiegenden Teil in Nähe der Verbrennungstemperatur ab. Vergewärtigen wir uns nun den ungefähren Temperaturverlauf in der Flammenfront, so lässt sich feststellen, dass wir infolge des fast horizontalen Verlaufs der Temperaturkurve in Nähe der Verbrennungstemperatur annähernd so rechnen dürfen, als ob die ganze Reaktion bei einer effektiven Temperatur T_z isotherm wenig unterhalb von T_v abliefe. Das bedeutet aber praktisch nichts anderes, als die Annahme einer Zündtemperatur T_z im Sinne der Wärmetheorie, die somit durch kinetische Überlegungen unter der Voraussetzung einer grossen Aktivierungsenergie gerechtfertigt werden kann. Der Unterschied gegenüber der Wärmetheorie ist allerdings der, dass T_z nicht eine konstante vorgegebene Grösse ist, sondern von dem gesamten Temperatur-Zeitablauf der Flammenreaktion abhängt. (Das hat zur Folge, dass in unserem Modell T_z wesentlich höher als die in der Wärmetheorie angenommenen Zündtemperaturen liegt. Man ist jetzt berechtigt, für die Flammengeschwindigkeit den Ausdruck der Wärmetheorie zu verwenden:

$$u = \sqrt{\frac{K(T_v - T_z)}{\tau(T_z - T_0)}}$$

K = Temperaturleitfähigkeit

$$K = \frac{\lambda}{\rho c_p}$$

ρ = Dichte

^{19/} Siehe W. Jost, Explosions- u. Verbrennungsvorgänge in Gasen, Berlin 1938.

in welchem wir noch den die Reaktionszeit bei der Temperatur T_z kennzeichnenden Faktor τ durch $\rho \cdot \frac{E}{RT_z}$ ersetzen. Aus der sich ergebenden Gleichung ergibt sich nun, das für den stationären Zustand der Flammenfront gültige T_z dadurch, dass wir das Prinzip der maximalen Flammengeschwindigkeit anwenden, also nach T_z differenzieren und das Ergebnis gleich Null setzen. In guter Näherung erhalten wir sodann

$$T_z = T_v - \frac{RT_v^2}{E}$$

Wir haben also dadurch, dass wir die Flammenfront schematisch in eine Vorbereitungszone und eine Reaktionszone unterteilt haben, wobei wir der letzteren eine in Nähe von T_v liegende mittlere Reaktionstemperatur T_z zuordnen, das zu dem Extremalprinzip gehörige Variationsproblem in eine gewöhnliche Extremalaufgabe umgewandelt.

Während bei Zeldowitsch und Semenov das Modell einer ~~annähernd~~ isothermen Reaktionszone aus Gründen mathematischer Vereinfachung angenommen wurde und für die Anwendung des Extremalprinzips jegliche Begründung fehlte, sind die von den Flammenarbeiten unabhängigen, aber ganz ähnlichen Ansätze in der Physik der Gasentladungen das Thema gründlicher Diskussionen gewesen, wobei ein wichtiger und mit unserer Auffassung im wesentlichen übereinstimmender Beitrag von Seeliger stammt,^{19/} ohne das dieser Autor

^{19/} R. Seeliger, Z.f.Phys. 116 (1940) 207.

allerdings erkannte, dass das Extremalprinzip durch die Erhaltungssätze bereits in den vollständigen Differentialgleichungen enthalten ist und deshalb ein Widerspruch nicht auftreten kann.

Wir wollen hier kurz die wesentlichen Seiten des Problems für das Steenbecksche Minimumprinzip skizzieren, wegen Einzelheiten sei auf Seeliger und andere Autoren^{20/} verwiesen. Das Prinzip besagt, dass

^{20/} M. Steenbeck, Phys.Z. 33 (1932) 809.
R. Rompe und W. Weizel, Z.f.Phys. 120 (1943) 31.
R. Mankopff, ebenda 120 (1943) 228.

der Durchmesser des Lichtbogenkanals eine solche Grösse annimmt, dass bei konstantem Strom die Brennspannung ein Minimum ist. Hier ist einfach das Prinzip einer schnellsten Entropievermehrung invers formuliert, d.h. bei konstanten "Strom" muss die notwendige "Kraft" ein Minimum sein. Was für die Flammenfront die Reaktionszone bedeutet, das ist für den Lichtbogen der Entladungskanal und zwar hat das Kanalmodell seine besondere Berechtigung, weil sich sowohl beim freien Lichtbogen wie auch bei einer Rohrentladung selbständig und visuell wahrnehmbar ein Kanal bestimmten Durchmessers d , der von den Versuchsbedingungen abhängt, bildet. Nimmt man nun näherungsweise über den gesamten Kanal konstante Temperatur T und damit konstante Stromstärke an, so ist die Energieerzeugung in der Säule eine Funktion der Parameter d , T und der Säulenfeldstärke E . Der Energieverlust der Säule, der im stationären Zustand gleich der Energieerzeugung sein muss, ist abhängig von T und d . Es ergeben sich zwei unabhängige Bestimmungsgleichungen mit drei Unbekannten, nämlich T , d und E . Die zur Bestimmung der Unbekannten notwendige dritte Bedingungsgleichung liefert das Extremalprinzip.

Die sich aus dem Kanalmodell in Verbindung mit dem Extremalprinzip ergebenden Aussagen, z.B. umgekehrte Proportionalität zwischen E und $\sqrt[3]{i}$, sind im besten Einklang mit dem Experiment.

Ganz ähnlich ist die Sachlage bei dem in den Elementarvorgängen noch komplizierteren Problem der Extremaltheorie des Kathodenfalls. Wir begnügen uns mit dem Hinweis, dass die wahre Feldverteilung durch ein Näherungsmodell von Engel und Steenbeck mit linearem Feldstärkenabfall im Kathodenfallgebiet ersetzt wird und dadurch das Variationsproblem der richtigen Feldverteilung in ein gewöhnliches Extremalwertproblem umgewandelt wird.^{21/}

^{21/} Vergl. R. Seeliger, Phys.Z. 45 (1944) 141, Z.f.Phys 122 (1944) 209.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die Annahme eines vereinfachten Modells der Verteilung im stationären Zustand das Extremalprinzip gegenüber der vollständigen Theorie mittels Differentialgleichungen erst einen heuristischen Wert besitzt. Vom logischen Standpunkt aus bedeutet diese Aussage, dass zwar in der exakten Theorie das Extremalprinzip gänzlich in den Differentialgleichungen enthalten ist, da in beiden Fällen die Erhaltungssätze die physikalische Grundlage bilden, dass aber das speziellere Extremalprinzip zusammen mit unabhängigen und mit dem Prinzip verträglichen Modellannahmen einen neuen Aussagenbereich bildet, wobei die Ergebnisse umso genauer mit der Wirklichkeit übereinstimmen, je brauchbarer das Modell ist. Als grundsätzlich wichtig sei hervorgehoben, dass durch die Hinzunahme von Modellvorstellungen für den stationären Zustand das Extremalprinzip der Kinetik einen selbständigen, unabhängigen Anwendungsbereich und damit seine eigene Bedeutung und Lebensberechtigung erlangt. Bei der Aufstellung eines geeigneten Modells können Stabilitätsüberlegungen von Nutzen sein, wie am Beispiel der Flammenfront erläutert wurde.

Stationäre Zustände sind in der unbelebten und belebten Natur in mannigfacher Form verwirklicht und die phänomenologische Kinetik dürfte gerade in den Fällen von Vorteil sein, wo es an einer genauen Kenntnis der Elementarvorgänge mangelt. Vor allem dürften Probleme der Astro- und Geophysik zu einer Bearbeitung in diesem Sinne verleiten. Daneben stellen alle Organismen Systeme in stationärem Zustand dar und es ist zu vermuten, dass gerade hier die Methode von Vorteil sein wird.

Zur Struktur und Verbrennungskinetik
von Diffusionsflammen

von

H. Behrens

Da die Anwendung von Schattenaufnahmen zur Feststellung von örtlichen Änderungen des Brechungsindex auf verschiedenen Gebieten zu Erfolgen geführt hat,^{1/} versuchten wir durch Schattenaufnahmen von Diffusionsflammen von gasförmigen Brennstoffen zu Aussagen über die Struktur der Brennzone zu gelangen. Während die normale, mit Sauerstoff vorgemischte Brennerflamme in der Schattenaufnahme durch den starken Temperaturgradienten der Brennzone ein scharf gezeichnetes Paar eines hellen und dunklen Streifens am Ort der sichtbaren Leuchtzone hervorrufft, zeigte sich in den Diffusionsflammen von Kohlenwasserstoffen mit Luft ebenfalls ein scharfes Streifenpaar (Fig. 1), jedoch deckte sich dieses örtlich nicht mit der sichtbaren Leuchtzone, sondern war merklich in Richtung des Brenngases verschoben (Fig. 2). Das zweite auffallende Ergebnis war, dass bei Verwendung von Wasserstoff als Brenngas überhaupt keine Hell-Dunkel-Streifen feststellbar waren. Der in der Abb. 3 ganz schwach erkennbare Effekt ist auch bei einfachem Auströmen des Brenngases vorhanden und beruht auf dem Dichteunterschied zwischen Brenngas und Atmosphäre. Eine normale vorgemischte Wasserstoffflamme zeigt dagegen eine Ablenkung des Lichtes in der Brennzone durch Dichteänderung infolge des hohen Temperaturgradienten.

^{1/} Vergl. H. Schardin in "Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Band 20 (1942) Seite 303. Das hier in Anwendung gekommene Verfahren ist dort Seite 349 ff. näher beschrieben.

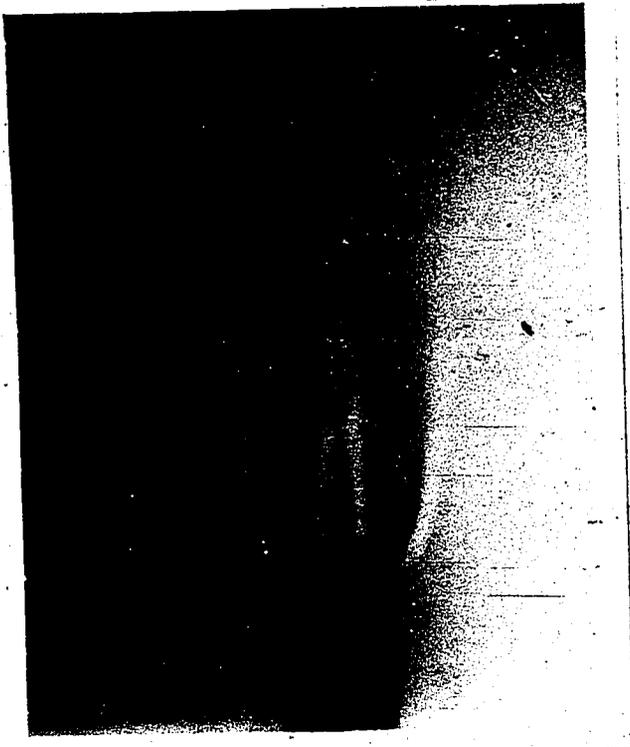


Abb. 1—Schattenbild einer Flamme von $C_2H_2 + CO_2$, in der Luft brennend.

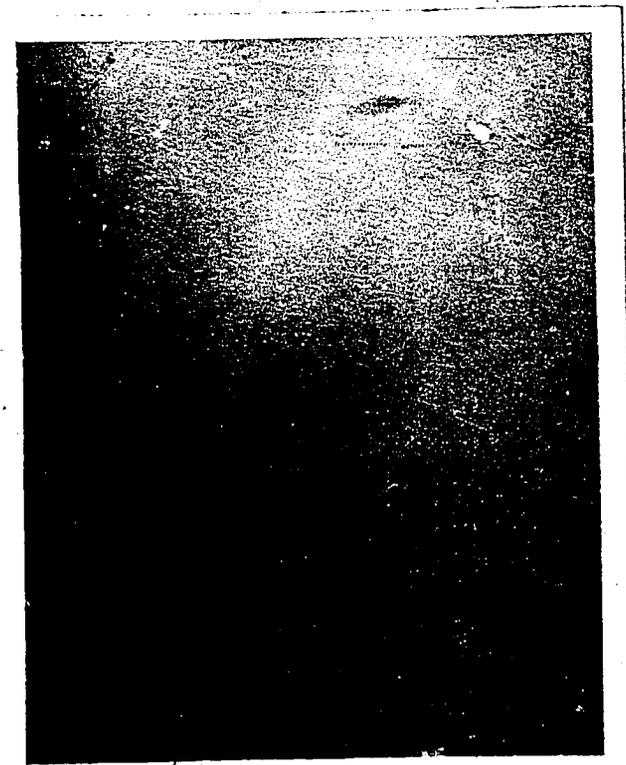


Abb. 3—Schattenbild einer Flamme von $H_2 + CO_2$, in der Luft brennend.

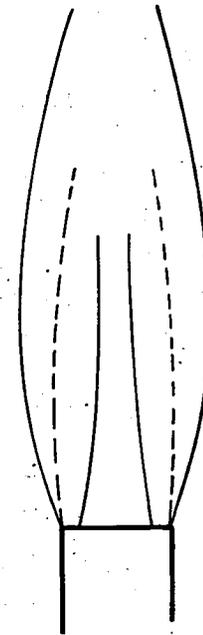


Abb. 2—Schematische Skizze der Flamme in Abb. 1.

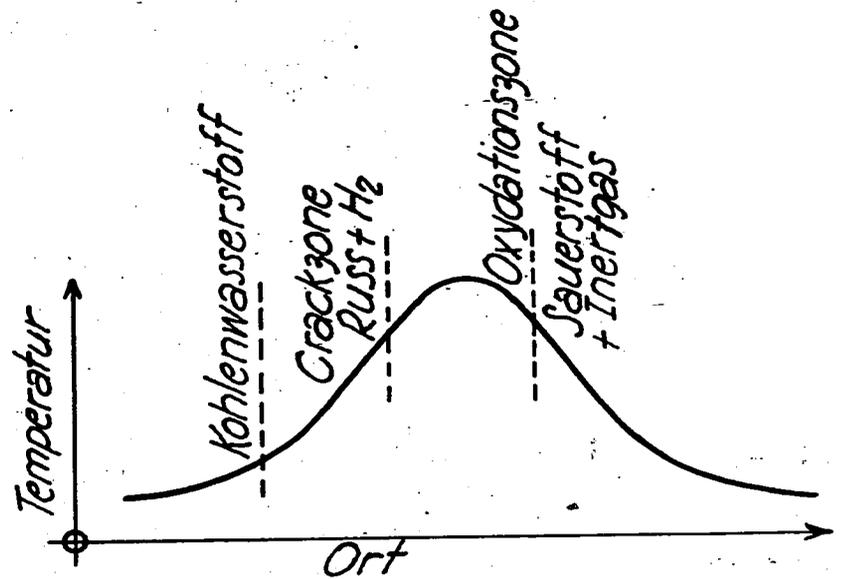


Abb. 4—Aufbau der Brennzone einer Diffusionsflamme (Schematisiert).

8

Diese Ergebnisse finden im Anschluss an unsere früheren Untersuchungen^{2/}
über Crackvorgänge in der Brennzone überfetteter vorgemischter Flammen

2/ H. Behrens,

eine einfache Erklärung. Da in der Brennzone von Diffusionsflammen das Brenngas zunächst infolge Unterschuss an Sauerstoff einer vorwiegend thermischen Einwirkung ausgesetzt ist, vollzieht sich in den gewissermassen stark überfetteten Brennzonenschichten eine Crackung in Russ und Wasserstoff, falls das Brenngas aus einem Kohlenwasserstoff besteht. Durch Thermodiffusion wandern die hochmolecularen Rassteilchen ähnlich wie in der Brennzone normaler vorgemischter Flammen zum kalten Frischgas hin und konzentrieren sich an dem Beginn der Brennzone, wo der Anfang eines Temperaturgradienten liegt. Die dortige hohe Konzentration an Russ bewirkt infolge einer starken mittleren Dichteerhöhung eine Änderung des Brechungsindex. Die hiermit verbundene Ablenkung des Lichtstrahles zeichnet sich im Schattenbild als Hell-Dunkel-Streifen ab.

Da sich in der kohlenstofffreien Wasserstoffflamme kein Russ bilden kann, erklärt sich ohne Weiteres das Fehlen eines Effektes im Schattenbild der Diffusionsflamme. Da ferner im Schattenbild der Diffusionsflamme jegliche Andeutung der Leuchtzone sowohl des Wasserstoffes als auch der Kohlenwasserstoffe fehlt, muss der weitere Schluss gezogen werden, dass in der Brennzone von Diffusionsflammen keine starken Temperatur-oder Dichtegradienten vorhanden sind.

Hiernach ist also anzunehmen, dass ein wesentlicher Bruchteil des Kohlenwasserstoffes nicht als solcher verbrennt, sondern vor der Oxydation durch rein thermische Einwirkung zu Russ und Wasserstoff gespalten wird,

wobei die Menge mit der Crackgeschwindigkeit steigt. Man kommt zu dem in Abb. 4 wiedergegebenen schematischen Bild des Aufbaues der Brennzzone, wenn zur Vereinfachung von der Verdünnung der Frischgase durch Verbranntes abgesehen wird. Für die Verfolgung der Verbrennungskinetik in Diffusionsflammen ist daher grundsätzlich davon auszugehen, dass effektiv zur Oxydation ein Brennstoffgemisch aus Russ, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen vorliegt, wobei Letztere im Allgemeinen thermische Umwandlungsprodukte des Ausgangskohlenwasserstoffs darstellen. Da Russ nun im Wesentlichen reine Kohlenstoffteilchen darstellt, kann auf die Untersuchungen über die Verbrennung des festen Kohlenstoffs zurückgegriffen werden, die als wesentliches Ergebnis gezeigt haben, dass reine Kohlenstoffteilchen schwer zünden und recht langsam verbrennen, dagegen ein Gehalt an flüchtigen Bestandteilen die Oxydation wesentlich fördert.^{3/} Auf die Verhältnisse in der Diffusionsflamme übertragen folgt, dass die Disproportionierung des Ausgangskohlenwasserstoffes in Russ und Wasserstoff ein ausserordentliches Hemmnis für die Verbrennung bedeutet, das umso stärker ausgeprägt ist, je höher das C/H-Verhältnis steigt.

Einige Sonderheiten von Verbrennungsvorgängen der Praxis, bei denen die Komponenten durch Diffusion in der Flamme sich vermischen, werden durch diese Überlegung verständlich: Die Verbrennung des Wasserstoffs vor dem Kohlenstoff sowie die Schwierigkeiten in der Feuerung von hochmolekularen Aromaten in technischen Ölf Feuerungen^{4/} und die Nachteile

^{3/} Vergl. die ausführliche Darstellung von K. Fischbeck im "Chemie - Ing." Band 3/1 (1937) Seite 242 insbesondere Seite 273.

^{4/} Siehe z.B. E. Berl "Chemie - Ing." Technik, Band I (1935) Seite 331.

aromatischer Anteile im Leuchtpetroleum. Diese schwierige Verbrennung von Aromaten gegenüber Kohlenwasserstoffen nicht aromatischer Natur dürfte zum Teil auch auf deren Crackfreudigkeit zurückzuführen sein. Allerdings zeigt der starke Hell-Dunkel-Effekt im Schattenbild des relativ stabilen Acetylen (Fig. 1), dass dem hohen C/H-Verhältnis bei den langen Reaktionszeiten in der Brennzone von Diffusionsflammen mehr Gewicht als der Crackgeschwindigkeit beizulegen ist, sodass der Effekt beim wasserstoffarmen Acetylen stärker ist als bei Äthan und anderen gasförmigen Paraffinen.

Stand der Kinetischen Theorie der Flammenverbrennung

von

H. Behrens

Übersicht:

Nach einer Auseinandersetzung mit den Begriffsbildungen der Verbrennungslehre werden die Ergebnisse insbesondere russischer Arbeiten über Flammenfortpflanzung und die Kinetik von Flammenreaktionen kritisch referiert und die Grenzen der gegenwärtigen Theorie und deren Entwicklungsmöglichkeiten aufgezeigt.

Gliederung:

1. Abgrenzung und Erläuterung des Stoffgebietes.
2. Theorie der Flammenfortpflanzung in Gasen.
3. Kinetik von Flammenreaktionen in der Gasphase.
 - a. Druck- und Temperaturabhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit.
 - b. Konzentrationsabhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit.
 - c. Anwendung auf Kohlenoxydverbrennung und Absolutwert der Verbrennungsgeschwindigkeit.
 - d. Grenzen der gegenwärtigen Theorie und deren Entwicklungsmöglichkeiten.
4. Theorie der heterogenen Verbrennung.

Stand der kinetischen Theorie der Flammenverbrennung

1. Abgrenzung und Erläuterung des Stoffgebietes.

Wird ein Gebiet, das seine Grundlegung den Anwendungen verdankt, wissenschaftlich durchgearbeitet und von den Elementarvorgängen her aufgebaut, so zeigt es sich oft, dass die Begriffsbildungen schärfer gefasst und vielleicht auch zweckmässig abgeändert werden sollten. Während die Verbrennungs- und Explosionserscheinungen, die oft zusammen genannt und auch begrifflich weitgehend identifiziert werden, zunächst ein verhältnismässig isoliertes Gebiet der Ingenieurwissenschaften und technischen Chemie waren, ist in den letzten 15 Jahren insofern eine Wandlung eingetreten, als mit der Ausbreitung der Lehre der Kettenreaktionen die physikalische Chemie, in Sonderheit die Kinetik, sich in zunehmendem Masse dieser Erscheinungen angenommen hat. Insbesondere konnten Semenoff und Mitarbeiter in Fortsetzung ihrer kinetischen Arbeiten und älteren Überlegungen von van 't Hoff die Selbstzündung von explosiblen Gasgemischen auf zwei theoretisch - quantitativ behandelbare Grunderscheinungen zurückführen, die als Wärme- und Kettenexplosion bezeichnet werden und für die Vorgänge im Dieselmotor sowie für die Klopferscheinungen im Otto-Motor grundlegende Bedeutung gewonnen haben. Es ist angebracht, den Begriff der Explosion im engeren Sinne überhaupt auf Selbstzündungsvergänge zu beschränken. Den Gegensatz zu den Explosionserscheinungen bilden in dieser Terminologie die Verbrennungsvorgänge - im engeren Sinn -, die nur durch Fremdzündung ausgelöst werden können. Bei der Verbrennung ist zu unterscheiden zwischen normaler

Verbrennung, wie sie von der Bunsenbrennerflamme bekannt ist, und zwischen detonativer Verbrennung, z.B. von Kohlenwasserstoff-Sauerstoffgemischen in Rohrstrecken. Während die Verbrennung in der Flamme je nach Reaktionsfähigkeit des Gemisches mit einer Geschwindigkeit von etwa 0,2 bis 10 m fortschreitet, ist die Geschwindigkeit der detonativen Verbrennung gegeben durch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der vorwiegend von hydrodynamisch-thermodynamischen Faktoren abhängigen Stoss- oder Detonationswelle, die in der Grössenordnung von einigen km/sec. liegt.

Findet eine Verbrennung in einem abgeschlossenen Gefäss oder Zylinder statt, so steigen im Laufe des Verbrennungsprozesses Temperatur und Druck des Gasgemisches an, was eine fortlaufende Beschleunigung des Vorganges bewirkt, so dass der Vorgang seiner äusseren Erscheinung nach einer echten Explosion ähnlich wird, ganz abgesehen davon, dass ein unverbrannter Restteil infolge der Temperaturerhöhung durch Kompression und Wärmeleitung selbstzündet und damit explosiv reagieren kann (Klopfen des Otto-Motors). Zugrunde liegt jedoch auch der Verbrennung im abgeschlossenen Zylinder der Prozess der normalen Verbrennung, nur dass durch die besonderen äusseren Bedingungen Sekundäreinflüsse sich wesentlich überlagern.

Die normale Verbrennung ohne störende Nebenumstände kann am besten an der Flamme auf einem Bunsenbrenner oder in einer einseitig geschlossenen Rohrstrecke untersucht werden, wo bei einer Messung der Verbrennungsgeschwindigkeit wegen ihrer Einfachheit besonders gern die Bunsenbrennermethode angewandt wird. Als kennzeichnend für die ungestörte Verbrennung darf der Ablauf unter konstantem Druck angesehen werden, d.h. sie ist ein isobarer Vorgang.

Art der Zündung	Selbstzündung	fremdzündung	
Bezeichnung der Reaktion	Explosion	Verbrennung	
		normal	schnell
Gasgemisch	Wärme oder Kettenexplosion	isobar unter Druck- u. Temperaturzunahme	Detonation
Beispiel	Dieselprozess Klopfen des Otto-Motors	Flamme auf Brenner od. in Rohr- strecke	Verbrennung im Otto-Motor
Pulver	Verpuffung	Rakete	Verbrennung im Geschütz
Beispiel			Granate

Die Begriffsbildungen, die weitgehend aus den Untersuchungen der homogenen Verbrennungen in der Gas phase abgeleitet sind, lassen sich auch ohne weiteres auf die heterogenen Erscheinungen an Pulvern oder Explosionsstoffen übertragen, wie das in vorstehendem Schema dargestellt ist. Einen weiteren speziellen Typ stellt die Verbrennung in der kalten Flamme dar, die von manchen Autoren, besonders in der angelsächsischen Literatur, nicht ganz glücklich als langsame Verbrennung bezeichnet wird. Es ist üblich, auch in jenen Fällen von Verbrennung zu sprechen, wo kein Oxydationsvorgang zu Grunde liegt, z.B. bei der HCl-Flamme; in diesem allgemeineren Sinn ist auch die Verbrennungsgeschwindigkeit zu verstehen. Für die theoretische Behandlung ist es gleichgültig, ob eine Oxydation oder eine andere exotherme Reaktion vorliegt.

Grundsätzlich anders werden die Verhältnisse, wenn nicht wie bisher angenommen, Brennstoff und Sauerstoff vorgemischt sind, sondern diese erst zueinander transportiert werden müssen; bei der homogenen Verbrennung spricht man dann von einer Diffusionsflamme (z.B. leuchtende Bunsenbrennerflamme), weil Brenn- und Sauerstoff erst nach Diffusion in Reaktion treten können. Bekannte Beispiele auf heterogenem Gebiet liefern die Kohlenstaub- und Ölf Feuerungen, bei denen der Diffusion noch ein Aufbereitungsprozess vorhergeht. Die Verbrennung nicht vorgemischter Systeme soll hier nicht behandelt werden.

Dieser Aufsatz soll kritisch die neueren und z.T. schwer zugänglichen Ergebnisse der Untersuchungen zur Verbrennung in der Flamme wiedergeben, da neuerdings auch dieses Gebiet eine quantitative Durcharbeitung erfahren hat und in das Gesamtgebiet der physikalisch-chemischen Kinetik eingegliedert worden ist. Dies ist umso beachtenswerter, als auch die isobare Verbrennung für die Vortriebszwecke von Bedeutung geworden ist und in diesem Zusammenhang die Arbeiten ausländischer, insbesondere der auf dem Verbrennungsgebiet erfolgreichen russischen Forschungsstätten, unsere Aufmerksamkeit verdienen. Hier wird die homogene Verbrennung behandelt.^{1/}

^{1/} Bezüglich der Anwendung der thermisch-kinetischen Theorie auf heterogene Verbrennung siehe.
A. F. Belajev, Acta Physicochim. U.R.S.S. 8 (1938) 763 und 19 (1941) 523.

2. Theorie der Flammenfortpflanzung in Gasen.

Die langsame Verbrennung stellt eine chemische Reaktion dar, die sich selbständig gegen das Frischgas mit einer bestimmten, experimentell

leicht messbaren Verbrennungsgeschwindigkeit fortpflanzt. Die Fortpflanzung stellt dabei ein charakteristisches Merkmal dar, das zunächst in einem Masse im Vordergrund des Interesses stand, dass darüber die zugrundeliegende chemische Reaktion fast vergessen wurde. Massgebend für den Gesamtprozess sind die chemischen Reaktionsvorgänge, charakterisiert insbesondere durch die Reaktionsgeschwindigkeit, sowie physikalische Transportvorgänge, die als Sekundärererscheinungen von den Reaktionsvorgängen abhängig sind. Während in der ersten Theorie der Verbrennung, der sogenannten Wärmetheorie,^{2/} die Abgabe der im Verlauf

^{2/} Eine neuere Darstellung der Wärmetheorie bei G. Danköhler, ZS.f. Elektrochemie 46 (1940) 601.

der Reaktion frei werdenden Reaktionswärme an das Frischgas ausschliesslich betrachtet wurde, erkannte man nach der Entdeckung der Kettenexplosionen, verursacht durch zusätzliche Produktion von aktiven Teilchen durch Kettenverzweigung, dass von gleicher Wichtigkeit für die Flammenfortpflanzung die Diffusion aktiver Teilchen in das Frischgas sei. Während die Vernachlässigung des letzteren Transportvorganges noch nicht als ein grundsätzlicher Mangel angesehen zu werden braucht, kann die Wärmetheorie vor allem deshalb nicht als Basis einer fruchtbaren Diskussion dienen, weil sie durch Einführung einer Zündtemperatur, bei deren Erreichung die Reaktion sprunghaft einsetzen soll, eine tiefergehende reaktionskinetische Betrachtung unmöglich macht. Erst wenn man die Abhängigkeit der Zündtemperatur von der Induktionszeit und von einer vorgegebenen Radikalkonzentration berücksichtigt und so durch eine Hintertür die reaktionskinetischen Vorgänge in die Betrachtung einführt, kann die Wärmetheorie

in gewissen Grenzen von Nutzen sein.

Für die Verbrennungsgeschwindigkeit v gilt der Zusammenhang

$$v = \sqrt{\frac{\lambda \cdot f}{c \cdot \rho} \cdot \frac{T_v - T_z}{T_z - T_o}} \quad (1)$$

λ = Wärmeleitfähigkeit,

ρ = Dichte des Ausgangsgemisches,

c = mittlere spezifische Wärme,

T = Temperatur

f = Geschwindigkeitsfaktor (Reziproke der zum vollständigen Reaktionsablauf notwendigen Zeit),

o = Ausgangszustand,

z = Zustand an der Zündstelle,

v = Verbrennungs- oder Endzustand.

Eine vollständige Theorie der langsamen Verbrennung muss von der Reaktionskinetik ausgehen und ausserdem sowohl die Diffusions- wie die Wärmeleitvorgänge in gleicher Weise berücksichtigen.^{3/} Das letztere ist

^{3/} Vgl. hierzu insbes. W. Jost: Explosions- und Verbrennungsvorgänge von Gasen. Berlin 1938.

insofern besonders einfach, weil nach der kinetischen Gastheorie die Koeffizienten der Temperaturleitfähigkeit und der Diffusion eines reinen Gases exakt, eines Gasgemisches umso angeäherter gleich sind, je weniger sich die Komponenten im Molekulargewicht unterscheiden. Beachtet man sodann noch, dass die Differentialgleichungen der Wärmeleitung und der Diffusion formal gleichartig gebaut sind, so kann man, wie Zeldowitsch und Frank-Kamenetzki^{4/} zeigen konnten, nach den obigen Voraussetzungen die

^{4/} J. B. Zeldowitsch u. D. A. Frank-Kamenetzki, Acta physicochim. U.R.S.S., 9 (1938) 341.

Ähnlichkeit von Temperatur- und Konzentrationsfeld ableiten, die sich in der Formel ausdrückt:

$$\frac{T_x - T_0}{T_v - T_0} = \frac{a_x - a_0}{a_v - a_0},$$

wo a Konzentrationen eines Ausgangs- oder Verbrennungsproduktes und die Indices o , v und x sich auf Ausgangszustand, Verbrennungszustand oder auf die Stelle x in der Brennzona beziehen. Durch diese Beziehung sind beide in Betracht zu ziehenden Transportvorgänge in einfachster Weise gekoppelt, womit eine wesentliche Vereinfachung in der mathematischen Behandlung insofern erzielt ist, als eine einzige Differentialgleichung, z.B. die der Wärmeleitung, für den Ansatz ausreicht. Wennzudem die Gültigkeit des Arrheniusschen Geschwindigkeitsausdrucks

$$k = e^{-\frac{E}{RT}}$$

k = Geschwindigkeitskonstante

E = Aktivierungsenergie

R = Gaskonstante

T = absolute Temperatur

und die Aktivierungsenergie E als nicht klein ($E \gg \frac{RT_v^2}{T_v - T_0}$) angenommen

sind, so dass die Reaktion zum überwiegenden Teil in der Nähe der Verbrennungstemperatur stattfindet und die zur Erwärmung der "Reaktionszone" auf Verbrennungstemperatur notwendige Wärmemenge näherungsweise vernachlässigt werden darf, wird die Integration der zugehörigen Differentialgleichung relativ einfach und führt zu folgendem Ausdruck für die Verbrennungsgeschwindigkeit v :

$$v = \frac{1}{\rho L} \sqrt{2\lambda W \int^{T_v} u \, dT}, \quad (2)$$

wo L Heizwert des Ausgangsgemisches, λ die Wärmeleitfähigkeit der Reaktionsprodukte für T_v , W die Reaktionswärme und u die Reaktionsgeschwindigkeit in der Volumeneinheit bedeuten.

Wegen der Notwendigkeit von Näherungsannahmen ist auch die Formel (2) der neueren, "thermisch-kinetischen" Theorie nicht als exakt gültig zu betrachten, wohl aber dürfen die Vorstellungen über den Reaktionsablauf und den Mechanismus der Flammenfortpflanzung als theoretisch begründet gelten, weshalb auf dieser Basis eine fruchtbare Diskussion der Kinetik der langsamen Verbrennung aussichtsreich erscheint. Damit gewinnen die Bemühungen, aus den experimentell leicht zugänglichen Verbrennungsgeschwindigkeiten Rückschlüsse auf Kinetik und Mechanismus der Flammenreaktionen zu ziehen, Aussicht auf Erfolg. Dieses Ergebnis ist umso bemerkenswerter, als eine reaktionskinetische Untersuchung von schnellen Reaktionen bei hohen Temperaturen methodisch recht schwierig, andererseits aber von grossem Interesse ist, kommen doch die Ergebnisse auch der Aufklärung von Explosionsvorgängen sowie der allgemeinen Reaktionskinetik zugute. Von Wichtigkeit ist die Aufklärung der Gesetzmässigkeiten der Verbrennung nicht zuletzt für die vollkommene technische Beherrschung eines Verbrennungsvorganges.

3. Kinetik von Flammenreaktionen in der Gasphase.

Der Ausbau der thermisch-kinetischen Theorie der Flammenfortpflanzung zu einer Kinetik der Flammenreaktionen mit der speziellen Anwendung auf die CO-Verbrennung wurde von Zeldowitsch und Semenov^{5/}

5/ Zeldovitsch und Semenov, Journ. exp. theor. Physik (russ.) 10 (1940) 1116.

vorgenommen. Im folgenden sollen vor allem die allgemeinen Leitgedanken der Methode wiedergegeben werden. Insbesondere wird Wert darauf gelegt werden, wie weit eine Kopplung zwischen den in die Theorie eingehenden, verschiedenen Voraussetzungen und den Ergebnissen vorhanden ist, und was die Methode noch zu leisten vermag, wenn eine Voraussetzung nicht mehr erfüllt ist.

a. Druck- und Temperaturabhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit.

Zur kinetischen Aufklärung einer Reaktion wird zumeist deren Abhängigkeit von Druck, Temperatur und den Konzentrationen, d.h. der Reaktionsordnung bezüglich der Reaktionspartner untersucht. In gleicher Weise wird auch hier vorgegangen, wobei als wichtig zu beachten ist, dass die Verbrennungsgeschwindigkeit v proportional der Wurzel aus der Reaktionsgeschwindigkeit ist, eine Tatsache, die auch in der Formel (1) der Wärmetheorie zum Ausdruck kommt und deshalb als gleichartiges Ergebnis beider Theorien als gesichert angesehen werden darf.

Soweit nur dieser Zusammenhang zwischen v und u wesentlich, müssen daher auch Wärmetheorie und kinetisch-thermische Theorie zum gleichen Resultat bezüglich der Gesetzmässigkeiten führen. Dies ist der Fall für den Druckeinfluss. Es gilt die Beziehung $U \sim p^n$, wo n die Ordnung der Flammenreaktion bedeutet. Wegen $v \sim \frac{u^{1/2}}{\rho}$ folgt daraus $v \sim p^{n/2 - 1}$. Liegt also a.B. eine Reaktion 2. Ordnung der Verbrennung zu Grunde, so ist v unabhängig vom Druck.

Bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Verbrennung kommt bereits die Überlegenheit der reaktionskinetischen Betrachtungsweise

klar zum Ausdruck. Nach der Wärmetheorie müsste bei Annäherung der Ausgangstemperatur an die Zündtemperatur ein sprunghafter Anstieg der Verbrennungsgeschwindigkeit eintreten. Diese Aussage wird durch die experimentellen Befunde nicht bestätigt. Sachsse^{6/} fand bei Untersuchungen mit Methan-Sauerstoffgemischen eine stetige Zunahme bis zu Ausgangstemperaturen von 1000° C. Auf Grund der Wärmetheorie lassen sich solche Befunde nur durch Annahme von hohen Zündtemperaturen verstehen. ^{7/}

^{6/} Sachsse, Z. Phys. Chem. A 180 (1937) 305.
^{7/} Siehe hierzu die ausführliche Diskussion des Verfassers in der Arbeit "Untersuchungen über Aussehen und Gestalt von Brennerflammen".

Zeldowitsch und Semenov gehen in der Festlegung der Temperatur des überwiegenden Reaktionsablaufs von der Formel (1) der Wärmetheorie aus und berücksichtigen die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit dadurch, dass sie eine Reaktionszeit $\tau = \frac{1}{f}$ einführen und diese gleich

$$\tau = \frac{1}{f} = e^{\frac{-E}{RT_z}}$$

setzen. Sodann setzen die Autoren stillschweigend und ohne nähere Begründung ein Extremalprinzip im Bereich der Verbrennung voraus, differenzieren, um maximale Flammgeschwindigkeit zu erhalten, wie üblich, den sich ergebenden Ausdruck und setzen den Differentialquotienten gleich Null. In guter Näherung ergibt sich dann

$$T_z \approx T_v - \frac{RT_v^2}{E} \quad (3)$$

Dieses Vorgehen muss wegen der Wahl einer Formel der Wärmetheorie zunächst als inkonsequent erscheinen. Dadurch, dass eine Reaktionszone

als Näherungsmodell der Brennzone in der thermisch-kinetischen Theorie angenommen wird und mit isothermer Reaktionstemperatur T_z in der Reaktionszone gerechnet wird, kehrt man bezüglich der praktischen Rechnung zur Wärmetheorie zurück, allerdings mit dem grundsätzlichen Unterschied, dass die Zündtemperaturen zu wesentlich höheren isothermen Reaktionstemperaturen geworden sind und das ganze Verfahren als Näherungsverfahren erkannt und kinetisch fundiert ist. Eine nähere theoretisch Fundierung hat die ganze Methode einschliesslich der Verwendung des Extremalprinzips zur Gewinnung einer Bestimmungsgleichung für T_z in einer Arbeit des Verfassers erfahren.^{§/} Unter Heranziehung von Untersuchungen zur Gaskinetik von

§/ H. Behrens, Der Enskog'sche Extremalsatz als Grundlager einer phänomenologischen Kinetik und seine Anwendung auf Flammen und Gasentladungen.

Enskog und über Gasentladungen von Steenbeck, Seeliger und anderen konnte gezeigt werden, dass ein allgemeines Prinzip der schnellsten Entropievermehrung besteht, das zur Grundlage einer phänomenologischen Kinetik gemacht werden kann. Das Extremalprinzip führt bei exakter Behandlung eines stationären Zustandes auf ein Problem der Variationsrechnung, dessen Lösung die genaue Verteilung von Temperatur und Konzentration in der Flammenfront ergeben müsste; wegen der Kompliziertheit ist es jedoch zweckmässig, ein Näherungsmodell mit einem freien Parameter für die Verteilung zu wählen, wo dann die Bestimmung des Parameters auf eine Extremalwertaufgabe der Differentialrechnung hinaus läuft. Das Näherungsmodell für die Flammenfront beruht auf der Annahme einer isothermen Reaktionszone, der freie Parameter ist die Reaktionstemperatur.

Die Annahme einer isothermen Reaktionszone verbietet an sich die Benutzung der Formel (1) der Wärmetheorie, da diese unter der Annahme eines linearen Temperaturverlaufs in der Reaktionszone abgeleitet ist. Wie jedoch näher gezeigt werden könnte, kann auch bei annähernd gleichmässiger Reaktionstemperatur durch Kopplung von Wärmeerzeugung und Wärmeableitung im stationären Zustand eine Wärmeleitung zum Frischgas bewirkt werden, so dass gewissermassen mit einer speziell für die Wärmeleitung massgeblichen effektiven Temperatur zu rechnen ist, die von der effektiven Reaktionstemperatur verschieden ist. Infolge der Existenz zweier effektiver Temperaturverläufe, für Reaktion und Wärmeleitung, darf in Näherung mit der Formel der Wärmetheorie operiert werden.

Um den Einfluss der Ausgangstemperatur auf die Dichte auszuschalten, ist es vorteilhaft, die Massenverbrennungsgeschwindigkeit $m = u \cdot \rho$ einzuführen, so dass in dem sich ergebenden Ausdruck für m keine unmittelbar von T_0 abhängige Grösse mehr vorkommt. Sieht man von der Temperaturabhängigkeit von λ und w ab, so ergibt sich, da allgemein $u \approx e^{-\frac{E}{RT}}$ ist,

$$m \approx e^{-\frac{E}{T_{\text{eff}}R}}$$

T_{eff} = effektive
Reaktionstemperatur. 2/
(= T_z)

Aus dem Ausdruck folgt der lineare Zusammenhang zwischen $\lg m$ und

$\frac{1}{T_{\text{eff}}}$; durch eine Auftragung von $\lg m$ gegen $\frac{1}{T_{\text{eff}}}$ wäre also eine

Bestimmung von E aus der Neigung der sich ergebenden Geraden möglich.

Da T_{eff} nicht ohne weiteres bekannt ist, andererseits die Verbrennungstemperatur T_v sich im allgemeinen ohne grundsätzliche Schwierigkeiten

2/ Wir bevorzugen die Bezeichnung T_{eff} , um ausdrücklich von dem Begriff einer Zündtemperatur im Sinne der Wärmetheorie abzurücken.

berechnen lässt, und T_v eine mehr oder weniger gute Näherung für T_{eff} darstellt, solange die Reaktion eine starke Temperaturabhängigkeit zeigt, kann man ohne bedeutenden Fehler $\lg m$ gegen $\frac{1}{T_v}$ auftragen zur Ermittlung der Aktivierungsenergie. Der aus der Neigung der Geraden abzuleitende Wert fällt allerdings wegen der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit und anderer Glieder in dem Ausdruck für die Verbrennungsgeschwindigkeit um eine Grösse der Ordnung RT_v zu hoch aus.

b. Konzentrationsabhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit.

Ein wichtiges Merkmal für jede Reaktion und die Grundlage jeder reaktionskinetischen Untersuchung stellt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der reagierenden Komponenten dar, d.h. die Reaktionsordnung. Die Ermittlung der Ordnung der Flammenreaktion aus der Verbrennungsgeschwindigkeit sollte nun verhältnismässig leicht sein, da sowohl die Formel (1) der Wärmetheorie, wie auch die Formel (2) der neuen Theorie die Verbrennungsgeschwindigkeit v und Reaktionsgeschwindigkeit u in dem Sinne verknüpfen, dass u proportional v^2 ist; aus der Konzentrationsabhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit liesse sich daher auf dem Boden der Wärmetheorie auf die Kinetik der Flammenreaktion schliessen, wenn nicht infolge des nichtisothermen Ablaufs zwei wesentliche Eigenheiten der Flammenreaktion mitspielten, deren Berücksichtigung wesentliche zusätzliche Überlegungen fordert:

- 1) bei der effektiven Reaktionstemperatur liegen nicht die bekannten Ausgangskonzentrationen des Gemisches vor, sondern infolge teilweiser Abreaktion ist mit abweichenden effektiven Konzentrationen zu rechnen;
- 2) durch Variation der Gemischzusammensetzung tritt, besonders infolge Änderung der Verbrennungstemperatur, auch eine Änderung der effektiven Reaktionstemperatur ein.

Das Verdienst von Zeldowitsch und Semenov besteht hauptsächlich darin, diese Schwierigkeiten klar aufgezeigt und Wege gefunden zu haben, die trotzdem in verhältnismässig einfacher Weise eine reaktionskinetische Behandlung der Flammenreaktion ermöglichen.

Zu einer Abschätzung der effektiven Konzentrationen geht man von der Überlegung aus, dass bei der effektiven Reaktionstemperatur solche Konzentrationen der Reaktionspartner vorliegen müssen, dass bei der nachfolgenden adiabatischen Weiterreaktion bis zu den Endprodukten eine Reaktionswärme entsteht, die gerade eine Temperaturzunahme bis zur Verbrennungstemperatur hervorruft. Befand sich im Ausgangsgemisch eine Komponente im Unterschuss, so wird, von Sekundäreinflüssen abgesehen, die oberhalb T_{eff} freiwerdende Reaktionswärme von der Konzentration der überschüssigen Komponente unabhängig und allein durch die Konzentration der anderen Komponente bestimmt sein. Für effektive Konzentration C_{eff} der mangelnden Komponente gilt daher

$$C_{\text{eff}} = (T_v - T_{\text{eff}}) \frac{C_p}{q} \quad (4)$$

wo C_p die Wärmekapazität des Gemisches und q der Wärmeeffekt der Reaktion ist. An Hand dieser Formel lässt sich nun abschätzen, dass die effektive Konzentration der mangelnden Komponente wesentlich geringer ist als deren Ausgangskonzentration und sich die Ordnung der Flammenreaktion bezüglich der mangelnden Komponente nicht aus der Verbrennungsgeschwindigkeit ohne weiteres ermitteln lässt.

Wesentlich günstiger liegen dagegen die Verhältnisse bezüglich der überschüssigen Komponente; die effektive Konzentration der letzteren ist

nämlich nur wenig von deren Konzentration in den Verbrennungsprodukten verschieden, die sich auf Grund der Verbrennungsreaktion leicht stöchiometrisch berechnen lässt.

In Verbindung mit der Variation der überschüssigen Komponente lässt sich auch in einfacher Weise der zweiten Schwierigkeit, der Änderung der Reaktionstemperatur begegnen. Setzen wir eine grosse Temperaturabhängigkeit der Reaktion voraus, so das T_{eff} annähernd gleich T_v angenommen werden darf, so werden wir ungefähr bei konstanten Reaktionstemperaturen arbeiten, wenn wir für konstante Verbrennungstemperaturen sorgen. Offenbar kann man konstante Verbrennungstemperatur bei Konzentrationsänderungen durch gegenläufige Änderung der Ausgangstemperatur bewirken.

Die Ordnung der Flammenreaktion bezüglich einer Komponente lässt sich auf die angeführte Weise nur jeweils im Überschussgebiet, jedoch nicht über den gesamten Konzentrationsbereich ermitteln; z.B. nicht bezüglich H_2 für magere Wasserstoff-Luftgemische. Die Ordnung bezüglich H_2 lässt sich so nur in überfetteten Gemischen ermitteln. Nun darf man zwar mit Recht vermuten, dass die Ordnung bezüglich H_2 im mageren Gebiet dieselbe ist wie im fetten, aber beweisen lässt sich das auf diese Weise nicht.

c. Anwendung auf Kohlenoxydverbrennung und Absolutwert der Verbrennungsgeschwindigkeit.

Zeldowitch und Semenoff haben auf Grund ihrer Theorie eine Untersuchung der Kohlenoxydverbrennung durchgeführt und die Brauchbarkeit ihrer Methoden an diesem Beispiel grundsätzlich erwiesen.

Die Druckabhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit lässt sich durch eine Gleichung der Form

$$v \approx p^m \text{ mit einem Wert des Exponenten von } 0,17 - 0,27$$

beschreiben. Einer Reaktion 2. Ordnung würde $m = 0$ entsprechen; die Autoren zeigen, dass unter Berücksichtigung der starken Dissoziation der Verbrennungsprodukte eines stöchiometrischen Kohlenoxyd-Luftgemisches für diese Reaktionsordnung ein Exponenten-Wert von 0,1 bis 0,13 zu erwarten wäre. Obgleich hiernach nicht völlige Übereinstimmung zwischen der berechneten und beobachteten Druckabhängigkeit besteht, so ist doch nicht daran zu zweifeln, dass auf eine Reaktion 2. Ordnung geschlossen werden darf.

Die Ausgangstemperatur wirkt sich durch Beeinflussung der Verbrennungstemperatur aus und lässt sich in einer Darstellung von $\lg m$ (Massengeschwindigkeit) gegen $\frac{1}{T_v}$ durch eine Gerade gut wiedergeben.

Bei der Abhängigkeit von der Gemischzusammensetzung ist zu beachten, dass die Kohlenoxydverbrennung, wie seit langem bekannt, sehr empfindlich auf Änderungen im Wasserdampfgehalt reagiert. Die vorliegenden Ergebnisse der Literatur^{10/} lassen sich mit ausreichender Genauigkeit wiedergeben durch

$$v \sim \sqrt{H_2O}.$$

^{10/} Da Änderungen des relativ geringen Wasserdampfgehaltes die Verbrennungstemperatur nicht merklich beeinflussen, sind Literaturangaben ohne weiteres verwertbar.

Bei konstantem Wasserdampfgehalt ergab sich in neuen Versuchareihen bei gleichen Verbrennungstemperaturen im fetten Bereich Abhängigkeit vom Kohlenoxydgehalt, die sich durch

$$v \sim \sqrt{(CO)}$$

beschreiben lässt, wo der Strich andeuten soll, dass die Konzentration in den Verbrennungsprodukten zu wählen ist, da sich diese von der effektiven Konzentration verhältnismässig wenig unterscheidet. Eine "Änderung der Sauerstoffkonzentration in mageren Gemischen hatte jedoch keinen merklichen Einfluss. So ergab sich z.B. bei $T_v = 1670^\circ \text{ K}$ ein Gemisch mit 4% überschüssigem Sauerstoff (16% CO, 12% O₂, 72% N₂) eine nur um 6% andere Verbrennungsgeschwindigkeit als ein Gemisch mit 76% überschüssigem Sauerstoff (16% CO, 84% O₂). Der nicht zur Oxydation verwendete Sauerstoff spielt also in diesem Fall für den Reaktionsablauf die Rolle eines Inertgases. Unter Beachtung der Tatsache, dass die Verbrennungsgeschwindigkeit proportional der Wurzel aus der Reaktionsgeschwindigkeit ist, ergibt sich aus den Versuchen, bezüglich Wasserdampf und Kohlenoxyd die erste, bezüglich Sauerstoff die nullte Ordnung der Reaktion. Unter der Annahme, dass diese bezüglich der jeweils überschüssigen Komponenten ermittelten Reaktionsordnungen über den gesamten Konzentrationsbereich erhalten bleiben, lassen sich die Ergebnisse über die Kinetik der CO-Verbrennung in den Ausdruck zusammenfassen:

$$- \frac{d(CO)}{dt} = k (CO) (H_2O), \quad (5)$$

d.h. es liegt eine Reaktion 2. Ordnung vor, ein Ergebnis, das mit dem Schluss aus dem Druckeinfluss übereinstimmt.

Wir wollen jetzt noch, dem Vorgehen der Autoren folgend, die in der Gleichung auftretende Geschwindigkeitskonstante k mit der Verbrennungsgeschwindigkeit verknüpfen. Die Konstante lässt sich unter Heranziehung der Stosszahl Z und des sterischen Faktors P durch folgenden Ausdruck darstellen:

$$k = ZP e^{-E/RT} = Zw;$$

wo w die Reaktionswahrscheinlichkeit bedeutet.

Substituiert man für den Wärmeleitungskoeffizienten den gaskinetischen Ausdruck $\lambda = \frac{1}{3} c l \rho c_p$ (l = freie Weglänge) und für z die Molekulargeschwindigkeit und setzt in den allgemeinen Ausdruck die speziellen Werte des CO-Luft-Gemisches ein, so ergibt sich folgender Ausdruck:

$$v^2 = 1500 w_v \frac{T_o^2 T_v^2}{E} \frac{(H_2O) (CO)_{eff}}{(CO_2)^2} \quad (6)$$

w_v ist die Reaktionswahrscheinlichkeit bei T_v , (CO_2) die Kohlensäurekonzentration in den Verbrennungsprodukten. Die letztere tritt im Nenner des Ausdruckes auf, weil nach Formel (2) v indirekt proportional dem Heizwert L ist, das seinerseits proportional der sich bildenden Menge Verbrennungsprodukt, d.h. der Kohlensäurekonzentration ist. In der Gleichung treten w_v und E als Unbekannte auf, wobei E auch in w_v enthalten ist. Wir können beide Grössen bestimmen, wenn v als Funktion von T_v bekannt ist. Zur Bestimmung beider Grössen wählen wir ein Verfahren der sukzessiven Approximation, indem wir ausser für w_v willkürlich einen E -Wert vorgeben und mit diesem Wert w_v für alle Gemische mit einer bestimmten Verbrennungsgeschwindigkeit berechnen. Dann tragen wir $-\lg w_v$

gegen $\frac{1}{T_V}$ ab und finden gemäss Gleichung $-\lg w = -\lg P + \frac{E}{RT}$ den sterischen Faktor und die Aktivierungswärme. Den so gewonnenen E-wert setzen wir wieder in die obige Gleichung ein und korrigieren durch eine zweite Durchführung des Verfahrens den Wert. Das Verfahren konvergiert sehr schnell, da die exponentielle Abhängigkeit der Reaktionswahrscheinlichkeit von der Aktivierungswärme die linearen Abhängigkeit stark überwiegt. Für die Kohlenoxydverbrennung ergaben sich auf diese Weise Wert für w_v , die zwischen denen durch die Formeln

$$w = e^{\frac{-25000}{RT}} \quad \text{und} \quad w = 16 \cdot e^{\frac{-34000}{RT}}$$

sich berechnenden liegen. Die gesamten empirischen Ergebnisse über Kohlenoxydverbrennung lassen sich durch die kinetische Grundgleichung (5) verbunden mit den zwei Konstanten enthaltenden Ausdrücken für die Reaktionswahrscheinlichkeit befriedigend darstellen.

In einem gesonderten letzten Teil ihrer Arbeit über die Kinetik der Flammenreaktionen^{11/} unternahmen die Autoren den Versuch, die aus ^{11/} Zeldowitch und Semenoff, Journ. exp. theor. Physik (russ.) 10 (1940) 1427.

der Verbrennungsgeschwindigkeit abgeleitete Formel und deren Konstanten aus dem wahrscheinlichsten elementaren Reaktionsmechanismus der Kohlenoxydation abzuleiten. Der Erfolg dieses Unternehmens berechtigt die Schlußfolgerung, dass jedenfalls in diesem speziellen Fall eine vollständige reaktionskinetische Analyse der Flammenfortpflanzung und damit grundsätzlich der Einbau der Flammvorgänge in das Gebiet der

allgemeinen Reaktionskinetik gelungen sein könnte. Wenn zum Teil noch merkliche Differenzen gegenüber den empirischen Daten auftreten, so ist das nicht anders zu erwarten in Anbetracht des Umstandes, dass die ganze Theorie auch unter günstigsten Voraussetzungen nur eine Näherung darstellt.

Die Verbrennung von feuchtem Kohlenoxyd ist vielleicht auch nicht das einfachste Beispiel einer Flammenreaktion,^{12/} wobei allerdings zu

^{12/} Es ist zu erwarten, dass die Bromwasserstoffbildung aus den Elementen eine geeignetere Reaktion darstellt, da der elementare Mechanismus dieser Reaktion weitgehend aufgeklärt ist. In einem neueren, zusammenfassenden Referat von Semenov (Nature 151 (1943) 185) über kinetische Arbeiten seines Institutes ist mitgeteilt, dass die Bromwasserstoffflamme inzwischen von N. S. Semenov reaktionskinetisch mit vollem Erfolg bearbeitet ist; nähere Angaben über Ort und Inhalt der Arbeit sind nicht gemacht.

bemerken ist, dass für die Anwendung geeignete Beispiele nicht allzu reichlich zu erwarten sind. Von den Autoren sind nur die notwendigen Voraussetzungen der Theorie allgemein diskutiert worden; wir wollen im folgenden Abschnitt darüber hinaus den stofflichen Anwendungsbereich abgrenzen.

d. Grenzen der gegenwärtigen Theorie und deren Entwicklungsmöglichkeiten.

Die Theorie in ihrer geschilderten Form wird umso genauer mit den empirischen Tatsachen in Einklang stehen, je besser die eingehenden Voraussetzungen erfüllt sind; insbesondere muss eine starke Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vorliegen. Bei der Behandlung von Reaktionen mit geringem Temperaturkoeffizienten ist der Schritt der vereinfachten Integration, der zur Gleichung (2) führt, nicht mehr

erlaubt. Auch die Gleichsetzung der effektiven Konzentration der überschüssigen Komponente mit deren Konzentration in den Verbrennungsprodukten ist dann nicht mehr erlaubt, wodurch das verhältnismässig einfache Verfahren der Ermittlung der Reaktionsordnung in solchen Fällen unmöglich wird. Diese Umstände schliessen zwar die Anwendbarkeit der Theorie auf Reaktionen geringerer Temperaturabhängigkeit grundsätzlich nicht aus, machen jedoch einen erheblichen rechnerischen Aufwand notwendig, wodurch im gleichen Masse die Übereinstimmung mit der Erfahrung leiden muss. Dasselbe gilt für den Fall, dass die Koeffizienten der Temperaturleitfähigkeit und der Diffusion wesentlich verschieden sind, was insbesondere in Gemischen mit Wasserstoff der Fall ist.^{13/}

^{13/} Siehe hierzu die ausführliche Darstellung in der zitierten Arbeit des Verf.

Lassen wir die Grösse der Temperaturabhängigkeit und eine Verschiedenheit von Temperaturleitfähigkeit- und Diffusionskoeffizienten ganz ausser acht, so ist trotzdem der Bereich der nach den angegebenen Methoden der Behandlung zugänglichen Flammenreaktionen recht eingeschränkt, da bei sämtlichen Kohlenwasserstoffen, die vor allem die Kategorie der praktisch interessierenden Brennstoffe stellen, Schwierigkeiten grundsätzlicher Natur auftreten. Experimentelle und theoretische Untersuchungen¹³⁾ an Flammen überfetteter Kohlenwasserstoffgemische haben nämlich ergeben, dass die überschüssige Kohlenwasserstoffmenge nicht unverändert die Brennzone passiert, sondern infolge der hohen Temperatur im allgemeinen innerhalb der Brennzone gecrackt wird. Wie aus der Art des Austritts der strahlenden, heissen Rassteilchen aus dem Flammenkegel zu folgern ist, tritt nur in Einzelfällen z.B. bei Acetylen die Crackung erst ausserhalb

der Brennzzone ein. Die thermische Crackung mit ihren zusätzlichen Effekten in der Wärme- und Stoffbilanz macht natürlich die kinetische Untersuchung im fetten Gebiet und die Feststellung der Reaktionsordnung bezüglich des Kohlenwasserstoffs in der bisherigen Form unmöglich. Ausserdem zeigen die Russteilchen in dem ausserordentlich starken Temperaturgefälle der Brennzzone eine starke Thermodiffusion gegen das Frischgas. Man müsste schon versuchen, die Reaktionsordnung bezüglich des Brennstoffs im mageren Gebiet zu ermitteln, was bisher nicht versucht ist, jedoch im Rahmen der Theorie grundsätzlich möglich sein sollte, indem man die effektiven Grössen für Konzentration und Reaktionstemperatur ausrechnet und der weiteren Untersuchung zu Grunde legt. Man sollte jedoch erst die Bewährung der Theorie an einfachen Reaktionen abwarten, bevor diese komplizierteren Vorgänge in Angriff genommen werden.

Untersuchungen über klopfende Verbrennung.

Heinz Rögner.

Inhaltsübersicht:

- I. Einleitung: Problem und allgemeine Zielsetzung.
- II. Untersuchungen über die Selbstzündung in der Gasphase.
 1. Untersuchungen anderer Stellen, Messmethoden.
 2. Untersuchungen anderer Stellen, Überblick über die Resultate.
 3. Eigene Messungen.
 - a. Spezielles Problem.
 - b. Versuchsanordnung.
 - c. Ergebnisse.
 - d. Vergleich mit Versuchsergebnissen anderer Stellen.
 - e. Vergleich mit motorischen Versuchsergebnisses.
 - f. Reaktionskinetische Deutungsansätze.
- III. Schluss: Geplante Untersuchungen.

Problem und allgemeine Zielsetzung.

I. Wirkungsgrad und Leistung eines Otto-Motors werden durch das Klopfen begrenzt, das eine beliebige Steigerung des Verdichtungsverhältnisses und des Ladedruckes verbietet. (1,3) Durch umfangreiche Versuche an Motoren wurden die günstigsten Betriebsbedingungen und die unterschiedliche Eignung der Kraftstoffe ermittelt. Damit sind auch Regeln gegeben, nach denen die durch das Klopfen gesetzten Grenzen hinausgeschoben werden können. Eine systematische Herabsetzung der durch die Klopferscheinung verursachten Schwierigkeiten ist

jedoch nur auf Grund einer genauen Kenntnis des physikalischen Vorganges des Klopfens möglich. Extrapolation empirischer Regeln auf praktisch noch nicht verwirklichte Verhältnisse wird im allgemeinen nicht so zuverlässige Aussagen liefern, wie die Anwendung physikalischer Gesetze.

Beobachtungen an Motoren führten dazu, den Klopfvorgang als Selbstzündung eines Restteils der unverbrannten Ladung zu erklären. (4-6) Dementsprechend wurden zahlreiche Untersuchungen über die Selbstzündung brennbarer Gasgemische ausgeführt. Zur Bestätigung der Hypothese muss zuerst geprüft werden, ob sich die über das Klopfen aufgestellten Regeln aus dem Selbstzündungsverhalten ableiten lassen. Darauf sind die Gesetzmässigkeiten der Selbstzündung in möglichst grosser Allgemeinheit festzulegen und auf grundsätzliche physikalische Gesetze zurückzuführen.

Untersuchung anderer Stellen, Messmethoden.

II. 1. Technisch am Leichtesten lassen sich Selbstzündungsversuche durchführen, bei denen das brennbare Gasgemisch unter bestimmtem Druck in ein erhitztes Gefäss bestimmter Temperatur eingelassen und die Explosion beobachtet wird. (7) In der zur Aufheizung des kalten Gemisches durch Wärmeleitung von der Wand erforderlichen Zeit und während des bei diesen Messungen Sekunden bis Minuten betragenden Zündverzuges können Moleküle von und zur Wand diffundiert sein, die die Entwicklung der Explosion in entscheidender Weise beeinflussen können, während in Motor die Erwärmung des Gemisches im Wesentlichen durch die adiabatische Verdichtung erfolgt und zwar so rasch, dass die Diffusion von Molekülen keine nennenswerte Rolle spielt, genauer, dass nur die wandnahen Gasschichten Teilchen an die Wand abgeben und von dort aufnehmen. Insofern

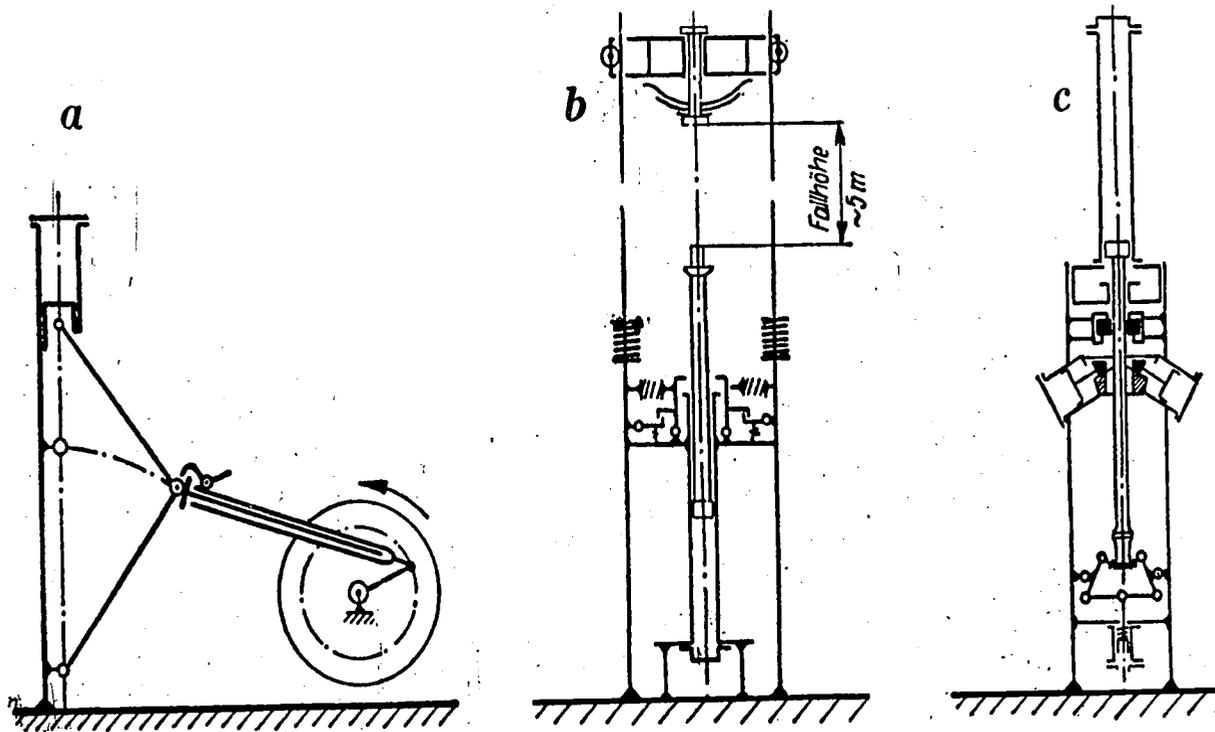


Abb. 1 Schema verschiedener Versuchseinrichtungen zur adiabatischen Verdichtung von Kraftstoff-Luft-Gemischen.

- a. Anordnung nach Tizard und Pye.
- b. Anordnung nach Jost und Teichmann.
- c. Anordnung nach F.A.F. Schmidt, Scheuermeyer und Steigerwald.

(Entnommen aus Scheuermeyer u. Steigerwald. (12))

können bei den geschilderten Versuchen wesentlich andere Reaktionen als im unverbrannten Restgemisch des Motors ablaufen.

Dagegen liegen dieselben Verhältnisse wie im Restgemisch des Motors vor bei adiabatischer Verdichtung des nur mässig oder garnicht vorgewärmten Gasgemisches. Eine Reihe von Anordnungen für derartige Versuche wurde bereits entwickelt. Zwei verschiedene Arbeitsverfahren stehen nebeneinander : entweder wird das Gemisch in einem Zylinder durch einen Kolben fortlaufend verdichtet, bis die Zündung einsetzt, und das in diesem Augenblick erreichte Verdichtungsverhältnis gemessen, oder die Verdichtung im Zylinder wird bei einem festgelegten Wert beendet und die, im allgemeinen nach einem bestimmten Zündverzögerung eintretende Zündung beobachtet. Der technische Aufwand ist bei dem ersten Beobachtungsverfahren verhältnismässig gering. Die Apparatur besteht im Prinzip aus einem Zylinder, einem Kolben und einer Antriebsvorrichtung für den Kolben. (8, 9). Das zweite Beobachtungsverfahren erfordert zusätzlich eine Vorrichtung zur Abbremsung und Verriegelung des Kolbens. Die älteste bekannt gewordene und Konstruktion hierfür wurde von Tizard / Pye (10) angegeben. (Abb. 1a) Antrieb, Abbremsung und Verriegelung des Kolbens wird durch einen Kniegelenkhebel besorgt. Der Nachteil der Anordnung liegt darin, dass die Geschwindigkeit des Kolbens gegen Ende der Verdichtung sehr klein wird. Bei den Apparaturen von Jost und Teichmann (11) und von F.A.F. Schmidt und Mitarbeitern (12) wird die Kolbenbewegung durch Aufschlag auf den Apparaturrahmen begrenzt und der Kolben durch ein besonderes Schloss in der Endstellung festgehalten. (Abb. 1b und 1c) Bei der letztgenannten Ausführung wird der Stoss durch Bleiringe, die eine plastische Verformung erfahren, gedämpft. Die Zündung wird entweder an der Flammenerscheinung oder am Druckanstieg festgestellt.

2. Untersuchungen anderer Stellen, Überblick über die Resultate.

Im Folgenden sei ein kurzer Überblick über die bereits vorliegenden Ergebnisse gegeben. Wir beschränken uns hierbei auf die Untersuchungen an reinen Kohlenwasserstoffen. Als Beispiel für die Verhältnisse, die vorgefunden werden, wenn das Gasgemisch in ein erhitztes Gefäss eingelassen wird, seien in der zusammenfassenden Abb. 2 Ergebnisse von Townend und Mitarbeitern angeführt.

(13) Als Veränderliche ist der Druck des Gasgemisches, und seine Temperatur aufgetragen, bei denen die Selbstzündung eintritt. Ganz allgemein lassen sich drei Abschnitte der Temperatur-Druckkurven unterscheiden. Bei niedrigen Temperaturen hat die Kurvenneigung dT/dp einen kleinen negativen Wert, d.h. eine kleine Temperaturerniedrigung wird durch eine gross Drucksteigerung kompensiert; nach höheren Temperaturen schliesst sich ein Kurvenabschnitt mit positiver Neigung an, dem bei noch höherer Temperatur wieder ein Abschnitt mit negativer Neigung folgt. In dem Bereich mit positiver Neigung treten vor der eigentlichen Entzündung die sogenannten kalten Flammen auf.

Die Ergebnisse neuerer Versuche von Teichmann (9) nach der Methode der fortlaufenden adiabatischen Verdichtung haben eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit den geschilderten älteren Resultaten. (Abb. 3) Auch hier treten drei Kurvenabschnitte mit demselben Kennzeichen auf. Zündverzugsmessungen von Tizard und Pye (10), Jost und Teichmann (11), F.A.F. Schmidt und Mitarbeitern (12,15) lieferten die in Abb. 4-6 auszugsweise wiedergegebenen Resultate. Aufgetragen ist stets als Abszisse die reziproke absolute Temperatur, als Ordinate der Zündverzug in logarithmischer Skala. Die Versuche der beiden erstgenannten Forschungsstellen liessen nur einen geringen Druckeinfluss erkennen; als Interpolationsformel für ihre Ergebnisse erwies sich der auch aus allgemeinsten

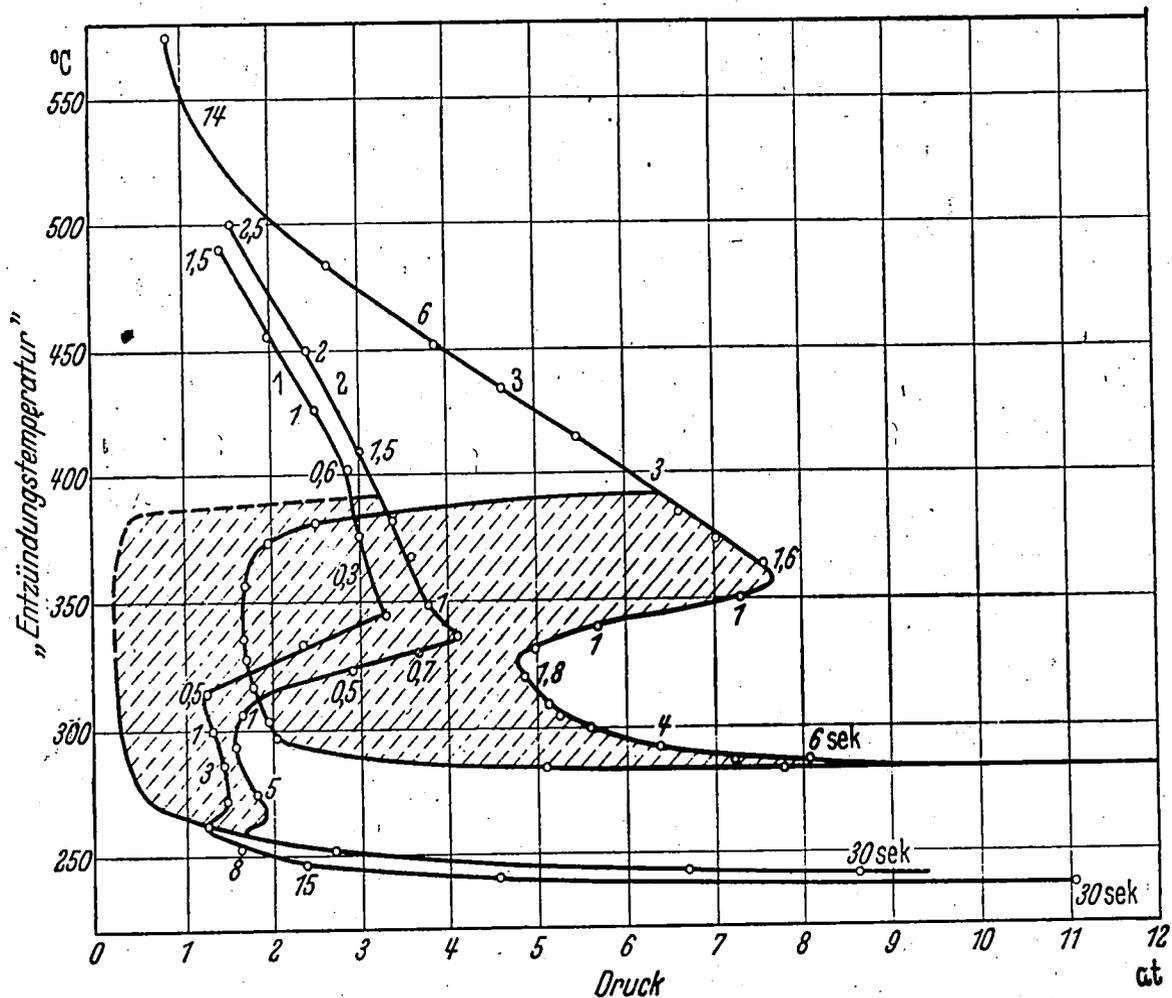


Abb. 2 Zündung entsprechender Mischungen von (1) n-Oktan, (2) n-Heptan, (3) iso-Oktan in Luft; schraffiertes Gebiet kalter Flammen; schräge Ziffern = Zündverzögerungen in sec.

(Nach Townend und Mitarbeitern. (13))

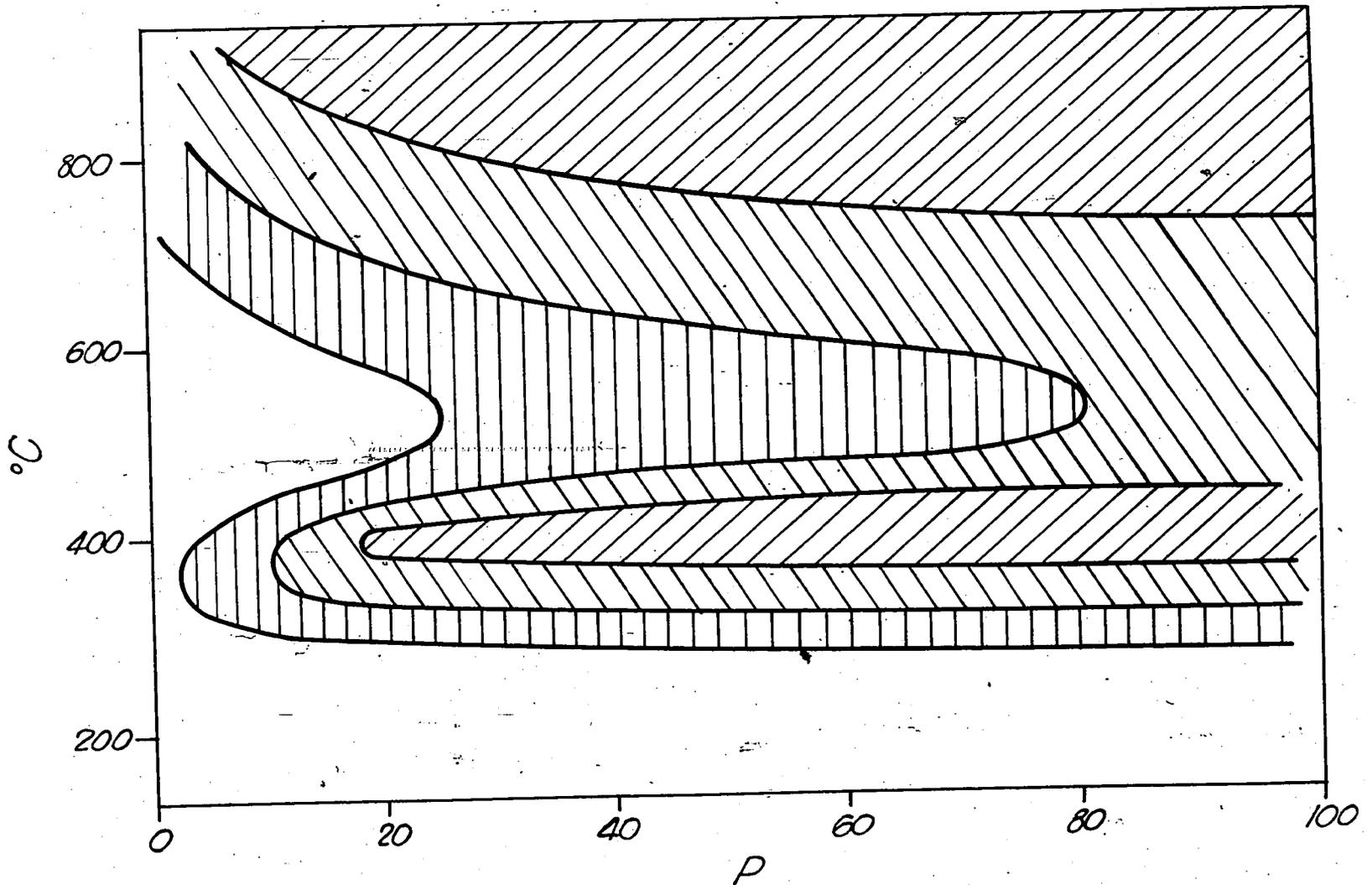


Abb. 3 Wahrscheinliche Geschwindigkeitsverteilung selbst-ablaufender Oxydationsreaktionen eines paraffinischen Kraftstoff-Luftgemisches nach einer Verweilzeit von 10^{-3} sec. Die Schraffierungen entsprechen Zehnerpotenzen der Reaktionsgeschwindigkeit.

(Nach H. Teichmann. (9))

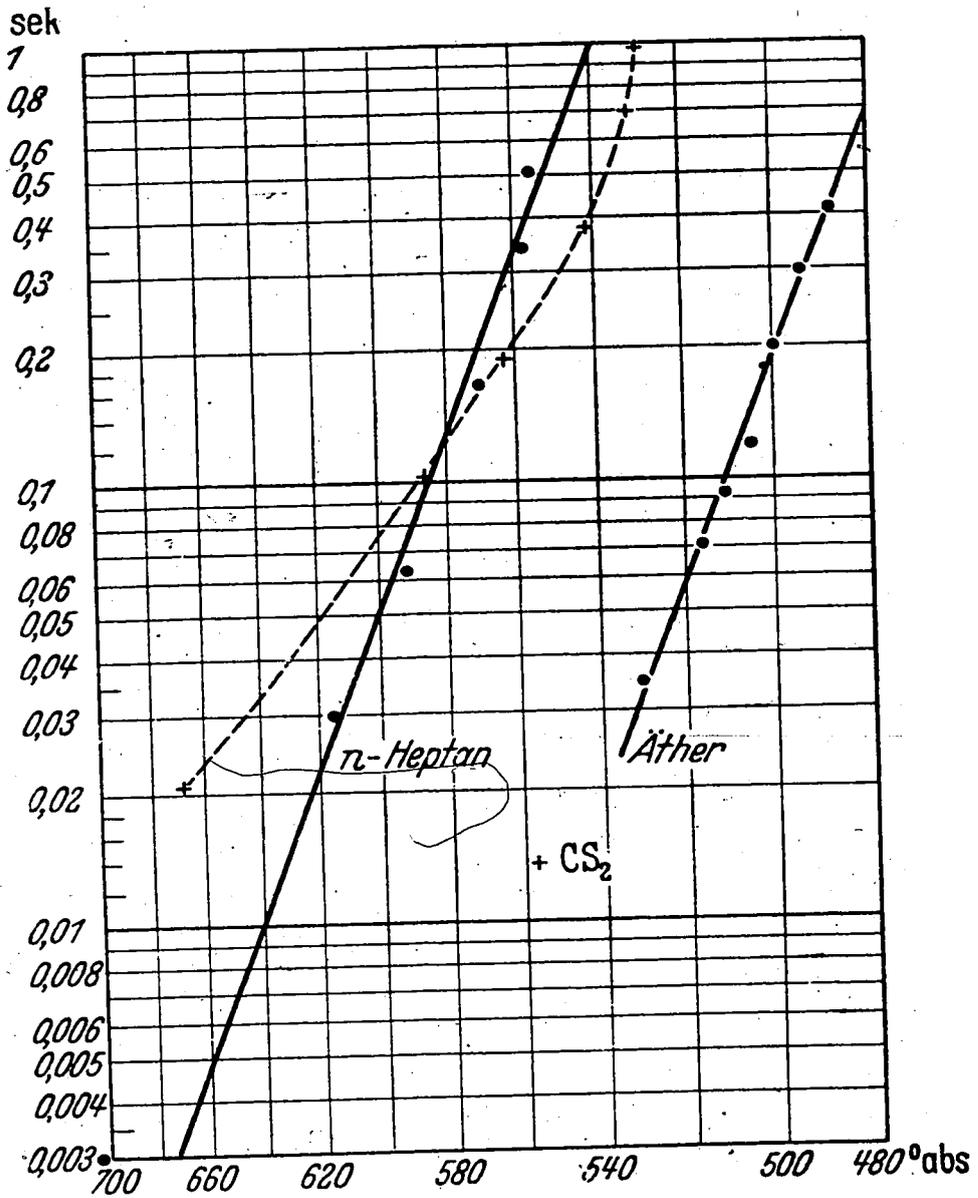


Abb. 4

Zündverzug bei adiabatischer Verdichtung verschiedener Gase in Luft.

(Nach Tizard und Pye. (10))

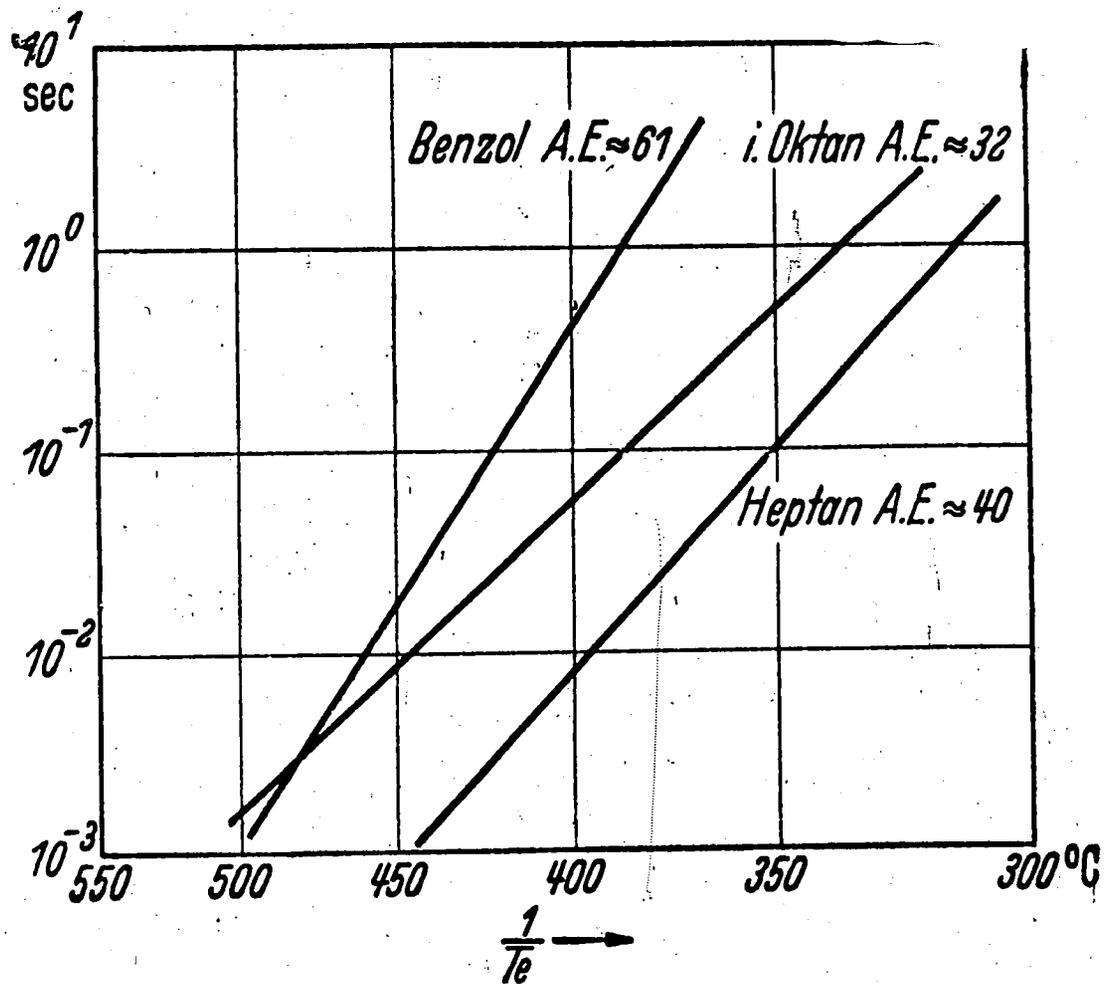


Abb. 5 Zündverzug bei adiabatischer Verdichtung stöchiometrischer Gemische von Benzol, i-Oktan n-Heptan in Luft. Scheinbare Aktivierungsenergie in kcal.
(Nach Jost u. Teichmann. (11))

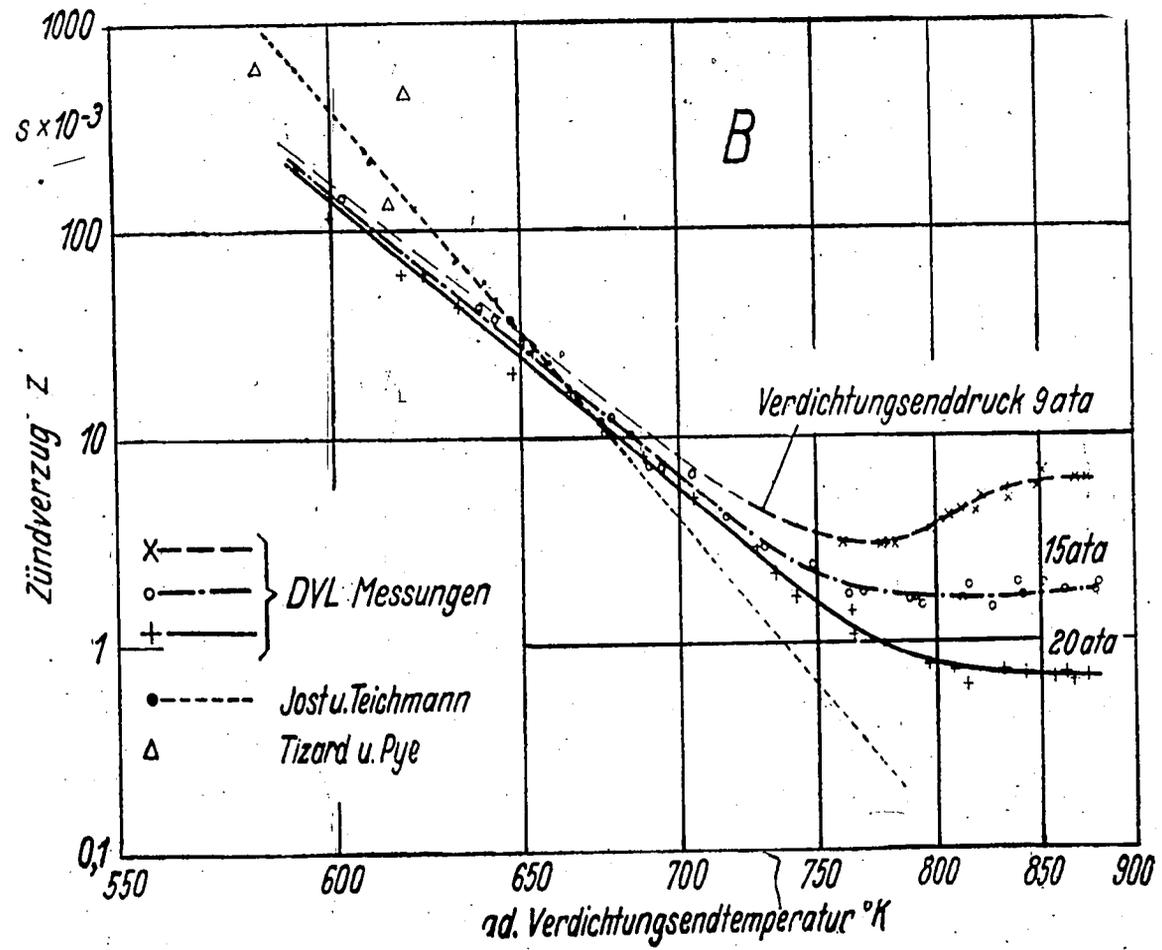


Abb. 6 Zündverzugs bei adiabatischer Verdichtung stöchiometrischer n-Heptan-Luftgemische.

(Nach Scheuermeyer und Steigerwald. (12))

theoretischen Erwägungen nahegelegte Ausdruck

$$\tau = ap^n e^{E/RT} \quad (1)$$

geeignet.

a = Konstante, Dimension sec

p = Druck in at a

n = Konstante

E = Konstante, Dimension $\frac{\text{cal}}{\text{Mol}}$, sog. Aktivierungsenergie

T = absol. Temperatur

R = Gaskonstante, $1,983 \frac{\text{cal}}{\text{Mol. Grad}}$

τ = Zündverzögerung in sec.

Die Werte für E liegen zwischen 30 000 und 61 000 $\frac{\text{cal}}{\text{Mol}}$, für n in der Grössenordnung 1.

Die Ergebnisse von F.A.F. Schmidt lassen diesen verhältnismässig einfachen Zusammenhang nur als Grenzgesetz bei sehr hohem Druck oder langen Zündverzögerungen erkennen.

3. Eigene Untersuchungen.

(a) Spezielles Problem. Beobachtungen über den Druckverlauf bei der Selbstzündung liessen erkennen, dass der Druck je nach Verdichtungsdruck, Temperatur und Kraftstoff-Luftverhältnis mit sehr unterschiedlicher Geschwindigkeit während der Verbrennung ansteigt. Für die Wirkung der Selbstzündung im Motorzylinder ist aber die Geschwindigkeit des Druckanstieges von entscheidender Bedeutung. Bei der klopfenden Verbrennung treten im Zylinder starke Gasschwingungen auf, die nur entstehen können, wenn die Selbstzündungsreaktion mit einer bestimmten Mindestgeschwindigkeit abläuft. Wir stellten uns daher die

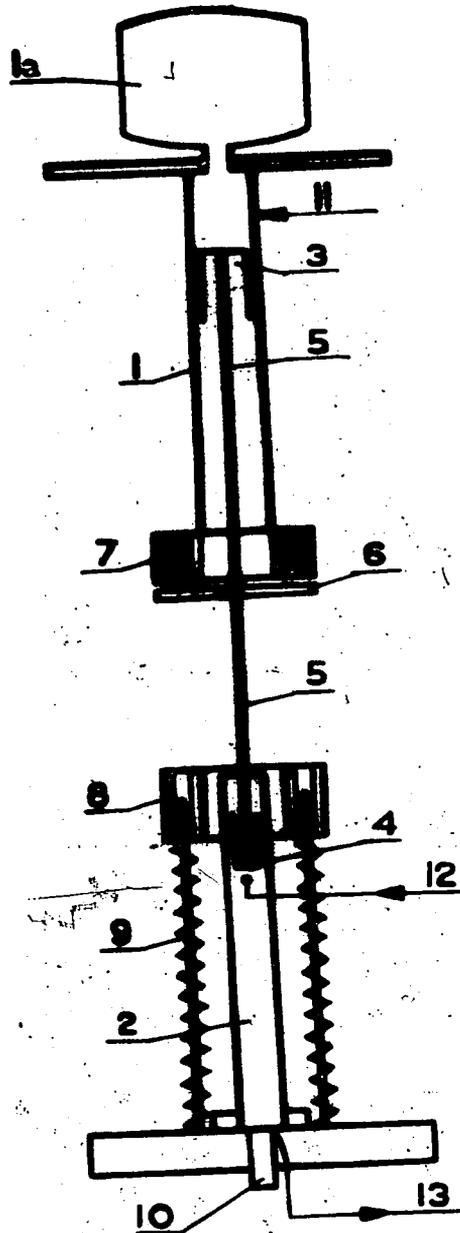


Abb. 7 Schema unserer Versuchsanordnung

1. Antriebszylinder
- 1a. Zusatzbehälter für Pressluft
2. Verdichtungszyylinder
3. Antriebskolben
4. Verdichtungskolben
5. Kolbenstange
6. Ansatzplatte
7. Elektromagnet
8. Federnd gelagerte Auffangmasse
9. Federn
10. Druckmesselement
11. Pressluftzufuhr
12. Gasgemischzufuhr
13. Gasgemischabfuhr

Aufgabe, den genauen Druckverlauf während der Verdichtung und Entwicklung der Selbstzündung aufzunehmen und ausserdem den Zündverzug in einem Temperatur- und Druckbereich zu messen, der den Verhältnissen im unverbrannten Ladungsrest im Motor entspricht.

(b) Versuchsanordnung. Die Abb. 7 zeigt schematisch den Aufbau unserer Anordnung. Der Antrieb des Verdichtungskolbens erfolgt durch Pressluft. Der Kolben wird in der Ausgangsstellung durch einen Elektromagneten gehalten. Neu gegenüber allen anderen Apparaturen ist das Prinzip der Abbremsung. Diese erfolgt durch Aufschlagen eines Kolbenansatzes auf eine frei bewegliche Masse, deren Grösse so gewählt ist, dass der Kolben beim Stoss seinen gesamten Impuls abgibt. Bei streng elastischem Stoss müsste die Auffangmasse gleich der Masse des Kolbens sein, damit dieser zur Ruhe kommt. Enthält der Stoss noch unelastische Anteile, die etwa künstlich durch Einfügen plastischer oder weich-elastischer Schichten zwischen Kolbenansatz und Auffangmasse erzeugt werden, so lässt sich wieder die gewünschte Geschwindigkeitsabnahme beim Stoss durch geeignete Wahl der Grösse der Auffangmasse erreichen. Die beim Stoss entstehenden elastischen Schwingungen können sich weder vom Kolbensystem noch von der Auffangmasse auf die übrigen Apparaturteile, insbesondere auf das Druckmesselement, übertragen. Eine besondere Verriegelung erweist sich als überflüssig, solange nur Vorgänge, die innerhalb $1/100$ sec nach dem Aufschlag ablaufen, zu beobachten sind. Der Antriebsdruck wird so gewählt, dass im Augenblick des Aufschlage auf Antriebs- und Verdichtungskolben die gleiche Kraft wirkt, so dass theoretisch keine Wiederbeschleunigung des Kolbensystems erfolgen sollte. Die Auffangmasse wird durch Federn verzögert und in

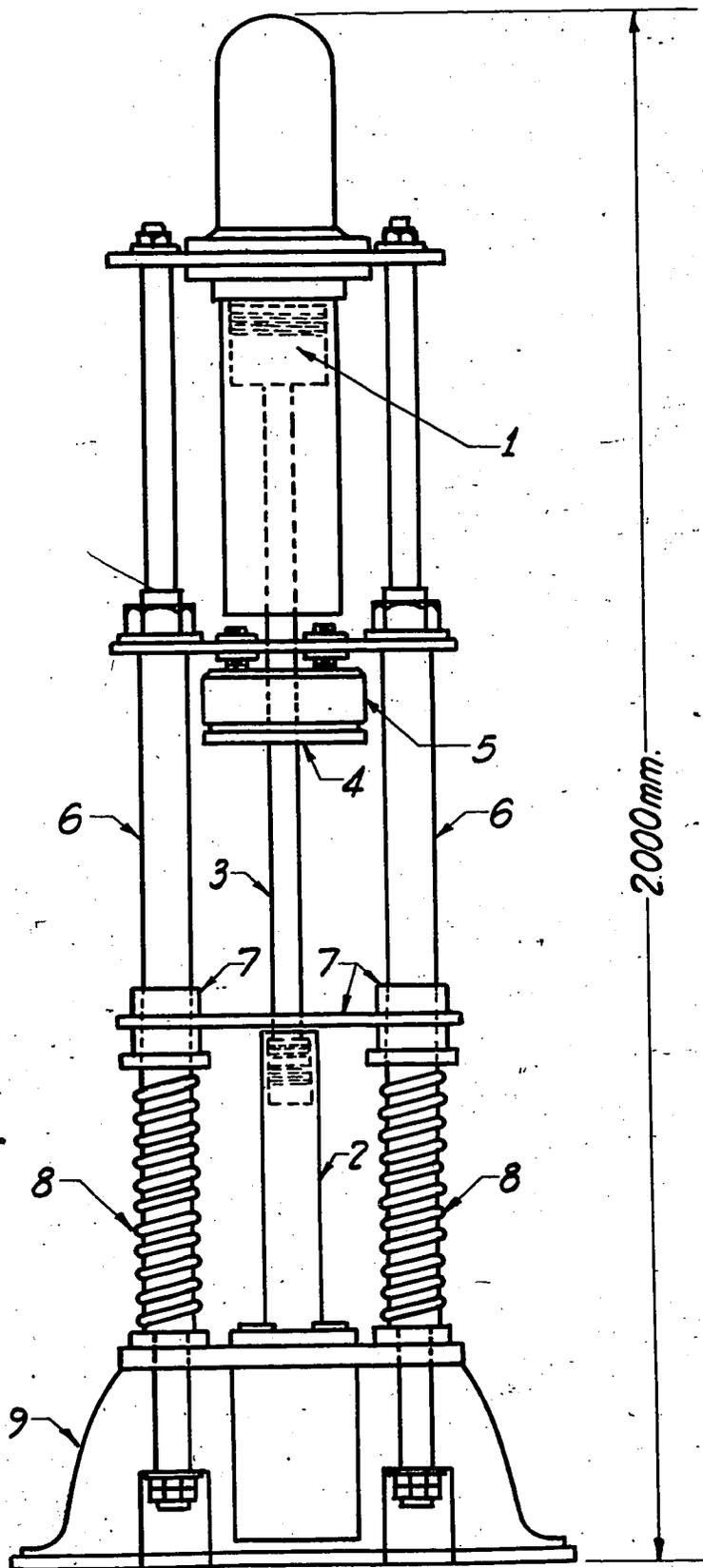


Abb. 8. Halbschematische Zeichnung der neuesten Ausführungsform unserer Apparatur zur adiabatischen Verdichtung.

- | | |
|-----------------------|---------------------------------|
| 1. Antriebskolben | 6. Apparaturrahmen (Rundstüben) |
| 2. Verdichtungskolben | 7. Auffangmasse |
| 3. Kolbenstange | 8. Federn |
| 4. Ansatzplatte | 9. Sockel |
| 5. Elektromagnet | |

entgegengesetzter Richtung wieder beschleunigt; der erneute Zusammenstoss zwischen der jetzt bewegten Auffangmasse und dem ruhenden Kolbensystem erfolgt erst nach einem Zeitraum, innerhalb dessen die zu beobachtenden Vorgänge bereits abgelaufen sind. Abb. 8 zeigt die jüngste Ausführungsform der Anordnung. Alle ruhenden Apparaturteile sind an zwei Säulen befestigt, die unten in einem schweren gusseisernen Sockel endigen. Der Druck im Verdichtungszyylinder wird mit einem Quarzdruckaufnehmer, Verstärker, Braun'scher Röhre und rotierender Trommelkamera gemessen, und zwar wurde von uns der "Motorindikator" mit "Termograph" der Firmen Zeiss-Ikon, Dresden benutzt. Wieweit durch den beschriebenen Bremsmechanismus eine störungsfreie Druckaufnahme erreicht ist, ergibt sich aus der Abb. 9a und 9b; in beiden Fällen wurde nur Luft verdichtet, Abb. 9a wurde an einer älteren Apparatur, Abb. 9b an der neuesten Ausführung (Abb. 8) gewonnen. Abb. 9b lässt kaum noch Störungen durch Apparaturerschütterungen erkennen. Die Auffangmasse wurde so gross gewählt, dass der Druck nach dem Aufschlag des Kolbens konstant bleibt. Nimmt man an, dass der Gaskern nur durch Expansion innere Energien abgibt, so bedeutet also konstanter Druck auch konstante innere Energie, d.h. konstante Temperatur. Die Kraftstoffluftgemische wurden entweder in grösseren Mischgefässen hergestellt oder in der Weise, dass ein Luftstrom durch mit Kraftstoff gefüllte Waschflaschen, die auf einer bestimmten Temperatur gehalten wurden, geleitet wurde, oder dass dem Luftstrom durch eine Einspritzpumpe der Kraftstoff beigelegt wurde. Die Versuche wurden an chemisch einheitlichen Kraftstoffen, denen nur in Einzelfällen ein Antiklopfmittel in kleiner Konzentration zugefügt war, vorgenommen. Die Konzentration des Kraftstoffes in der Luft wurde mit einem Gasinterferometer nach Haber-Löwe bestimmt und fortlaufend kontrolliert.

(c) Ergebnisse. Zur Klärung der grundsätzlichen Abhängigkeit des Zündverzugs von Druck, Temperatur und Kraftstoff-Luftverhältnis wurde n-Heptan

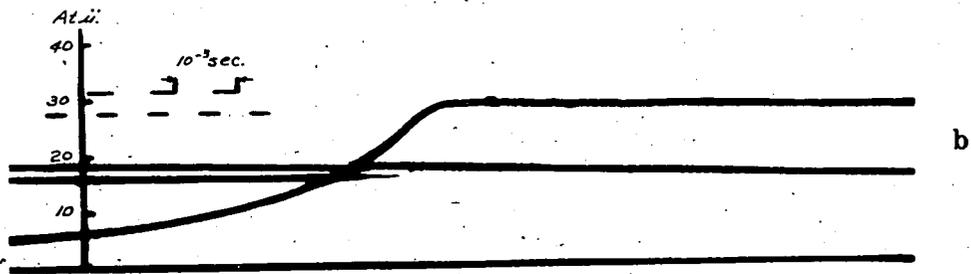
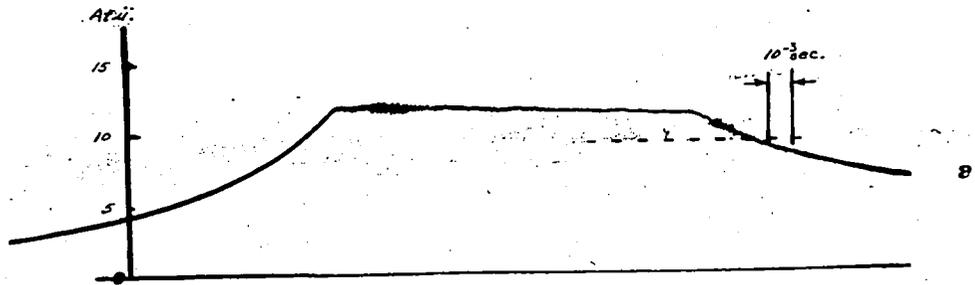


Abb. 9.--Druckverlauf bei adiabatischer
Verdichtung von Luft.

- a. in der ersten Versuchsanordnung (Abb.7)
- b. in der neuesten Versuchsanordnung (Abb.8)

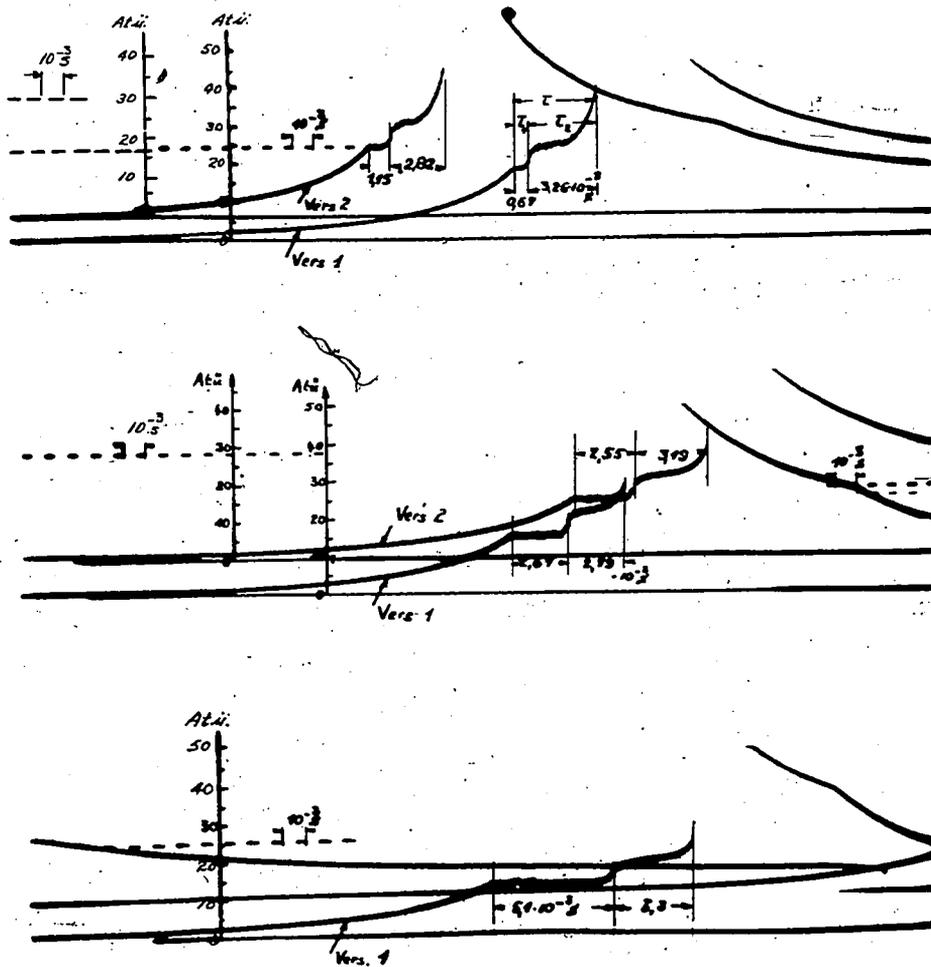


Abb. 10.--Druckverlauf bei der adiabatischen Verdichtung von n-Heptan + 2 Vol% Bleitetraethyl in der Luft.

eingehend untersucht. Über diesen Kraftstoff, der bekanntlich den einen Endpunkt der Oktanskala bildet, liegen bereits aus den Untersuchungen von Tizard und Pye, Jost und Mitarbeiter, Teichmann, F.A.F. Schmidt u.a. zahlreiche Angaben vor. Im Verlauf unserer Arbeiten ergab sich, dass charakteristische Eigenschaften einer Reihe von Kraftstoffen bei Zusatz von Bleitetraäthyl besonders deutlich heraustreten. Wir haben daher für die grundlegenden Untersuchungen dem n-Heptan zwei Vol. % Bleitetraäthyl, bezogen auf den Kraftstoff in der Gasphase, zugesetzt. Die Abbildung 10 zeigt den Druckverlauf während der adiabatischen Verdichtung des Zündverzuges und der Selbstzündung. Wir entnehmen ihr die wichtige Aussage, dass die Selbstzündung in zwei Stufen abläuft. Die erste Stufe tritt nach einem Zündverzug τ_1 auf, führt aber nur zu einer mässigen Drucksteigerung, d.h. einem unvollständigen Umsatz; nach einem weiteren Zündverzug τ_2 folgt dann die zweite, offenbar zu vollständigem Umsatz führende Reaktionsstufe. Bei allen anderen Aufnahmen lässt sich ebenfalls eindeutig die Zusammensetzung der Selbstzündung aus zwei Stufen feststellen. In der Abb. 11 ist getrennt τ_1 und τ_2 in Abhängigkeit vom Verdichtungsdruck p und Verdichtungsverhältnis Ver aufgetragen. Bei diesen Messungen wurde sowohl das Verdichtungsverhältnis als auch die Anfangstemperatur variiert. Zur numerischen Interpolation wurde die Formel (1) benutzt, es ergaben sich die beiden folgenden Formeln:

$$\log \tau_1 = -11,092 - 0,659 \log p + 0,434 \times 30 \left(\frac{130}{RT} \right) \quad (2a)$$

$$\log \tau_2 = 4,306 - 2,24 \log p + 0,434 \times 14 \left(\frac{020}{RT} \right) \quad (2b)$$

Die Kurven in Abb. 11 sind hiernach konstruiert worden.

Während man versuchen wird, die Konstanten der Formel (2a) physikalisch zu deuten, hat Formel (2b) lediglich den Charakter einer Interpolationsformel, denn die darin eingesetzten Werte für Temperatur und Druck sind die am

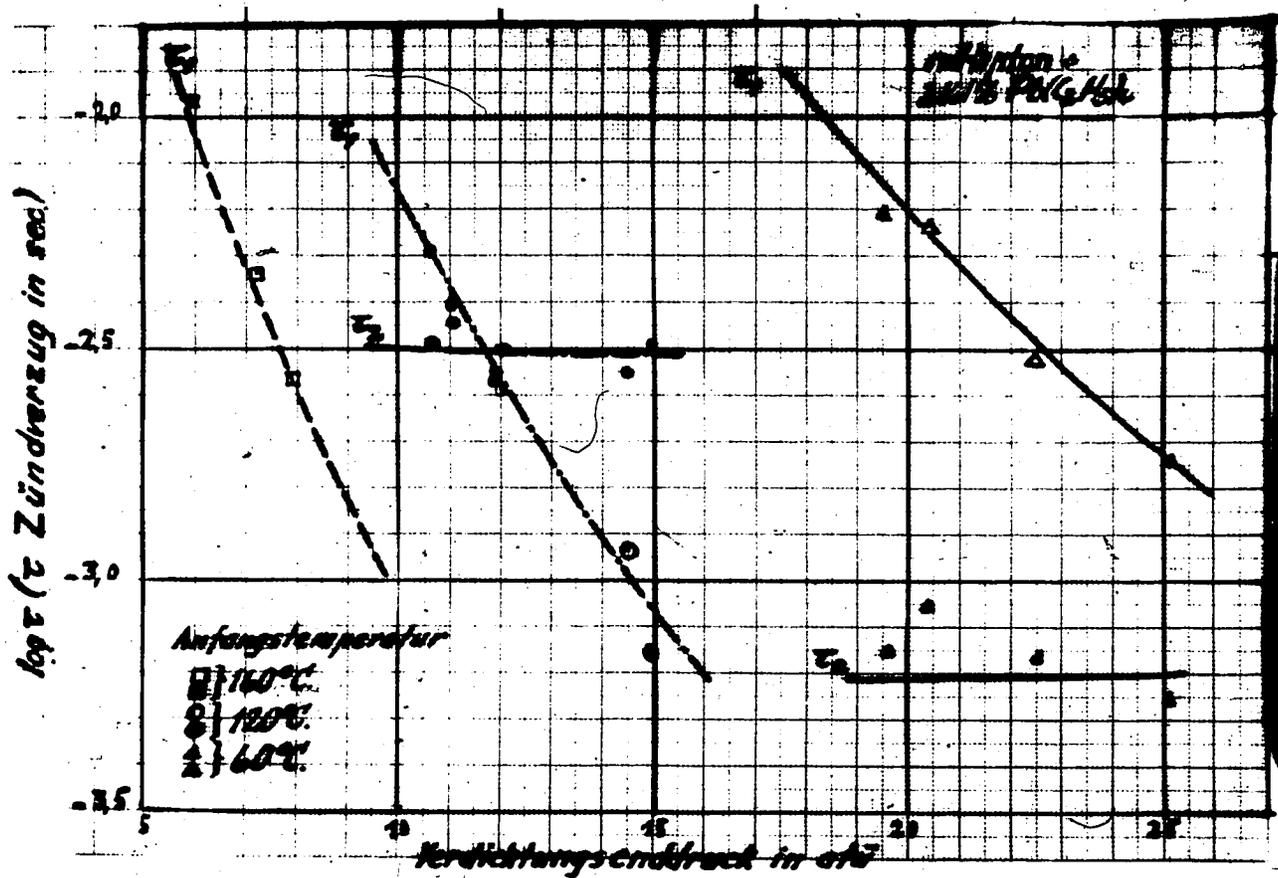


Abb. 11 Zündverzögerung τ_1 und τ_2 in Abhängigkeit vom Verdichtungsdruck für n-Heptan + 2 Vol% Bleitetraäthyl in Luft. Das Gemisch hat stöchiometrische Zusammenstellung.

Ende der Verdichtung vom Gemisch vor Beginn jeder Reaktion angenommenen Werte des Gasgemisches; tatsächlich herrscht während des Zündverzuges τ_2 infolge der bereits abgelaufenen ersten Reaktion ein höherer Druck und eine höhere Temperatur.

Grundsätzlich dieselben Verhältnisse wurden vorgefunden bei n-Heptan ohne Zusatz und den kürzerkettigen Kohlenwasserstoffen n-Pentan und n-Butan. Allgemein gilt offenbar die Regel, dass die Zusammensetzung des Zündverzugs aus zwei Anteilen umso deutlicher in Erscheinung tritt, je höher das Molekulargewicht des n-Paraffins ist. Die Messergebnisse sind analog den Befunden an n-Heptan mit Bleitetraäthylzusatz in den Abb. 12 bis 14 wiedergegeben; zur numerischen Interpolation wurden folgende Formeln benutzt, nach denen die in den Abb. 12 bis 14 wiedergegebenen Kurven konstruiert sind:

$$\begin{array}{l} \text{n-Heptan} \\ \left\{ \begin{array}{l} \log \tau_1 = -11,092 - 0,659 \log p + 0,434 \times 30\,130/RT \\ \log \tau_2 = -0,302 - 1,82 \log p - 0,434 \times 2\,840/RT \end{array} \right. \end{array} \quad \begin{array}{l} (3a) \\ (3b) \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{n-Pentan} \\ \left\{ \begin{array}{l} \log \tau_1 = -8,570 - 0,688 \log p + 0,434 \times 23\,064/RT \\ \log \tau_2 = 0,649 - 1,536 \log p - 0,434 \times 6050/RT \end{array} \right. \end{array} \quad \begin{array}{l} (4a) \\ (4b) \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{n-Butan} \\ \left\{ \begin{array}{l} \log \tau_1 = -5,237 - 1,348 \log p + 0,434 \times 16\,650/RT \\ \log \tau_2 = 4,371 - 2,96 \log p - 0,434 \times 10\,440/RT \end{array} \right. \end{array} \quad \begin{array}{l} (5a) \\ (5b) \end{array}$$

Allgemein gilt bei den untersuchten Kraftstoffen: Der Zündverzugs τ_1 nimmt mit wachsender Temperatur rasch ab, τ_2 dagegen langsam zu; mit wachsendem Druck nimmt τ_2 rascher ab als τ_1 . Der Gesamtzündverzugs ist

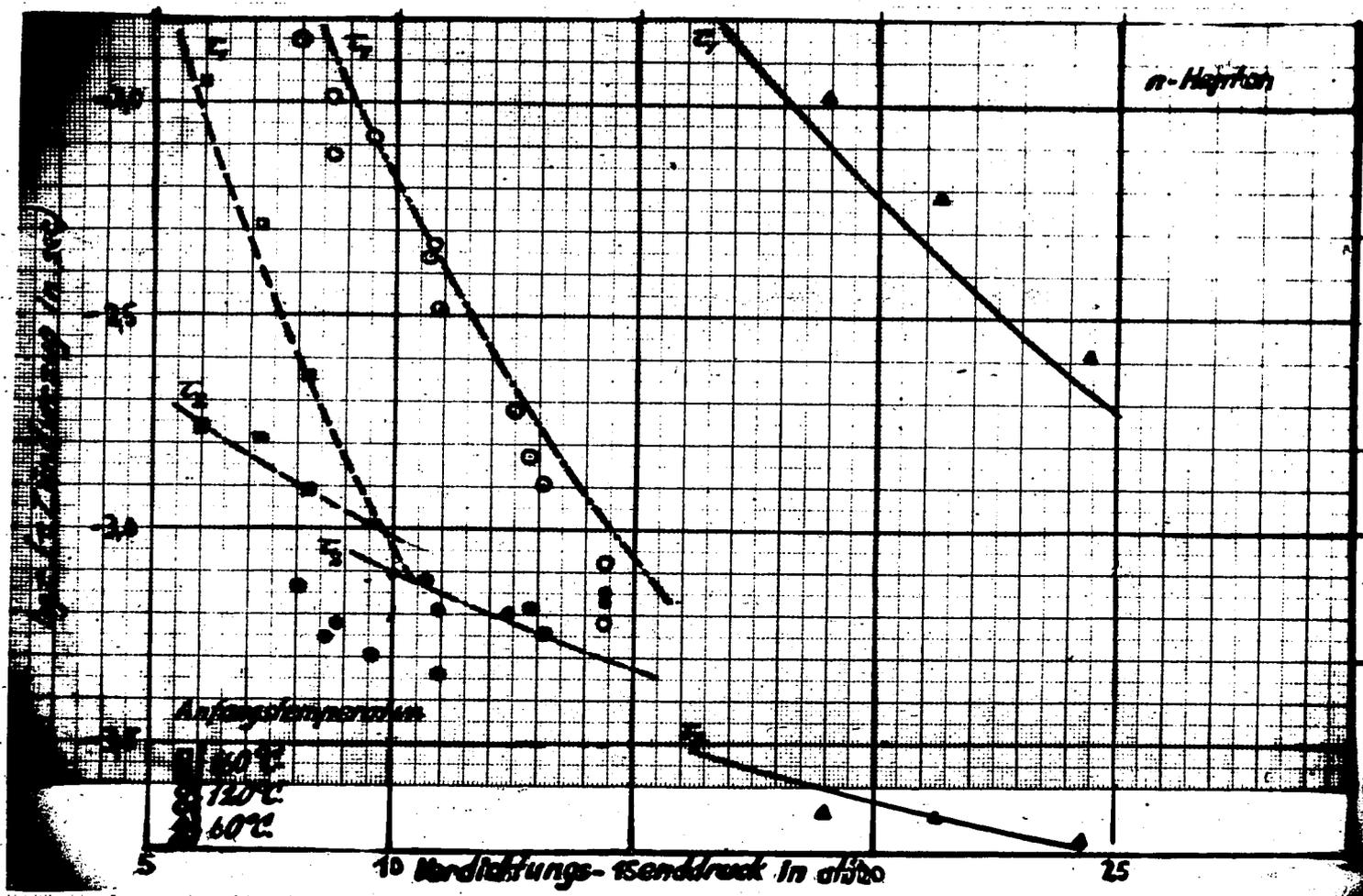


Abb. 12 Zündverzug t_z und t_{z_2} in Abhängigkeit vom Verdichtungsdruck für n-Heptan in Luft. Das Gemisch hat stöchiometrische Zusammensetzung.

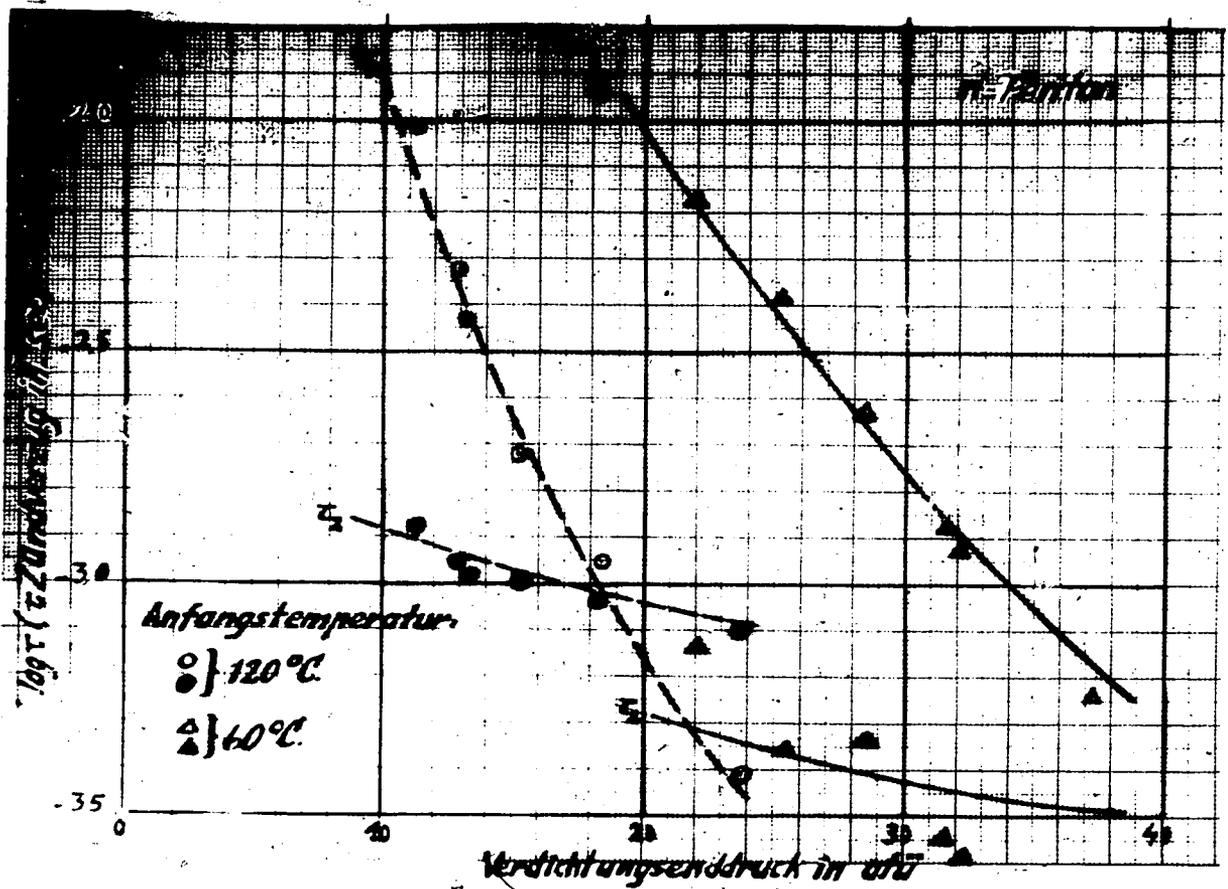


Abb. 13 Zündverzug τ_1 und τ_2 in Abhängigkeit vom Verdichtungsdruck für n-Pentan in Luft. Das Gemisch hat stöchiometrische Zusammensetzung.

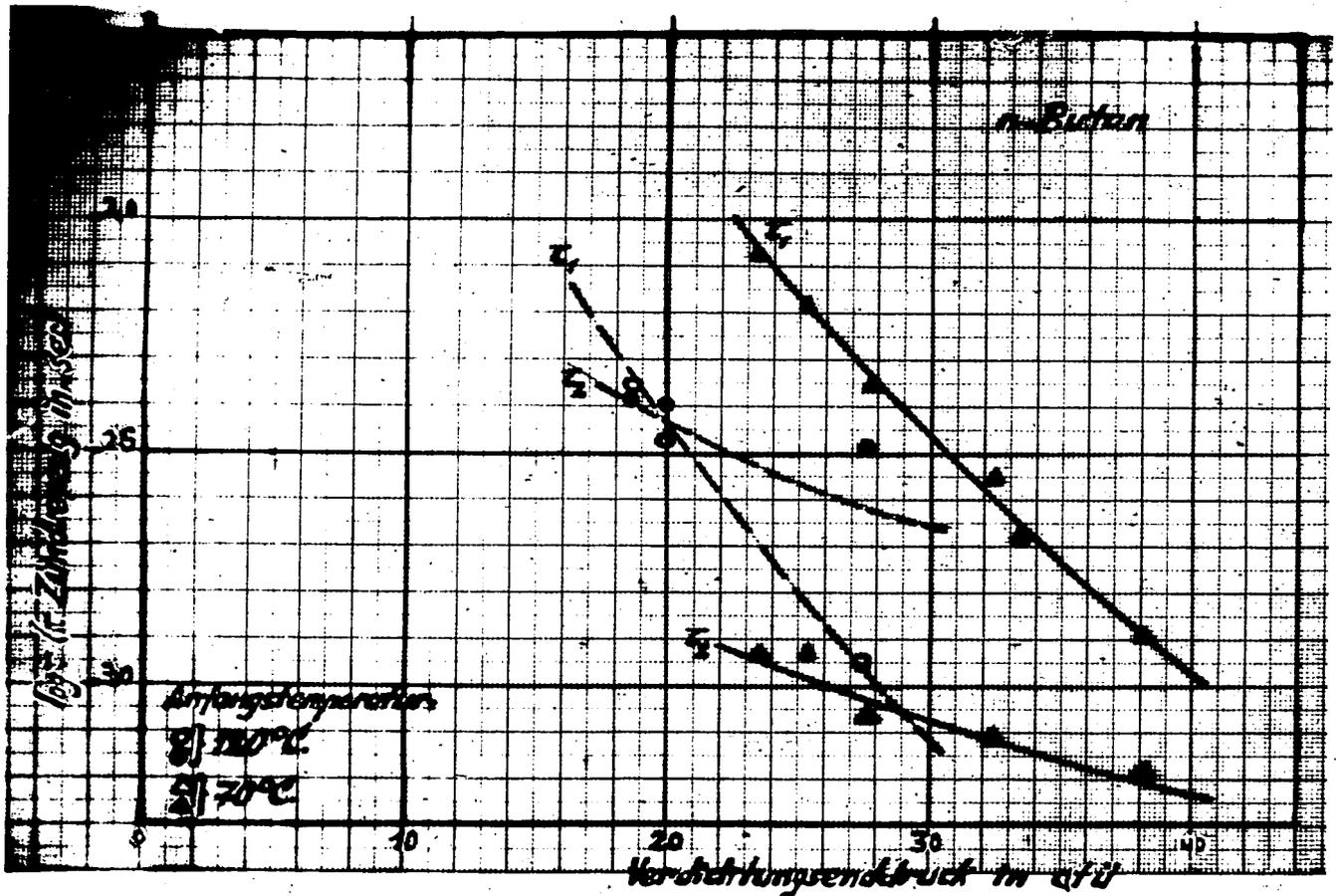


Abb.14 Zündverzug τ_1 und τ_2 in Abhängigkeit vom Verdichtungsdruck für n-Butan in Luft. Das Gemisch hat stöchiometrische Zusammensetzung.

nach den Formeln 2 bis 5 in den Abb. 15 bis 18 dargestellt. Diese geben, da sie stellenweise den durch Messpunkte belegten Bereich überschreiten, die grundsätzlichen Verhältnisse etwas schematisiert wieder. In den Abbildungen ist als Unabhängige die reziproke absolute Temperatur, als Kurvenparameter der Druck gewählt. Wegen der verschiedenen Druckabhängigkeit der beiden Zündverzugsanteile gilt bei hinreichend hohem Druck für den Gesamtzündverzug das Gesetz des Zündverzugs τ_1 , die Kurven in Abb. 15 bis 18 werden zu geraden Linien.

Aus diesen Abbildungen sind weiter die zu einem konstanten Zündverzug ($\tau = 4 \times 10^{-3}$ sec.) gehörenden Wertepaare für Temperatur und Druck entnommen und in den Abb. 19 und 20 wiedergegeben. Bemerkenswert ist, dass der Zündverzug τ_1 bei n-Heptan durch den Bleitetraäthylzusatz nicht merklich beeinflusst wird, wir konnten in beiden Fällen dieselbe Interpolationsformel anwenden. Die Zündverzugs τ_1 und τ_2 bei verschiedenem Kraftstoff-Luftverhältnis sind in Abb. 21 und 22 wiedergegeben, der untersuchte Kraftstoff war wieder n-Heptan mit zwei Vol % Bleitetraäthyl. Unabhängige Variable ist der Verdichtungsdruck. Jede der Kurven ist bei konstantem Kraftstoff-Luftverhältnis aufgenommen. Mit Variation des Kraftstoffgehaltes ändert sich die spezifische Wärme des Gasgemisches und damit bei konstantem Verdichtungsdruck die Verdichtungs-temperatur. Setzt man Endtemperatur und Enddruck in die Formel (2a) ein, die ja die Abhängigkeit des Zündverzugs τ_1 von Temperatur und Druck wiedergibt, so erhält man die in der Abb. 20 eingezeichneten Kurven, die die Messpunkte befriedigend wiedergeben. D.h. die Änderung der Gemischzusammensetzung tritt gar nicht unmittelbar in Erscheinung, bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ist der Zündverzug τ_1 innerhalb der Messgenauigkeitsgrenzen unabhängig vom Kraftstoff-Luftverhältnis.

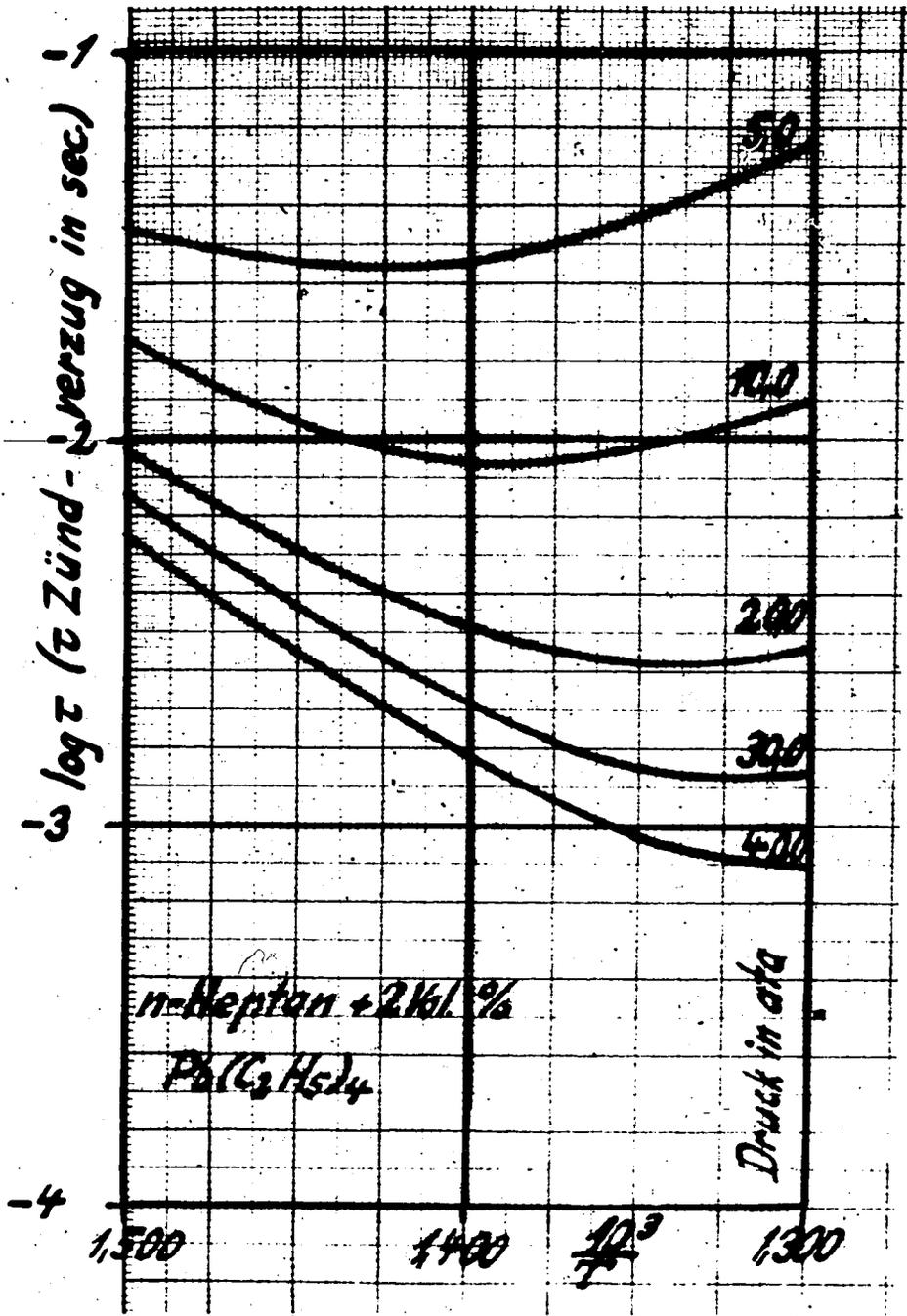


Abb. 15 Gesamtzündverzögerung τ in Abhängigkeit von der reziproken absol. Verdichtungstemperatur bei verschiedenem Verdichtungsdruck für n-Heptan + 2 Vol% Bleitetraethyl in Luft.

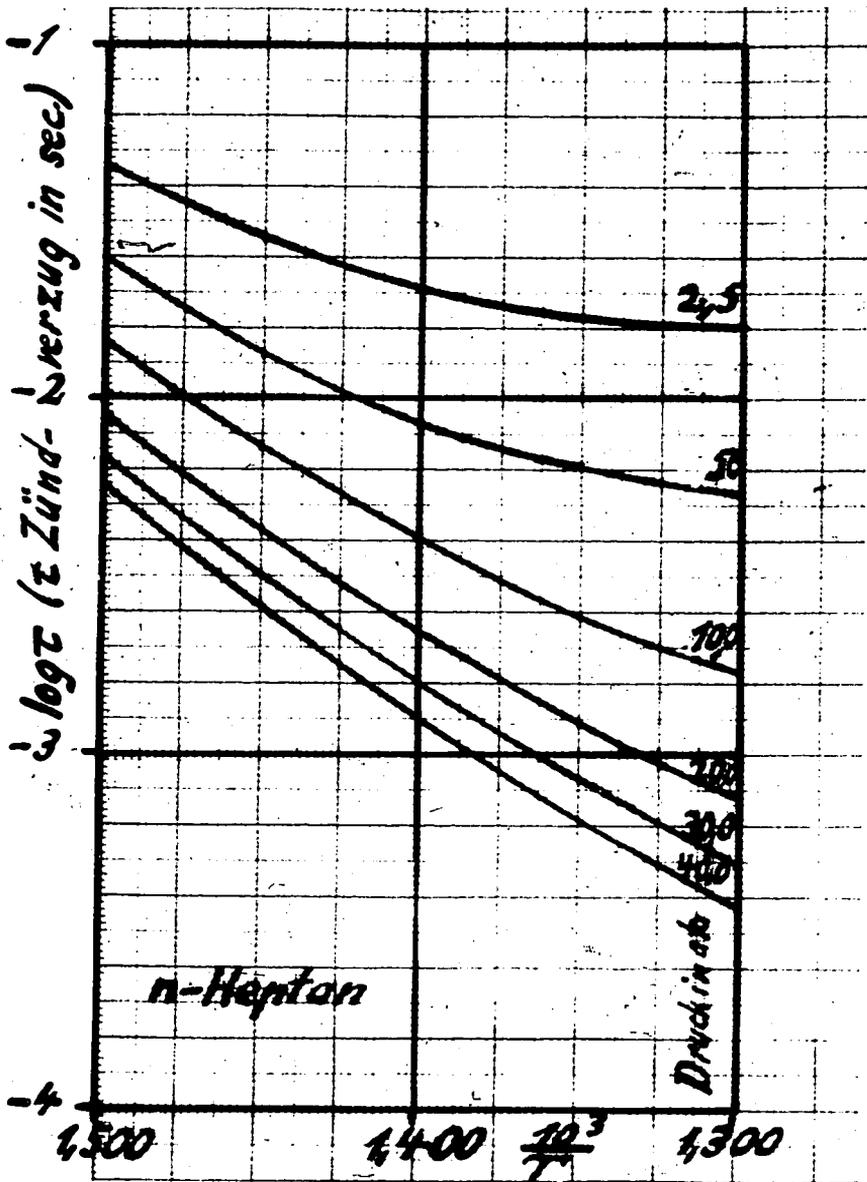


Abb. 16 Gesamtzündversuch τ in Abhängigkeit von der reziproken absol. Verdichtungs- endtemperatur bei verschiedenen Verdichtungs- enddruck für n- Heptan.

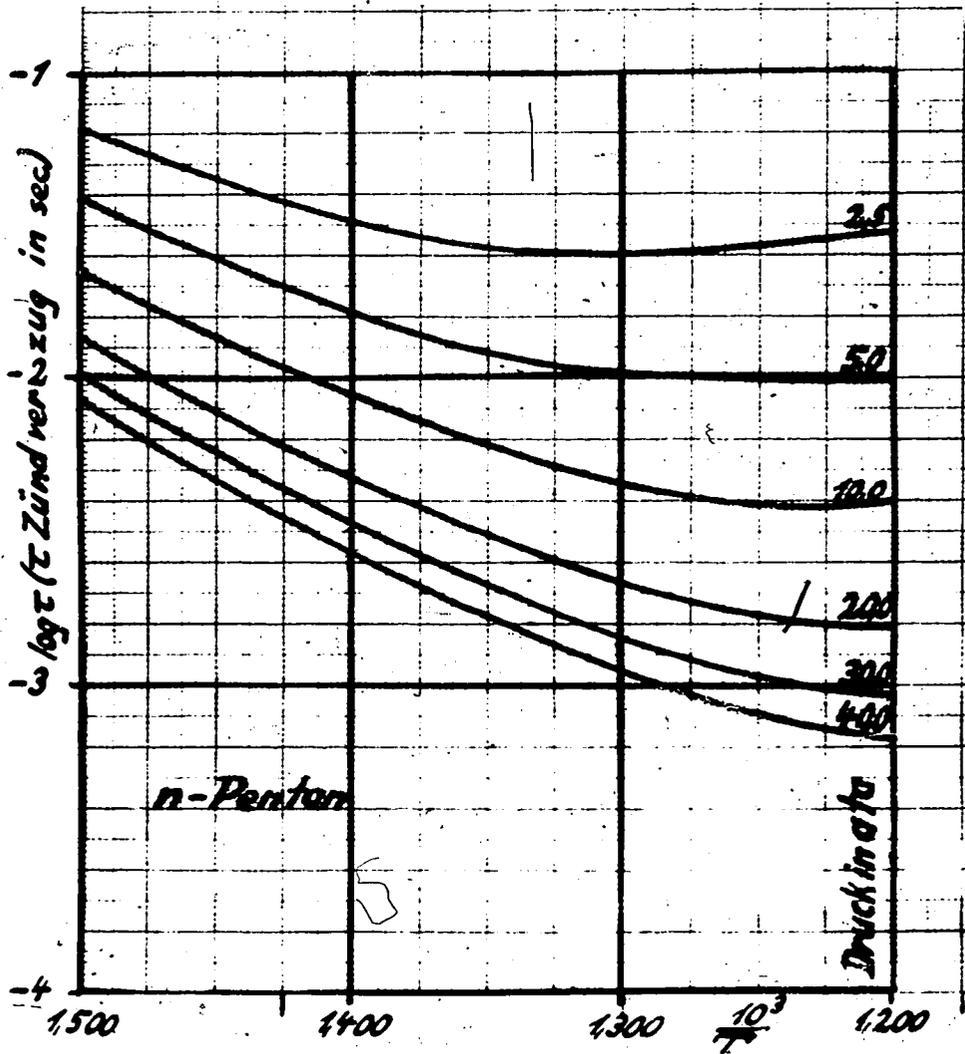


Abb.17 Gesamtziündverzögerung τ in
 Abhängigkeit von der rezi-
 proken absol. Verdichtungs-
 endtemperatur bei verschie-
 dem Verdichtungsdruck für
 n-Pentan.

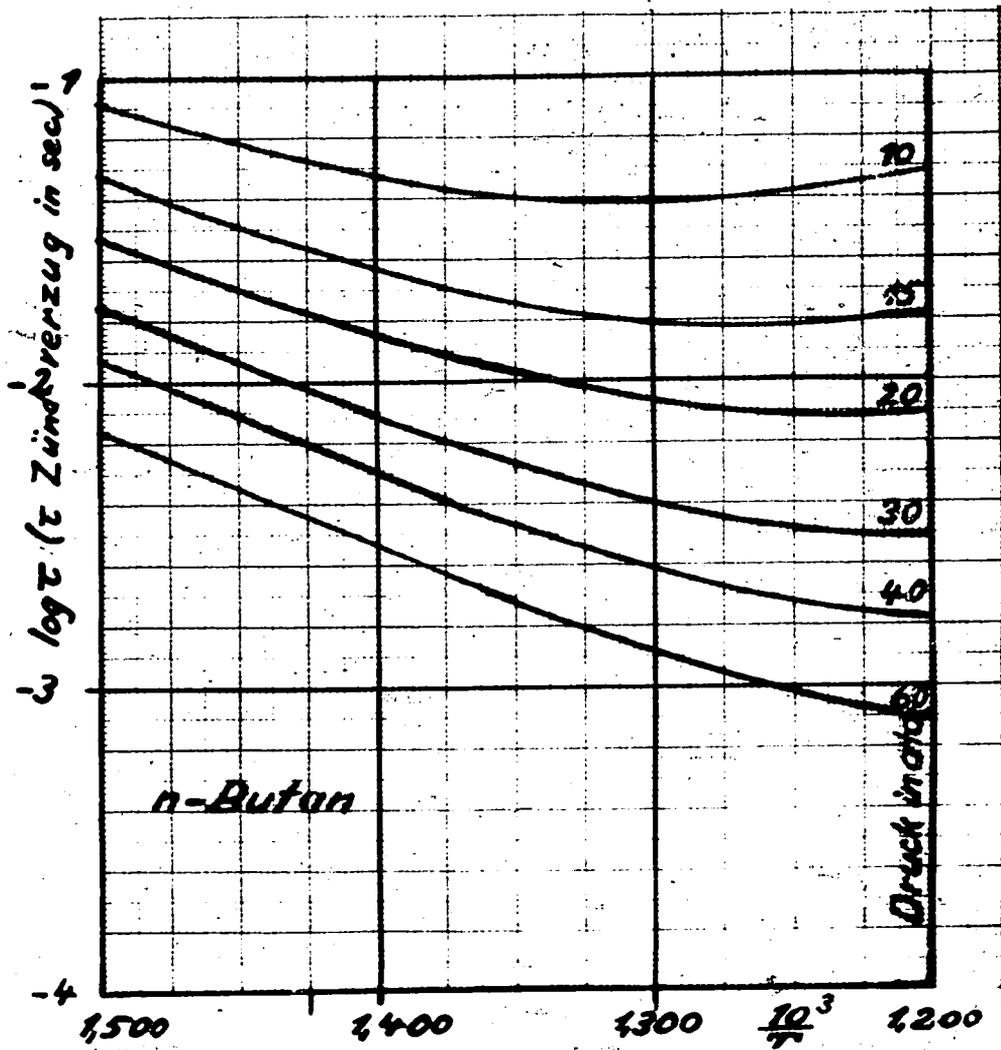


Abb. 18 Gesamtzündverzögerung τ in
 Abhängigkeit von der rezi-
 proken absol. Verdichtungs-
 endtemperatur bei verschie-
 denem Verdichtungsenddruck
 für n-Butan.

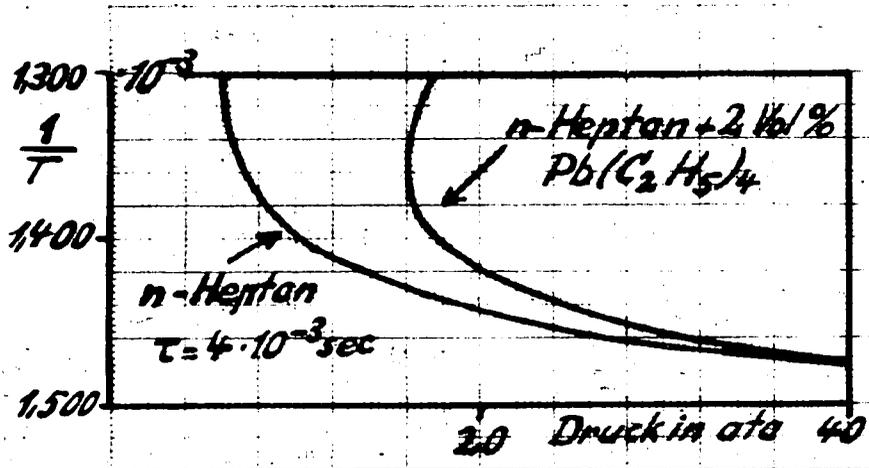


Abb. 19 Verdichtungsenddruck und reziproke absol. Verdichtungsendtemperatur zu konstantem Zündverzug für n-Heptan und n-Heptan + 2 Vol% Bleitetraäthyl in Luft.

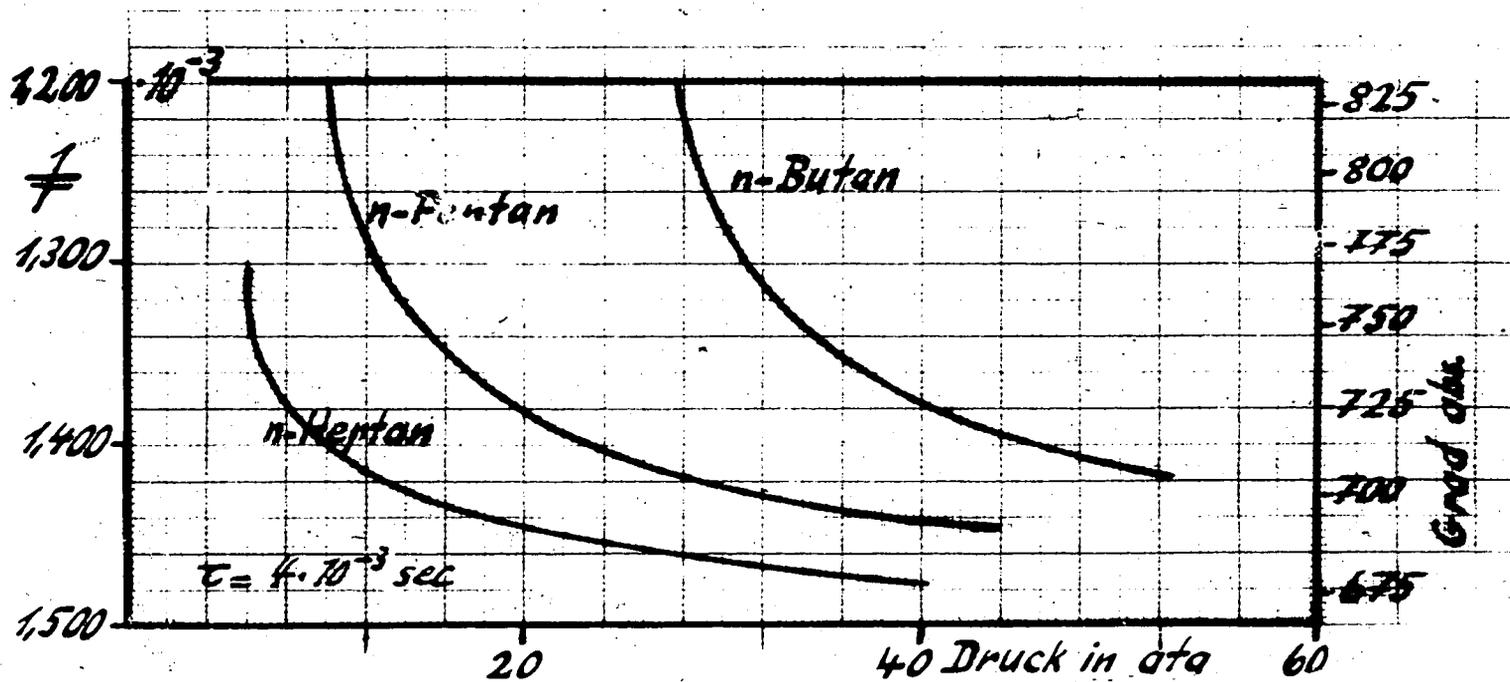


Abb. 20 Verdichtungsdruck und reziproke absol. Verdichtungs-temperatur zu konstantem Zündverzug für n-Heptan, n-Pentan, n-Butan in Luft.

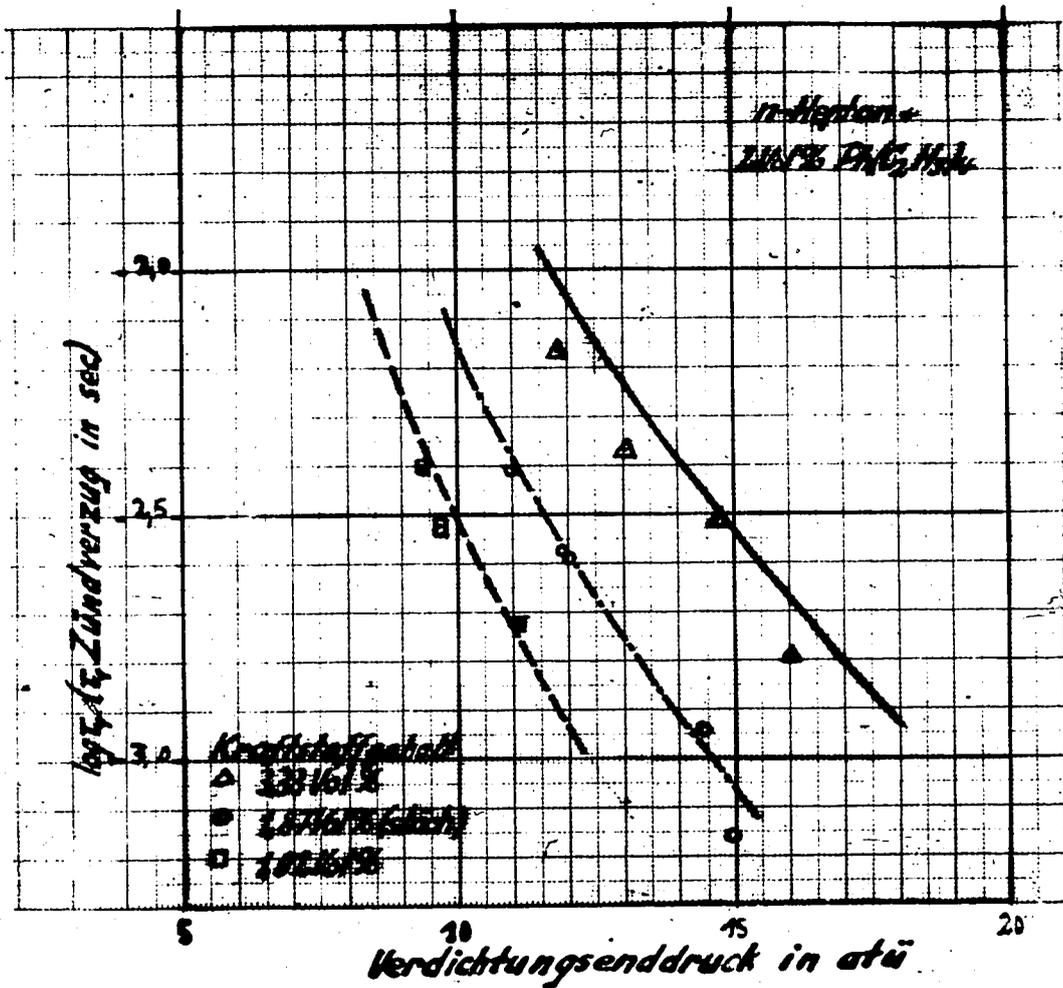


Abb. 26 Zündverzug τ_0 in Abhängigkeit vom Verdichtungsdruck bei veränderlichem Kraftstoff-Luftverhältnis für n-Heptan + 2 Vol% Bleitetraäthyl.

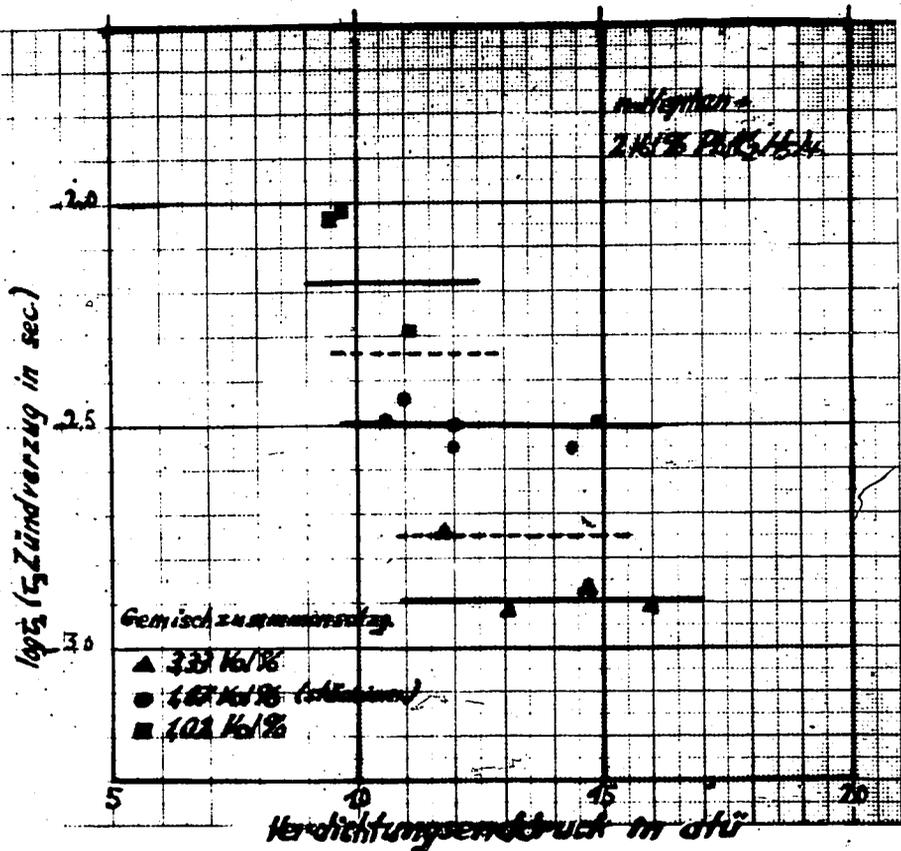


Abb. 22 Zündverzögerung τ_2 in Abhängigkeit vom Verdichtungsdruck bei veränderlichem Kraftstoff-Luftverhältnis für n-Heptan + 2% Vol Bleitetraethyl.

Dagegen wird der Verlauf des Zündverzugs τ_2 bei veränderlichem Kraftstoff-Luftverhältnis nicht von der entsprechenden Formel (2b) erfasst. Hier liegt vielmehr ein besonderer Einfluss der Kraftstoff-Konzentration vor. Man wird den bereits gefundenen Druckeinfluss vornehmlich auf die vom Druck abhängige Konzentration der reaktionsfähigen Bestandteile des Gemisches, also des Kraftstoffes und des Luftsauerstoffes zurückführen; dementsprechend wird man das Glied p^n der Interpolationsformel durch

$$(p_K)^{n_K} (p_{O_2})^{n_{O_2}} = (x_K)^{n_K} (p)^{n_K} (x_{O_2})^{n_{O_2}} (p)^{n_{O_2}} = (x_K)^{n_K} (x_{O_2})^{n_{O_2}} (p)^{n_K + n_{O_2}}$$

ersetzen, dabei bedeuten p_K , p_{O_2} die Partialdrucke des Kohlenwasserstoffes bzw. des Sauerstoffes, x_K , x_{O_2} die entsprechenden Molenbrüche; soll die Formel bei konstantem Kraftstoff-Luftverhältnis, d.h. bei konstantem x_K und x_{O_2} in die ursprüngliche Form wieder übergehen, so muss gelten

$$n_K + n_{O_2} = n$$

Bei unseren Versuchen war x_{O_2} konstant; $(x_{O_2})^{n_{O_2}}$ kann demnach in die Konstante μ der Interpolationsformel (1) hineingezogen werden; und setzen wir

$$x_K \sim \mu = \frac{\text{Kraftstoffkonzentration}}{\text{stöchiometr. Kraftstoffkonzentration}}$$

so ergibt sich schliesslich statt Formel (1) die folgende

$$\tau_2 = a(\mu)^{n_K} (p)^n e^{E/RT} \quad (1a)$$

Die gestrichelten Kurven sind aus (2b) ohne das Glied $(\mu)^{n_K}$ berechnet, sie geben offensichtlich den experimentellen Befund nicht richtig wieder; die ausgezogenen Kurven sind nach (1a) mit $n_K = -0,6$ im übrigen mit den Konstanten von (2b) berechnet. Natürlich ist dieser Wert für n_K nicht sehr genau bestimmt, infolge der starken Streuung der Messpunkte. Bei konstanter

End-Temperatur und konstantem Enddruck wird also mit wachsendem Kraftstoffgehalt der Zündverzug τ_2 klein im Vergleich zu τ_1 .

Zwei grundsätzlich wichtige Bemerkungen sind nachzutragen:

(1) Zuerst wurden mit unserer Anordnung Versuche an reinem n-Heptan ausgeführt, hierbei ergab sich eine sehr grosse Streuung und infolge dessen eine grosse Unsicherheit der Temperatur- und Druckabhängigkeit. Darauf folgten die Versuche an n-Heptan mit Bleizusatz, die eine bessere Reproduzierbarkeit zeigten; die anschliessend noch einmal ausgeführten Versuche an reinem n-Heptan zeigten dann ebenfalls eine geringere Streuung, ebenso die folgenden Versuche über den Einfluss des Kraftstoff-Luftverhältnisses und die Versuche an n-Pentan und n-Butan. Vielleicht spielte hier doch der Wandzustand -Adsorption bestimmter Molekülgruppen- eine Rolle. Bisweilen wurde der Zündverzug trotz völlig gleichbleibender Bedingungen von Versuch zu Versuch monoton sehr viel kürzer. Unsere Diagramme wurden nur aus Messreihen aufgebaut, die diese besonderen Effekte nicht zeigten. Wir nehmen an, dass diese Messreihen einem Normalzustand der Wandung und des Gemisches im Versuchszylinder zugehören und unter dieser Einschränkung allgemeine Gültigkeit haben.

Dieselbe Beobachtung wird sehr häufig bei Untersuchung von Explosionsreaktionen gemacht und erschwert oft die Herausschälung der allgemeinen Gesetze.

(2.) Der Wärmeübergang an die Wand kann nach den theoretischen Untersuchungen von H. Pfriem (19) sehr bedeutend sein; bei unserer Berechnung der Endtemperaturen ist dieser Einfluss nicht berücksichtigt. Durch Korrektur der Werte würden sich natürlich die Zahlen der Interpolationsformal ändern; aber die Aussagen über die charakteristischen Eigenschaften der ersten und zweiten Zündung -Abhängigkeit der beiden Zündverzüge von Temperatur, Druck, Kraftstoff-Luftverhältnis- werden davon nicht berührt.

(d) Vergleiche mit Versuchsergebnissen anderer Stellen.

Die von F.A.F. Schmidt (12, 15, 26) sowie H. Teichmann (9) aus ihren Selbstzündungsversuchen gezogene Folgerung, dass für den Zündverzug mindestens zwei Bereiche von Temperatur und Druck mit gänzlich verschiedener Gesetzmässigkeit bestehen, lässt sich nach unseren Versuchen also wesentlich präzisieren dahin, dass tatsächlich im gesamten von ihnen betrachteten Bereich immer zwei Reaktionen vorliegen, deren jede einem sehr einfachen Gesetz gehorcht, und dass aus der Überlagerung beider Vorgänge die verwickelte Abhängigkeit des Gesamtzündverzugs von Druck und Temperatur zustande kommt.

Zu dem Ergebnis von Tizard und Pye, sowie Jost und Mitarbeitern, dass für den Zündverzug im ganzen von ihnen untersuchten Bereich das einfache Gesetz (1) gilt, lässt sich folgendes sagen: erstens liegen ihre Messpunkte in einem Bereich, in dem der erste Zündverzug τ_1 überwiegt und damit der Gesamtzündverzug die einfache Gesetzmässigkeit für τ_1 zeigt; F.A.F. Schmidt und später H. Teichmann kennzeichneten bereits diesen Befund als Gültigkeit eines Grenzgesetzes. Zweitens bestimmten Jost und Mitarbeiter den Zündverzug aus dem ersten Auftreten einer Flamme. Nun wird aber die erste Reaktion bereits mit einer Flammerscheinung verbunden sein, d.h. also in den Beobachtungen von Jost und Mitarbeitern wurde immer nur der Zündverzug der ersten Stufe festgestellt. Damit erklärt sich auch zwanglos der weitere Befund von Jost und Mitarbeitern (14), dass das Bleitetraäthyl auf den Zündverzug keinen Einfluss hat; nach unseren Feststellungen ist der von ihnen ausschliesslich beobachtete Zündverzug τ_1 tatsächlich unbeeinflusst vom Bleitetraäthylzusatz im Gegensatz zum

Zündverzug τ_2

Die erste Selbstzündungsreaktion wird auch in den Versuchen von Schmidt und Mühlner (18) über Vorreaktion im OttoMotor bei abgestellter Zündung erfasst; daraus ergibt sich in qualitativer Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen, "dass die Stärke der Vorreaktion wesentlich durch die Endtemperatur der adiabatischen Verdichtung und deren Einwirkungsdauer bestimmt ist." Auch der Einfluss des Bleitetraäthyls auf die Vorreaktion erweist sich in Einzelfällen als sehr gering, obwohl die Oktanzahl des Kraftstoffes durch den Zusatz wesentlich erhöht wird.

Bei allen bisher zum Vergleich herangezogenen Versuchen handelt es sich um den Ablauf homogener Gasreaktionen. Sehr überraschend ist es, dass die hierbei festgestellten durchgängig gültigen Grundzüge im Verhalten der Gasgemische auch bei Selbstzündung in erhitzten Gefässen auftreten, obwohl hier die Mitwirkung von Wandreaktionen nicht ausgeschlossen ist. Die ^{erste}erste, bei unseren Messungen auftretende Reaktion entspricht nach ihren Eigenschaften der kalten Flamme, die zweite Reaktion der heissen Flamme bei Entzündung in erhitztem Gefäss. Dasselbe Gesetz der Form (1) gilt für den Zündverzug bei adiabatischer Verdichtung wie für den Zündverzug bis zum Auftreten der kalten Flamme. Dieser Zündverzug nimmt mit steigender Temperatur rasch ab, mit wachsendem Druck etwa in -1. Potenz; der anschliessende Zündverzug bis zum Auftreten der heissen Flamme nimmt mit steigender Temperatur zu, mit steigendem Druck ab, verhält sich also genau so wie der zweite Zündverzug bei adiabatischer Verdichtung. Wir führen zwei genau untersuchte Fälle an: Aivazov (16) fand bei der Entzündung von Azetaldehyd-Sauerstoffgemischen im erhitzten Gefäss, dass der Zündverzug der kalten Flamme dem Gesetz $\tau \sim e^{-48000/RT}$ gehorcht, dass die Zeit vom Erscheinen der kalten Flamme bis zur Hauptreaktion mit der Temperatur zu -, mit dem Druck und

der Aldehyd-Konzentration abnimmt. Ebenso erwies sich die Explosion von Butan-Sauerstoffgemischen als zweistufiger Prozess (Andreev (17)); wieder nimmt der Zündverzug bis zur ersten Reaktion mit steigender Temperatur ab, der folgende bis zur zweiten Reaktion dagegen zu.

Der Bereich mit positivem Wert für dT/dp in unseren Abbildungen 18-19 entsteht dadurch, dass in dem Gesamtzündverzug der Anteil zwischen erster und zweiter Reaktion, also zwischen kalter und heisser Flamme, überwiegt. In diesem Bereich lässt sich daher die kalte Flamme leicht beobachten, während ihr im Gebiet mit negativem dT/dp die heisse Flamme so rasch folgt, dass erstere sich der Beobachtung entzieht. Dementsprechend wurden von Townend und Mitarbeitern die kalten Flammen nur in dem erstgenannten Bereich beobachtet (vergl. Abb. (2)). Entsprechend unserem in Abb. 19 wiedergegebenen Befund wird auch nach Townend und Mitarbeitern das Gebiet mit positivem dT/dp durch Bleitetraäthylzusatz nach höheren Drucken verschoben, wie sich aus Abb. 23 ergibt, die durch Umzeichnung einer Abbildung aus einer Arbeit der genannten Verfasser erhalten wurde.

Erhöhung des Kraftstoffgehaltes verkürzt nach unseren Versuchen den zweiten Anteil des Zündverzugs bei konstanter Temperatur und konstantem Druck; damit dieser Anteil wieder gross wird im Vergleich zum ersten Anteil und damit wieder der Bereich mit positivem dT/dp und gutbeobachtbaren kalten Flammen erreicht wird, muss der Gesamtdruck erniedrigt werden. Gerade diese Wirkung einer Änderung der Kraftstoff-Konzentration gibt sich in den Resultaten von Townend und Mitarbeiter zu erkennen. (Abb. 24)

(e) Vergleich mit motorischen Versuchsergebnissen.

Wie bereits erwähnt, kann die Klopferscheinung im Motor nur durch eine Selbstzündungsreaktion gedeutet werden, die mit hinreichend hoher Geschwindigkeit

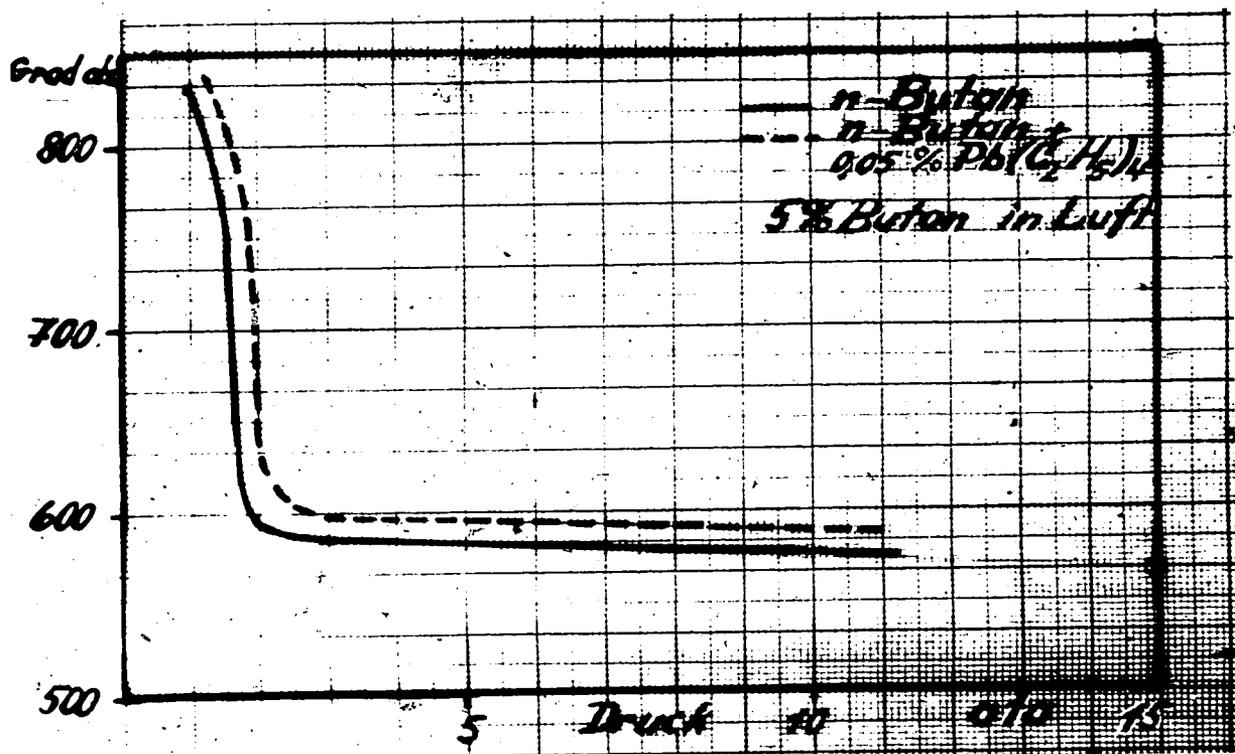


Abb.23 Zünddruck und Zündtemperatur von Butan und Butan + 0,05 % Bleitetraäthyl in Luft. (Umzeichnung nach Angaben von Townend und Mitarbeitern. (13)).

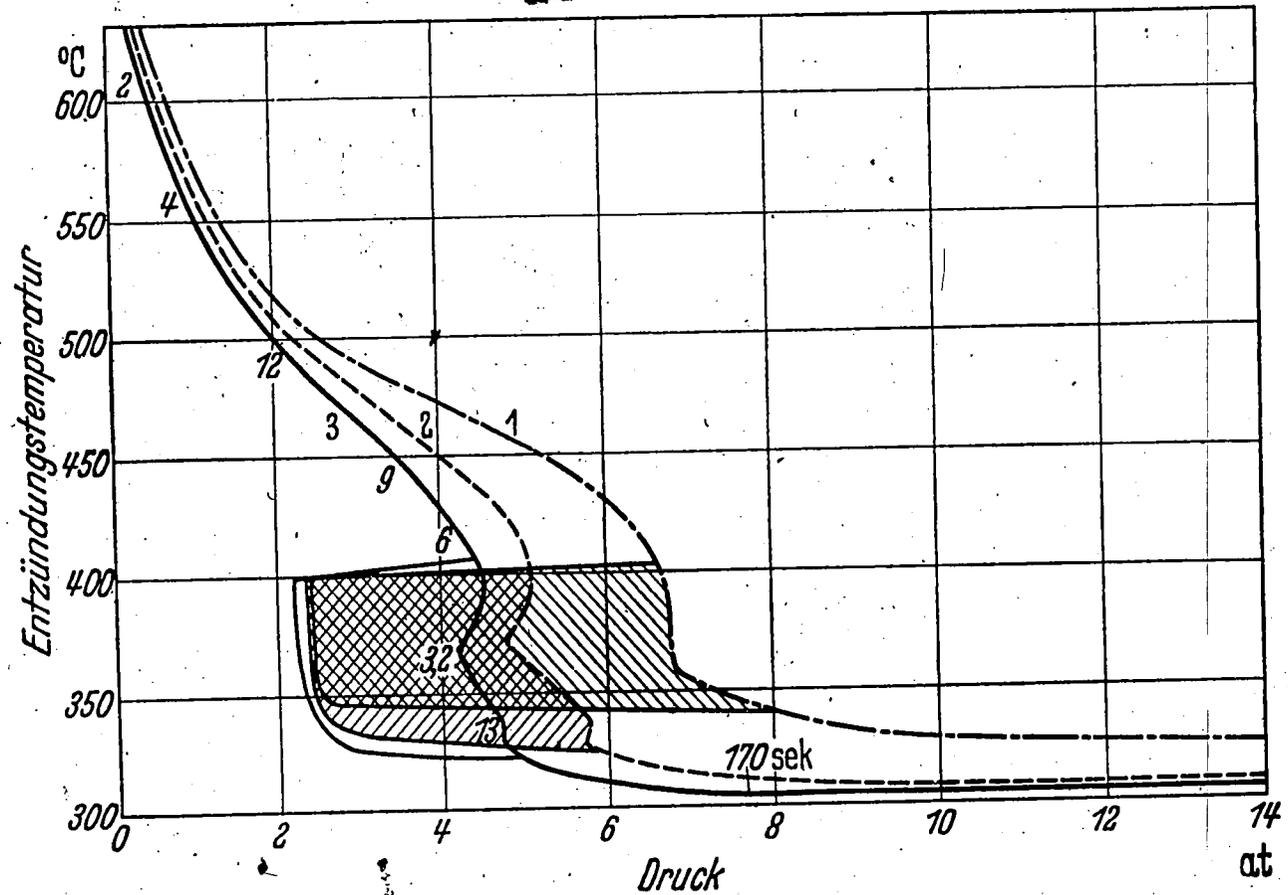


Abb. 24. Zünddruck und Zündtemperatur von Propan-Luftgemischen.
 (1) 2,6%, (2) 5%, (3) 7,5% Propan.
 Schräge Ziffern = Zündverzug.
 Schraffiertes Gebiet : kalte Flammen.
 (Nach Townend und Mitarbeiter (13))

abläuft, nachdem die Zündverzugszeit verstrichen ist. Alle Beobachtungen lassen nur eine mässige Geschwindigkeit des Druckanstiegs während der ersten Reaktionsstufe erkennen; der Klopfstoss im Motor kann nur durch die zweite Reaktionsstufe der Selbstzündung verursacht sein. Damit ist also für die Übertragung auf die motorischen Verhältnisse auch nur der Gesamtzündverzug bis zur zweiten Reaktionsstufe von Bedeutung. Die Abhängigkeit dieses Zündverzugs von Temperatur und Druck war bereits durch die Arbeiten von F.A.F. Schmidt und Mitarbeitern und von Teichmann bekannt. Von grösster Bedeutung war die Feststellung, dass es Temperatur- und Druckbereiche gibt, in denen der Temperatureinfluss auf den Zündverzug zurücktritt gegenüber dem Druckeinfluss; Teichmann (9) gibt z.B. an, dass Druckverdoppelung einer Temperaturerhöhung um 200° und mehr äquivalent sein kann in der Wirkung auf den Zündverzug. In diesem Grössenordnungsverhältnis stehen tatsächlich auch die Einflüsse von Temperatur und Druck auf die Klopfneigung im Motor bei vorwiegend paraffinischen und naphthenischen Kraftstoffen.

Unsere Versuche stellen eine Bestätigung dar: Im Bereich hohen Druckes und niedriger Temperatur, indem der Gesamtzündverzug mit dem der ersten Reaktion praktisch übereinstimmt, entspricht einer Druckverdoppelung eine Temperaturerhöhung von 6° (bei mittlerer Temperatur von 675° abs. und einer Aktivierungsenergie von 30 kcal). Bei höherer Temperatur und niedrigerem Druck ist der Gesamtzündverzug durch den zweiten Zündverzugsteil bestimmt; in diesem Bereich ist eine endliche Druckerhöhung einer beliebig grossen Temperaturerhöhung oder gar einer Temperaturerniedrigung (negativer Temperaturkoeffizient) äquivalent; zwischen diesen Grenzen wird monoton jedes Verhältnis von Druck- zu Temperatureinfluss angenommen.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass sich das Verhalten eines Kraftstoffes im Motor in Bezug auf Druck- und Temperatureinwirkung zwanglos aus den Gesetzen der Selbstzündung herleiten lässt. Die Kenntnis der Wirkung des Kraftstoff-Luftverhältnisses auf den Zündverzug gestattet jetzt auch die Berechnung einer Klopfgrenzkurve durch die der zulässige Ladedruck in Abhängigkeit vom Luftüberschuss dargestellt ist. Diese numerische Auswertung soll einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

(f) Reaktionskinetische Deutungsansätze.

Die folgende theoretische Behandlung stellt einen Versuch dar, der die Beobachtungen in ein allgemeines Schema einordnet, das sich aus den grundsätzlichen Aussagen der Wärmetheorie und der Kettentheorie der Explosionen ergibt. Es ist von vornherein nicht beabsichtigt, konkrete Aussagen über den chemischen Aufbau der Zwischenprodukte, die bei den einzelnen Reaktions-schritten auftreten, zu machen, da hier die Messungen keine genügenden Anhaltspunkte liefern. Die theoretische Behandlung der Erscheinungen wird dadurch wesentlich erleichtert, dass man nur in der homogenen Gasphase ablaufende Reaktionen zu berücksichtigen hat; in der für die Entwicklung der Explosion zur Verfügung stehenden Zeit von einigen tausendstel Sekunden kann die Diffusion von Teilchen zur Wand oder von der Wand in den Gasraum keinen bedeutenden Einfluss haben.

Für die reaktionskinetische Auswertung der Selbstzündungsvorgänge in homogener Gasphase stehen zwei Theorien zur Verfügung: Die Theorie der Wärmeexplosion und die der Kettenexplosion. Zuerst sei die Entwicklung der ersten Reaktion behandelt.

Wärmeexplosion: (20) In unseren Versuchen ist der Zündverzug so kurz, dass in dieser Zeit eine Wärmeabgabe aus dem Gaskern an die Wandungen bei konstantem Druck zu vernachlässigen ist. Die bei einer exothermen Reaktion auftretende Wärme dient dann ausschliesslich zur Temperatursteigerung des Gases; nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zu, so beschleunigt sich also die Reaktion von selbst und wird erst in einem späteren Stadium infolge des eingetretenen Verbrauchs an reagierenden Stoffen wieder langsamer. Nach dem bekannten Ansatz für die adiabatische Wärmeexplosion

$$\bar{c}_v n_0 V \frac{dT}{dt} = QV f e^{-E/RT} \quad (6)$$

in dem V das Volumen des Gefässes, \bar{c}_v die mittlere spezifische Wärme des Gasgemisches bei konstantem Volumen,

T die absolute Temperatur

t die Zeit

Q die bei dem Umsatz von einem Mol einer Ausgangskomponente freiwerdende Wärme in cal,

$f e^{-E/RT}$ die Reaktionsgeschwindigkeit in Mol einer Ausgangskomponente pro sec und pro cm^3 ,

E die scheinbare Aktivierungsenergie,

$R = 1,983$ ca./Grad Mol.

n_0 die Gesamtkonzentration in Mol pro cm^3 zu Beginn der Reaktion

bedeutet, liefert für den Zündverzug τ den Ausdruck:

$$\tau = e^{E/RT} RT^2 \bar{c}_v n_0 \quad (7)$$

T^2 verändert sich bei den üblichen Werten für T und E langsam im Vergleich zu $e^{E/RT}$, kann also neben diesem Glied als konstant betrachtet werden; dann ist also

$$\log \tau = 0,434 \frac{E}{RT} + \text{const.} \quad (8)$$

Analysiert man eine einzelne Druckkurve, bei der man im allgemeinen den Druckanstieg proportional dem Temperaturanstieg annehmen darf, so muss gelten

$$\frac{dT}{dt} = \text{const.} \cdot e^{-E/RT} \quad \text{nach Gleichung (6)}$$

Für E muss sich dabei derselbe Wert ergeben wie aus der Zündverzugsbestimmung.

Die Auswertung einzelner Druckaufnahmen nach diesem Gesichtspunkt lieferte so grosse Unterschiede für E in den beiden Fällen, dass schon daraus eine reine Wärmeexplosion sehr unwahrscheinlich gemacht wird.

Diese Beweisführung ist aus folgendem Grunde nicht völlig streng:

Es wird eine im ganzen Raum gleichzeitig ablaufende Reaktion vorausgesetzt, nur dann kann aus dem Druckverlauf quantitativ auf den Umsatz geschlossen werden; die Zündung kann aber auch in irgend einem ausgezeichneten Punkt beginnen und sich als Flamme ausbreiten, dann ist der Druckverlauf durch die Flammenfortpflanzung bestimmt, und die obige Schlussweise kann nicht mehr angewandt werden. Diese Frage bedarf einer besonderen Untersuchung etwa an Hand von Flammenaufnahmen oder Flammengeschwindigkeitsmessungen.

Kettenexplosion: (21) Das Grundprinzip der Kettenreaktionen ist bekanntlich folgendes: Ein sehr reaktionsfähiges Teilchen geht in eine Reaktion oder eine Reaktionsfolge ein, in der einerseits reaktionsträge Moleküle zum Umsatz gebracht werden, andererseits ein neues aktives Teilchen gebildet wird,

das dieselbe Reaktion oder Reaktionsfolge aufs neue einleitet. In diesem Mechanismus bleibt die Zahl der aktiven Teilchen und damit bei sonst gleichbleibenden Bedingungen auch die Umsatzgeschwindigkeit konstant. Geht jedoch in jeden Reaktionszyklus ein aktives Teilchen ein und entstehen dabei mehrere neue, so steigt wieder bei sonst gleichbleibenden Bedingungen die Konzentration der aktiven Teilchen und damit die Reaktionsgeschwindigkeit exponentiell mit der Zeit an. Dieser Vorgang liegt den Kettenexplosionen zu Grunde.

Jedes vorhandene aktive Teilchen wird also in einer bestimmten Zeit mit einer Wahrscheinlichkeit f in eine Reaktion eingegangen sein, die zu einer Vervielfachung, etwa zur Verdoppelung der Zahl der Teilchen führt; mit der Wahrscheinlichkeit g ist aber das aktive Teilchen in derselben Zeit deaktiviert, etwa durch Ablagerung an ein anderes Molekül oder an eine Wand.

Ausserdem können zwei aktive Teilchen durch-Verbindung miteinander -Rekombination- ausgeschaltet werden. Die Geschwindigkeit dieses Vorganges wächst quadratisch mit der Zahl der vorhandenen aktiven Teilchen. Schliesslich kann eine spontane Neubildung aktiver Teilchen mit einer Geschwindigkeit w_0 stattfinden etwa durch thermischen Zerfall eines Moleküls in einzelne Bruchstücke mit freien Valenzen. In Verallgemeinerung des Ansatzes von Semenov ergibt sich insgesamt für die zeitliche Änderung der Konzentration der aktiven Teilchen

$$dn/dt = w_0 + fn - gn - kn^2 \quad (9)$$

Der Zündverzögerung entsteht dadurch, dass anfänglich nur sehr wenige spontan gebildete aktive Teilchen vorhanden sind, deren Zahl mit der Zeit lawinenartig anwächst, proportional mit dieser Zahl wächst der Umsatz des Gasgemisches, der

schliesslich einen messbar grossen Wert annimmt. Für dieses erste Stadium spielt der Kettenabbruch durch Wiedervereinigung, der quadratisch von der Teilchenzahl abhängt, keine Rolle. Das Glied kn^2 kann bei der Berechnung des Zündverzuges daher vernachlässigt werden. Die Integration der Gleichung liefert

$$n = \frac{w_0}{f - g} (e^{(f-g)t} - 1) \quad (10)$$

für hinreichend grosses t einfacher

$$n = \frac{w_0}{f - g} e^{(f-g)t} \quad (11)$$

Als Zündverzug τ sei die Zeit bezeichnet, in der die Konzentration der aktiven Teilchen auf einen bestimmten Wert n_τ gewachsen ist; dann gilt für τ

$$\tau(f - g) = \ln n_\tau - \ln (w_0 / f - g) \quad (12)$$

Die Verzweigungswahrscheinlichkeit f wird man ansetzen als proportional mit dem Produkt aus der Zahl Z der Zusammenstösse eines aktiven Teilchens mit stabilen Molekülen einer bestimmten Art und einem Exponentialfaktor $e^{-E/RT}$ der den Bruchteil der zur Reaktion führenden Stösse angibt; E hat dabei die Bedeutung der Aktivierungsenergie der Reaktion.

Nehmen wir f also gross im Vergleich zu g an, so gilt also für τ

$$\tau \approx \left[\ln n_\tau - \ln (w_0 / f - g) \right] / Z e^{-E/RT} \quad (12a)$$

Den Zähler darf man bei Variation der Temperatur T als konstant betrachten, da die an und für sich mit der Temperatur veränderlichen Glieder w_0 und f

unter dem Logarithmus stehen, demnach ist

$$\tau \sim 1/Ze^{-E/RT} \quad (13)$$

Die aus der Temperaturabhängigkeit von τ errechnete Konstante ist nach dieser Vorstellung die Aktivierungsenergie der zur Kettenverzweigung führenden Reaktion.

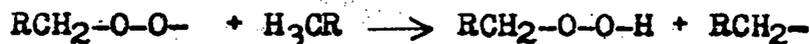
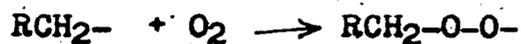
Bei der Knallgasexplosion wird als wichtigster zur Kettenverzweigung führender Schritt die Reaktion



angenommen mit einer Aktivierungsenergie von der Grössenordnung 20 kcal (22).

In Ablehnung hieran wurden von Jost und Mitarbeitern (23) sowie Ubbelohde (24)

Kettenverzweigungsreaktionen der folgenden Art bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen angenommen:



Die letzte Reaktion führt also wieder durch Trennung einer -O-O-Bindung zur Kettenverzweigung wie bei der Knallgasreaktion. Die von uns gefundenen Aktivierungsenergien lagen zwischen 16 und 30 kcal und dürften zum mindesten in der Grössenordnung gleich der Aktivierungsenergie der zur Erklärung vorgeschlagenen Verzweigungsreaktionen sein.

Die spontane Bildung von aktiven Teilchen kann in der Gasphase nur durch Sprengung einer Bindung eines abgesättigten Moleküls erfolgen. Die Geschwindigkeit w_0 dieses Vorganges ist daher abhängig von der Energie dieser Bindungen. Bei reinen Kohlenwasserstoffen liegt sie bei rund 100 kcal

pro Bindung. Möglicherweise laufen aber schon bei tieferen Temperaturen -etwa 100°C- Oxydationsreaktionen an der Wand ab, die zu Verbindungen führen, in denen einzelne Bindungen weniger fest sind; dann wird die spontane Bildung aktiver Teilchen nach der adiabatischen Verdichtung und Erwärmung natürlich um Grössenordnungen rascher erfolgen. Das explosive Gemisch befindet sich ja längere Zeit bei der Anfangstemperatur von rund 60 bis 160° im Zylinder, sodass Wandreaktionen bei dieser Temperatur nicht ausgeschlossen sind. Derartige Reaktionen hängen bekanntlich entscheidend vom Wand-Zustand ab. Wir möchten auf diesen Vorgang die bisweilen auftretende grosse Streuung der Zündverzugs- werte zurückführen. Bemerkenswert ist, dass der Bleitetraäthylzusatz den ersten Zündverzug nicht merklich kürzt, obwohl die Abspaltung eines Radikals aus diesem Molekül nur eine Aktivierungsenergie von etwa 40 bis 50 kcal erfordert.

Schwierigkeiten bereitet einer Erklärung die Beobachtung, dass bei konstanter Temperatur und konstantem Druck der Zündverzug von n-Heptan über n-Pentan zum n-Butan grösser wird, während gleichzeitig die gefundene Aktivierungsenergie von 30 kcal über 23 kcal auf 16 kcal abnimmt; der einfache Stosszahlansatz würde das nur mit einer Verringerung der Gesamtstosszahl (in der ein sterischer Faktor enthalten ist) um Zehnerpotenzen erklären lassen; doch ist diese Deutung physikalisch sehr unwahrscheinlich.

Ein Beispiel für den zu beobachtenden Druckverlauf während der ersten Selbstzündungsreaktion gibt die Abb. 25. Wir wählen den relativen Druckanstieg $\Delta p/p_0$ als Mass für den Umsatz. Die Druckkurven zeigen die Tendenz, gegen einen Sättigungswert zu streben; allerdings setzt die zweite Reaktion bereits vorher ein, so dass der Sättigungswert für die erste Druckkurve nicht erreicht wird. Jedenfalls wird dieser Sättigungswert umso höher liegen, je höher der Anfangsdruck p_0 unmittelbar nach der Verdichtung ist. Die Frage lautet, ob sich

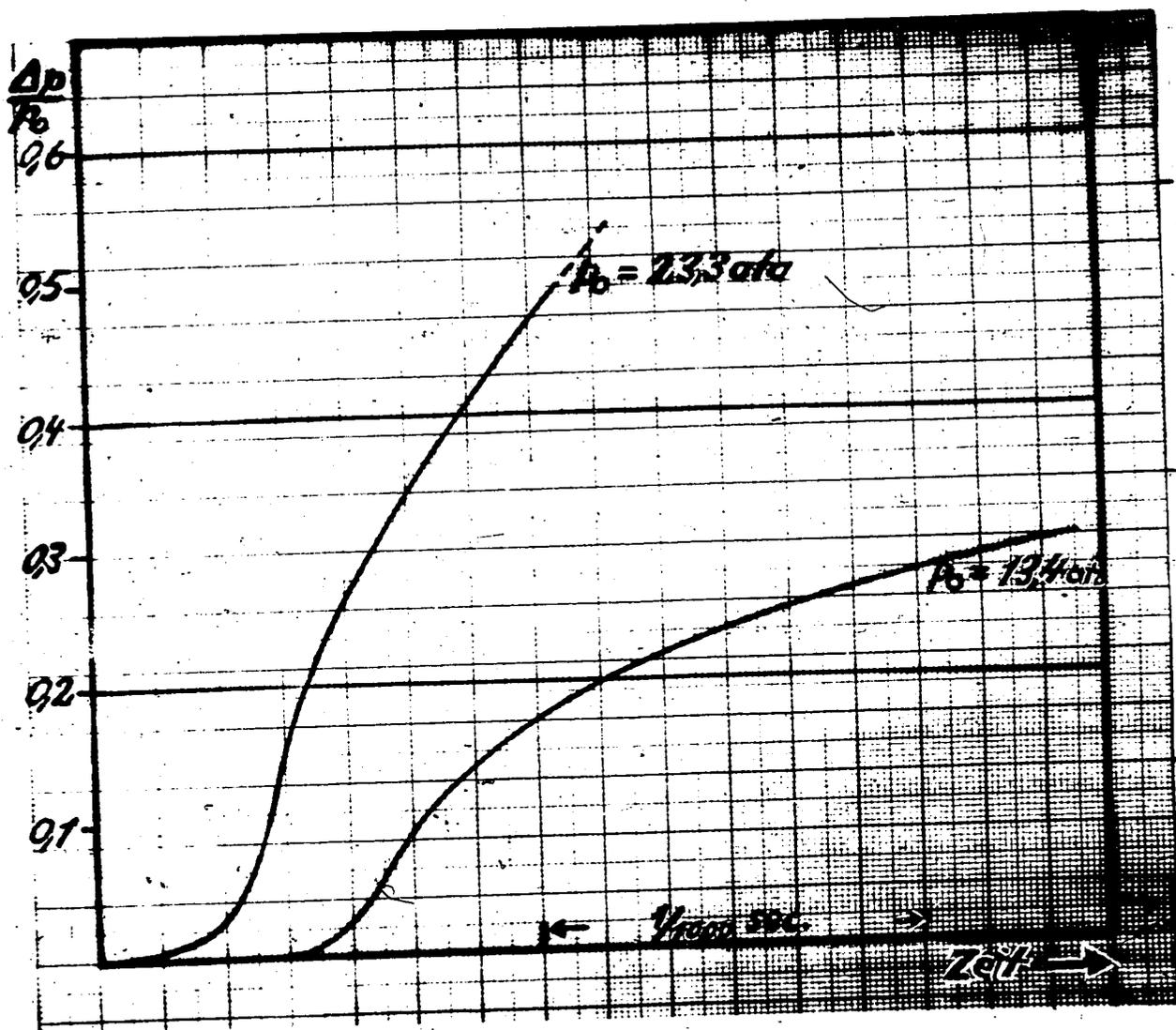


Abb. 25 Druckverlauf während der ersten Reaktionsstufe der Selbstzündung bei verschiedenem Verdichtungsdruck für n-Heptan + 2 Vol% Bleitetraäthyl in Luft.

für diese Beobachtung aus den bisher durchgerechneten Möglichkeiten eine Erklärung ergibt. Am weitesten ist in dieser Richtung theoretisch v. Müffling (25) vorgestossen. Der von ihm ergänzte Semenoffsche Ansatz lautet

$$dn/dt = w_0 + k_\alpha cn - k_\beta n - k_\gamma n^2 \quad (14a)$$

$$-dc/dt = k_1 cn \quad (14b)$$

Die Verzweigungswahrscheinlichkeit ist als proportional mit der Konzentration c der Ausgangssubstanz angesetzt ($k_\alpha c$), die lineare Abbruchwahrscheinlichkeit als unabhängig von der Konzentration c angenommen. Der zeitliche Ablauf der Reaktion wird durch das Gleichungssystem 14 unter Berücksichtigung des Verbrauchs der Ausgangssubstanz bestimmt. Die Reaktion hört nur dann bereits vor dem restlosen Verbrauch der Ausgangssubstanz auf, wenn ein linearer Kettenabbruch $k_\beta n$ auftritt, sonst führt sie immer zum restlosen Umsatz der Ausgangssubstanz. Die Konzentration c_e , bei der im Fall linearen Kettenabbruchs die Reaktion zur Ruhe kommt, ist gegeben durch

$$1 - (c_e/c_0) - (k_\beta/k_1 c_0) \ln (c_0/c_e) = 0 \quad (15)$$

d.h. unter der Annahme, dass $k_\alpha = k_1$ ist, dass jede Reaktion, die zum Verbrauch eines Ausgangsmoleküls führt, auch Kettenverzweigung ergibt.

Der Zusammenhang ist in Abb. 26 wiedergegeben. Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Beziehung ist isothermer Ablauf der Reaktionen. Die von uns beobachteten Reaktionen laufen dagegen praktisch adiabatisch ab, der Druckanstieg ist proportional dem Temperaturanstieg, da mit einer wesentlichen Änderung der Molzahl wegen der hohen Konzentration des inerten Stickstoff der Luft nicht zu rechnen ist. Dann führt aber die v. Müffling'sche Theorie doch

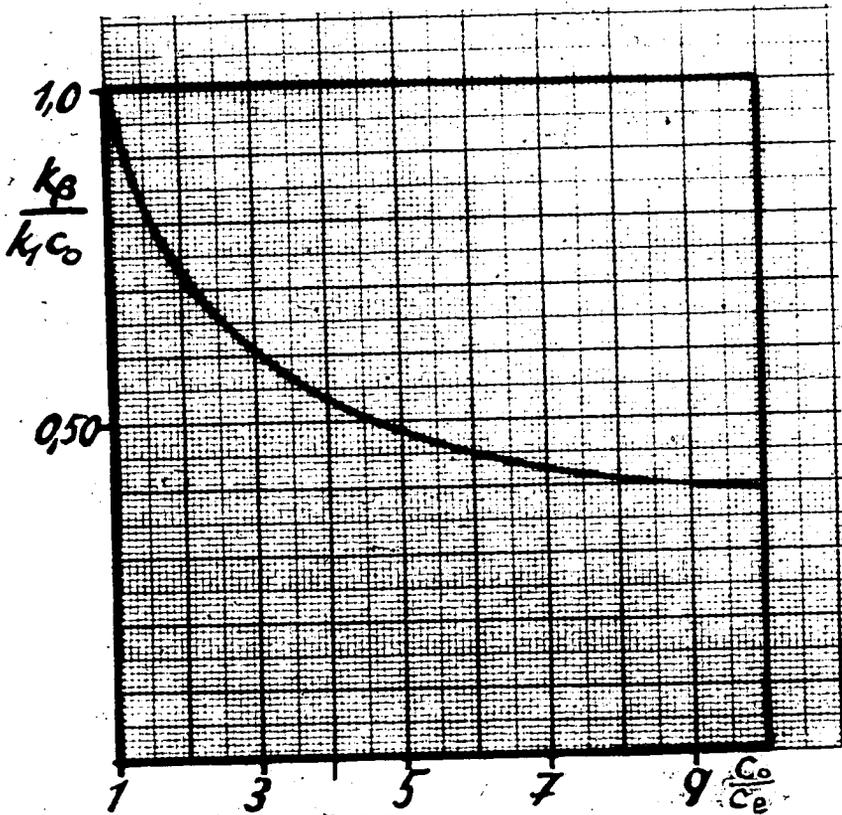


Abb. 26 Verhältnis der linearen Abbruchswahrscheinlichkeit zur Verzweigungswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit vom Verhältnis der Ausgangskonzentration zur Endkonzentration der stabilen Ausgangssubstanz.
 (Nach v. Müffling (25)).

zu einer sehr wichtigen Abschätzung für unseren Fall. Damit überhaupt Selbstzündung, also ein exponentieller Anstieg der Konzentration aktiver Teilchen möglich ist, muss zu Beginn die Kettenverzweigung $k_1 c_0 n$ grösser als der lineare Kettenabbruch $k_2 n$ sein:

$$k_1 / k_2 c_0 < 1$$

Ist im weiteren Reaktionsablauf die Temperatur nur um 10% des Anfangswertes gestiegen, so ist bei einer Aktivierungsenergie von etwa 30 kcal k_1 um den Faktor 7 grösser, C_0 nur etwa um einen Faktor 0,9 kleiner geworden, d.h. jetzt ist bei temperaturunabhängigem k_2

$$k_1 / k_2 c_0 < 1/6;$$

nach Abb. 26 würde zu diesem Wert die Reaktion erst bei hohen Werten für c_0 / c_e , d.h. bei praktisch restlosem Verbrauch der Ausgangssubstanz, endigen.

Der in Abb. 25 wiedergegebene Druckverlauf lässt sich also auch aus diesem erweiterten Ansatz zunächst noch nicht deuten. Die zwangloseste Erklärung der Beobachtungen ergibt sich aus der Annahme, dass die Reaktion bei Erhöhung der Temperatur zum früheren Stillstand kommt dadurch, dass ein Zwischenprodukt in stabile Produkte übergeht, bevor es zur Kettenverzweigung führt. Die Kettenverzweigung erfolge nach dem Zusammenstoss eines Radikals mit einem stabilen Ausgangsprodukt mit normaler Aktivierungsenergie von schätzungsweise 20 - 50 kcal. Die Umlagerung des Radikals oder sein Zerfall zu reaktionsträgen Produkten erfolge in erster Ordnung, also mit einer von der Konzentration der sonstigen stabilen Moleküle unabhängigen Wahrscheinlichkeit und mit einer Aktivierungsenergie, die noch höher liegt als die der Kettenverzweigungsreaktion. Dann wird mit im Verlauf der Reaktion wachsender Temperatur die Umlagerung die Kettenverzweigung überholen und damit der Umsatz bald zum Stillstand kommen. Und zwar wird bei gleichbleibender Temperatur die Umlagerung

die Kettenverzweigung umso früher überholen, je niedriger die Konzentration der an der Kettenverzweigung beteiligten stabilen Moleküle ist. Daraus folgt z.B., dass die wahre Aktivierungsenergie der Kettenverzweigungsreaktion nur bei sehr hohem Druck aus der Temperaturabhängigkeit des Zündverzugs erhalten wird. Daraus könnte sich weiter die Tatsache erklären, dass die bei höherer Temperatur als das n-Heptan zur Zündung kommenden Kraftstoffe eine geringere scheinbare Aktivierungsenergie im untersuchten Bereich aufweisen. Die wahre Aktivierungsenergie ist durch die entgegengesetzte Wirkung der Umlagerungsreaktion im Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit des Zündverzugs abgeschwächt. Eine Erweiterung des Druck- und Temperaturbereichs sollte eine Zunahme der gemessenen Aktivierungsenergie mit steigendem Druck bis zum Grenzwert der wahren Aktivierungsenergie der Kettenverzweigungsreaktion liefern. Aus Messungen von Steigerwald (aufgeführt bei H. Zeise (26)) an einem Kraftstoff-Luftgemisch ergab sich für den Zündverzug τ_1 bei Verdichtungsdrucken zwischen 6,4 bis 6,7 at, 7,2 bis 7,3 at, 22 bis 23,1 at eine scheinbare Aktivierungsenergie von 5,15 bzw. 13,22 bzw. 23,00 kcal pro Mol.

Die Annahme, dass mit steigender Temperatur ein zur Kettenverzweigung befähigtes Zwischenprodukt schneller auf andere Weise verbraucht wird, wurde bereits von Jost und Mitarbeitern (23) und Ubelohde (24) zur Erklärung des bei der Oxydation von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase auftretenden negativen Temperaturkoeffizienten der Umsatzgeschwindigkeit herangezogen.

Die zweite Reaktion, die zum vollständigen Umsatz führt, setzt erst nach einem weiteren Zündverzug ein, obwohl durch die erste Reaktion bereits eine gewisse Temperaturerhöhung bewirkt wurde. Das lässt sich am zwanglosesten deuten durch die Annahme, dass die Verzweigungsreaktion der zweiten Reaktionsstufe eine

höhere Aktivierungsenergie erfordert als die Verzweigungsreaktion der ersten Stufe. Zur Einleitung dieser Hauptreaktion sind die Produkte der ersten Reaktion nicht erforderlich, denn die Hauptreaktion tritt auch auf, wenn die erste Reaktion durch hinreichend niedrigen Druck ganz ausgeschaltet ist. Die zweite Reaktion läuft also auf einem anderen Wege ab als die erste.

Die erste Reaktion hat auf die zweite nur rein physikalisch einen Einfluss, indem sie die Temperatur des Gemisches so weit erhöht, dass die zweite Reaktion anläuft. Damit ist die Gesamtheit der von uns untersuchten Reaktionen auf ein allgemeines Schema gebracht:

- (I) Kettenverzweigungsreaktion höherer Ordnung,
- (II) Kettenabbruchsreaktion von niedrigerer Ordnung als (I) und höherer Aktivierungsenergie,
- (III) Kettenverzweigungsreaktion von höherer Aktivierungsenergie als (I).

Damit lassen sich auch die von Townend und Mitarbeitern (13) bestimmten Zündgrenzen in den Hauptzügen erklären.

III. Schluss. Ausgehend von dem Gedanken, dass die Kettenexplosion von Kohlenwasserstoff-Sauerstoff-Gemischen grundsätzlich analog der eines Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisches ablaufen wird, soll diese Explosion mit derselben Anordnung untersucht werden. Es ist zu erwarten, dass sich die experimentellen Resultate wegen der geringeren Zahl von möglichen Zwischenprodukten weitgehend theoretisch deuten lassen.

Das letzte Ziel dieser Untersuchungen ist die Aufstellung einer Molekulartheorie des Reaktionsablaufs, der voraussichtlich dieselbe Bedeutung

für die Vorgänge in Verbrennungskraftmaschinen zukommen wird, die die statistische Theorie der Thermodynamik für die Gleichgewichtszustände und damit den Wirkungsgrad der Maschinen bereits heute besitzt.

Eine weitere eingehende Untersuchung soll sich auf der Selbstzündung der Aromaten erstrecken; über das Verhältnis von Vorreaktion zur Hauptreaktion liegen bei uns bisher vorwiegend qualitative Aussagen vor. Dadurch sollen auch die Aromaten in eine einzige Bewertungsskala mit paraffinischen Kraftstoffe auf Grund ihres Selbstzündungsverhaltens eingeordnet werden.

Schrifttum.

- (1) Ricardo, H. R.: Schnellaufende Verbrennungsmotoren, 2.Aufl. deutsch von A. Werner und P. Friedmann. Berlin: Julius Springer 1932.
- (2) Rothrock, A. M.: Ind. Engng. Chem. Bd. 48 (1941) S. 51.
- (3) Schmidt, F.A.F.: Verbrennungsmotoren. Berlin: Julius Springer 1939. Schriften der Deutschen Akademie der Luftfahrtforschung, Heft 54 (1942) S. 77.
- (4) Rassweiler, L.C. und G. M. Withrow: S.A.E.J.Bd. 39 (1936) S. 297. Ind. Engng. Chem. Bd. 28 (1936) S. 672.
- (5) Rothrock, A.M., und Spenzer: N.A.C.A.Rep. Nr. 622 (1938).
- (6) Physikalische und chemische Vorgänge bei der Verbrennung im Motor. Schriften der Deutschen Akademie der Luftfahrtforschung, Heft 9 (1939).
- (7) Jost, W.: Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen. Berlin: Julius Springer 1939.
- (8) Weber, U.v.: Naturwiss. Bd 27 (1939) S. 164.
- (9) Teichmann, H. Schriften der Deutschen Akademie der Luftfahrtforschung Heft 1073/43 g, Berlin 1943, S. 19.
- (10) Tizard, H.T. und D. R. Pye: Phil. Mag. (6) Bd. 44 (1922) S. 79. (7) Bd. 1 (1926) S. 1094.
- (11) Jost, W. und H. Teichmann: Naturwiss. Bd. 27 (1939) S. 318. Jost, W. Zeitschr.f.Elektrochem. Bd. 47 (1941) S. 262. Teichmann, H: Zeitschr.f.Elektrochem. Bd. 47 (1941) S. 297.
- (12) Scheuermeyer, M. und H. Steigerwald: Motortechnische Zeitschr. (1943) Heft 8/9.
- (13) Townend, D.T.A. und Mitarbeiter: Proc.Roy.Soc.Lond. A.Bd. 141 (1933) S.484. Bd. 143 (1934) S. 168, Bd. 146 (1934) S. 113, Bd. 154 (1936) S. 95, Bd. 158 (1937) S. 415, Bd. 160 (1937) S. 174. J. chem.Soc. (1937) S. 436, (1938) S. 238. Chem.Rev. Bd. 21 (1937) S. 259.
- (14) Jost, W.u.H.Rögener: Zeitschr.f.Elektrochem. 47 (1941) S. 307.
- (15) Schmidt, F.A.FL: Schriften der Deutschen Akademie der Luftfahrtforschung. Heft 54 S. 77.

- (16) Aivazov, V.B.: Acta Physicochim. Bd. 8 (1938) S. 617.
- (17) Andreev, E.A.: Acta Physicochim. Bd. 6 (1937) S. 57.
- (18) Schmidt, E. u. E. Mühlner: Schriften der Deutschen Akademie der Luftfahrtforschung. Heft 54 S. 28.
Mühlner, E. Luftfahrtforschung Bd. 19 (1942) S. 249.
- (19) Pfriem, H.: Forschung Ing.-Wesen. Bd. 13 (1942) Nr. 4.
- (20) Todes, O.M.: Acta Physicochim. Bd. 5 (1936) S. 785.
- (21) Semenoff, N.: Chemical Kinetics and Chain Reactions. Oxford (1935)
- (22) Geib, K.H.: Habilitationsschrift, Leipzig (1937).
- (23) Jost, W., L.v. Müffling u. W. Rohrmann: Zeitschr.f. Elektrochem. Bd. 42 (1936) S. 488.
- (24) Ubbelohde, A.R.: Proc. roy. Soc. London A. Bd. 152 (1935) S. 354.
Zeitschr.f. Elektrochem. Bd. 42 (1936) S. 468.
Science of Petroleum Bd. IV. S. 2937. Oxford (1938).
- (25) Müffling, L.v.: Zeitschr.f. Physik Bd. 122 (1944) S. 787.
- (26) Zeise, H.: Schriften der Deutschen Akademie der Luftfahrtforschung, Heft 54 (1942) S. 112.

OFFICE OF MILITARY GOVERNMENT FOR GERMANY (US)

FIAT REPORT NO. 873

20 SEPTEMBER 1946

**THE SELF-IGNITION
OF MIXTURES OF HYDROCARBONS
AND AIR SUBJECTED TO VERY SUDDEN
ADIABATIC COMPRESSION**

**BY
WILHELM JOST**

**PROFESSOR OF PHYSICAL CHEMISTRY
AT THE UNIVERSITY OF MARBURG, GERMANY**

**THIS MANUSCRIPT WAS RECEIVED AND REGISTERED ON 4 JUNE 1946
BY SCIENTIFIC BRANCH,
FIELD INFORMATION AGENCY, TECHNICAL (US)**

ABSTRACT

The present report describes investigations on the kinetics of oxidation and combustion of hydrocarbons carried on to explain the reactions causing "engine knock". The experiments consisted of the very sudden adiabatic compression of mixtures of heptane and air and disclose the occurrence of a chain reaction followed by a not clearly defined secondary reaction.

BIOGRAPHICAL NOTE

Professor Wilhelm Jost studied physical chemistry at Halle and Munich, was assistant to Professor Bôdenstein at Berlin University, Rockefeller Research Fellow at Massachusetts Institute of Technology, and taught at Hannover and Leipzig. He has been Professor of Physical Chemistry at Marburg since the winter of 1943. He has worked on the kinetics of explosion and combustion processes on which he published "Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen", Springer-Verlag, Berlin 1939.

Die Selbstzündungsreaktion von Kohlenwasserstoffen bei kurzen Induktionszeiten

Von W. Jost

In einer Apparatur, in welcher gasförmige Gemische von verschiedenen Anfangsdrücken und Anfangstemperaturen aus schnell adiabatisch komprimiert werden konnten, und an deren Entwicklung besonders die Herren v. Müffling, Rögener, Rohrmann, Teichmann, v. Weber beteiligt waren, wurde von den Herren Rögener und Braesch die Selbstzündungsreaktion von n-Heptan-Luftmischungen untersucht, durch Aufnahme des Druck-Zeitverlaufs mittels Piezo-Quarz und Elektronenstrahl-Oszillograph.¹⁾

Diese Versuche meiner früheren Mitarbeiter lassen einen charakteristischen zweistufigen Verlauf der Zündung erkennen, wie er an sich bei niederen Drücken und längeren Induktionszeiten bekannt ist, und wie er für kurze Induktionszeiten zuerst von Rögener und v. Weber aus Ionisationsmessungen erschlossen wurde.²⁾

Es wurden die Aufnahmen A bis I von Rögener-Braesch von Januar 1944 ausgewertet.

Die Aufnahmen A bis E zeigen einen typischen Druckverlauf, wie im Masstab 10:1 in der Abb. 1 nach Aufnahme C 1 für den letzten Teil wiedergegeben ist (der erste Teil verläuft gradlinig). Es folgen zwei Induktionsperioden einander; der Druck-Zeitverlauf weist zwei Wendepunkte auf, die daraus als dp/dt entnommene Reaktionsgeschwindigkeit würde zwei Extrema, erst ein Maximum und dann ein Minimum zeigen.

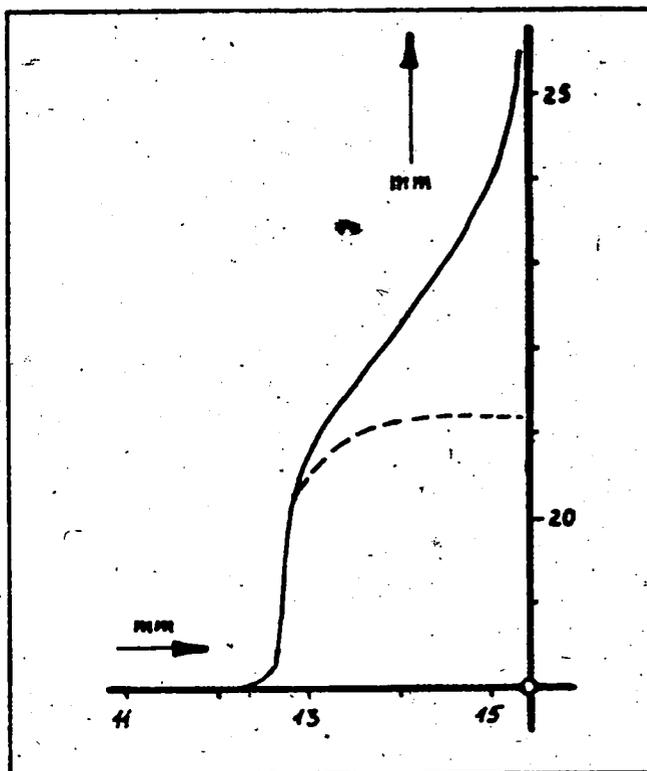


Abb. 1

¹⁾ Die Apparatur, bei der es hauptsächlich darauf ankam, gleichzeitig grosse Kompressionsgeschwindigkeiten zu erreichen und störende Erschütterungen zu vermeiden, wird an anderer Stelle zu beschreiben sein.

²⁾ z. B. E. A. Andreew, Acta Physicochimica URSS 6 (1937) 57; B. V. Aivazow und M. B. Neumann, Acta Physicochimica URSS 6 (1937) 278.

Die zweite Induktionsperiode, von dem ersten Wendepunkt bis zum Schluss (d. h. dem Zeitpunkt unmessbar schnellen Druckanstiegs) gerechnet, macht etwa $\frac{1}{8}$ (C 1), $\frac{1}{8}$ (A 2), $\frac{1}{4}$ (B 1), bis fast $\frac{1}{2}$ (E 1) der gesamten Induktionszeit aus, was in allen Fällen für die zweite Induktionszeit Werte von $\tau_2 = 0,0004$ sec ergibt.

In den Versuchen F—H ist die zweite Induktionsperiode vielleicht noch eben angedeutet, aber nicht mehr mit Sicherheit zu erkennen und auf alle Fälle wesentlich kürzer als in den ersten Versuchen (Versuch I 2 zeigt nur die erste Induktionsperiode und keine Zündung). Neben $\log \tau$ wurde in einer nicht mehr in meinem Besitz befindlichen Figur auch $\log \tau_1$ ($\tau_1 + \tau_2 = \tau$) für die Versuche A—E eingetragen; τ_2 beträgt im Mittel etwa $3,9 \cdot 10^{-4}$ sec, mit den äußersten Schwankungen 4,55 und 3,35, ein eindeutiger Gang mit der Temperatur ist nicht zu erkennen. Für τ_1 erhält man näherungsweise

$$(A-E) \quad \tau_1 \approx 5,37 \cdot 10^{-18} \exp(33\,600/RT);$$

die Versuchsschwankungen sind nicht unbedeutend. Für die Induktionsperiode τ der Versuche F—I (welche bei niedrigerer Anfangstemperatur und dafür höherem Druck ausgeführt sind) erhält man ebenso

$$(F-I) \quad \tau \approx 4 \cdot 10^{-17} \exp(45\,700/RT).$$

Um festzustellen, ob die erste Induktionsperiode einer Wärmeexplosion zugeordnet werden kann (was nach den Zahlenwerten der Interpolationsformel unwahrscheinlich ist), wurde folgendermassen verfahren. Bis zum Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit steigt die Temperatur um weniger als 100° an (insgesamt ist der Temperaturanstieg während der ersten Induktionsperiode vergleichbar mit dem bei kalten Flammen, wo er 100 bis 200° beträgt); bei rund 2000° Temperaturanstieg für vollkommenen Umsatz wäre der Umsatz also nur zu grössenordnungsmässig 10% erfolgt (auf eine zu irgend einer Aldehyd- o. ä. Stufe führende Reaktion bezogen natürlich u. U. mehr). Man wird daher näherungsweise mit einer Reaktion nullter Ordnung zu rechnen versuchen. Für die Erhitzungsgeschwindigkeit bei adiabatischer Reaktion darf man dann ansetzen:

$$dT/dt \approx c \exp(-E/RT),$$

wo E die scheinbare Aktivierungsenergie der Reaktion ist. Man kann nun zu verschiedenen Zeitpunkten die Steigung dT/dt aus der Registrierkurve entnehmen und kann diese vergleichen mit den Werten, welche man mit einem vernünftigen Werte von E erhält, beispielsweise etwa 30 000. Man erhält dann z. B. folgendes, Tab. 1:

Tabelle 1

Auswertung von Versuch A 2

t = Zeit vom Ende der Kompression an
 Abszisse 1 mm = $2,82 \cdot 10^{-4}$ sec
 Ordinate 1 mm = 0,90 atm

t (sec)	p (atm)	Steigung α (Grad)	tg α	T($^\circ$ abs, berechnet a. d. Druckanstieg)
0	15,8	< 2	< 0,035	759 $^\circ$ abs
$2,54 \cdot 10^{-3}$	15,8	< 2	< 0,035	759
$2,82 \cdot 10^{-3}$	15,8(+)	7	0,123	759(+)
$3,1 \cdot 10^{-3}$	16,3	18	0,325	783
$3,3 \cdot 10^{-3}$	17,8	85	11,4	855

Bei rein thermischer Reaktion sollten sich die Tangenswerte wie die entsprechenden Exponentialfunktionen der Temperatur verhalten, also:

gefunden <1 : <1 : 3.5 : 9.3 : 326
 berechnet 1 : 1 : 1 : 1.77 : 9.15
 berechnete Werte = exp. (15000/T)

Die gefundenen Werte sind mit keiner vernünftigen Wahl einer Aktivierungsenergie wiederzugeben, selbst bei Annahme einer beträchtlichen Unsicherheit in der Ablesung der Winkel. Nimmt man z. B. an, bei dem dritten Messpunkt habe die Temperatur 10° über der des ersten gelegen, so brauchte man immer noch eine Aktivierungsenergie von 144 kcal, um den beobachteten Geschwindigkeitsanstieg auf das 3,5fache zu erklären. Dazu würden dann ausserdem die folgenden Punkte nicht passen.

Versuch A 1 ist qualitativ analog
 Versuch B 1 ergab folgendes: (Tab. 2)

Tabelle 2

Auswertung von Versuch B 1

Abszisse 1 mm = $2.5 \cdot 10^{-4}$ sec
 Ordinate 1 mm = 0.9 atm

t (sec)	p (atm)	α (Grad)	tg α	T
0	20.2	< 2	0.035	788° abs
$1.36 \cdot 10^{-3}$	21.7	85	11.4	848

Geschwindigkeitsverhältnis gefunden 1 : > 326
 berechnet 1 : 3.78 für
 E = 30 000.

Versuch B 2 analog, desgl. Versuch C.
 Versuch D ergab Tab. 3:

Tabelle 3

Auswertung von Versuch D

Abszisse 1 mm = $1.64 \cdot 10^{-4}$ sec
 Ordinate 1 mm = 0.9 atm

t (sec)	p (atm)	α (Grad)	tg α	T
0	17.5	< 2	0.035	754° abs
$2.6 \cdot 10^{-3}$	19	80	5.7	819

Geschwindigkeitsverhältnis gefunden 1 : > 163
 berechnet 1 : 4.93 für
 E = 30 000

Tabelle 4

Auswertung von Versuch E

Abszisse 1 mm = $5.27 \cdot 10^{-4}$ sec

Ordinate 1 mm = 0.9 atm

t (sec)	p (atm)	α (Grad)	tg α	T
0	23	< 2	< 0.035	802° abs
$7 \cdot 10^{-4}$	25.3	88	28	882

Geschwindigkeitsverhältnis gefunden 1 : > 800

berechnet 1 : 5.75 für

E = 30 000.

In den Versuchen F bis I ist, wie oben erwähnt, der Druckverlauf ein anderer. Beispielsweise ergab die Auswertung von Versuch G Tab. 5:

Tabelle 5

Auswertung von Versuch G 3

Abszisse 1 mm = $1.89 \cdot 10^{-4}$ sec

Ordinate 1 mm = 0.9 atm

t (sec)	p (atm)	α (Grad)	tg α	T	
0	20.6	} im Mittel < 2	< 0.035	704° abs	
$4.7 \cdot 10^{-3}$	20.6			74	745
$5.31 \cdot 10^{-3}$	21.8			3.5	

Geschwindigkeitsverhältnis gefunden 1 : > 100

berechnet 1 : 3.2 für

E = 30 000.

Versuch I 2 ist nicht zur vollen Zündung gekommen.

Auswertung der zweiten Induktionsperiode

Zur Untersuchung der zweiten Induktionsperiode wurde folgendermassen verfahren. In der Abb. 2 wurde die Registrierkurve von Bild C 1 in 10fachem Maßstab aufgetragen.

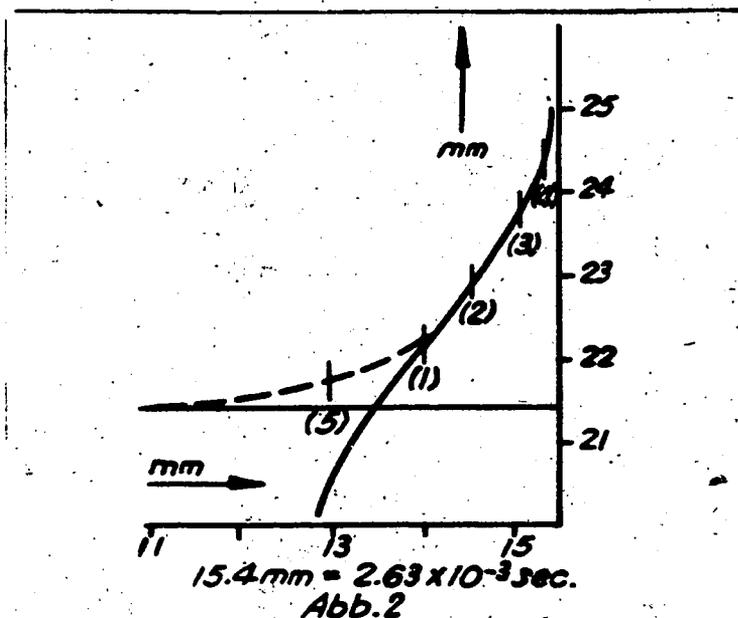


Abb. 2

Für mm 14 (1), 14.5 (2), 15 (3) und 15.3 (4) wurden die Steigungen ausgemessen, ferner wurden aus den registrierten Drucken die Temperaturen entnommen und es wurde dann $\log \operatorname{tg} \alpha$ gegen $1/T$ aufgetragen; innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler ließ sich durch die Messpunkte eine Gerade ziehen mit der Gleichung:

$$\operatorname{tg} \alpha = 10^{5.4} \exp (-23\,000/RT). \quad (\text{Abb. 3})$$

Damit wird für (5) 13 mm extrapoliert $\operatorname{tg} \alpha = 0.33$, $\alpha = 18^\circ$ bei $T = 864^\circ$ abs. Damit wurde graphisch die Kurve 4321 nach rückwärts ergänzt (entsprechend einer Integration), wodurch sich ein hypothetisches Ausgangsniveau ergab, von dem diese zweite Explosion ausgegangen wäre. Andererseits beträgt die tatsächliche Steigung bei (5) 75° , $\operatorname{tg} \alpha = 3.73$; für die tatsächlich beobachtete Umsetzungsgeschwindigkeit müsste daher von der primären Reaktion unter der Voraussetzung der obigen Zerlegung ein Beitrag von $\operatorname{tg} \alpha = 3.40$ entsprechend $\alpha = 73.5^\circ$ übrig bleiben. Unter Benutzung dieses Wertes und des hypothetischen Endniveaus für die Primärreaktion wurde dann die gestrichelte Kurve für den zweiten Teil der Primärreaktion gezeichnet. Wenn auch die Zerlegung nicht willkürfrei ist, so überlegt man sich doch, dass für jeden Verlauf der Sekundärreaktion, welcher nicht in einem Frühstadium einen Wendepunkt des Druckanstiegs liefert, qualitativ die Zerlegung nicht merklich von der gezeichneten abweichen kann.

Es bleiben also nur zwei Möglichkeiten:

1. Man akzeptiert die angegebene (oder eine ähnliche) Zerlegung. Dann folgt für die Primärreaktion ein asymmetrischer S-förmiger Druckanstieg, entsprechend einem zeitlich asymmetrischen Geschwindigkeitsverlauf, wie er nach v. Müffling¹⁾ bei Kettenabbruch nach der II. Ordnung zu erwarten ist. An diese primäre Kettenreaktion schliesse sich, sie teilweise überlagernd, eine Sekundärreaktion an, für welche der Mechanismus einer Wärmeexplosion nicht von vornherein auszuschliessen, aber auch nicht zu beweisen ist. Der so konstruierte Verlauf der Primärreaktion hätte für eine Kettenexplosion viel innere Wahrscheinlichkeit für sich.

2. Der Druckanstieg mit einem Wendepunkt entspricht formal einer Reaktionsgeschwindigkeit mit negativem Temperaturkoeffizienten, mit Temperaturkoeffizient 0 im Wendepunkt. Diese Reaktion müsste unmittelbar nach dem Geschwindigkeitsmaximum (erster Wendepunkt in der Druckanstiegskurve) sich an die Primärreaktion anschliessen. Dieser Verlauf ist natürlich auch nicht auszuschliessen, aber eine Reaktion mit echtem negativen Temperaturkoeffizienten ist relativ unwahrscheinlich. Es wurde nach den Diagrammen die Temperatur des zweiten Wendepunktes bestimmt, was nur recht ungenau möglich ist, Tab. 6:

Tabelle 6

Temperatur des zweiten Wendepunktes T_w^0 abs.

Versuch	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	C ₁	C ₂	D	E
T_w	995	977	987	962	939	954	954	1040

Die Unsicherheiten in der Ablesung sind zu gross, als dass man daraus sichere Folgerungen ziehen könnte.

¹⁾ L. v. Müffling, Z. Physik 122 (1944) 787 ff.

