

B-24

Geheim

000509

M 1111

Deutsche Luftfahrtforschung

Forschungsbericht Nr. 952

*Physikalisch-chemische Untersuchungen zum
Verbrennungsvorgang im Motor
W. Jost*

Verfaßt bei

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Leipzig

~~000510~~

Dieser Bericht ist geheim zu behandeln:
Wer diese Geheimhaltungspflicht verletzt,
setzt sich der Gefahr strafrechtlicher Ver-
folgung und schwerer Bestrafung aus.
Panzerverschluß erforderlich!

Physikalisch-chemische Untersuchungen

 zum Verbrennungsvorgang im Motor.

Übersicht:

Nach einer Besprechung der wichtigsten bisherigen physikalisch-chemischen Untersuchungen zum Verbrennungsvorgang organischer Verbindungen im Hinblick auf motorisches Verhalten werden unsere eigenen Versuche auf diesem Gebiet und die daraus gezogenen Folgerungen zusammenfassend kurz besprochen. Auf Grund dieses Materials schließen wir uns der Auffassung an, daß das Klopfen im Motor in erster Linie verursacht wird durch die im unverbrannten Teil des Gemische im Zylinder spontan ablaufenden Oxydationsreaktionen. Die Frage, wie weit dabei eine wahre Detonation auftreten kann, wird offengelassen. Durch Anwendung der für Kettenreaktionen entwickelten Vorstellungen auf die im unverbrannten Teil der komprimierten Ladung ablaufenden chemischen Umsetzungen gelingt eine übersichtliche Ordnung des Materials über das Klopfverhalten verschiedener Treibstoffe, des Verhaltens in Gemischen sowie des Einflusses von Klopfgeinden, was bereits möglich, zu angenäherten quantitativen Beziehungen zu gelangen. Es wird diskutiert, wie weit daraus Schlüsse auf weitere Entwicklungsmöglichkeiten gezogen werden können.

Gliederung:

- I. Einleitung und allgemeine Übersicht.
 1. Ziel der Untersuchungen.
 2. Über die Natur des Klopfvorgangs.
 3. Allgemeines über den Oxydationsmechanismus der Kohlenwasserstoffe.
- II. Eigene Untersuchungen.
 1. Untersuchung des thermischen Zerfalls von Kohlenwasserstoffen.
 2. Untersuchung der langsamen Oxydation von Kohlenwasserstoffen.
 3. Spektroskopische Untersuchungen.
 4. Messung von Flammgeschwindigkeiten der Kohlenwasserstoffe in Gemischen mit Luft bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck.
 5. Flammgeschwindigkeiten bei höheren Temperaturen und Drucken.
 6. Untersuchung der Verbrennung und des Klopfens in adiabatisch komprimierten Gemischen.
 7. Untersuchungen über die Wirkung von Klopfgeinden.
- III. Allgemeine Folgerungen und Ausblicke.
- IV. Zusammenfassung.
- V. Verzeichnis der angeführten Arbeiten.

Der Bericht umfaßt:
 78 Seiten
 32 Abbildungen.

PHYSIKALISCH-CHEMISCHES INSTITUT
 DER UNIVERSITÄT LEIPZIG

Der Bearbeiter
Prof. Dr. W. Jost

Berlin-Adlershof, den 14. Dezember 1937

BSaf 500/37

I. Einleitung und allgemeine Übersicht.

1. Ziel der Untersuchungen.

Der erreichbare Wirkungsgrad eines Otto-Motors ist unter anderem durch das bei steigender Verdichtung einsetzende Klopfen der Kraftstoffe begrenzt. Wie Flammenaunahmen und Indikatordiagramme erkennen lassen, muß das Klopfen in einem stark beschleunigten Abbrennen des letzten Teiles der Ladung, verbunden mit plötzlichem Druckanstieg und evtl. Stoßwellen und Gasschwingungen bestehen (vgl. u.S.7). Es ist bekannt, daß die Neigung zum Klopfen sehr eng mit der chemischen Konstitution der Treibstoffe zusammenhängt, und daß man das Klopfen durch sehr geringe Zusätze gewisser Stoffe günstig (durch Bleitetraäthyl, Eisencarbonyl u.a.) oder ungünstig (durch Peroxyde, Ozon, Nitrite usw.) beeinflussen kann. Das Ziel der Forschung müßte es sein, die im adiabatisch komprimierten Gasegemisch und in der Brennzzone im Motorzylinder ablaufenden Reaktionen so genau zu untersuchen, daß eine Vorusberechnung des motorischen Verhaltens eines Kraftstoffes und der Möglichkeiten seiner Beeinflussung gelingen würde. Eine derartige vollständige Vorausberechnung der Vorgänge in einer Verbrennungskraftmaschine kann zweifellos nur als Ziel auf sehr weite Sicht aufgestellt werden, und auch dann darf man wohl nicht auf eine ähnlich sichere Erfassung der Vorgänge rechnen, wie sie etwa bei einem Elektromotor möglich ist. Trotzdem dürfte für eine Ausnutzung der noch vorhandenen Möglichkeiten zur Steigerung des Wirkungsgrades von Verbrennungskraftmaschinen eine genauere Kenntnis des Verbrennungsablaufs notwendige Voraussetzung sein.

Der Erforschung der allgemeinen physikalisch-chemischen Grundlagen dieser Vorgänge dürfte dabei u.a. auch insofern Bedeutung zukommen, als sie die Fragestellung bei Untersuchungen am Motor selbst beeinflussen und gestatten könnte, unnötige oder aussichtslose Versuche zu vermeiden. In welcher Richtung Untersuchungen des Oxydationsmechanismus im einzelnen zunächst zu erfolgen haben und welches die unmittel-

baren Ziele sind, wird durch die folgende Übersicht verständlich werden.

2. Über die Natur des Klopfvorgangs.

Photographien des Verbrennungsvorgangs sowohl in einer Bombe als auch im Motor selbst (mit Sichtfenster im Zylinderkopf, aufgenommen auf rotierender Trommel oder auch eine Reihe von Momentaufnahmen) geben qualitativ bei normalem Verlauf folgendes Bild [1], Abb.1. Die Flamme bewegt sich, evtl. nach einem gewissen Zündverzug, von der Zündstelle aus mit zwar nicht konstanter, aber stetig und verhältnismäßig wenig variierender Geschwindigkeit durch den Gasraum. Entsprechend ist auch die Druckzunahme, Abb.1b, zwar nicht zeitproportional, aber doch stetig, ohne plötzliche stoßartige Anstiege. Die beobachteten Flammengeschwindigkeiten betragen bei Bombenversuchen meist einige m/s, bei Motorversuchen bis ca. 30 m/s, vergrößert gegenüber Bomben durch die Wirbelung der Gase im Verbrennungsraum.

Beschleunigt man einen einen zylindrischen Gasraum verschließenden Kolben, so entsteht dadurch in dem Gas eine Druckwelle [2], die sich mit mindestens Schallgeschwindigkeit fortbewegt: mit Schallgeschwindigkeit bei verschwindender Amplitude, bei endlichen Amplituden mit Überschallgeschwindigkeit. Durch eine im Primärstadium beschleunigte Flamme (vgl. Abb.1) wird das unverbrannte Gas ähnlich komprimiert wie durch einen bewegten Stempel; es ist daher mit der Möglichkeit des Auftretens von Stoßwellen zu rechnen. Solche Stoßwellen im unverbrannten Gas können durch Schatten- und Schlierenaufnahmen unmittelbar sichtbar gemacht werden. In Abb.2 reproduzieren wir eine Aufnahme von Payman and Titman [3], die eine solche Stoßwelle im unverbrannten Gase deutlich sehen läßt. Links ist eine gewöhnliche Flammphotographie mit unregelmäßiger Flammengeschwindigkeit zu sehen, wobei von einem Knick der Flammenfront aus eine später mehrfach reflektierte rückläufige Stoßwelle auszugehen scheint. Wie die rechts davon stehende entsprechende

etwa 2 km/s angeben. Nach den bisher bekannt gewordenen Angaben sind die meisten der als Treibstoffe verwandten organischen Verbindungen in Mischung mit Luft nicht imstande, eine Detonationswelle fortzupflanzen; allerdings weichen die Versuchsbedingungen wesentlich von den motorischen Verhältnissen ab (geringerer Druck und niedrigere Anfangstemperatur).

Da beim Klopfen im Motor ebenfalls ein stark beschleunigtes Abbrennen sowie Stoßwellen zu beobachten sind, so war es an sich naheliegend, in dem Klopfen einfach eine Detonation der restlichen Ladung zu sehen. Man sollte aber besser von der Bezeichnung Detonation für den Klopfvorgang absehen, solange nicht bewiesen ist, daß es sich wirklich um eine Detonation handelt in dem Sinne, wie dieser Begriff in der Physik gebräuchlich ist.

Hat man in einem zylindrischen Rohr einen Verbrennungsablauf, bei dem die Verbrennung in eine Detonation übergeht, so müßte Druckindizierung an dem von der Zündstelle entfernten Rohrende einen Verlauf nach Abb. 5 geben; Druckmaximum und Einsetzen der Schwingungen fallen zusammen, da die Detonationswelle der schnellste in dem Gemisch ablaufende Vorgang ist. Bei Druckindizierung an anderen Stellen gilt das nicht mehr; hier können vor dem Erreichen des Maximaldrucks bereits rückläufige Wellen registriert werden. Gegen das Vorliegen einer wahren Detonation beim Klopfen im Motor spricht:

daß Bestimmungen der Geschwindigkeit klopfender Verbrennung Werte lieferten, die, obwohl recht groß, doch wesentlich unterhalb der Detonationsgeschwindigkeit lagen, etwa 300 bis 500 m/s [5];

die Beobachtung, daß unter normalen Bedingungen die im Motor verwandten Gemische nicht detonieren;

Momentaufnahmen motorischer Verbrennung von Raßweiler und Withrow [6], die beim Klopfen nicht eine fortschreitende Detonationswelle erkennen lassen, sondern eine an wechselnden Stellen im Verbrennungsraum einsetzende Selbstzündung;

die Tatsache, daß stationäre Detonationswellen nur in

zylindrischen Röhren bekannt sind, allenfalls in sich verengenden Gefüßen bestehen bleiben, aber bei sich erweiternden Röhren erlöschen wegen der Schwächung der divergierenden Welle. Es sind darum im Motor vielfach gar nicht die geometrischen Vorbedingungen für eine Detonation gegeben. Umgekehrt legt es die bekannte Abhängigkeit des Klopfens von der Form des Verbrennungsraumes nahe, an die Möglichkeit der Mitwirkung von Stoßwellen im Zusammenhang mit dem Klopfen zu denken;

ebenso wie Flammenaufnahmen am Motor scheinen Laboratoriumsversuche, die in adiabatisch komprimierten Gasgemischen eine dem Klopfen analoge Verbrennung erzielten, keine Detonation zu zeigen, wohl aber im verbrannten Gas hin- und herlaufende Stoßwellen [1]. Unsere eigenen Versuche ergaben bestimmt keine Detonation, wohl aber gegen die normale Verbrennungsgeschwindigkeit stark gesteigerte Flammgeschwindigkeiten.

eindeutig
Für eine Detonation sprechen wohl nur Versuche von Sokolik und Voinov [1] mit Flammenaufnahmen am Motor. Allerdings zeigen die meisten dieser Aufnahmen nur die in den verbrannten Gasen zurücklaufende Stoßwelle deutlich, während eine primäre Detonationswelle nur in wenigen Aufnahmen und auch da nur auf einer sehr kurzen Strecke zu erkennen ist. Die Aufnahmen von Sokolik und Voinov, von denen eine in Abb. 6 reproduziert ist, scheinen uns vorläufig noch im Widerspruch zu stehen mit denen von Raßweiler und Withrow, während man den anderen Autoren gegenüber vielleicht geltend machen könnte, daß ihre Meßgenauigkeit der von Sokolik und Voinow unterlegen sei. Man muß daher die Frage nach der Natur der klopfenden Verbrennung vorläufig noch als ungeklärt offenlassen; fest steht jedenfalls, daß dabei die Flammgeschwindigkeit mindestens zehnmal größer als unter normalen Verhältnissen sein kann.

So wichtig an sich die Beantwortung der Frage nach der Natur des Klopfens wäre, so ist doch für die Praxis und damit auch für die Theorie des Verbrennungsablaufs noch wichtiger die Frage: wann und wodurch wird die klopfende Ver-

brennung eingeleitet und wie kann sie verhindert werden. Wir werden darum diese Frage bei unserer Behandlung in den Vordergrund stellen. Von diesem Standpunkt aus ist folgendes festzustellen: Das im Motorsylinder angesaugte Brennstoff-Luft-Gemisch wird durch die adiabatische Kompression auf eine Temperatur gebracht, bei der vielfach die in dem Gemisch von selbst ablaufenden Oxydationsreaktionen (ohne Funkenzündung) nicht mehr vernachlässigbar sind, u.U. schon so schnell werden, daß nach einer mehr oder weniger langen Induktionsperiode Selbstzündung einsetzt. Man kann statt dessen auch sagen, das Gemisch wird bis in die Nähe oder sogar über die "Selbstzündungstemperatur" erhitzt, wobei man sich bewußt sein muß, daß bei der Selbstzündungstemperatur Entzündung nicht momentan, sondern erst nach einer endlichen Induktionsperiode einsetzt und daß die Selbstzündungstemperatur keine für den betreffenden Treibstoff charakteristische Konstante ist, sondern abhängt außer von Gemischzusammensetzung und Druck von weiteren Faktoren wie Gefäßdimensionen, Material und Temperatur der Wand, Anwesenheit gewisser Verunreinigungen usw. Etwas vereinfacht kann man die im komprimierten Gemisch im Motor ablaufenden Vorgänge folgendermaßen darstellen, Abb.7. Zur Vereinfachung sei dabei der Kolben am Ende des Kompressionshubes festgehalten gedacht; in der Abbildung ist als Abszisse die Zeit, als Ordinate der Umsatz aufgetragen. Durch die fortschreitende Flamme bei Funkenzündung allein würde der Umsatz fortschreiten wie in Abb.7b angedeutet (starke Linie); auch ohne Funkenzündung würde bei hinreichend hoher Kompression die spontane Reaktion schließlich zu vollständigem Umsatz führen, Abb.7a. Diese spontane Reaktion im unverbrannten Gemisch läuft nun in allen Fällen ab, auch neben der fortschreitenden Flamme, aber natürlich nicht unbeeinflusst von ihr, und umgekehrt. Dabei können sich verschiedene Grenzfälle ergeben, Abb.7c: Die spontane Reaktion führt eher zur Selbstzündung des Gemischs als der Zündfunke überspringt, Frühzündung; oder aber, Abb.7d, die Verbrennung verläuft erst normal, dann aber wird der Umsatz infolge der fort-

schreitenden Flamme überholt von der zur Selbstzündung überleitenden Reaktion im Unverbrannten. Ein solcher Umsatz wie in Abb.7d zeigt aber nun gerade das typische Bild klopfender Verbrennung¹⁾. Ehe wir diese näher besprechen, wollen wir darauf hinweisen, daß das Bild der Abb.7d zwei Wege zur Beseitigung des Klopfens nahelegt:

a) Beschleunigung der normalen Verbrennung, so daß die Flamme am Ende angelangt ist, bevor die Reaktionsgeschwindigkeit im Unverbrannten einen kritischen Wert überstiegen hat.

b) Hemmung der Reaktion im unverbrannten Gemisch, z.B. durch geeignete Zusätze.

Das sind genau die Wege, die man in der Praxis eingeschlagen hat: Beschleunigung der Flamme durch Wirbelung der Gase, Hemmung der Reaktion im Unverbrannten durch Klopf-
feinde wie Bleitetraäthyl, Eisencarbonyl usw.

Wenn das Bild der Abb.7d (das natürlich als stark idealisierte Näherung aufzufassen ist) im wesentlichen richtig wäre, so müßten Parallelen zwischen Klopfverhalten, Selbstzündungseigenschaften und der Beeinflussung der zur Selbstzündung führenden Reaktionen zu erwarten sein. Auch das ist in weitem Umfang der Fall.

"Selbstzündungstemperaturen" und maximale Geschwindigkeiten des Druckanstiegs (in Bombenexplosionen), also eng mit der Flammengeschwindigkeit zusammenhängende Größen haben Brown und Watkins [7] mit der Klopfestigkeit in Beziehung gebracht, ausgedrückt durch Ricardos höchstes nutzbares Kompressionsverhältnis; und zwar ist das maximale nutzbare Verdichtungsverhältnis umso höher, je höher die Selbstzündungstemperatur und je niedriger die maximale Geschwindigkeit des Druckanstiegs ist. Der Zusammenhang mit der Selbstzündungstemperatur ist der zu erwartende; wirklich quantitative Zusammenhänge damit wird man aber nicht erwarten dürfen wegen der mangelnden Definiertheit der Selbstzündungstemperatur. Der Einfluß der

1) An Momentaufnahmen am Motor von Raßweiler und Withrow [6] ist zu sehen, daß diese Beschreibung den wirklichen Verhältnissen entspricht.

Geschwindigkeit des Drückanstiegs bei Brown und Watkins ist gering; in der Gruppe n-Heptan, n-Octan, Benzol, Toluol betragen die Abweichungen vom Mittelwert dieser Größe nur etwa $\pm 5\%$, am stärksten fällt Aethanol (nach unten) heraus. Es ist aber zweifelhaft, ob die Geschwindigkeit des Druckanstiegs überhaupt in dem von Brown und Watkins herangezogenen Sinne eine Rolle spielt, was allerdings, des geringen Einflusses dieser Größe wegen, auf die Folgerungen von Brown und Watkins nicht von entscheidender Wirkung ist. Es ist nämlich gar nicht sicher, ob ein rascher Druckanstieg für das Klopfen ungünstig ist; bei Vorliegen einer wahren Detonation sollte das zwar so sein; die Beobachtung, daß Wirbelung Klopfen zurückdrängt, spricht aber für das Gegenteil. Weiter sind die Bombenversuche, aus denen Brown und Watkins die Geschwindigkeit des Druckanstiegs entnommen haben, nicht mit Brennstoff-Luft, sondern mit sauerstoffreicheren Kohlenwasserstoff-Sauerstoff-Stickstoff-Mischungen ausgeführt; es scheint nicht sicher, ob den so erhaltenen Werten auch für die sehr viel weniger rapide Verbrennung mit Luft Bedeutung zukommt.

Die Darstellung der Abb.7 ließ bereits erkennen, daß man den Verlauf der zur Selbstzündung führenden Reaktionen, besonders auch in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Gemischzusammensetzung kennen muß, daß unter von Motorverhältnissen abweichenden Bedingungen gewonnene Zündtemperaturen für sich nicht ausreichen²⁾. Damit ergibt sich aber unmittelbar die Zielsetzung für die Erforschung der physikalisch-chemischen Grundlagen der Motorverbrennung. Man hat den Oxydationsmechanismus der in Frage kommenden Treibstoffe vom Gebiete langsamer Reaktion bis zu den extremen Bedingungen bei klopfender Verbrennung zu studieren.

2) Das schließt natürlich nicht aus, daß beim Vergleich verschiedener Treibstoffe und bei vorsichtiger Beurteilung u.U. auch schon mit Zündwertprüfern irgendwelcher Art gewonnene Resultate von Nutzen sein können.

3. Allgemeines über den Oxydationsmechanismus der Kohlenwasserstoffe.

Die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen führt bei Luftüberschuß zu Kohlendioxyd und Wasser, bei Luftmangel treten daneben Kohlenoxyd, evtl. Ruß u.a. auf. Die Vorstellung, daß Kohlenwasserstoffe zur Verbrennung erst in nennenswertem Maße Wasserstoff abspalten³⁾ oder zur Verbrennungsbereife unter Mitwirkung von Sauerstoff zu Kohlenoxyd und Wasserstoff abgebaut werden müßten, findet nur geringe Stütze in den Experimenten. Da es sich zeigt, daß sehr viele Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff wesentlich leichter reagieren als Kohlenoxyd und Wasserstoff, so ist anzunehmen, daß der Verbrennungsmechanismus zum großen Teil nicht über diese Stoffe als Zwischenprodukte führt. Das schließt nicht aus, daß die Verbrennung eine Kettenreaktion ist, die eingeleitet wird durch einen u.U. äußerst geringen Zerfall des Brennstoffs. Die auf Bodenstein zurückgehenden Vorstellungen über sogenannte "Kettenreaktionen" haben sich hier wie auch sonst in der Reaktionskinetik als äußerst fruchtbar erwiesen und haben bereits die Aufstellung allgemeiner Rahmengesetze erlaubt, die eine Ordnung der Erfahrungstatsachen und damit auch schon gewisse Voraussagen gestatten (vgl. u.S. 38 ff.).

Erhitzt man Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe mit Luft gemischt eine gewisse Zeit - etwa von der Größenordnung 1 Minute - auf verschiedene Temperaturen, so beobachtet man (mit Ausnahme von den ersten Gliedern der Paraffinreihe von ca. 200° an eine merkbare Reaktion, die mit der Temperatur ansteigt und etwa in der Gegend von 500° zur Zündung führen kann. Genauere Untersuchung [8] führt zu der in Einzelfällen an sich seit langem bekannten Beobachtung, daß:

die Reaktion schon bei niederen Temperaturen von einer Lumineszenz begleitet ist, und daß bei Temperaturen in der Gegend von 250° bis 300° "kalte Flammen" auftreten, das sind

3) Aus der bekannten Zerfallsgeschwindigkeit der Kohlenwasserstoffe (vgl. u.S. 23) läßt sich berechnen, daß bei den im Motor verfügbaren Zeiten und Temperaturen ein solcher Zerfall nicht in nennenswertem Umfang erfolgt.

mit fehler Leuchterscheinung verbundene, langsam (mit 10 bis 20 cm/s) durch das Reaktionsgefäß schreitende Flammen, die zwar zu einer gewissen Erwärmung, aber nicht zur vollständigen Zündung des Gemische führen; Reaktionsprodukte sind Kohlenoxyd, Aldehyde, evtl. Wasserstoff, Wasser, in geringerer Menge Kohlendioxyd; daneben lassen sich in kleinen Mengen meist Peroxyde nachweisen. Aus der "kalten Flamme" kann sich jedoch eine wahre Explosion entwickeln [9].

Die Temperatur, bei der die kalte Flamme einsetzt, wird mit steigender Kettenlänge des Paraffinmoleküls orniedrigt, während Verzweigung der Kette (wie im Isooctan) sie heraufsetzt; da bekannt ist, daß n-Paraffine umso stärker klopfen, je länger ihre Kohlenstoffatomkette ist, während verzweigte Paraffine klopfest sind (Isooctan!), so ergibt sich ein vollkommener Parallelismus zwischen Auftreten kalter Flammen und Klopferscheinungen; es dürfte kaum zu bezweifeln sein, daß die zu den kalten Flammen führende Reaktion die gleiche ist, die im Motor zum Klopfen führt. Dafür kann man u.a. vielleicht auch noch anführen, daß spektroskopische Untersuchung des unverbrannten Gemisches im Motor unmittelbar vor dem Klopfen die Anwesenheit von Formaldehyd nachweist [10], der sicher eines der Hauptreaktionsprodukte in kalten Flammen darstellt, und der für das Leuchten kalter Flammen [11] verantwortlich ist. Weiterhin lassen sich kalte Flammen ebenso wie das Klopfen durch Zusatz von Bleitetraäthyl und anderen Gegenklopfmitteln unterdrücken. Schon bei Atmosphärendruck kann die Reaktion im Gebiet kalter Flammen gelegentlich in eine gewöhnliche Explosion übergehen⁴⁾, bei hinreichender Druckerhöhung geht sie es mit Sicherheit [9]. Für mittlere Paraffine (Propan, Butan, auch für Olefine) liegen Untersuchungen von Townend und Mitarb. [12] aus dem Boneschen Institut vor, die zeigen, daß mit steigendem Druck die ursprünglich bei höherer Temperatur einsetzende Zündung in das Gebiet

4) Merkwürdigerweise bei um etwa 50° höherer Temperatur nicht mehr! Diese Eigentümlichkeit läßt sich aus den Besonderheiten des Kettenmechanismus der Reaktion verstehen, worauf aber hier nicht eingegangen werden kann.

der kalten Flammen rückt, daß ferner Zusatz von Bleitetra-
äthyl sie wieder in das höhere Temperaturgebiet verlegen
kann.

Zinen typischen Reaktionsverlauf in Abhängigkeit von
der Temperatur zeigen wir in Abb. 8. für das n-Heptan nach
Edgar und Mitarb. [13], das verschiedentlich (auch von uns)
untersucht worden ist. In der Abbildung ist nach oben der
Umsatz, etwa ausgedrückt durch Sauerstoffverbrauch oder
gebildetes Kohlenoxyd (bei den niederen Temperaturen ent-
steht auch bei Luftüberschuß sehr viel mehr Kohlenoxyd als
Kohlendioxyd) aufgetragen, als Abszisse die Temperatur. Ein
starker Geschwindigkeitsanstieg setzt in der Gegend von
250°C, in der Abbildung durch A gekennzeichnet, ein; das
Oberhalb 300° fällt die Geschwindigkeit in einen gewissen
Temperaturgebiet sogar wieder ab. Im Gebiet des Geschwindig-
keitsmaximums der Abb. 8 würde durch Druckerhöhung eine wahre
Explosion einsetzen. Unmittelbare Versuche dieser Art liegen
bei n-Heptan nicht vor, wir können aber Bezug nehmen auf
Versuche von Neuman und Aivazov [14] an Pentan-Sauerstoff-
Mischungen, die in Abb. 9 reproduziert sind. Da es sich um
stickstofffreie Gemische handelt, sind alle Drucke natürlich
relativ niedrig; man erkennt, wie in der Gegend von 340°
verhältnismäßig schwache Drucksteigerung die Reaktions-
geschwindigkeit außerordentlich stark erhöht. Für Gemische
mit Luft kann nur auf die schon erwähnten Untersuchungen
von Townend und Mitarbeitern verwiesen werden.

Wir wollen hier die zahlreichen Arbeiten über langsame
Oxydation von Kohlenwasserstoffen und die Korrelation der
erhaltenen Daten mit solchen über Klopfestigkeit nicht im
einzelnen besprechen; wir kommen darauf bei unseren eigenen
Versuchen zurück, verweisen hier hauptsächlich auf zusammen-
fassende Darstellungen [15], [16] und teilen nur einige
Ergebnisse von Estradère [15] mit, die die Oxydationsge-
schwindigkeit einer Reihe von Kohlenwasserstoffen in Mischung
mit Sauerstoff untersucht hat. Als "Übergangstemperaturen"
bezeichnet sie die des schnellen Geschwindigkeitsanstiegs,

ungefähr dem A in Abb. 0 entsprechend (ein Geschwindigkeitsmaximum tritt unter ihren Versuchsbedingungen bei Gemischen mit Sauerstoff nicht auf), und diese Temperaturen sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt; ihre Reihenfolge entspricht etwa der zunehmenden Klopfestigkeit, die wir nach Lovell, Campbell und Boyd [17] in kritischen Kompressionsverhältnissen angeben. Im großen und ganzen entspricht zwar steigender Reaktionstemperatur auch steigende Klopfestigkeit; im einzelnen ergeben sich aber eine Reihe von Abweichungen, und es ist sicher nicht gestattet, Kohlenwasserstoffe der verschiedensten Gruppen nur durch eine derartige Größe wie die Übergangstemperatur zu charakterisieren. Z.B. würde sich bei Betrachtung nur der n-Paraffine strenge Parallelität zwischen Übergangstemperaturen und Klopfestigkeit ergeben. Zu bedenken ist ferner, daß ein Gemisch mit Sauerstoff sich nicht genau so verhält wie ein solches mit Luft.

Tabelle 1. Temperaturen des Übergangs zur lebhaften Reaktion für verschiedene Kohlenwasserstoffe in Mischung mit Sauerstoff nach Estradere, sowie kritische Kompressionsverhältnisse für die gleichen Kohlenwasserstoffe nach Lovell, Campbell und Boyd.

Kohlenwasserstoff	Übergangstemp. °C	Krit. Kompr. Verhältnis
Heptan	300	2,8
1-Hepten	320	3,7
Hexan	330	3,3
Cyclohexan	345	4,5
Methylcyclohexan	340	4,6
1-Heptin	355	4,9
Cyclohexadien	355	5,9
1-Hexen	370	4,6
Cyclohexen	410	4,8
Isooctan	500	7,7
Benzol	650	15

Eine Nebeneinanderstellung von Resultaten über die langsame Oxydation wie die in Tab. 1 läßt zwar Parallelen zum Klopfen erkennen, kann aber für quantitative Zwecke allein selbstverständlich nicht ausreichen. Dazu wird man einmal die Reaktion bei höheren Drucken studieren müssen, wofür in der Nähe der Explosionsgrenze die Methode von Tizard und Pye [18]

die geeignetste sein dürfte: Das Gemisch wird adiabatisch komprimiert, der komprimierende Kolben auf dem oberen Totpunkt festgehalten und die Druck-Zeit-Kurve aufgenommen; eine Reaktion (die hier mit Wärmeentwicklung verbunden ist) gibt sich durch Abweichungen von der normalen Abkühlungskurve kund, wobei am meisten natürlich der Fall interessiert, wo nach einer Induktionsperiode Selbstzündung einsetzt. Die Methode ist zur Untersuchung der Kinetik bisher nicht benutzt worden, wir halten sie aber für sehr wichtig und haben Messungen dazu vorbereitet. Es ist zu erwarten, daß bei Kenntnis des Verbrennungsvorgangs über ein weites Temperatur- und Druckgebiet wesentliche Aussagen über das Klopfverhalten möglich sein werden.

Darüber hinaus hat man versucht, laboratoriumsmäßig eine dem Klopfen entsprechende Verbrennung zu erhalten; das ist möglich, doch ergeben sich zunächst eine Reihe von Schwierigkeiten. Da bekannt ist, daß Klopfen einsetzt, wenn das Gemisch vor der Zündung auf eine bestimmte Mindesttemperatur und einen bestimmten Mindestdruck komprimiert war, so könnte man versuchen, in eine Versuchsbombe unter gleichen Bedingungen das Gemisch zu füllen und dann zu zünden; das gelingt aber praktisch nicht, da unter solchen Bedingungen bereits beim Füllen der Bombe Selbstzündung eintritt. Diese Schwierigkeit entfällt, wenn man das Gemisch wie im Motor erst durch adiabatische Verdichtung auf Versuchsbedingungen bringt und sofort zündet. Ein hierfür geeignetes Verfahren wurde zuerst von Duchêne [19] entwickelt und lieferte brauchbare Ergebnisse über das Klopfverhalten. Einige noch vorhandene Mängel wurden bei einer von uns benutzten Anordnung (vgl. u. S. 34 ff.) vermieden.

Wie schon mehrfach erwähnt, dürfte es für den Eintritt des Klopfens notwendig sein, daß ein bestimmter Teil der restlichen Ladung für eine bestimmte Mindestzeit sich oberhalb einer gewissen kritischen Druck- und Temperaturgrenze befunden hat. Das ist (neben vergrößerter Abkühlung) ein Grund dafür, daß in kleinen Zylindern das Klopfen erst bei höheren Verdichtungsverhältnissen einsetzt als in großen

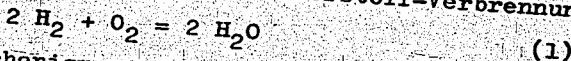
(weil bei den kleinen Zylindern die Verbrennung früher ausende ist). Umgekehrt gelingt es so, laboratoriumsmäßig eine dem Klopfen analoge Verbrennung zu erhalten, wenn man ein Gasmisch in einer Bombe unter verhältnismäßig milden Druck- und Temperaturbedingungen zündet, dafür die Bombe aber so groß nimmt, daß nun ausschließlich infolge adiabatischer Kompression durch die verbrennenden Gase ein hinreichend großer Gemischrest während einer hinreichend langen Induktionsperiode über eine kritische Temperatur und einen kritischen Druck hinaus komprimiert wird. Auf diesem Wege erhielten Wheeler [20] und Mitarbeiter klopfende Verbrennung durch Verwendung eines ungewöhnlich großen Verbrennungsraumes, eines Zylinders von 38 cm Länge und 15 cm Durchmesser. Es ist durchaus zu erwarten, daß man so bei längerer Dauer der Verbrennung und stark verminderter Abkühlung Klopfen erhält unter Bedingungen, unter denen es im Motor und unter sonst üblichen Laboratoriumsverhältnissen nicht eintreten würde. Dem entsprechen die Ergebnisse von Wheeler und Mitarbeitern, die schon bei recht milden Bedingungen Klopfen erzielen konnten, mit typisch gegen den Schluß gesteigerter Flammengeschwindigkeit, ebensolchem Druckanstieg und Schwingung der Gasmasse (Stoßwellen). Daneben zeigt sich, was auch von anderen Beobachtern angegeben wird, daß bei klopfender Verbrennung das Leuchten der Flamme anfangs schwach ist und starkes Nachleuchten am Schluß (durch plötzliche Kompression) eintritt gegenüber gleichmäßigem Leuchten bei normaler Verbrennung. Auch Thompson und Wheelers Versuche zeigen wieder, daß Gasschwingungen allein noch kein Klopfen zu bedeuten haben.

Zunächst auffallend ist, daß bei sonst gleichbleibenden Bedingungen das Klopfen ausbleibt, wenn man in dem Gemisch den Stickstoff durch Helium oder Argon ersetzt, wobei Flammengeschwindigkeit und Druckanstieg auf etwa das doppelte gesteigert sind. Die Erklärung dafür dürfte einfacher sein, als die Autoren annehmen. Nicht, obwohl die Verbrennungsgeschwindigkeit gesteigert ist (wie Thompson und Wheeler konstatieren), bleibt das Klopfen aus, sondern weil die

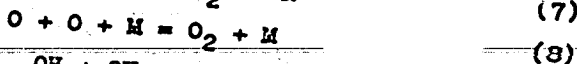
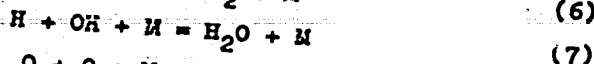
Verbrennungsgeschwindigkeit gesteigert ist, bleibt es aus; denn nun befindet sich der letzte Teil des Gemischs nicht mehr lange genug oberhalb kritischer Druck- und Temperaturgrenzen; Edelgaszusatz (der hauptsächlich infolge der niederen spezifischen Würme Flammentemperatur und Geschwindigkeit steigt) wirkt demnach ebenso wie Wirbelung.

Von besonderer Wichtigkeit sind weiter die Versuche - hauptsächlich amerikanischer Forscher - über Klopfestigkeit in Abhängigkeit von der Konstitution der Treibstoffe sowie die Wirkung von Bleitetraäthyl bei verschiedenen Stoffen. Aus Zweckmäßigkeitsgründen gehen wir darauf weiter unten im Zusammenhang mit unseren eigenen Versuchen ein.

Da wir im folgenden von den Vorstellungen über Kettenreaktionen wiederholt Gebrauch machen müssen, seien hier einige Bemerkungen darüber eingefügt. Die Entwicklung einer zunächst ruhigen Reaktion zur schließlichen Verpuffung stellte man sich früher, nach Van't Hoff, ausschließlich als das vor, was heute mit Wärmeexplosion [21] bezeichnet wird: Durch die wärmeliefernde, anfänglich langsame Reaktion erhöht sich die Temperatur des Gemischs, die Temperaturerhöhung hat eine Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit und damit auch wieder eine Erhöhung der Wärmeproduktion zur Folge, diese eine erneut gesteigerte Temperaturerhöhung usw., bis schließlich die Reaktionsgeschwindigkeit über alle Grenzen wächst. Diese Vorstellungen sind auch heute noch richtig, nur wissen wir, daß es daneben einen zweiten Weg gibt, wie die Reaktionsgeschwindigkeit zunächst ohne Temperatursteigerung über alle Grenzen wachsen kann, bei der sogenannten Explosion durch Kettenverzweigung [22].
Läuft eine Reaktion, wie etwa die Wasserstoff-Verbrennung:



nicht nach dem Mechanismus ab, wie es der Bruttoumsatzgleichung (1) entspricht, sondern auf dem Wege über eine Reihe von Zwischenreaktionen (wie das erfahrungsgemäß oft der Fall ist), etwa nach (wir wählen willkürlich eines aus der Reihe von denkbaren Reaktionsschemen aus):



so spricht man von einer Kettenreaktion⁵⁾ der Zerfall des Wasserstoffmoleküls in Atome leitet die Reaktionskette ein; die reaktionsfähigen H-Atome reagieren nach (3) weiter; mit einer Reaktionskette hat man es zu tun, weil durch die die Kette fortführenden Reaktionen (3) bis (5) keine reaktionsfähigen Teilchen verbraucht werden, vielmehr immer wieder neu entstehen; die neu entstandenen Teilchen können dann ihrerseits wieder nach einer der Reaktionen (3) bis (5) weiterreagieren, bis sie gelegentlich durch eine der letzten Reaktionen (6) bis (9) verbraucht werden. Den Reaktionen (3) bis (5) kommt noch eine Besonderheit zu: sie werden eingeleitet durch je ein aktives Teilchen (H- bzw. O-Atom), auf der rechten Seite treten als Produkte der Reaktion jedoch zwei aktive Teilchen auf (O- bzw. H-Atom + OH - Radikal), die nun beide die Kette fortführen können. Ob die Reaktionsgeschwindigkeit einen stationären, endlichen Wert annimmt oder über alle Grenzen wächst, hängt davon ab, ob die Kettenabbruchenden Reaktionen (6) bis (9) über die Reaktionen der Kettenverzweigung (3) und (5) überwiegen oder nicht. Falls die Reaktionen der Kettenverzweigung überwiegen, wird die Zahl der aktiven Teilchen ständig zunehmen, damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit, und wir haben eine Explosion vor uns; diese Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit kann

5) In den Gleichungen (6) bis (8) erscheint als dritter Reaktionspartner jeweils noch ein weiteres Molekül, M, weil bekannt ist, daß derartige Reaktionen nicht im Zweierstoß verlaufen können.

einsetzen, ohne daß primär die Temperatur ansteigt; bei ausgebildeter Explosion muß bei exothermen Umsetzungen schließlich auch die Temperatur ansteigen, aber nur als Folge der Explosion⁶⁾. Die formalen Verhältnisse bei Kettenexplosion sind besonders von Semenov behandelt worden, doch würde es zu weit führen, auf Einzelheiten hier einzugehen.

Charakteristisch für Kettenreaktionen ist, daß auf einen einleitenden Schritt, etwa die Reaktion (2) oben, oft sehr viele Folgereaktionen ((3), (4) und (5) oben) sich anschließen können, da die aktiven Teilchen bei diesen Reaktionen ja nicht verbraucht werden. Man kennt Reaktionen mit einer Kettenlänge bis etwa 10^6 Gliedern. Setzt man einen Stoff in geringer Menge zu, der solche Kettenträger, etwa H-Atome, wegfängt, so ist klar, daß durch Wegfangen eines einzigen H-Atoms eine große Zahl von Reaktionsschritten ausfallen kann, die sonst gefolgt wären, daß die Reaktion also stark gehemmt werden kann; umgekehrt kann durch künstliche Erzeugung von Kettenträgern, etwa von freien Atomen auf photochemischem Wege, die Reaktion außerordentlich beschleunigt werden.

Derartige Wirkungen sind bei den Oxydationsreaktionen der Kohlenwasserstoffe bekannt. Bleitetraäthyl (jedoch nur, wenn es in Gegenwart von Luft-Sauerstoff zerfallen, also wahrscheinlich in Oxyd übergeführt ist) hemmt die Reaktion sehr stark (Egerton [23]), während peroxydische organische Stoffe, die imstande sind, in zwei Radikalbruchstücke zu zerfallen, die Reaktion stark beschleunigen [24]. Es sind dies die gleichen Stoffe, die Klopfen unterdrücken oder hervorrufen (auf die ausgebildete Verbrennung hat Bleitetraäthyl keinen wesentlichen Einfluß).

Kettenreaktionen von der Art der oben geschilderten werden häufig noch dadurch kompliziert, daß ketteneinleitende

6) Wenn eine Umsetzung als Kettenreaktion abläuft und Explosion eintritt, so darf allein daraus natürlich noch nicht geschlossen werden, daß es sich um eine Explosion durch Kettenverzweigung handelt.

und/oder Kettenabbruchende Reaktionen teilweise oder ganz an der Wand verlaufen können. Im Motor spielt die Wand - von der Wirkung überhitzter Stellen, die Zündung hervorrufen können, abgesehen - kaum eine derartige Rolle, sie wirkt lediglich abkühlend auf die komprimierten und verbrennenden Gase. Dies rührt daher, daß die Wand kälter ist als das komprimierte Gemisch und daß für die Diffusion aktivierter Teilchen von der Wand ins Gasinnere oder umgekehrt Zeiten notwendig sind, die die zur Verbrennung verfügbare Zeit weit überschreiten. Will man aber die im komprimierten Gas sich abspielenden Vorgänge genauer verfolgen, so ist man gezwungen, die Reaktion langsamer ablaufen zu lassen⁷⁾, damit man sie in allen Schritten beobachten kann; dann kommt aber sofort die Wand mit ins Spiel; daran ist bei der Auswertung solcher Versuche immer zu denken, die aber trotzdem nicht entbehrt werden können.

II. Eigene Untersuchungen.

I. Untersuchung des thermischen Zerfalls von Kohlenwasserstoffen.

Entsprechend dem oben Auseinandergesetzten erstrecken wir unsere Versuche sowohl auf die langsame Oxydation der Kohlenwasserstoffe als auch auf die rapide, zur Selbstzündung führende Reaktion und auf Verbrennung mit und ohne Klopferscheinung. Da als sicher anzunehmen ist, daß die Kohlenwasserstoffverbrennung eine Kettenreaktion ist, und da vieles dafür spricht, daß die Reaktion eingeleitet werden kann durch einen primären Zerfall des Treibstoffs⁸⁾,

- 7) Durch Probenahme zu verschiedenen Zeitpunkten mittels besonderer Ventile kommt man auch unmittelbar am Motor zu einer Reihe wichtiger Resultate, vgl. insbesondere Egerton [25] und Mitarbeiter.
- 8) Bei der laboratoriumsmäßigen langsamen Oxydation bei niederen Temperaturen dürfte die Reaktion an der Wand eingeleitet werden; ein Mechanismus, in dem die Wand eine wesentliche Rolle spielt, ist aber aus oben erwähnten Gründen für den Motor abzulehnen.

untersuchten wir auch diesen näher. Boerlage und van Dyck [25 a)] haben zuerst auf Beziehungen zwischen thermischem Zerfall und Cetanzahlen bzw. Octanzahlen von Treibstoffen hingewiesen und Versuche für eine Reihe von Stoffen, darunter auch n-Heptan und i-Octan mitgeteilt. Während sich im allgemeinen eine glatte Beziehung zwischen Zerfallsneigung und Zündwilligkeit im Dieselmotor (Cetanzahl) bzw. die entgegengesetzte Beziehung zur Klopfestigkeit (Octanzahl) ergab, fiel das Isooctan aus der Reihe heraus; es zerfällt etwa doppelt so leicht wie das n-Heptan, obwohl es viel klopfester ist als dieses. An sich darf das nicht wundernehmen, da, falls der thermische Zerfall für die Einleitung der Reaktionskette maßgebend ist, der Primärschritt nur einer von einer Reihe von Faktoren ist, die die Geschwindigkeit bestimmen; der thermische Zerfall kann als Maß der Klopfestigkeit jedenfalls nur dann gelten, wenn alle anderen Faktoren ungeändert bleiben, am ehesten etwa in der Reihe der n-Paraffine.

Es erschien uns wichtig genug, den obigen Beziehungen nachzugehen, und wir machen hier über die Ergebnisse, die auch hinsichtlich des Crackprozesses von Interesse sind, einige Angaben. Zur Erlangung eines Überblickes über den thermischen Zerfall der Kohlenwasserstoffe benutzten wir eine Strömungsapparatur, wobei der zu untersuchende Kohlenwasserstoff durch eine in einem elektrischen Ofen geheizte Spirale aus Supremaxglasrohr geleitet wurde. Wir leiteten die Kohlenwasserstoffe mit einem Trägergas durch den Ofen, mit Wasserstoff oder Stickstoff, und verglichen mit einer Wärmemeßzelle die Wärmeleitfähigkeit der aus dem Ofen austretenden mit der der in ihn eintretenden Gase. Man überzeugt sich, daß unter unseren Verhältnissen im Stickstoffstrom sich hauptsächlich eine Wasserstoffabspaltung des Kohlenwasserstoffs bemerkbar macht durch Zunahme der Wärmeleitfähigkeit, während umgekehrt im Wasserstoffstrom ein Zerfall in Kohlenwasserstoffbruchstücke sich in einer Abnahme der Wärmeleitfähigkeit kundtut. Darüber hinaus stellten wir meistens noch durch Absorption in Brom die Menge der

gebildeten Olefine fest, was gleichzeitig zur Kontrolle der übrigen Messungen diente. Zur genaueren Untersuchung des Reaktionsmechanismus (der nicht etwa nur ein einfacher monomolekularer Zerfall ist) verfolgten wir bei einzelnen Stoffen die Reaktion auch noch in einer statischen Apparatur durch die Druckzunahme sowie die Analyse der Crackgase. Die wichtigsten Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 2. Zerfallskonstanten von Kohlenwasserstoffen.

Verbindung	Partialdruck mm Hg	k · 10 ²		bei 640	°C 680	710	800
		570	600				
1-Octen	12,8	22	---	---	---	---	---
Diisobutylen	38,6	14,4	43	---	---	---	---
γ-Hepten	40	14,0	40	---	---	---	---
Cyclohexen	70	6,4	18,5	---	---	---	---
α-Hexen	20	6,3	18,2	---	---	---	---
β-γ-Hexen	20	5,5	15,5	---	---	---	---
Diisobutyl	20	4,5	13,6	---	---	---	---
n-Octan	23	3,9	11,7	---	---	---	---
Isocctan	10,6	3,9	11,7	---	---	---	---
n-Heptan	38	3,9	11,7	---	---	---	---
Dimethylcyclohexan	35,5	2,2	6,9	31,7	---	---	---
Methylcyclohexen	19,6	---	4,6	19,3	---	---	---
Cyclopenten	20	---	3,7	14,7	---	---	---
n-Hexan	20	---	3,5	14	---	---	---
Methylcyclohexan	120	---	3,1	13,4	---	---	---
Aethylbenzol	31,8	1,0	---	2,4	17,4	---	---
Cyclohexan	10	---	---	2,9	11,6	---	---
Aethanol	77	---	---	0,7	6,2	---	---
Methanol	44	---	---	1,9	6,0	14,4	---
Toluol	54,7	---	---	---	1,2	3,2	---
Benzol	21	---	---	---	1,1	2,6	---
	45,4	---	---	---	0,2	0,44	4,0

Im Hinblick auf die Klopffneigung läßt sich auf Grund unserer Versuche folgendes feststellen: In einer homologen Reihe (n-Paraffine, n-Olefine) nimmt die Zerfallsneigung ähnlich wie die Klopffneigung zu. Verzweigte Kohlenwasserstoffe gleicher Kohlenstoffatomzahl haben nur wenig verschiedene Zerfallsneigung bei sehr verschiedener Klopffestigkeit; hier kommt also die verschiedene Klopffestigkeit nicht durch verschiedene thermische Beständigkeit zustande. Nichtparaffinische (oder olefinische) Kohlenwasserstoffe hoher

Kloppfestigkeit zeichnen sich auch durch verhältnismäßig hohe thermische Beständigkeit aus, doch liegen die Verhältnisse nicht so einfach, daß sich quantitativ Parallelismus ergäbe. Immerhin läßt sich sagen, daß bei den besonders kloppfesten Stoffen eine lebhafte thermische Oxydation (vgl. u. S. 25 ff.) erst einsetzt bei Temperaturen, bei welchen auch der thermische Zerfall merkbar ist (Größenordnung 1 % pro s⁹⁾).

Die von uns im Hinblick auf die Möglichkeit einer Beeinflussung des Verbrennungsablaufs durch Zusätze angestellten Untersuchungen der thermischen Beständigkeit versprechen besonders interessant zu werden, nachdem neuerdings Pease [26] festgestellt hat, daß durch Stickoxydzusatz der Butanzerfall stark gehemmt wird. Diese Versuche sprechen, ebenso wie eine Reihe anderer Beobachtungen und auch unsere eigenen Versuche, dafür, daß der thermische Zerfall zu einem wesentlichen Teil über Radikalketten verlaufen kann, was auch mit den Befunden von Patat, Sachsse, Steacie usw. [27] in Einklang gebracht werden kann; eine Diskussion würde hier aber zu weit führen.

2. Untersuchung der langsamen Oxydation von Kohlenwasserstoffen.

Um einen Überblick über das Oxydationsverhalten einer größeren Zahl reiner Kohlenwasserstoffe zu erhalten, bedienen wir uns einer ähnlichen Strömungsapparatur, wie sie Edgar und Mitarb. benutzt hatten. Das Reaktionsgefäß war zylindrisch, von etwa 3 cm Durchmesser und 20 cm Länge, mit einem Volumen von rund 120 cm³; es bestand aus Jenaer Geräte- bzw. Supremaglas und konnte in einem elektrischen Ofen auf Versuchstemperatur geheizt werden; untersucht wurden Kohlenwasserstoffe in Mischung mit Luft bei verschiedenen Zusammensetzungen und Reaktionszeiten. Wir geben im folgenden nur Versuche

9) Diese Angabe und die Zerfallskonstanten von Tab. 2 (welche angeben, wieviel von dem Kohlenwasserstoff in einer Sekunde zerfallen würde, wenn der Zerfall mit der Anfangsgeschwindigkeit weiterginge) lassen berechnen, daß eine nennenswerte Wasserstoffabspaltung während der im Motor verfügbaren Zeiten nicht erfolgt (sie würde weit unter 1 % liegen!).

wieder mit stöchiometrischer Zusammensetzung (entsprechend der Verbrennung zu $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) und bei einer von uns als Standard gewählten Strömungsgeschwindigkeit von 10 l/3 Stunde bei Zimmertemperatur, entsprechend einem Aufenthalt im Reaktionsgefäß von ca. 21 s bei 300°C (bei anderen Temperaturen verändert in umgekehrten Verhältnis der absoluten Temperaturen). Die Strömungsgeschwindigkeit wurde mit Differentialmanometer über geeichten Kapillaren gemessen; das Gasgemisch wurde anfangs hergestellt, indem die Luft durch eine mit dem Kohlenwasserstoff gefüllte, geeignet temperierte Spiralwaschflasche geleitet wurde, wobei die Zusammensetzung durch Gasanalyse nach vollständiger Verbrennung kontrolliert werden konnte. Später wurde als bequemere und außerdem bereits mit wenigen cm Kohlenwasserstoff durchführbare Methode folgende Anordnung gewählt (Abb.10): Durch das horizontale Stück eines T-Rohres strömte die Frischluft; der vertikale Schenkel, der z.T. aus einer Kapillaren bestand, war bis zu einem solchen Niveau mit Brennstoff gefüllt, daß dieser gerade in der gewünschten Menge zutropfte. Das eigentliche T war schwach (auf etwa 50°) geheizt. Um geringe zeitliche Schwankungen der Zusammensetzung (im Rhythmus des Zutropfens) auszuglätten, ließen wir das Gemisch zuerst in einen etwa 3 l fassenden Mischkolben eintreten, dann zur Kontrolle der Zusammensetzung in eine Wärmemeßzelle, deren Anzeige für jeden Kohlenwasserstoff durch Gasanalysen nach vollständiger Verbrennung geeicht wurde. Der Umsatz wurde normalerweise durch Gasanalyse im Orsatapparat ermittelt.

Bei Paraffinen, Olefinen und Naphtenen ergibt sich meist ein Verlauf der Oxydation in Abhängigkeit von der Temperatur, wie er qualitativ in Abb.8 gezeichnet ist; der plötzliche steile Geschwindigkeitsanstieg bei A entspricht dem Auftreten kalter Flammen, die rhythmisch (etwa alle 20 s) einsetzen und bei um rund 50° höherer Temperatur wieder ausbleiben; ihr Auftreten war leicht an den Schwankungen in der Strömungsgeschwindigkeit der Abgase zu erkennen. Die Gemischzusammensetzung beeinflusste die Reaktionsgeschwindigkeit so, daß zunehmende Überfettung sie stark heraufsetzte. Unsere

Untersuchungen erstreckten sich auf insgesamt etwa 40 Kohlenwasserstoffverbindungen der folgenden Gruppen: Paraffine, Olefine, gesättigte Naphtene, ungesättigte Naphtene, Aromaten, Alkohole, Aether, Ketone. Ferner wurden Gemische je zweier Stoffe sowie Stoffe der verschiedenen Gruppen mit Zusätzen von Bleitetraäthyl, Eisencarbonyl, Anilin untersucht.

Von den untersuchten Paraffinen sind einige bereits von Edgar [13] und Mitarbeitern studiert, ebenso lagen über einzelne der übrigen Stoffe bereits Angaben vor (die Versuche von Estradère sind nicht ohne weiteres vergleichbar, da sie mit reinem Sauerstoff ausgeführt wurden und da die Gegenwart von Stickstoff, auch wenn er nicht selbst an der Reaktion teilnimmt, diese trotzdem nicht unbeeinflusst läßt); da aber nur unter wirklich identischen Bedingungen ausgeführte Versuche vergleichbar und zu weitergehenden Schlüssen verwertbar sind und da man vielfach widersprechende Angaben findet, waren einzelne Wiederholungen unvermeidbar. Im ganzen konnten wir die Folgerungen von Edgar bestätigen, daß die Oxydierbarkeit der Paraffine mit wachsender Verzweigung abnimmt und daß primär die Oxydation etwa so weit führt, wie einem Abbau der längsten Seitenkette des Moleküls entspricht.

Die beständigsten Paraffine sind neben dem Isooctan (2,2,4-Trimethylpentan) das Hexamethyläthan sowie das Isoheptan 2,2,3-Trimethylbutan. Innerhalb der Paraffingruppe entspricht die Reihenfolge abnehmender Oxydierbarkeit etwa der steigender Octanzahlen, ähnlich innerhalb der Reihe der Olefine. Olefine und Naphtene sind vielfach bei der Oxydation beständiger als die entsprechenden Paraffine, jedoch nicht in allen Fällen; z.B. ist Diisobutylen trotz größerer Klopffestigkeit leichter oxydierbar als Isooctan. Daß ein Vergleich zwischen Stoffen verschiedener Gruppen im Hinblick auf Klopffverhalten nur bedingt zulässig ist, läßt sich auf Grund der Vorstellungen über Kettenreaktionen leicht einsehen; darüber hinaus ergeben sich Beziehungen über Mischoctanzahlen und Beeinflussbarkeit durch Zusätze (vgl. u.S. 41 ff.).

Eine Auswahl aus unseren Resultaten ist in den Abbildungen 11 bis 15 zusammengestellt. Diese graphischen Darstellungen lassen eine Reihe von Regelmäßigkeiten erkennen. Wie

erwähnt, findet man bei den Paraffinen, Olefinen und Naphthenen (mit Ausnahme der klopfbesten, wie z.B. des Isooctans) meist einen Verlauf, wie wir ihn bereits in Abb.3 kennengelernt haben. Der erste steile Geschwindigkeitsanstieg (A in Abb.0) würde bei höheren Drucken zur Selbstzündung führen und das Klopfen einleiten; demgemäß findet man auch meistens, daß durch Antiklopfmittelzusatz gerade dieser steile Anstieg gemildert ist. Wenn durch Drucksteigerung der steile Geschwindigkeitsanstieg in Selbstzündung übergeht, so ist von vornherein einzusehen, daß die dazu nötige Druckerhöhung keineswegs bei allen Stoffen die gleiche zu sein braucht. Darum wird auch die Reihenfolge der Oxydierbarkeit nicht exakt die der Klopfbarkeit sein können; am wenigsten werden solche sekundären Einflüsse die Reihenfolge stören können in homologen Reihen, wie etwa bei den n-Paraffinen, evtl. auch noch bei den Paraffinen überhaupt, bei den Olefinen usw. Dementsprechend bestätigen unsere Versuche die oben bereits gemachte Feststellung, daß innerhalb einzelner Gruppen die Reihenfolge der Oxydierbarkeit weitgehend der der Klopfbarkeit entspricht, daß in ganz großen Zügen auch außerhalb dieser Grenzen Parallelen bestehen, in einzelnen aber auch Abweichungen auftreten. Es ist wervoll, daß für die meisten der von uns untersuchten Kohlenwasserstoffe Angaben amerikanischer Autoren über Klopfbarkeit vorliegen [28]. Bei vorsichtiger Bewertung (Vergleich mit nur wirklich analogen Verbindungen) dürften sich schon aus derartigen Versuchen Voraussagen über Klopfverhalten gewinnen lassen.

Weiterhin ist klar, daß man die qualitativ schon jetzt verwertbaren Aussagen über Klopfbarkeit aus dem Verhalten bei der langsamen Oxydation dann zu quantitativen Aussagen vertiefen könnte, wenn bei den einzelnen Stoffen das Verhalten bei höheren Drucken untersucht wäre; dies ist darum eines der wichtigsten Ziele unserer weiteren Messungen.

Im einzelnen sei vielleicht noch hingewiesen auf die besondere Oxydationsbeständigkeit von Ketonen, besonders solcher mit verzweigter Kohlenstoffkette, sowie des Mesitylens; hier würden sich, falls diese Stoffe zu erträglichen Preisen zugänglich wären, wahrscheinlich Verbindungen

besonders hoher Oktanzahl mit gleichzeitig gegenüber Alkoholen erheblich gesteigerter Verbrennungswärme finden lassen.

Mit dem Ziele einer quantitativen Präzisierung der Versuche wurden eine größere Reihe von Messungen an ausgewählten Stoffen in einer statischen Apparatur ausgeführt, die eine weitergehende Variation der Versuchsbedingungen, auch des Drucks, hier allerdings nur bis maximal Atmosphärendruck, gestattete. Aus einer sehr großen Anzahl von Einzelmessungen sei hier wieder nur eine sehr kleine Auswahl in einigen graphischen Darstellungen mitgeteilt, Abb.16 bis 18. Abb.16 wird durch die Unterschrift erläutert; es ist bemerkenswert, wie mit zunehmender Überfettung (die Zusammensetzungsänderung betrifft Bereiche, wie sie für die motorische Verbrennung nicht mehr in Frage kommt) die Reaktionsgeschwindigkeit in der Gegend zwischen 240 und 270° ein scharfes Maximum erreicht, mit gelegentlich explosionsartigem Verlauf, während bei wenig höherer Temperatur völlig ruhige Reaktion statthat. Im Hinblick auf das Klopfen ist zu betonen, daß man aus der Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zusammensetzung allein noch keine Schlüsse auf die entsprechende Änderung der Klopfestigkeit ziehen kann; denn durch die Gemischänderung wird gleichzeitig auch noch die Flammgeschwindigkeit verändert (vgl. u.S.30 ff.).

Wie stark die Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck abhängen kann, zeigt Abb.17, in der der Umsatz in stöchiometrischen Isooctan-Luft-Mischungen bei 1 Minute Reaktionsdauer und 532°C in Abhängigkeit vom Gesamtdruck dargestellt ist; bei Drucksteigerung um das Doppelte kommt man aus einem Gebiet kaum merkbarer Reaktion bis zur Explosion.

Abb.18 zeigt recht interessante Ergebnisse, die wir mit Diäthylketon gewonnen haben; aufgetragen sind Umsatz, ausgedrückt sowohl durch Druckzunahme als auch durch Sauerstoffverbrauch und CO-Bildung, und zwar für stöchiometrisches Keton-Luft-Gemisch wie auch für Keton + Stickstoff. In letzterem Falle kann also nur ein thermischer Zerfall bemerkbar werden, und es ist hervorzuheben, daß er etwa in derselben Gegend beobachtbar wird wie die Oxydation. Die Ketonoxydation scheint viel einfacher zu verlaufen als die der Kohlenwasser-

stoffe; ihre Temperaturabhängigkeit wird durch eine einfache Exponentialfunktion wiedergegeben. Die Kenntnis des Oxydationsverhaltens von Ketonen ist auch wichtig im Hinblick auf die Verbrennung klopffester, verzweigter Paraffine; denn beim oxydativen Abbau von Seitenketten sollten Ketone als Zwischenprodukt entstehen. Das ist der Grund, weshalb wir Ketone näher untersuchten.

3. Spektroskopische Untersuchungen.

Wenn bei chemischen Reaktionen aus dem allgemeinen Reaktionsablauf gefolgert werden muß, daß es sich um eine Kettenreaktion handelt, wenn aber die auftretenden Zwischenprodukte so kurzlebig sind, daß ihr unmittelbarer chemischer Nachweis ausgeschlossen ist, so lassen gelegentlich spektroskopische Untersuchungen weitergehende Schlüsse zu. Bei normalen Flammen ist aus dem Emissionsspektrum bekannt [29], daß darin CH, CC und OH-Radikale auftreten. Neuerdings hat Vaidya [30] in manchen Flammen ein früher nicht beachtetes Bandensystem festgestellt, das vielleicht von einem Radikal HCO emittiert wird. Wir konnten zeigen, daß das gleiche Bandensystem in Flammen zerstäubter flüssiger Brennstoffe enthalten ist, wie sie von Neumann und Mitarbeitern [31] im Hinblick auf die Dieselvebrennung untersucht worden sind.

Am Motor haben bei gewöhnlicher wie bei klopfender Verbrennung besonders Raßweiler und Withrow [32] spektroskopische Untersuchungen angestellt, sowohl in Emission als auch in Absorption. Neben Unterschieden im Emissionsspektrum haben sie, was für uns wichtiger ist, durch Absorptionenaufnahmen in der Klopfzone unmittelbar vor dem Klopfen Formaldehyd nachgewiesen. Bei der langsamen Oxydation haben besonders Egerton und Mitarbeiter durch Absorptionenaufnahmen Aussagen über das Auftreten von Zwischenprodukten machen können.

Da die langsame Kohlenwasserstoff-Oxydation, wie schon besprochen, in gewissen Temperaturgebieten mit kalten Flammen, oberhalb dieser wenigstens mit Lumineszenzerscheinungen verbunden ist, so schien uns eine spektroskopische Untersuchung dieser Leuchterscheinungen von Wichtigkeit. Spektral-

Aufnahmen der kalten Flammen waren zu Beginn unserer Arbeit bereits bekannt [34], eine Zuordnung der beobachteten Emissionsbanden zum Formaldehyd durch Ubbelohde-London [35] wurde erst im Lauf unserer Untersuchungen bekannt. Wir führten Aufnahmen aus hauptsächlich im Hinblick darauf, ob es bei der langsamen Oxydation gelänge, OH-Banden nachzuweisen, wir haben bei Heptan und Octan die Luminessenzspektren von Emelús bestätigen können, haben darüber hinaus aber bis zu Temperaturen von nur etwa 50° unterhalb der Zündgrenze keinerlei weitere Banden feststellen können. Diese Feststellung ist insofern von Wichtigkeit, als sie gewisse, zur Diskussion gestellte Reaktionsmechanismen auszuschließen gestattet, was aber hier nicht näher ausgeführt werden kann.

4. Messung von Flammengeschwindigkeiten der Kohlenwasserstoffe in Gemischen mit Luft bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck.

Im Hinblick auf das Verhalten bei klopfender Verbrennung war es von Wichtigkeit, zunächst über Angaben für die gewöhnliche Flammenfortpflanzung bei reinen Verbindungen zu verfügen. Merkwürdigerweise liegen für die in Frage kommenden Verbindungen bisher nur wenige Daten vor. In unserer Versuchsanordnung lehnten wir uns eng an die von Bone, Wheeler usw. benutzten Standardapparaturen an, so daß unsere Ergebnisse mit denen der englischen Schule unmittelbar vergleichbar sind. Die Flamme lief in einem horizontalen Rohr von 2,5 cm lichter Weite und etwa 60 cm Länge; das in ihm befindliche Gasgemisch wurde am einen Ende des Rohres nach Abnehmen einer Schliffkappe mittels einer kleinen Flamme gezündet. Zum Füllen konnte das Rohr mit einer mit der übrigen Apparatur verblasenen Quecksilberdampfstrahlpumpe evakuiert werden; dann wurde das Gasgemisch aus einem Gasometer (mit Quecksilber als Absperrflüssigkeit) eingelassen. Die Flamme wurde mit der auch für unsere sonstigen Versuche benutzten rotierenden Trommel auf Normalfilm photographiert; zur Zeitmarkierung benutzten wir eine Glimmlampe. Mit dem gleichen Gemisch gewonnene Aufnahmen lieferten Flammengeschwindigkeiten, die im allgemeinen um höchstens wenige Prozente von

einander differierten; als Fehlerquelle für die Endergebnisse dürfte daher die Unsicherheit in der Ausmessung der Flammenaufnahme vernachlässigbar sein und in erster Linie die Unsicherheit in der Gemischzusammensetzung verantwortlich sein, bei der kleine Schwankungen wegen des Vorhandenseins gefetteter Mähne nicht ganz auszuschließen waren.

In der folgenden Abbildung 19 reproduzieren wir eine typische Flammenaufnahme; zur Auswertung wurde immer das erste, geradlinige Stück der gleichförmigen Flammenfortpflanzung verwandt; am Ende dieses Teils geht die gleichförmige Bewegung (außer bei Gemischen mit sehr kleiner Flammengeschwindigkeit) in eine Schwingungsbewegung über (die aber nicht identisch ist mit den bei klopfender Verbrennung zu beobachtenden Schwingungen).

Unsere Ergebnisse sind in den Abb. 20 und 21 zusammengestellt; sie lassen eine Reihe charakteristischer Beziehungen, jedoch keinerlei einfachen Zusammenhang mit dem Klopfverhalten erkennen, wie das auch zu erwarten war. Bei fast allen untersuchten Stoffen liegt das Maximum der Flammengeschwindigkeit weit nach der Seite fetter Gemische verschoben, gelegentlich bis zu doppelt stöchiometrisch und darüber; auch dies ist eine bekannte Erfahrung.

Hinsichtlich des Klopfverhaltens ist nach Abb. 7 eine hohe Flammengeschwindigkeit, also fettes Gemisch, günstig; da andererseits aber auch die Reaktion im Unverbrannten, die das Klopfen einleitet, durch zunehmende Überfettung gefördert wird, so darf man nicht versuchen, aus der Flammengeschwindigkeit allein Schlüsse zu ziehen. Im ganzen sind die Unterschiede in den Flammengeschwindigkeiten bei praktisch in Frage kommenden Mischungsverhältnissen auffallend gering.

Im Hinblick auf den Motor ist zu bedenken, daß die von uns gefundenen Flammengeschwindigkeiten einerseits durch die Wirbelung ziemlich stark erhöht werden, und daß sie andererseits durch den im Motor herrschenden höheren Druck und die höhere Temperatur modifiziert sind; dabei braucht zunehmender Druck die Flammengeschwindigkeit nicht zu erhöhen; es liegen

vielmehr Erfahrungen vor, nach denen zunehmender Druck zwar die umgesetzte Menge erhöht, die Flammengeschwindigkeit aber erniedrigt (indem die Flammengeschwindigkeit etwa umgekehrt proportional ist der Wurzel aus dem Druck).

5. Flammengeschwindigkeiten bei höheren Temperaturen und Drucken.

Wir führten ferner eine längere Reihe von Untersuchungen aus über die Flammenfortpflanzung bei höheren Temperaturen und Drucken. Diese hatten allerdings nicht die Messung von Flammengeschwindigkeiten zum Ziele, sondern bezweckten, Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen eine klopfende Verbrennung erhalten werden kann. Da wir es, wie schon erwähnt, schließlich zweckmäßiger fanden, dabei mit adiabatisch komprimierten Gemischen zu arbeiten, so sollen jene älteren Versuche nur kurz erwähnt werden. Nach einer Reihe von Vorversuchen, bei denen es zunächst Schwierigkeiten machte, ein Fenstermaterial zu finden, das den auftretenden Beanspruchungen standhielt (Temperaturen bis über 250°C , Anfangsdrücke bis etwa 10 At.) und bei denen wir zeitweise Glimmerfenster von nur wenigen Zehntel mm Dicke mit Erfolg anwandten, wurde schließlich mit einem Kupferrohr gearbeitet, das vier je etwa 10 cm lange, mit Spiegelglas und Bleidichtung verschlossene Fenster enthielt; bei gutem Sitz machte das Arbeiten mit diesen Fenstern keine Schwierigkeit. Das Rohr konnte in einem passenden elektrischen Ofen geheizt werden und wurde über ein geeignetes System von Ventilen gefüllt von einer Vorratsbombe aus, in der ein Gemisch des Kohlenwasserstoffs mit Luft bzw. Luft + Sauerstoff gewünschter Zusammensetzung vorbereitet war. Vorratsbombe und sämtliche Leitungen und Ventile mußten geheizt werden, zur Verhinderung einer Kondensation des Treibstoffs, und es waren besondere Vorkehrungen zum Explosionsschutz notwendig. Die in dieser Anordnung mit sauerstoffreicheren Gemischen gewonnenen Aufnahmen zeigten die charakteristischen, schon

erwähnten Stoßwellen; es gelang jedoch nicht, Klopfen zu erzielen, vielmehr trat bei den dazu unternommenen Versuchen mit Brennstoff-Luft-Gemischen bei erhöhten Anfangsdrücken und Temperaturen vorher bereits Selbstzündung beim Füllen des Explosionsrohres auf.

Wir führen hier nur wenige Beispiele an; Abb.22 läßt in einem verhältnismäßig brisanten Gemisch (Benzol stöchiometrisch mit $(52 \text{ O}_2 + 48 \text{ N}_2)$) deutlich die Stoßwelle erkennen, die die Flammenfront verzerrt und dann in den verbrannten Gasen sich mit etwa 1,5 km pro s Geschwindigkeit fortpflanzt; für n-Hexan und i-Octan ergeben sich fast die gleichen Aufnahmen.

Abb.23, n-Hexan in stöchiometrischer Mischung mit $(29,6 \text{ O}_2 + 70,4 \text{ N}_2)$, 1 At Anfangsdruck und 185° Anfangstemperatur; infolge der niedrigen Flammgeschwindigkeit ist die Flammenfront vielfach durch die Druckwelle gezackt, jedoch ohne abnormen Geschwindigkeitsanstieg.

Abb.24 zeigt demgegenüber eine Aufnahme von n-Heptan-Luft (stöchiometrisch) bei 225° Anfangstemperatur und 8,1 Atü. Anfangsdruck; hier ist die Flammenfront nicht merkbar von Schwingungen gestört, trotzdem tritt gegen Ende ein plötzlicher Geschwindigkeitsanstieg mit rücklaufender Welle auf, der vielleicht als Übergang zum Klopfen gedeutet werden kann.

Ob die von Nielsen [36] als Folge von Schwingungen beobachteten Geschwindigkeitssteigerungen von Flammen mit der Geschwindigkeitssteigerung beim Klopfen identisch sind, scheint uns noch nicht geklärt.

6. Untersuchung der Verbrennung und des Klopfens in adiabatisch komprimierten Gemischen.

Als Anordnung, die die laboratoriumsmäßige Untersuchung klopfender Verbrennung wie auch der im komprimierten Gas von selbst ablaufenden Vorgänge gestattet, wurde nach längeren Vorarbeiten die folgende entwickelt, Abb.25. Das Gasgemisch wird bei Atmosphärendruck in den senkrecht stehenden Zylinder Z von 30 mm Durchmesser und etwa 700 mm Länge sowie das daran am unteren Ende in rechtem Winkel angesetzte

Reaktionsgefäß R eingelassen. Darauf wird es durch den Kolben K mittels des etwa 50 kg schweren Fallgewichts G komprimiert; der Kolben wird durch eine besondere Sinklinkvorrichtung in seiner tiefsten Lage festgehalten; dabei wird die Wucht des Fallgewichts von zwei kräftigen Schraubendornen aufgenommen. Ferner ist durch eine einfache mechanische Vorrichtung dafür gesorgt, daß ein Zündfunke überspringt, wenn der Kolben seine tiefste Lage erreicht (bzw. zu einem gewünschten früheren Zeitpunkt). Der Flammenverlauf kann dann sowohl photographisch auf rotierender Trommel mittels Sichtfensters im Reaktionsgefäß als auch durch Druckindizierung mit Piezoquarz aufgenommen werden. Zur Verfolgung der im komprimierten Gemisch von selbst ablaufenden Reaktionen wird der Zündfunke weggelassen und nur der Druck aufgenommen. Die gesamte Apparatur kann durch elektrische Heizungen bis auf über 200° erhitzt werden; dabei läßt sich das Verdichtungsverhältnis von etwa 1 : 5 bis 1 : 10 variieren. Für die verschiedenen Messungen werden mehrere verschiedene Reaktionsgefäße verwandt; zur Aufnahme der klopfenden Verbrennung erwies sich ein solches von 100 mm Länge, 25 mm lichter Weite und Sichtfenster über die ganze Länge als am zweckmäßigsten. Zur Untersuchung der spontanen Reaktion im adiabatisch komprimierten Gemisch dient ein Gefäß von 40 mm Durchmesser und gleicher Länge, das hinsichtlich der Wärmeableitung günstiger ist. Das Gasgemisch wird ähnlich hergestellt wie oben für die Strömungsapparatur zur langsamen Oxydation beschrieben ist; die Zusammensetzung wird wieder durch Messung der Wärmeleitfähigkeit kontrolliert, nach Eichung durch Orsatanalyse bei vollständiger Verbrennung. Als Belege für die zu beobachtenden Erscheinungen bringen wir in Abb. 26 eine Reihe typischer Aufnahmen, wie sie mit einem älteren, etwa 20 cm langen Reaktionsgefäß mit zwei Fenstern erhalten wurden; sie lassen die verschiedenen Verbrennungstypen gut erkennen: gewöhnliche Flamme (Geschwindigkeit rund 10 m/s), Flamme mit Selbstzündung nur an einer Stelle im Unverbrannten, aber ohne Klopfen, Übergang aus gewöhnlicher Verbrennung zu klopfender Ver-

brennung (Geschwindigkeit größer als 100 m/s); schließlich Frühsündung vor Überspringen des Funkens und gleichzeitiges Klopfen.

Die weiteren Versuche wurden in einem kürzeren Reaktionsgefäß mit etwas weiterer Bohrung (s.o.) ausgeführt, weil man hier klopfende Verbrennung schon bei milderer Temperaturbedingungen erhält. In Abb.27 sind auch einige damit gewonnene Aufnahmen wiedergegeben, während Abb.28 die Ergebnisse einer Versuchsreihe an n-Heptan zur Bestimmung der Klopfgrenze in Abhängigkeit von der Anfangstemperatur enthält. Aufgetragen sind Anfangstemperaturen (abs.) für verschiedene Verdichtungsverhältnisse, bei denen Klopfen einsetzte, sowie dafür berechnete Kompressions-Enddrucke und Temperaturen unter Voraussetzung adiabatischer Verdichtung; wegen der Abkühlungsverluste sind diese Werte also zu hoch, und es kommt ihnen nur relative Bedeutung für Vergleichszwecke zu; bemerkt werden muß noch, daß unter den Bedingungen dieser Versuchsreihe mit dem Klopfen immer spontane Zündung verbunden war.

Gemäß dem Hauptziel dieser Untersuchungen haben wir unser Augenmerk weniger auf physikalische Charakteristika des Klopfens, als auf die Bedingungen für sein Einsetzen gelenkt, entsprechend sollen unsere weiteren Versuche hauptsächlich dem Klopfverhalten von Gemischen sowie dem Einfluß von Zusätzen gelten.

7. Untersuchungen über die Wirkung von Klopfgeinden.

Es ist bekannt, daß die Gegenklopfmittel nur geringen Einfluß auf die ausgebildete Flamme oder Detonation haben, daß sie aber die spontane Reaktion im unverbrannten Gemisch stark hemmen können. Weiter ist aus Versuchen von Egerton bekannt, daß z.B. Bleitetraäthyl nicht als solches wirksam ist, sondern erst, wenn es bei mäßig hoher Temperatur (etwa 300°) in Gegenwart von Sauerstoff zerfallen ist, vermutlich also in Form eines Bleioxydes; über Eisencarbonyl liegen keine analogen Versuche vor.

Egerton [37] hat auch die Konsequenz aus diesen Versuchen gezogen und um Motor selbst die Beeinflussung des Klopfens durch Zusatz von Metalldämpfen untersucht; Blei war seines niederen Dampfdruckes wegen als solches nicht zu verwenden, wohl aber zeigten Thallium und Kalium ausgesprochene Antiklopfwirkung, während Natrium, Cadmium und Zink unwirksam blieben. Bei Thallium zeigte sich, daß eine ausgesprochene Wirkung nur eintrat, wenn es mit Luft (nicht wenn es mit Stickstoff) dem Motor zugeführt wurde; es ist also offenbar nur als Oxyd wirksam. Damit sind auch Egertons Erfahrungen mit Bleitetraäthyl verträglich¹⁰⁾. Sicher ist jedenfalls, daß die Zerfallsprodukte metallischer Antiklopfmittel die thermische Oxydation der Kohlenwasserstoffe hemmen.

Vom Standpunkt unserer reaktionskinetischen Erfahrungen aus ist das nur so zu deuten, daß die Gegenklopfmittel in den Ablauf der Kettenreaktion der Verbrennung eingreifen, indem sie Kettenabbrechend oder die Kettenverzweigung hindernd wirken. Nur so ist die Wirksamkeit außerordentlich kleiner Zusätze zu verstehen. Nun weiß man weiter, daß die Gefäßwand ebenfalls die Reaktion hemmt, und darum war es naheliegend, wie Bodenstein [39] das versucht hat, anzunehmen, daß die Gegenklopfmittel, da sie ja doch erst zersetzt wirksam werden, in Form von Metall- oder Oxydstaub ebenfalls als "Wand" wirken. Es schien wichtig, diesen Fragen nachzugehen und zu untersuchen, wie feinverteilte Metalle und andere feste Stoffe die Kohlenwasserstoffoxydation beeinflussen.

Unter Übergehung experimenteller Einzelheiten (gerade die Versuche mit Bleidampf bedurften erheblicher Vorarbeiten, sollten alle Störungsmöglichkeiten ausgeschlossen sein) bringen wir die Resultate der hierzu ausgeführten Versuche. Bleidampf hemmt die langsame Oxydation sowohl von n-Heptan als auch von Isooctan, in geringerem Maße auch die von Benzol. Das Blei war in diesen Versuchen mit einem Stickstoffstrom

10) Dem entgegenstehende Ergebnisse von Berl und Mitarb. [38] könnten vielleicht durch eine abweichende Versuchsmethodik verursacht sein.

aus geschmolzenem Blei von 800 bis 900° zugeführt worden; da der Gasstrom vor Eintritt in das Reaktionsgefäß um einige Hundert Grad abgekühlt war, so folgt, daß die Wirkung nicht molekular dispersem Blei, sondern Metall bzw. Oxyd in Form feinsten fester Teilchen zuzuschreiben ist. Der an sich interessante Versuch, das Blei im Sauerstoffstrom zuzuführen, so daß sicher von Anfang an Oxyd vorlag, erwies sich leider als nicht eindeutig durchführbar. In allen Fällen mußten besondere Kontrollversuche ausgeführt werden zur Elimination der Wirkung von auf der Gefäßoberfläche abgedehntem Blei.

Mit einer anderen Apparatur wurden dann noch eine Reihe von Versuchen über die Wirkung von in Gas aufgewirbelten, feinveteilten festen Stoffen ausgeführt. Als solche wählten wir: Ruß, Magnesium, Aluminiumoxyd, Kieselgur, Bleioxyd; auch diese Stoffe hemmen die Oxydation der Kohlenwasserstoffe. Es ist darum anzunehmen, daß Zusatz von Substanzen, die im Motor unter Abscheidung fester Partikel zerfallen, das Klopfen günstig beeinflussen kann. Von einem gewissen Interesse erscheint dies besonders im Hinblick auf Ruß.

III. Allgemeine Folgerungen und Ausblicke.

Wir fassen hier nochmals die Folgerungen zusammen, die sich aus früheren sowie aus unseren eigenen Untersuchungen hinsichtlich des Klopfvorgangs ziehen lassen. Im unverbrannten, adiabatisch komprimierten Gemisch laufen spontane Oxydationsreaktionen nach einem Kettenmechanismus ab, die u.U. bis zum Klopfen führen können. Die Natur der Kettenreaktionen ist im einzelnen noch nicht geklärt, wenn sich auch eine Reihe von Aussagen darüber machen lassen, z.B. dürfte peroxydartigen Verbindungen bzw. Radikalen eine besondere Rolle dabei zukommen. Wir wollen hier aber von mehr oder weniger hypothetischen Betrachtungen [40] über den Reaktionsmechanismus ganz absehen und nur auf solche

Folgerungen eingehen, die zwar von der Tatsache des Vorliegens einer Kettenreaktion und der Möglichkeit ihrer Beeinflussung durch Zusätze, nicht aber von speziellen Annahmen über die Natur der einzelnen Kettenglieder Gebrauch machen.

Folgen bei einer Kettenreaktion auf den Primärprozeß eine Reihe von Reaktionsschritten aufeinander, so wird die mittlere Kettenlänge \bar{l} , falls b die Wahrscheinlichkeit ist, daß die Kette bei einem gegebenen Schritt abbricht:

$$\bar{l} = 1/b; \quad (10)$$

da die Reaktionsgeschwindigkeit der Zahl der umgesetzten Molekeln und damit der Kettenlänge proportional ist, so wird diese, v , proportional \bar{l} , also:

$$v = \text{konstans}/b. \quad (11)$$

Falls nun die Wahrscheinlichkeit des Kettenabbruchs¹¹⁾ proportional der Konzentration einer kettenabbrechenden Substanz, d , ist:

$$b \text{ proportional } d, \quad (12)$$

so wird:

$$v = k/d, \quad (13)$$

Da das reagierende Gasgemisch, in unserem Falle Kohlenwasserstoff + Luft, entweder von sich aus kettenabbrechende Wirkung hat oder derartig wirkende Substanzen im Lauf der Reaktion entstehen, so möge ohne Zusätze gelten:

$$v = k/d_0, \quad (14)$$

somit bei Zusatz eines kettenabbrechenden Stoffes:

$$v = k/(d_0 + d), \quad (15)$$

wobei d_0 und d nicht einfach beide Konzentrationen bedeuten, sondern in einem davon noch ein der verschiedenen Abbruchwahrscheinlichkeit Rechnung tragender Faktor enthalten ist.

11) Wir bringen die Beziehungen über Kettenreaktionen hier in zwar plausibler, aber nicht streng begründeter Form; dafür muß auf allgemeine Darstellung dieses Gebietes (z.B. Semenov) verwiesen werden.

Man sieht aus (15), falls d etwa cm^3 Bleitetraäthyl pro Gallone Brennstoff bedeutet (wie es in den englischen und amerikanischen Arbeiten, die wir hier als Beleg heranziehen müssen, üblich ist), daß die relative Geschwindigkeitsverringerung durch Zusatz von 1 cm^3 Bleitetraäthyl umso geringer ist, je mehr Blei bereits zugesetzt ist. Das ist eine bekannte Erfahrung über die Wirksamkeit von Antiklopfmitteln, die demnach nicht zufällig gerade für Blei gilt, sondern allgemein im Wesen der Sache liegt; es erscheint demnach zwecklos, etwa nach einem Gegenklopfmittel zu suchen, das bei gleicher Wirksamkeit wie Blei auch bei hohen Zusätzen noch dieselbe spezifische Wirksamkeit hat wie bei niedrigen¹²⁾.

Man kann versuchen, angenäherte quantitative Beziehungen abzuleiten zwischen Bleizusatz und Klopfverhalten eines Treibstoffes, etwa ausgedrückt durch sein höchstes nutzbares Verdichtungsverhältnis nach Ricardo¹³⁾. Die Reaktionsge-

- 12) Eine theoretische Erfassung des Klopfverhaltens bei zunehmender Überladung und dessen Beeinflussung durch Antiklopfmittel scheint vorläufig noch nicht möglich. Es fehlen einerseits sichere Kenntnisse über die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Druck (auch die Änderung der Flammgeschwindigkeit mit dem Druck würde von Einfluß auf das Klopfverhalten sein); dann aber ist anzunehmen, daß der Haupteinfluß auf das Klopfverhalten bei Überladung von der veränderten Gemischanfangstemperatur und von den veränderten Bedingungen für die relative Wärmeableitung im Verbrennungsraum herrührt. Alles dies macht es von vornherein nicht wahrscheinlich, daß die für Änderung der Kompression erhaltenen Beziehungen unverändert auf den Fall der Überladung übertragen werden dürfen.
- 13) Wenn auch das höchste nutzbare Verdichtungsverhältnis kein für die praktische Klopfwertbestimmung besonders geeignetes Maß ist, da es von Motor und Betriebsbedingungen abhängt, so empfiehlt es sich trotzdem, mit diesem bei allen physikalisch-chemischen Beziehungen zu rechnen, da es - bei einmal gegebenen Betriebsbedingungen - einen unmittelbaren Zusammenhang mit anderen physikalischen Bestimmungsgrößen, wie Temperatur und Druck, liefert. Zum Vergleich von höchstem nutzbarem Verdichtungsverhältnis mit Octanzahlen geben wir ein Diagramm nach Campbell [41] und Mitarb. wieder, in dem höchstes nutzbares Verdichtungsverhältnis für n -Heptan-Isocetan-Mischungen angegeben ist (CFR-Research Methode), Abb. 29. Bei normalen Motorbedingungen ergäben sich um etwa eine Einheit höhere Kompressionsverhältnisse.

schwindigkeit (15) hängt gewöhnlich in der Form von der Temperatur ab, daß etwa:

$$k = k' \exp(-Q/RT)^{14}, \quad (16)$$

worin T absolute Temperatur, R Gaskonstante und Q die sogenannte Aktivierungswärme bedeuten; k' ist dann noch eine Funktion von Zusammensetzung und Druck, doch wollen wir es hier in erster Näherung als konstant ansehen. In dieser Näherung läßt sich also für die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit schreiben:

$$v = k' \exp(-Q/RT) / (d_0 + d). \quad (17)$$

Ist T₀ die Anfangstemperatur, die das in den Zylinder angesaugte Gemisch hat, so wird die Kompressionsendtemperatur (bei Vernachlässigung von Abkühlungsverlusten) T:

$$T = T_0 \epsilon^{\kappa-1}, \quad (18)$$

wenn ϵ Verdichtungsverhältnis und κ das Verhältnis der spezifischen Wärmen: $\kappa = c_p/c_v$ ist.

Mit (18) wird (17):

$$v = k' / (d_0 + d) \cdot \exp(-Q \epsilon^{1-\kappa} / RT_0). \quad (19)$$

Nehmen wir an, daß unter gegebenen Verhältnissen Klopfen eintritt, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit einen kritischen Wert überschreitet, der speziell beim Kompressionsverhältnis ϵ und ohne Gegenklopfmittel gegeben sei durch:

$$v_{kr} = k' / d_0 \cdot \exp(-Q \epsilon^{1-\kappa} / RT_0). \quad (20)$$

Würden wir nun Antiklopfmittel in der Konzentration d zusetzen, so würde die Reaktionsgeschwindigkeit nach den obigen Formeln absinken, und das Klopfen würde demgemäß aufhören. Wir denken uns nun das Kompressionsverhältnis so weit erhöht, um $\Delta \epsilon$, daß die Geschwindigkeit gerade wieder ihren kritischen Wert annimmt und damit das Klopfen wieder einsetzt. Es wird jetzt also:

$$v_{kr} = k' / (d_0 + d) \cdot \exp(-Q(\epsilon + \Delta \epsilon)^{1-\kappa} / RT_0). \quad (21)$$

Aus (20) und (21) ergibt sich der gewünschte Zusammenhang zwischen Antiklopfmittelzusatz, d, und Erhöhung des kriti-

14) $\exp x = e^x$

sehen Verdichtungsverhältnisses Δl . Es wird zunächst:

$$(d_0 + d)/d_0 = \exp(-Q([\ell + \Delta l]^{1-x} - \ell^{1-x})/RT_0). \quad (22)$$

Zur Vereinfachung nehmen wir an (was nur bedingt zutreffen wird), daß $\Delta \ell$ klein sei gegenüber ℓ , dann kommt schließlich:

$$\log([d_0 + d]/d_0) = +Q/RT_0 \cdot (x-1) \cdot \Delta \ell / \ell^x \quad (23)$$

oder

$$\Delta \ell \approx \text{const} \cdot \log((d_0 + d)/d_0). \quad (24)$$

Daß diese Beziehung, deren Tragweite nicht überschätzt werden sollte, in befriedigender Übereinstimmung mit dem Experiment steht, zeigt Abb. 30, in der vier Versuchsreihen von Hebl und Rendel [42] eingetragen sind; die durchgelegten Kurven sind nach (24) berechnet mit Konstantenwerten, wie sie in der Abbildung eingetragen sind. Man kann übrigens aus diesen Zahlenwerten mittels (23) rückwärts Q berechnen und erhält für dieses $\sim 20\,000$ cal, was in der Größenordnung wohl mit beobachteten Aktivierungswärmen übereinstimmt.

Vom Standpunkt der Theorie der Kettenreaktionen aus läßt sich nun aber nicht nur der Einfluß verschiedener Mengen von Gegenklopfmitteln verstehen, sondern es ergeben sich auch übersichtlichere Zusammenhänge hinsichtlich Klopfestigkeit und Bleiempfindlichkeit sowie Verhalten in Gemischen (Mischoctanzahlen) der einzelnen Treibstoffgruppen und damit voraussichtlich auch Ausblicke auf das, was praktisch überhaupt erreichbar und darum anzustreben sein wird.

Für die beobachtete Klopfestigkeit einer Kohlenwasserstoffverbindung unter gegebenen Bedingungen ist es nach unseren Überlegungen entscheidend, daß die in dem adiabatisch komprimierten Gemisch spontan ablaufenden Oxydationsreaktionen eine bestimmte kritische Geschwindigkeit nicht überschreiten. Wir hatten oben, Gl. (11) und (13), die Reaktionsgeschwindigkeit in der Form geschrieben $v = k/b$, wobei k die Wahrscheinlichkeit der Ketteneinleitung, b die des Abbruchs enthielt. Besonders von Semenov ist auf die Wichtigkeit kettenverzweigender Reaktionen hingewiesen worden, das sind solche

Reaktionen, die durch ein aktives, die Ketten fortführendes Teilchen eingeleitet werden, und in deren Verlauf zwei oder mehr derartige Teilchen entstehen, also Reaktionen, durch die die Zahl der Kettenträger und damit die Reaktionsgeschwindigkeit vergrößert wird (vgl. o.S. 19). Bezeichnet a die Wahrscheinlichkeit der Kettenverzweigung, so ergibt sich, wie hier nur angemerkt sei, für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$v = k/(b-a), \quad (25)$$

ein Ausdruck, der über alle Grenzen wächst für $a \rightarrow b$, auch ohne daß Temperaturerhöhung als Folge der Reaktionswärme auftritt. Obwohl derartige Prozesse auch bei der Kohlenwasserstoffoxydation wichtig werden, müssen wir uns hier mit einer mehr summarischen Behandlung begnügen. (25) sagt qualitativ aus: Die Reaktionsgeschwindigkeit ist umso kleiner, je kleiner die Zahl der ketteneinleitenden Prozesse (proportional k) und die der Kettenverzweigungen (a) und je größer die Zahl der Kettenabbrüche (b) ist. Wenn wir die Kettenverzweigung nicht mehr ausdrücklich miterwähnen, können wir demnach sagen: ein Kraftstoff ist umso klopfester, je weniger Ketten eingeleitet und je mehr abgebrochen werden. Ein bestimmtes, gutes Klopfverhalten kann also noch auf sehr verschiedene Weise zustandekommen, z.B. entweder so, daß sehr wenig Ketten eingeleitet werden, die Abbruchwahrscheinlichkeit aber normal groß ist; oder etwa so, daß zwar normal viel Ketten eingeleitet werden, daß die Abbruchwahrscheinlichkeit aber sehr groß ist. Bezeichnen wir aus einer Reihe denkbarer Fälle gerade diese beiden Gruppen mit I und II, so sprechen wohl alle Beobachtungen dafür, daß, wenn wir etwa ein gegebenes Paraffin oder Naphthen in die Gruppe I einordnen, eine ähnliche ungesättigte Verbindung gleicher Klopfestigkeit in die Gruppe II einzuordnen ist. D.h. z.B. bei Olefinen finden wohl mehr ketteneinleitende Prozesse statt als bei Paraffinen, dafür aber auch eine gesteigerte Zahl kettenabbrechender Vorgänge, so daß insgesamt bei sonst gleicher Struktur ein Olefin im allgemeinen sogar klopfester ist als das entsprechende Paraffin. Nur so ist es zu verstehen, daß die chemisch viel

reaktionsfähigeren Olefine weniger schnell oxydiert werden als die entsprechenden Paraffine. Aus diesen einfachen Feststellungen ergeben sich nun eine Reihe wichtiger Folgerungen über Bleisempfindlichkeit und Verhalten in Gemischen mit anderen Treibstoffen.

So wie wir oben folgerten, daß die Wirkung eines gegebenen Bleizusatzes umso geringer ist, je mehr Blei bereits vorher dem Treibstoff zugesetzt war, ebenso dürfen wir jetzt schließen, da die Wirkung des Bleis ja auf seiner kettenabbrechenden (evtl. auch Verzweigung verhindernden) Eigenschaft beruht, daß ein Bleizusatz umso weniger wirksam sein muß, je mehr kettenabbrechende Wirkung das Treibstoffgemisch an sich schon hat. D.h. also, bei sonst gleicher Klopfestigkeit wird ein Stoff der Gruppe I eine höhere Bleisempfindlichkeit zeigen als ein solcher der Gruppe II; auch das wird in weitem Umfang von der Erfahrung bestätigt (vgl. u. Abb. 31).

Weiter kann man fragen, wie wird die Klopfestigkeit eines gegebenen Kraftstoffes durch Zusatz eines zweiten verändert (z.B. ausgedrückt als Mischoctanzahl). Stellen wir z.B. eine n-Heptan-Isocctan-Mischung her, welche 10 vH Isocctan enthält, so ist deren Octanzahl definitionsgemäß gleich 10. Setzen wir dem n-Heptan aber statt Isocctan einen anderen Kraftstoff in gleicher Menge und mit gleicher Octanzahl wie Isocctan (d.h. 100) zu, so kann nun die Octanzahl des Gemisches größer oder kleiner als 10 sein, d.h. die Mischoctanzahl des betreffenden Treibstoffes kann größer oder kleiner als 100 sein. Vom Standpunkt der Kettentheorie aus ist zu erwarten, daß Zusatz eines klopfesten Kraftstoffes nicht nur als Verdünnung des weniger klopfesten wirkt, sondern daß daneben eine wechselseitige Beeinflussung der Reaktionsabläufe statthat, die zu einer größeren oder kleineren als der nach der Mischungsregel zu erwartenden Klopfestigkeit führen kann. Insbesondere wird ein Kraftstoff der obigen Gruppe II (d.h. ein solcher mit stark kettenabbrechender Wirkung) bei Zusatz zu einem solchen der Gruppe I die Reaktionsgeschwindigkeit durch Kettenabbruch

besonders stark hemmen, d.h. also eine besonders hohe Misch-octanzahl aufweisen können; auch das ist beobachtet (vgl. u. Abb. 32). Da Stoffe der Gruppe II geringe Bleiempfindlichkeit haben, verglichen mit gleichklopfesten Stoffen der Gruppe I, so folgt, daß extrem hohe (d.h. höher als nach der Mischregel zu erwartende) Misch-octanzahl und hohe Bleiempfindlichkeit einander weitgehend ausschließen¹⁵⁾ (auch hierfür gibt es Belege, vgl. u. Abb. 32). Man kann versuchen, auch für die Erhöhung der Klopfestigkeit verschiedener Kohlenwasserstoffe durch gleichen Bleizusatz in ähnlicher Weise eine genäherte quantitative Beziehung abzuleiten, wie wir das oben für die Wirkung verschieden großer Bleizusätze beim gleichen Kraftstoff getan haben¹⁶⁾. Man findet dann für Gruppen analoger Kraftstoffe eine Beziehung zwischen Klopfestigkeit ξ des Kraftstoffs (ausgedrückt wieder durch höchstes nutzbares Verdichtungsverhältnis) und dessen Erhöhung durch gegebenen Bleizusatz, $\Delta\xi$, einen einfachen Zusammenhang, den wir hier ohne Ableitung anführen wollen [43]. Unter "analogen Kraftstoffen" wollen wir dabei - willkürlich - solche verstehen, bei denen an der Klopfgrenze die kritische Oxydationsgeschwindigkeit durch gleichen Bleizusatz in gleicher Weise herabgesetzt wird; welche Stoffe als analog aufzufassen sind und ob eine solche Klassifizierung überhaupt sinnvoll ist, kann natürlich nur die Erfahrung lehren¹⁷⁾.

- 15) Bei Beurteilung des vorliegenden Materials ist zu bedenken, daß die Skala der Octanzahl ein sehr ungleichförmiges Maß für die Klopfestigkeit ist, etwa gemessen in dem natürlicheren Maß des kritischen Verdichtungsverhältnisses (vgl. Abb. 29).
- 16) Auf den Näherungscharakter der Überlegungen sei ausdrücklich hingewiesen; von einer Reihe von Faktoren greifen wir zunächst den heraus, der voraussichtlich den stärksten Einfluß ausübt.
- 17) Zur Vermeidung von Mißverständnissen sei daran erinnert, daß im Bereich hoher Octanzahlen (etwa 60) Erhöhung der Octanzahl und Zunahme des kritischen Verdichtungsverhältnisses keineswegs mehr proportional sind. Die Steigerung steigender Octanzahl immer stärker zu; z.B. zieht eine Erhöhung der Octanzahl von 90 auf 91 (n. Campbell, Lovell und Boyd, SAE-Journ. Bd. 26 (1930), S. 163) eine etwa dreimal so starke Erhöhung des kritischen Verdichtungsverhältnisses

Die 1c. abgeleitete Beziehung lautet:

$$\Delta t = \text{const. } f^x, \quad (26)$$

worin f kritisches Kompressionsverhältnis, $x = c_p/c_v$ und wobei const. noch durch prinzipiell beobachtbare Größen ausgedrückt werden kann. Wir merken hier nur an, daß const. umso größer ist, je mehr die Reaktionsgeschwindigkeit durch gegebenen Bleizusatz an der Klopfgrenze herabgesetzt wird und daß es u.U. auch negative Werte annehmen kann (wenn nämlich die Reaktion von Blei beschleunigt wird). In Abb. 31 sind die Resultate von Campbell usw. [44] über Bleieinfluß bei einer großen Zahl von Kohlenwasserstoffen eingetragen; die gestrichelt gezeichnete Kurve entspricht der Gleichung (27)

$$\Delta t = 0,113 f^x, \quad (27)$$

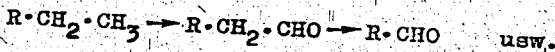
der Zahlenwert 0,113 ist zwar nicht theoretisch berechnet, läßt sich aber jedenfalls darstellen mit vernünftigen Werten der in const. eingehenden Größen. Es fällt auf - was keinesfalls als selbstverständlich zu erwarten war -, daß (27) als Grenzgesetz gut das Verhalten der Paraffine und Naphtene wiedergibt, was gewisse Vermutungen hinsichtlich des Reaktionsmechanismus nahelegt, die hier wiederum nicht näher diskutiert werden sollen. Bei allen anderen Kohlenwasserstoffgruppen ist bei gleicher Klopffestigkeit die Bleiwirkung geringer als bei jenen, bei einer Reihe von Verbindungen verschlechtert Bleizusatz sogar die Klopfeigenschaften, was negativen Werten von const. in Gleichung (26) entspricht. Dieses Verhalten steht im Einklang mit den Vorstellungen, die wir oben über den Einfluß ketteneinleitender und -abbrechender Vorgänge auf das Klopffverhalten entwickelt haben; d.h. die kettenabbrechende Wirkung ist bei diesen

nach sich als eine Erhöhung von 70 auf 71.

Außerdem muß man berücksichtigen, daß unsere Beziehung nur für reine Verbindungen gelten kann innerhalb bestimmter Stoffgruppen ähnlichen chemischen Verhaltens (wie z.B. Paraffine, Naphtene, Olefine, Acetylene usw.), keineswegs aber für technische Brennstoffgemische mit wechselndem Gehalt von Aromaten und evtl. Alkohol immer zu gelten braucht.

Treibstoffen an sich schon größer, so daß Bleizusatz geringeren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat oder daß sogar die ketteneinleitende Wirkung des Bleitetraäthyls (das thermisch Radikale abzuspalten vermag) überwiegt.

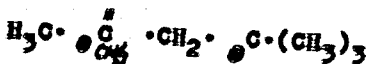
Man müßte danach weiter erwarten, daß die Kohlenwasserstoffe, die in Abb.31 am weitesten rechts stehen, relativ die niedrigste Mischoctanzahl haben und umgekehrt¹⁸⁾. Auch das ergibt sich unmittelbar aus den Versuchen der Amerikaner, die wir hierzu in Abb.32 zusammengestellt haben, wo Bleiempfindlichkeit (Δt) gegen Anilinäquivalent (als Maß für die Mischoctanzahl) eingetragen ist. Die einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen folgen in dieser Figur in genau der gleichen Reihenfolge aufeinander wie in der vorangehenden. Das ist die oben schon ausgesprochene Beziehung, daß außerordentlich hohe Mischoctanzahl und hohe Bleiempfindlichkeit nicht zusammen auftreten. Es ist zu bedauern, daß bisher ein ähnliches Material über das motorische Verhalten sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen (hauptsächlich von Alkoholen, Aethern, Ketonen) und dessen Beeinflussung durch Blei nicht vorliegt. Unsere bisherigen Untersuchungen über langsame Verbrennung legen folgende Vermutungen über das Verhalten der Ketone nahe. Bei gestreckten Paraffinen (und sinngemäß in ähnlicher Weise auch bei Alkoholen und Aldehyden) führt die Kettenreaktion über Aldehyde zu einem allmählichen Abbau des Moleküls:



Bei Molekülen mit verzweigter Kette, z.B. Isooctan¹⁹⁾ ist eine analoge Reaktion nicht möglich, sondern an der Stelle

- 18) D.h. nicht, daß sie absolut niedrige Mischoctanzahlen haben müssen, sondern nur, daß gemessen an der Octanzahl des reinen Stoffes die Mischoctanzahlen rechts im Mittel kleiner sind als links.
- 19) Zur Vermeidung von Mißverständnissen sei betont, daß Kette sowohl für Kette von Atomen im Molekül wie für Kette von Teilreaktionen in einem komplizierten Reaktionsmechanismus gebraucht wird.

der Verzweigung im Molekül, etwa bei den mit ● versehenen C-Atomen



kann sich nicht mehr ein Aldehyd sondern nur noch ein Keton bilden, und der Reaktionsablauf im obigen Sinne wäre zum Stillstand gekommen (in Übereinstimmung mit der zuerst von Edgar ausgesprochenen Beobachtung, daß die primäre langsame Reaktion so weit geht wie dem Abbau der längsten Seitenkette des Moleküls entspricht):



Wir waren darum der Ansicht [43], daß die beobachtete Oxydationsbeständigkeit wie die Klopfestigkeit verzweigter Paraffine durch die Beständigkeit intermediär auftretender Ketone bedingt sei. Diese Vermutung wurde bestätigt durch Untersuchung des Oxydationsverhaltens verschiedener Ketone, die für diese Stoffe eine besonders hohe Klopfestigkeit erwarten läßt. Wir möchten danach weiter vermuten, daß sich die Ketone in ihrem gesamten Verhalten den Isoparaffinen anschließen und demgemäß vielleicht auch eine nicht geringe Bleiempfindlichkeit zeigen werden, was in Übereinstimmung wäre mit gelegentlich zu findenden Andeutungen [45].

Insgesamt legen unsere bisherigen Untersuchungen die folgenden Schlüsse nahe. Da die zum Klopfen führenden Prozesse Kettenreaktionen sind und die Wirkung der Gegenklopfmittel auf Kettenabbruch beruht, so ergeben sich die oben besprochenen Beziehungen zwischen Antiklopfmittelwirkung, Konstitution des Kraftstoffs und dessen Verhalten in Gemischen; und zwar scheint es, als wäre die verschieden starke Bleiempfindlichkeit durch die vor dem Bleizusatz bei den verschiedenen Kohlenwasserstoffen auftretende verschiedene Länge der Reaktionsketten bedingt, woraus folgen würde, daß normalerweise in Fällen, in denen keine befriedigende Bleiwirkung erzielt wird (außer wenn dies durch störende Beimengungen oder ähnliches bedingt ist), es auch kein anderes in sehr kleiner Konzentration wirksames Gegenklopfmittel

gehen wird. Ob generell kein dem Blei überlegenes Mittel zu finden ist, läßt sich natürlich nicht sagen; nur scheint es ziemlich unwahrscheinlich, daß gegenüber Blei noch wesentliche Steigerungen der Wirksamkeit möglich sind. Für die Auswahl klopfester, durch Bleizusatz noch weiter zu verbessernder Treibstoffe weisen die obigen Abbildungen 31 und 32 auf die bereits dafür bekannten verzweigten Paraffine und Naphtene hin. Für eine noch wesentliche Steigerung der Klopfestigkeit der Treibstoffe, etwa über 100 Octanzahlen hinaus, kommen wohl weniger neu zu entdeckende Antiklopfmittel besonders hoher Wirksamkeit in Frage, als in größerer Menge zuzusetzende Stoffe besonders hoher Mischoctanzahl. Über die da verbleibenden Möglichkeiten geben unsere Versuche zur langsamen Oxydation sowie die in den Abbildungen 31 und 32 geordneten allgemeinen Erfahrungen schon gewissen Aufschluß. Leider wird die Auswahl wesentlich eingengt durch die außer Klopfestigkeit noch an den Kraftstoff zu stellenden Anforderungen wie: Fehlen störender Harzbildung, geeigneter Siedepunkt sowie möglichst hoher Heizwert und bei in größerer Menge zuzusetzenden Stoffen auch erträglicher Preis, durch die die Auswahl außerordentlich eingeschränkt wird. Es wird das Ziel unserer weiteren Untersuchungen sein, die bestehenden Erfahrungen zu erweitern, besonders im Hinblick auf quantitative Beziehungen zum Klopfen. Augenblicklich möchten wir vermuten, daß Ketone verzweigter Kohlenwasserstoffe, wie Diisopropylketon, Methyl-tert.-Butylketon (Pina-colin), evtl. Isopropyl-tert.-Butyl-Keton, besonders gutes Verhalten zeigen werden, wenigstens sprechen unsere Beobachtungen bei der langsamen Oxydation solcher Stoffe dafür; für eine praktische Verwendung bliebe wohl die Frage der Herstellungskosten entscheidend. Ferner scheint es uns besonders wichtig, allgemein die Besonderheiten des Oxydationsmechanismus und die Natur der Reaktionsketten sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen (mit Ausnahme der Aldehyde, über die bereits mehr bekannt ist, und die sich den entsprechenden Paraffinen eng anschließen, aber noch leichter oxydierbar sind als diese) zu studieren.

IV. Zusammenfassung.

Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß die Kenntnis des Verhaltens von Kohlenwasserstoffen bei der langsamen Oxydation auf Grund der Vorstellungen über Kettenreaktionen eine systematische Ordnung sowie ein Verständnis des Materials betreffend Klopfverhalten, Bleiempfindlichkeit und Mischoctanzahlen der gleichen Kraftstoffe erlaubt. Der leitende Gesichtspunkt dabei ist immer, daß die im unverbrannten Teil des adiabatisch verdichteten Gemische im Motor von selbst ablaufenden Oxydationsreaktionen bei Überschreiten einer gewissen kritischen Geschwindigkeitsgrenze zum Klopfen führen. Versuche zur Aufstellung genäherter quantitativer Beziehungen in Spezialfällen (Wirkung verschiedener großer Bleizusätze, Bleiempfindlichkeit der Paraffine und Naphtene) sind soweit erfolgreich, daß man daraus wohl auf die Richtigkeit unserer grundsätzlichen Vorstellungen schließen darf und daß es aussichtsreich erscheint, die Untersuchungen mit dem Ziele der Aufstellung allgemeinerer quantitativer Beziehungen für das Klopfen fortzusetzen. Dabei dürften die begonnenen Untersuchungen zur Verfolgung der Reaktion im adiabatisch komprimierten Gemisch sowie des Klopfens durch Flammeneinfahme und Druckregistrierung wichtig werden. Für die Praxis erlauben unsere bisherigen Versuche bereits Aussagen, in welcher Richtung es überhaupt sinnvoll ist, auf Verbesserung des Klopfverhaltens hinzuwirken.

V. Verzeichnis der angeführten Arbeiten.

- [1] Ll. Withrow u. T. A. Boyd, Ind. Engng. Chem. Bd. 23 (1931), S. 539; G. M. Raßweiler u. Ll. Withrow, ebenda Bd. 24 (1932), S. 528; Bd. 26 (1934), S. 1261; R. Duchène, Publ. Scientif. Techn. Ministère de l'Air Fr. 11 (1932); A. Sokolik u. A. Voinov, Technical Physics - USSR Bd. 3 (1936), S. 803; ferner [20].
- [2] R. Becker, Z. Electrochem. Bd. 42 (1936), S. 457.
- [3] W. Payman u. H. Titman, Proc. Roy. Soc. A. Bd. 152 (1935), S. 418.

- [4] B.Lewis u.G.v.Elbe, Journ.Chem.Phys.Bd.3 (1935), S.63.
- [5] Schnauffer, Jerrays, vgl.A.v.Philippovich, Z.Elektrochem.Bd.42 (1936), S.472.
- [6] G.M.Raßweiler u.Ll.Withrow, SAE-Journ.Bd.39 (1936), S.297.
- [7] G.G.Brown u.G.B.Watkins, Ind.Engng.Chem.Bd.19 (1927), S.280, 363, 366.
- [8] M.Prettre, Ann.Off.nat.Comb.liquides Bd.6 (1931), S.7, 269, 533; Bull.Soc.Chim.France (4) Bd.51 (1932), S.1132; vgl. [16].
- [9] M.Neumann u.B.Aivazov, Ztschr.physikal.Chem.B Bd.33 (1936), S.349; Acta Physicochim.Bd.4 (1936), S.575; Bd.6 (1937), S.279; E.Andreew, Acta Physicochim.Bd.6 (1937), S.57.
- [10] G.M.Raßweiler u.Ll.Withrow, Ind.Engng.Chem.Bd.24 (1932), S.528; Bd.25 (1933), S.923, 1256; Bd.27 (1935), S.872.
- [11] A.J.Emgleus, Journ.Chem.Soc. (1926), S.2948; (1929), S.1773; vgl. [35].
- [12] D.T.A.Townend u.M.R.Mandlecar, Proc.Roy.Soc.A Bd.141 (1933), S.484; Townend, L.L.Cohen u.Mandlecar ebenda Bd.146 (1934), S.113; Townend u.E.A.C.Chamberlain, Proc.Roy.Soc.A Bd.154 (1936), S.95; Bd.158 (1937), S.415; G.P.Cane u.Townend, ebenda Bd.160 (1937), S.174; Cane, Chamberlain u.Townend, Journ.Chem.Soc.London, (1937), S.436.
- [13] J.C.Pope, F.J.Dykstra u.G.Edgar, J.Amer.chem.Soc.Bd.51 (1929), S.1875, 2203, 2213; H.A.Beatty u.G.Edgar, ebenda Bd.56 (1934), S.102, 107, 112.
- [14] M.Neumann u.B.Aivazov, Nature Bd.135 (1935), S.655.
- [15] S.Estradère, Publ.Scient.Tech.Ministère de l'Air Nr.49 (1934).
- [16] W.Jost, Z.Elektrochem.Bd.41 (1935), S.183, 232; Bd.42 (1936), S.461.
- [17] W.G.Lovell, J.M.Campbell u.T.A.Boyd, Ind.Engng.Chem.Bd.26 (1934), S.1105.
- [18] H.T.Tizard u.D.R.Pye, Phil.Mag.Bd.44 (1922), S.791; (7) Bd.1 (1926), S.1094.
- [19] R.Duchêne, vgl. [1].
- [20] Maxwell u.R.V.Wheeler, Journ.Inst.Petr.Technol.Bd.14 (1929), S.175; Bd.15 (1930), S.408; J.K.Thompson u.Wheeler, ebenda Bd.21 (1935), S.931.
- [21] Vgl. insbes. N.Semenoff, Chemical Kinetiks and Chain Reactions, Oxford 1935; O.Todes, Acta Physicochim.Bd.5 (1936), S.785.
- [22] Christiansen, Kramers, Hinshelwood, vgl. Semenoff [21].
- [23] A.C.Egerton u.L.M.Pidgeon, Proc.Roy.Soc.A Bd.142 (1933), S.26.
- [24] Vgl. A.R.Ubbelohde, Z.Elektrochem.Bd.42 (1936), S.468.

- [25] A. Egerton, F. Ll. Smith u. A. R. Ubbelohde, Phil. Trans. Roy. Soc. London A Bd. 234 (1935), S. 433.
- [25a] G. D. Boerlage u. W. J. D. van Dyck, Journ. Inst. Petr. Technol. Bd. 21 (1935), S. 40.
- [26] L. S. Echols u. R. H. Pease, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 59 (1937), S. 766.
- [27] F. Patat u. H. Sachse, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen N. F. Bd. 1 (1935), S. 41; Ztschr. physikal. Chem. B Bd. 31 (1935), S. 105; E. W. R. Steacie, Journ. chem. Phys. Bd. 4 (1936), S. 461.
- [28] W. G. Lovell, T. A. Campbell, F. K. Signaigo u. T. A. Boyd, Ind. Engng. Chem. Bd. 26 (1934), S. 475; vgl. [17].
- [29] K. F. Bonhoeffer u. P. Haber, Ztschr. physikal. Chem. Bd. 137 (1928), S. 263.
- [30] W. M. Vaidya, Proc. Roy. Soc. A Bd. 147 (1934), S. 513.
- [31] K. Neumann, Forschung Bd. 5 (1934), S. 173; Bd. 7 (1936), S. 57; G. Beck u. Ch. R. Erichsen, VDI-Forschungsheft (1936), S. 377.
- [32] Raßweiler u. Withrow, vgl. [16].
- [33] A. Egerton u. L. M. Pidgeon, Proc. Roy. Soc. A Bd. 142 (1933), S. 26.
- [34] H. J. Emeléus, Journ. Chem. Soc. (1926), S. 2948; (1929), S. 1733.
- [35] A. R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc. A Bd. 152 (1935), S. 354, 378.
- [36] H. Nielsen, Forschung Bd. 4 (1933), S. 300.
- [37] A. Egerton, F. Ll. Smith u. A. R. Ubbelohde, Trans. Roy. Soc. London Bd. 234 (1935), S. 433.
- [38] E. Berl u. Mitarb., Ztschr. physikal. Chem. Bd. 139 (1928), S. 453; Bd. 145 (1929), S. 161; Bd. 148 (1930), S. 261.
- [39] M. Bodenstern, Ztschr. Elektrochem. Bd. 38 (1932), S. 911; Ztschr. physikal. Chem. B Bd. 12 (1931), S. 151.
- [40] Betreffs dessen, was sich bisher darüber aussagen läßt, vgl. [16], [21], [24], [35], [43] ferner B. Lewis u. G. v. Elbe, Journ. Am. Chem. Soc. Bd. 59 (1937), S. 976.
- [41] J. M. Campbell, W. G. Lovell u. T. A. Boyd, SAE-Journ. Bd. 26 (1930), S. 163.
- [42] L. E. Hebl u. T. B. Rendel, Journ. Inst. Petrol. Technol. Bd. 18 (1932), S. 187.
- [43] W. Jost, L. Fhr. v. Müffling u. W. Rohrmann, Z. Elektrochem. Bd. 42 (1936), S. 488.
- [44] J. M. Campbell, F. K. Signaigo, G. Lovell u. T. A. Boyd, Ind. Engng. Chem. Bd. 27 (1935), S. 593; vgl. [17], [28].
- [45] R. F. Banks, Journ. Inst. Petrol. Technol. Bd. 23 (1937), S. 63.

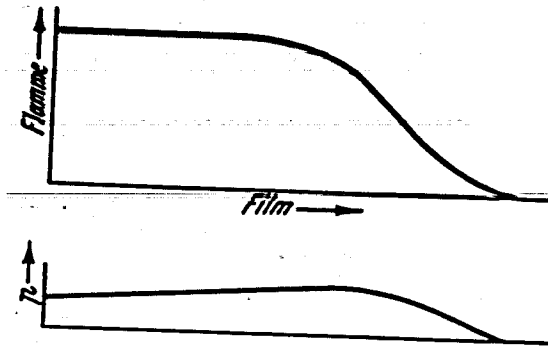


Abb.1 Flammenaufnahme und Druckdiagramm (schematisch)

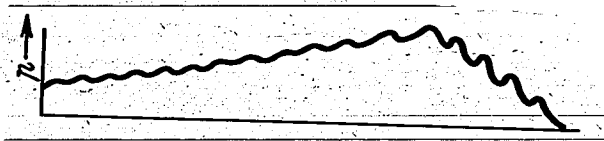


Abb.4 Druckdiagramm bei Flammen mit Stosswellen (schematisch)

000537

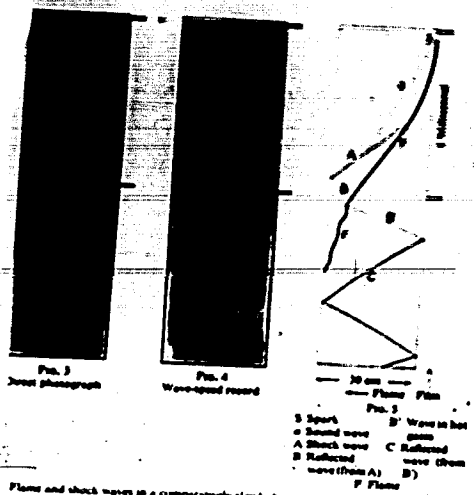


Abb.2 Flamme und Stosswelle von Payman und Titman



Abb.3 Flammenaufnahme mit Stosswellen

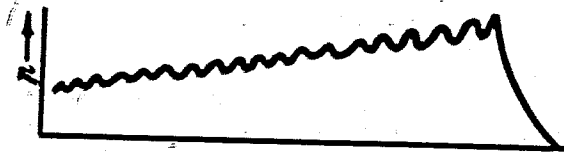


Abb. 5 Druckdiagramm bei Detonation (schematisch)

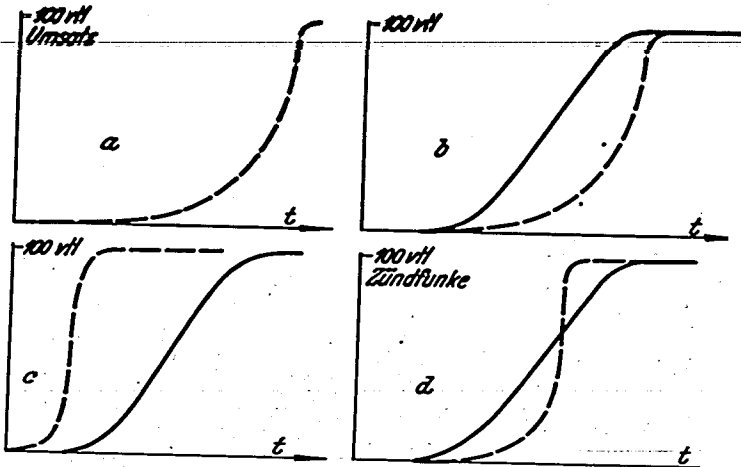


Abb. 7 Reaktionsfortschritt in Brennzzone und im Unverbrannten im Motor. (schematisch)

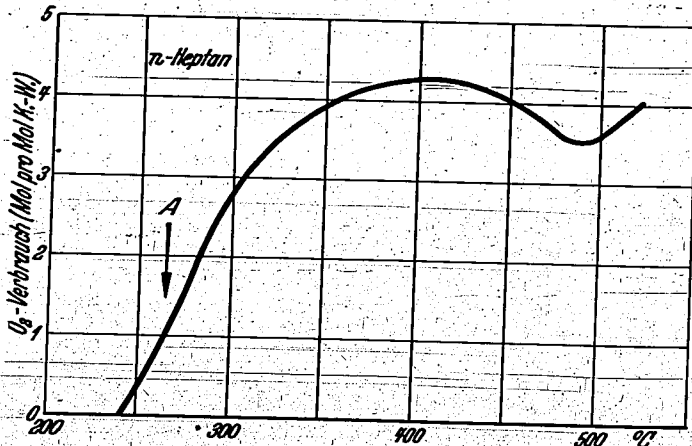


Abb. 8 Typischer Reaktionsverlauf für n-Heptan nach Edgar.

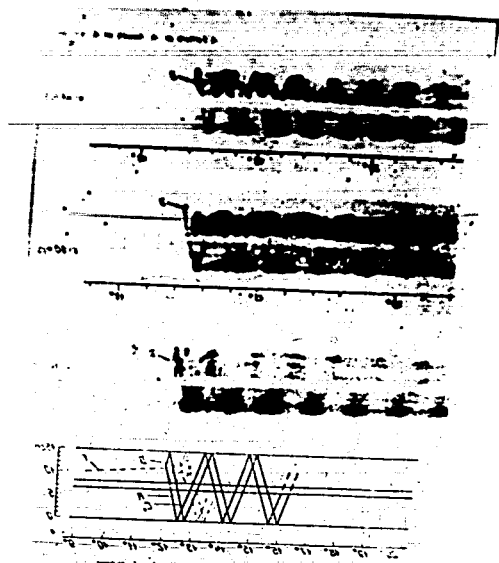


Abb. 6. Flammstrahl am Motor von Sokolik und Voinov; Detonationswelle soll das kleine, bei D nach rechts laufende Stückchen sein; die deutliche, nach links laufende Welle ist Stosswelle im Verbrannten.

000539

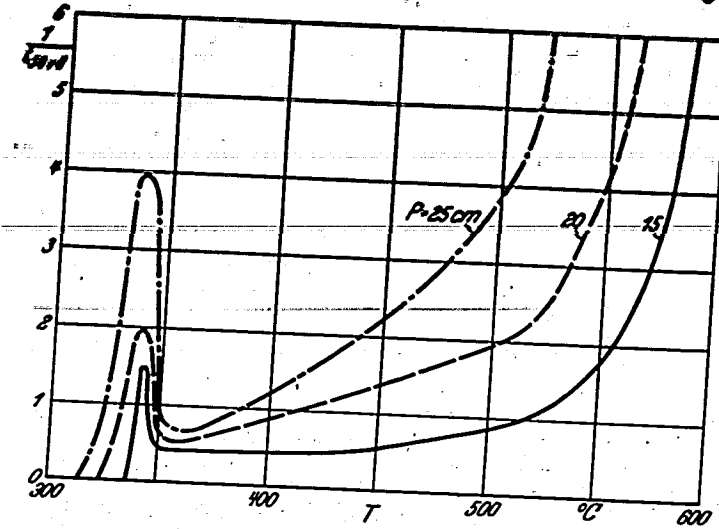


Abb.9 Oxydationsgeschwindigkeit von Pentan + Sauerstoff in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.

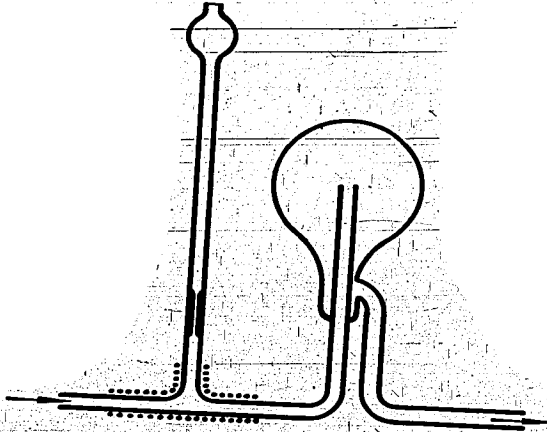


Abb.10 "Vergaser" zur Herstellung von Kohlenwasserstoff-Luftgemischen.

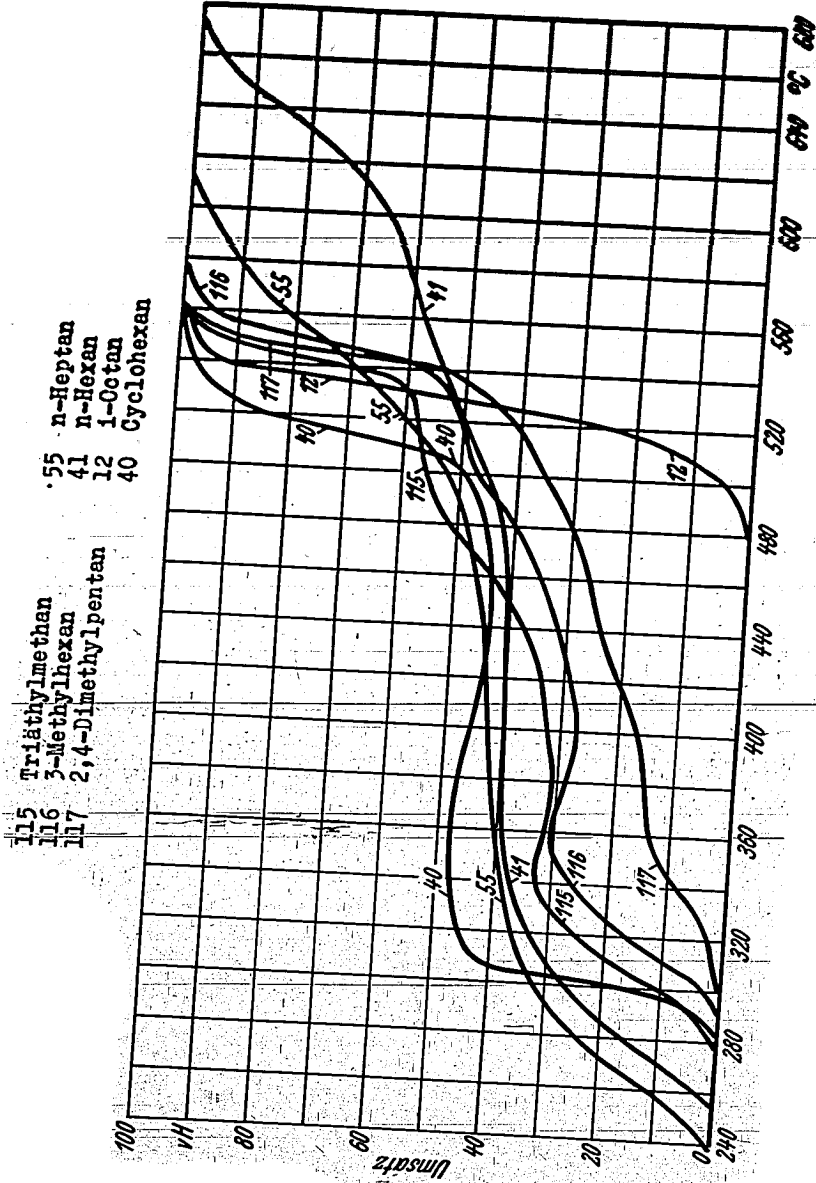


Abb. 11

000540

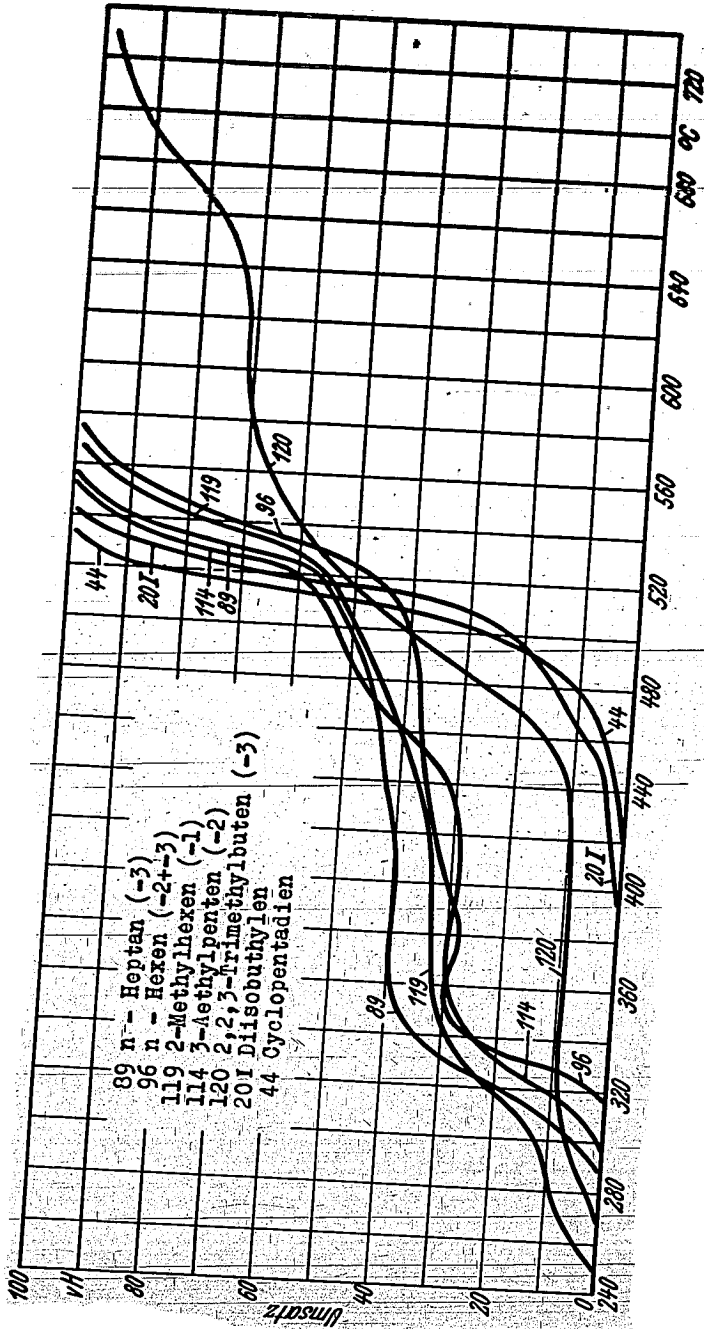


Abb. 12

25 Methanol
35 Aethanol
34 Xylol
28 Toluol

16 Benzol
136 Diäthylketon
138 Pinakolin
142 Diisopropyläther

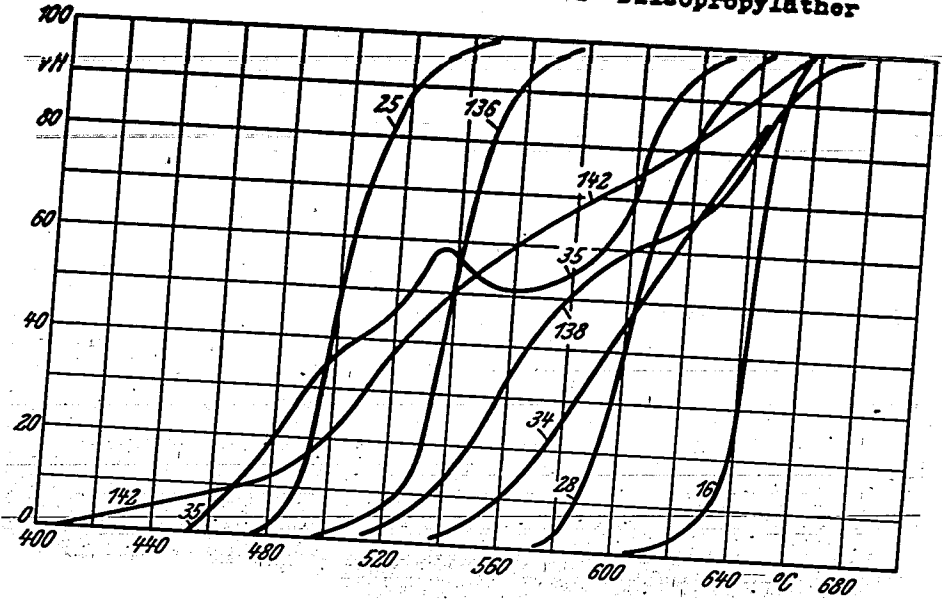
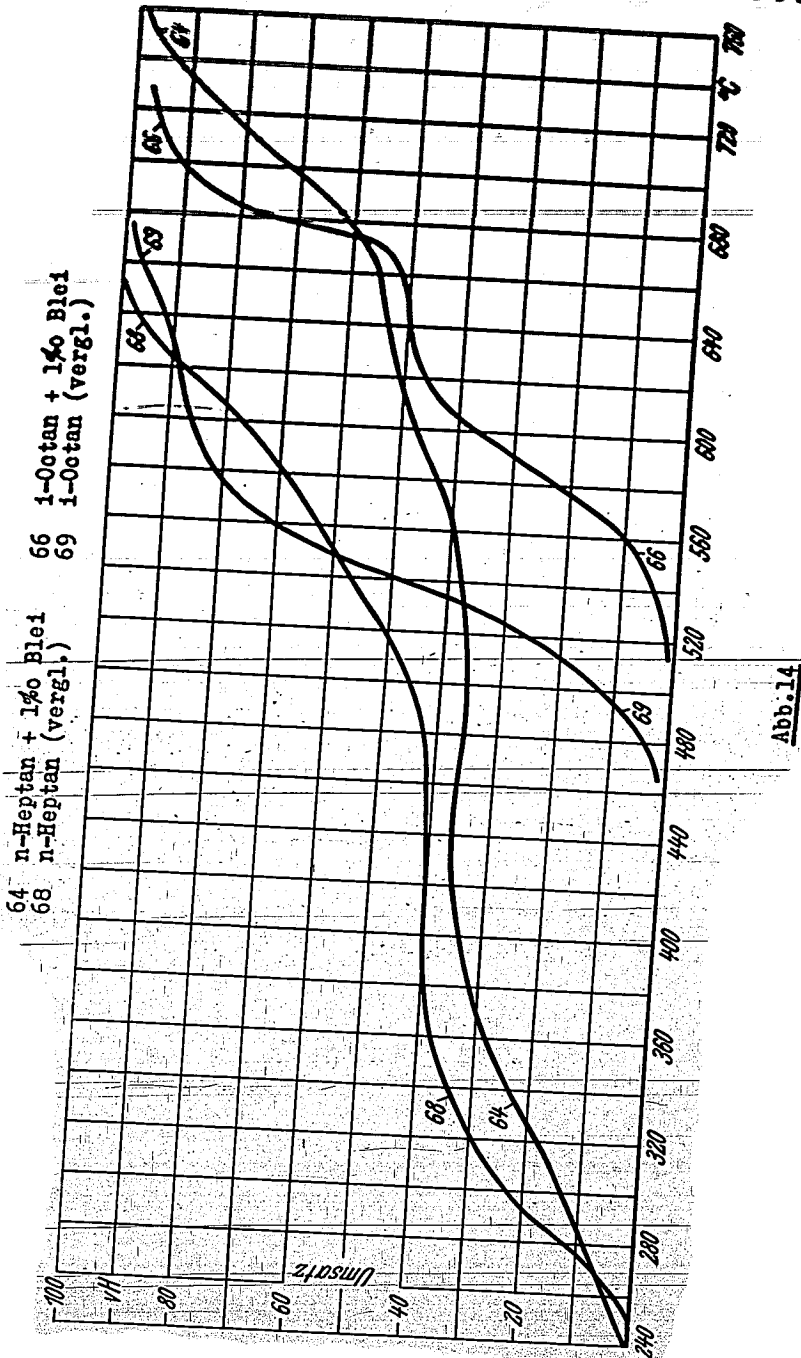


Abb. 13

000541



64 n-Heptan + 1% Blei
66 1-Octan + 1% Blei
68 n-Heptan (vergl.)
69 1-Octan (vergl.)

Abb. 14

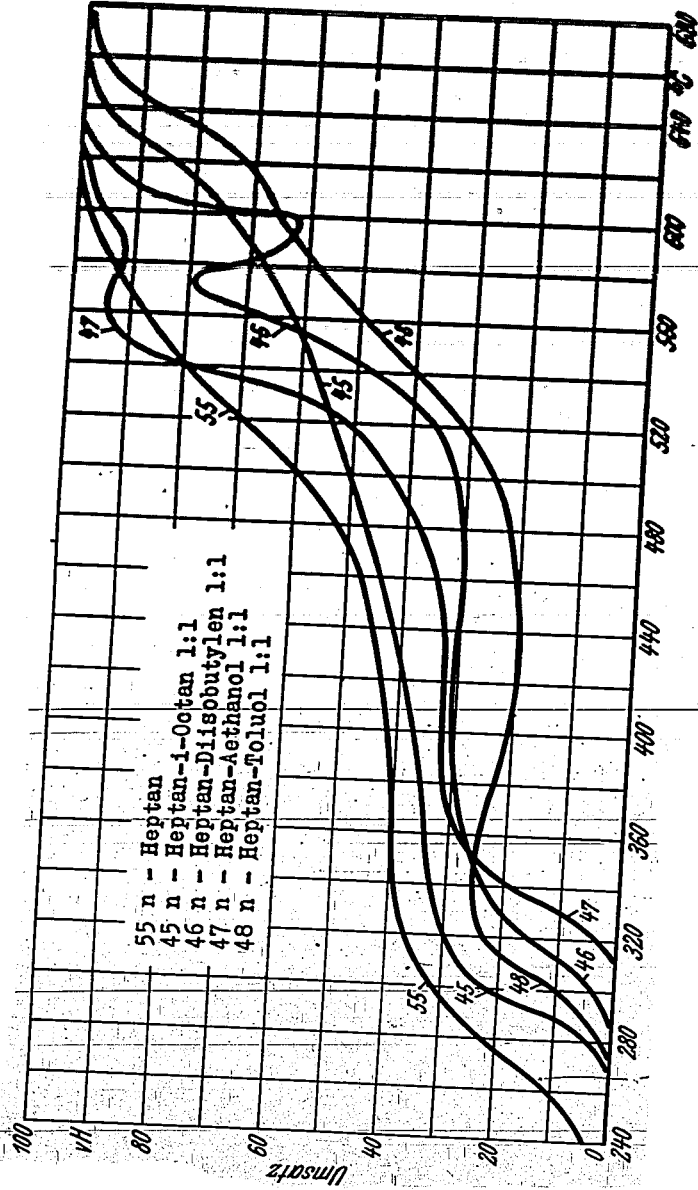


Abb. 15

000542

- 1 Stöchiometrisches n-Heptan-Luft-Gemisch.
 - 2 2x stöchiometrisches Heptan-Gehalt
 - 3 3x " " " " "
 - 4 4½x " " " " "
 - 5 Stöchiometrisches iso-Octan-Luft-Gemisch.
- 1 - 5 Minuten Reaktionsdauer

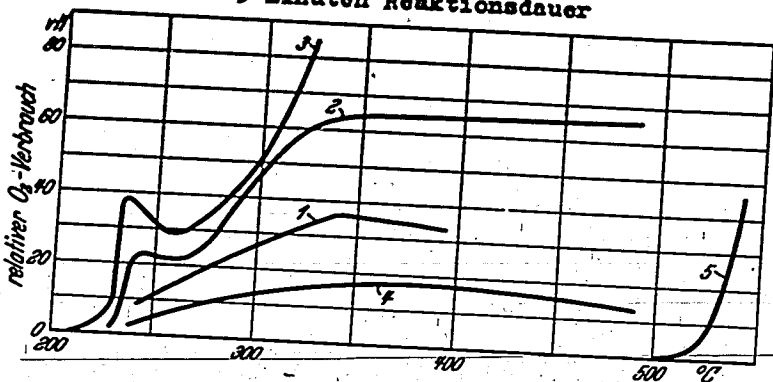


Abb. 16 Langsame Oxydation von Kohlenwasserstoff-Luftgemischen in verschiedener Zusammensetzung

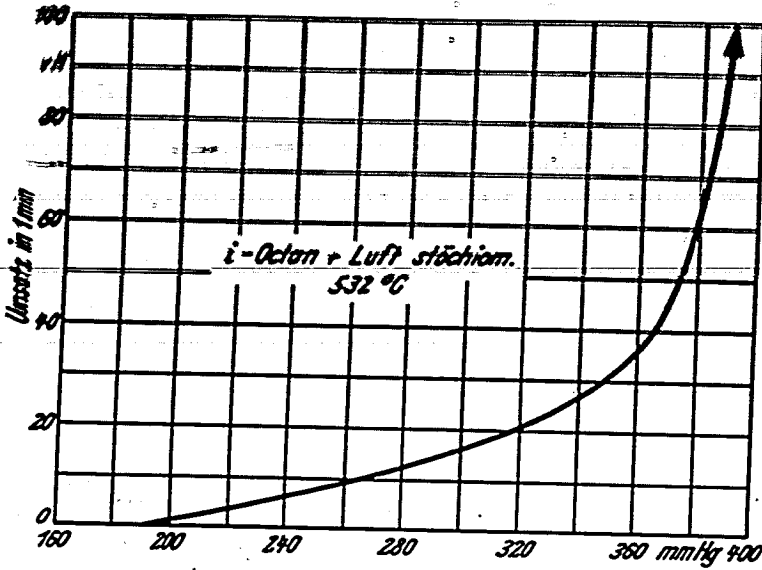


Abb. 17 Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit vom Druck

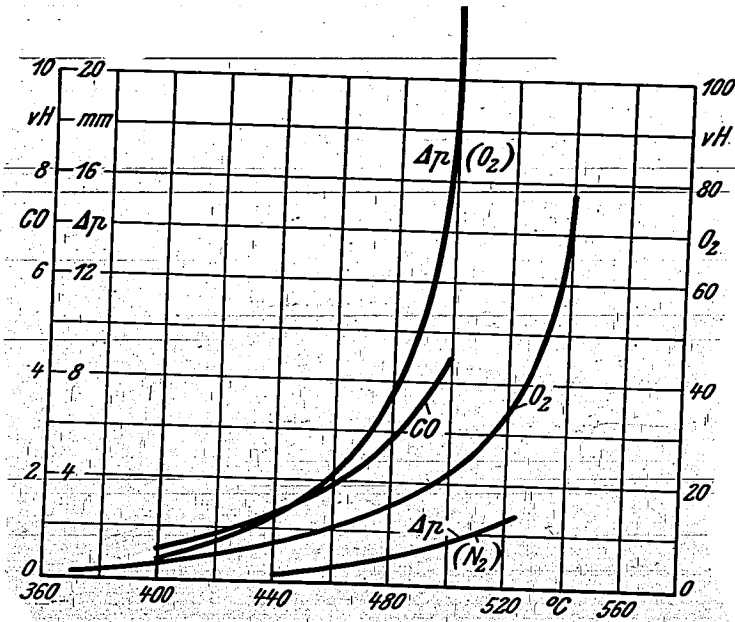


Abb. 18 Oxydation und thermischer Zerfall von Diäthylketon

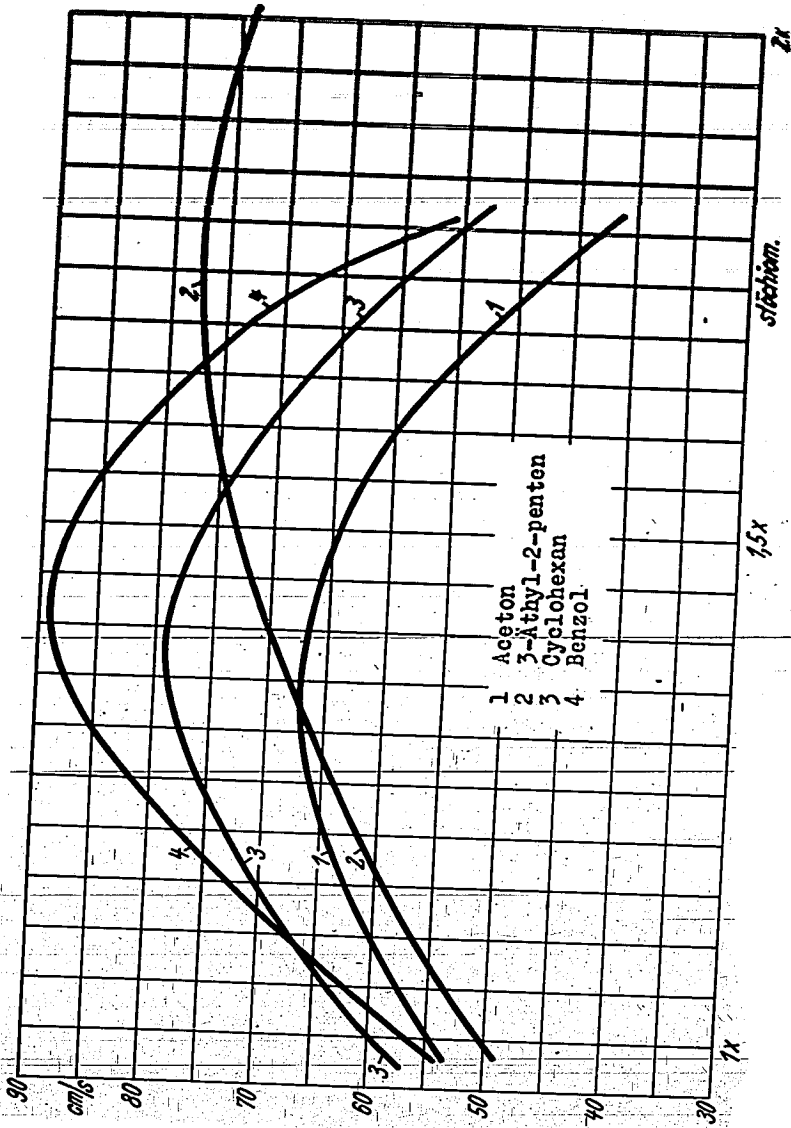
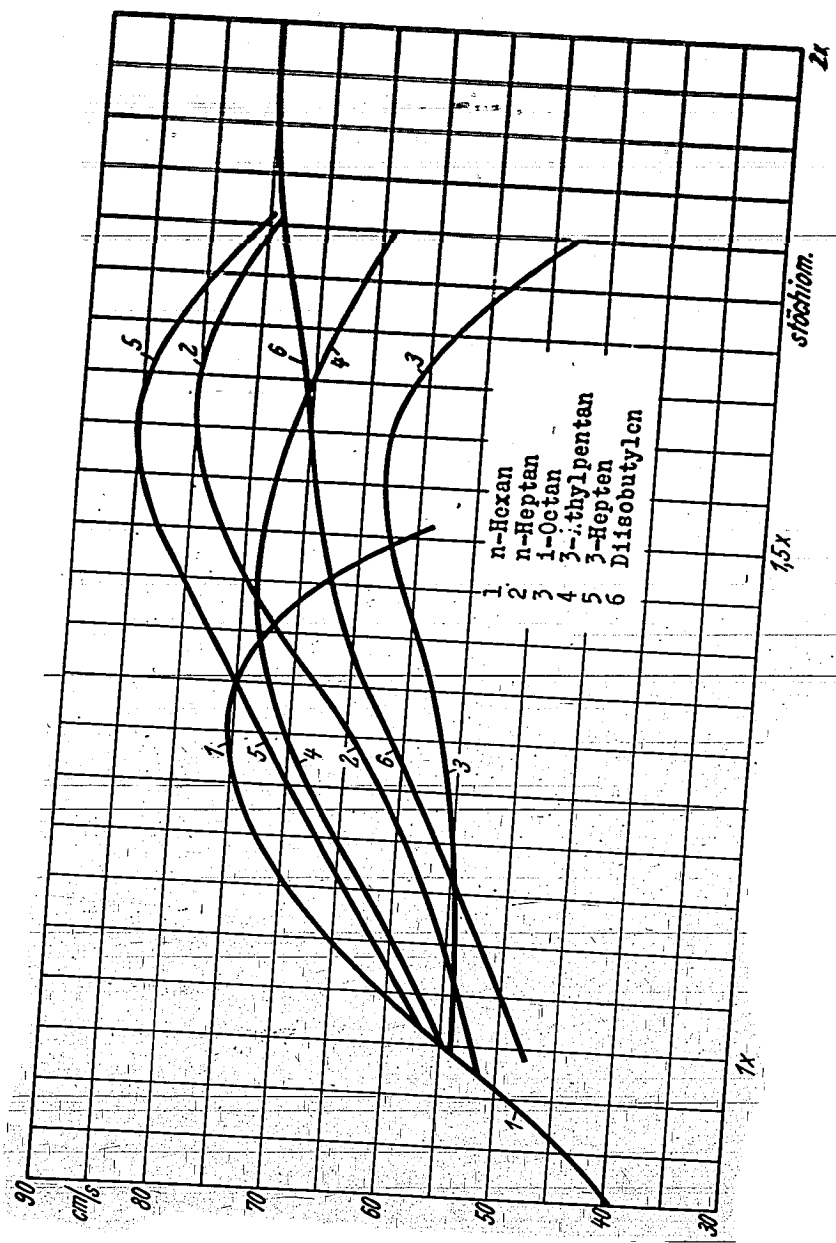


Abb. 20



stochiom.

Abb. 21

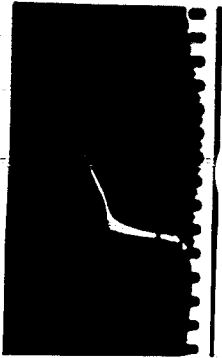


Abb. 21 Typische Aufnahmen
von einem Jet-Flammen-
strahl, der in einem
Kanal strömt. Die
Flamme ist durch
den Kanal geformt.



Abb. 22 Flammenaufnahmen mit
Stoßwellen; im oberen
Bild ist die Stoßwelle
von links nach rechts
zu sehen.



Abb. 23 Mildere Mischung
als bei Abb. 22; Flamme
mit Stoßwellen, aber
ohne Beschleunigung gegen
das Ende.

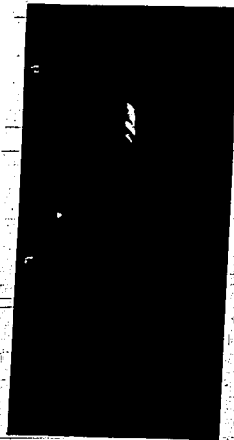


Abb. 24 Flamme ohne Stoß-
wellen, aber mit Beschleu-
nigung am letzten Ende.

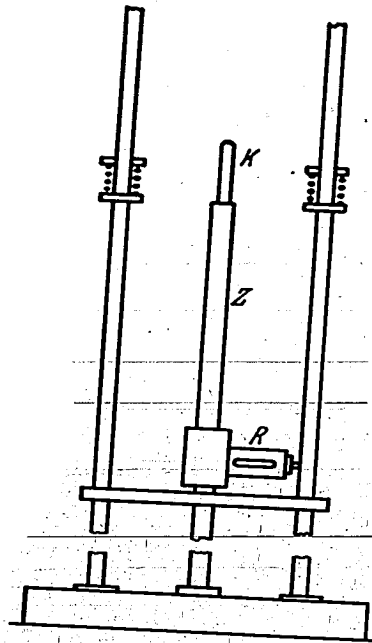
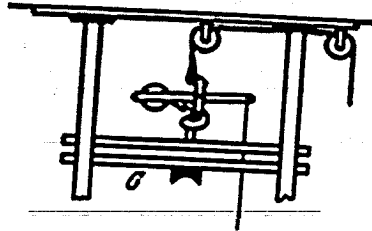


Abb.25 Skizze der Fallapparatur

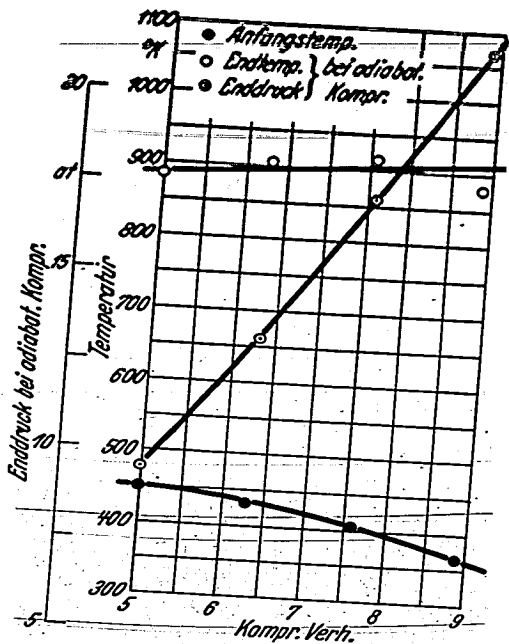


Abb. 28

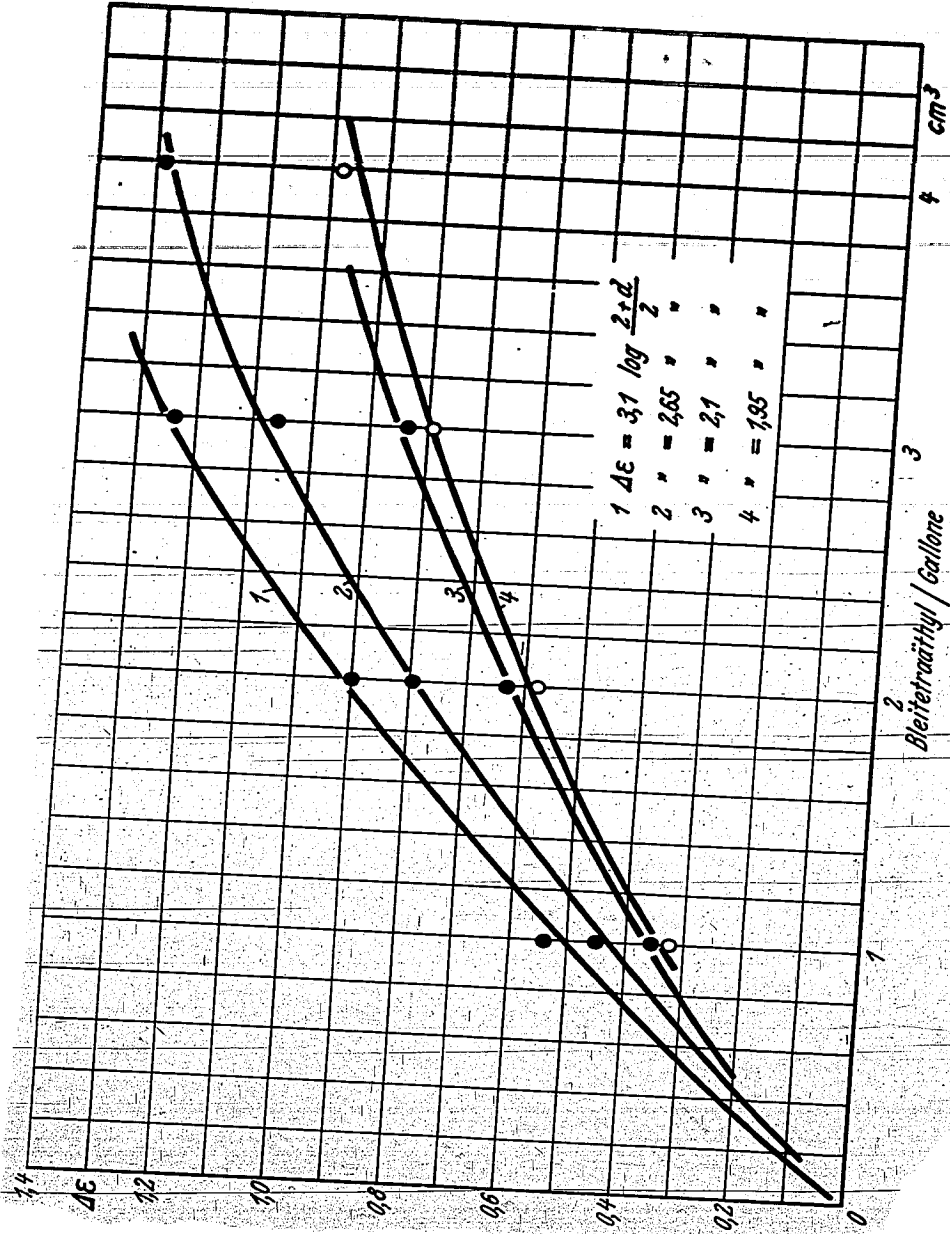


Abb. 30 Erhöhung der nutzbaren Kompr.-Verh. $\Delta \epsilon$ durch verschiedene Bleizusätze für 4 verschiedene Kraftstoffe.

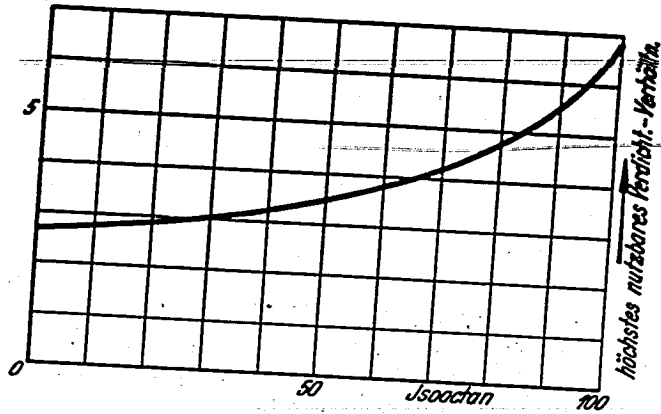


Abb. 29

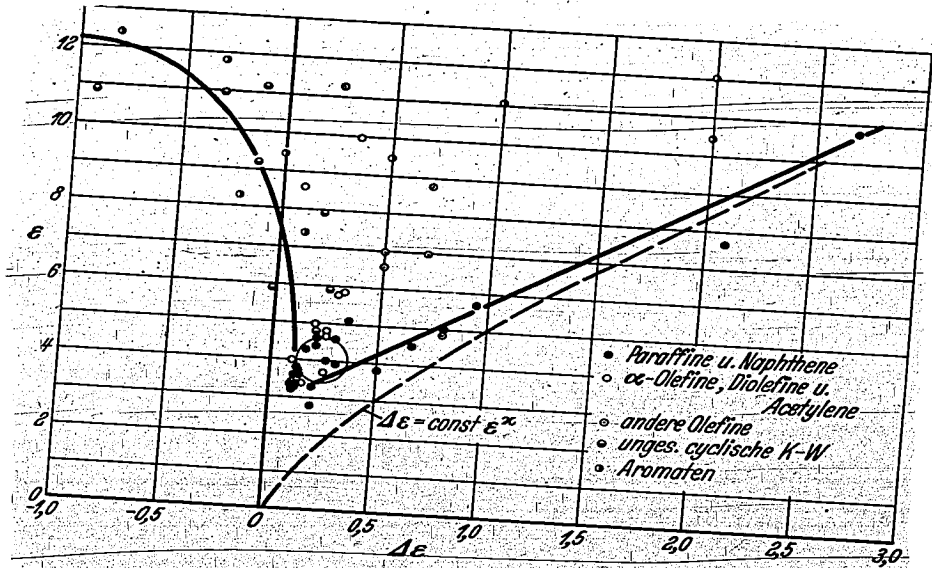


Abb. 31 Bleiempfindlichkeit verschiedener Kohlenwasserstoffe (Erhöhung des höchsten nutzbaren Kompr.-Verh. durch Zusatz von 1 ccm Athylfluid pro Gallone)

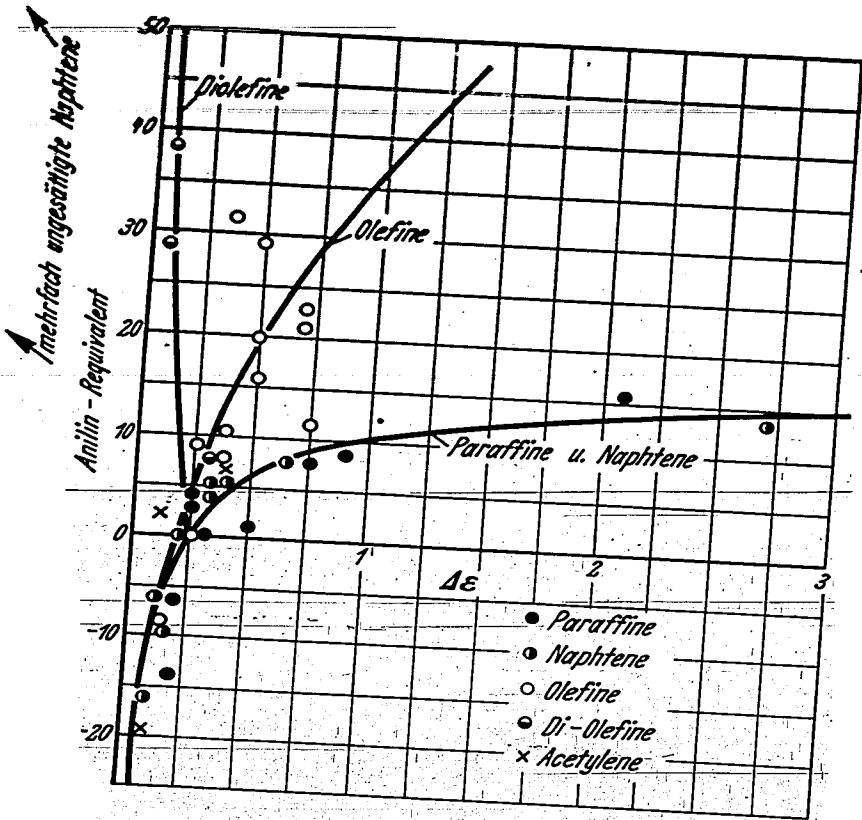


Abb. 32 Bleiempfindlichkeit gegen Mischoktanzahl (ausgedrückt durch Anilinäquivalent)