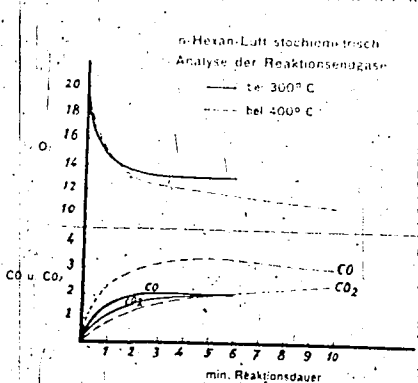
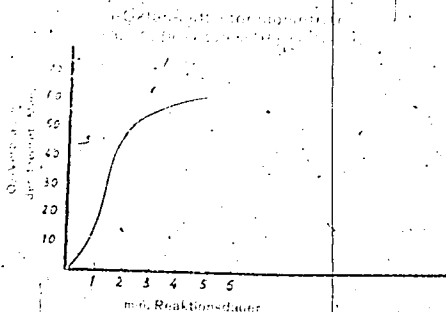


zustand eher erreicht als bei der niederen. Abbildung 5 zeigt den zeitlichen Verlauf der Reaktion bei zwei Temperaturen, die im Bereich des negativen Temperaturkoeffizienten liegen. Hier ist es unethalisch der ersten Minute bei der höheren Temperatur der Umsatz niedriger als bei der niederen Temperatur. Während dann ab etwa 100 C die Reaktion praktisch zum Stillstand kommt, geht sie bei 100 C noch langsam weiter, wobei offenbar jetzt die Zwischenprodukte langsam weiteroxydiert werden. Einen ersten Anhalt für die hier verlaufenden Vorgänge erhält man aus der Betrachtung des CO - und CO_2 -Gehaltes der Reaktionsendgase, obwohl die für die Zwischenreaktionen nachgehenden Produkte durch die Gasanalyse natürlich nicht erfasst werden. Man erkennt aber auf Abbildung 5, daß bei 300 C ebenso wie Sauerstoff auch CO und CO_2 einer



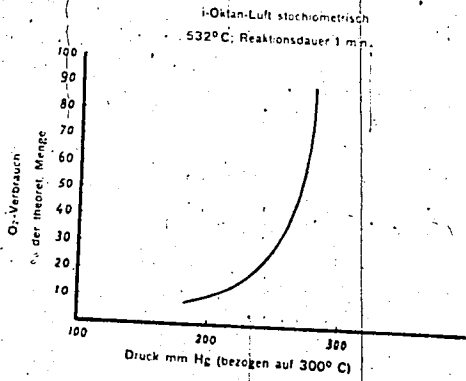
konstanten Konzentration zustreben, während bei 400° C die CO -Konzentration nach Durchlaufen eines Maximums wieder abnimmt, etwa im gleichen Maße wie gleichzeitig die CO_2 -Konzentration zunimmt. Zu einem gewissen Teil besteht also das Weiterlaufen der Reaktion bei der höheren Temperatur in einer langsamen, möglicherweise heterogen verlaufenden CO -Oxydation.

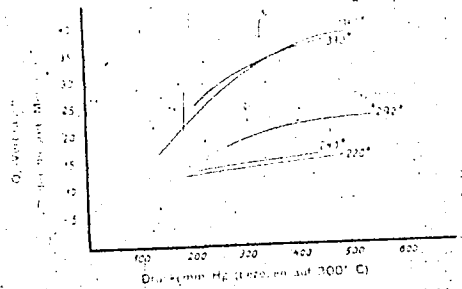
Betrachten wir nun den zeitlichen Verlauf der Reaktion bei einem i -Paraffin, dem i -Octan, so erhalten wir ein völlig anderes Bild (Abbildung 6). Hier nimmt die Geschwindigkeit des Umsatzes zunächst zu, durchläuft ein Maximum und fällt dann allmählich ab. Für die Reak-



tionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer erhält man eine Kurve, die von Semenov als entartete Explosion bezeichnet wurde, d. h. die Reaktion geht nur deshalb nicht in eine Explosion über, weil bereits die Konzentrationen der Reaktionspartner zu weit abgenommen haben. Der Wendepunkt der Kurve in Abbildung 6, also das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit, wird hier nach 90 sec erreicht, bei einem 30 bis 40%igen O₂-Verbrauch. Durch geringe Erhöhung des Druckes wird hier die Explosionsgrenze erreicht, wie Abbildung 7 zeigt, das die außerordentlich starke Abhängigkeit der Reaktion vom Druck erkennen läßt.

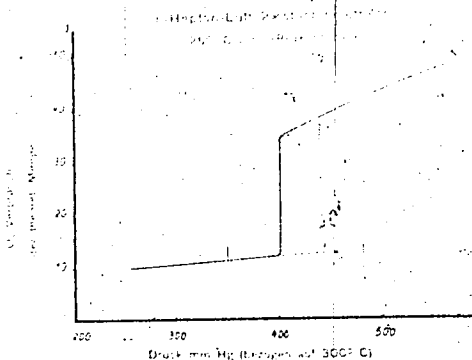
Abb. 7





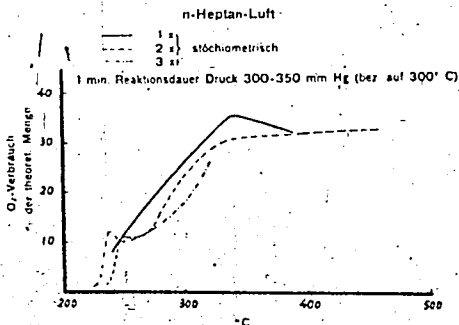
Auch in dieser Hinsicht erhält man bei den *n*-Paraffinen ein völlig anderes Bild (Abbildung 8). Bei den tiefsten Temperaturen ist eine merkliche Abhängigkeit vom Druck überhaupt nicht vorhanden, bei steigender Temperatur wird der Einfluß etwas deutlicher, ist aber auch hier noch wesentlich geringer als beim *i*-Octan, die Kurve hat auch eine ganz andere Gestalt. Der Umsatz strebt hier anders als beim *i*-Paraffin mit wachsendem Druck einem konstanten Endwert zu. Zwischen 250 und 300° C hat die Reaktion ein Gebiet der Unstetigkeit. Z. B. sehen wir bei der Kurve für 292° C, daß ganz unvermittelt bei einer geringen Steigerung des Druckes über eine kritische Grenze Explosion eintritt. Diese Erscheinung läßt sich besonders gut verfolgen an Gemischen, die mehr Kohlenwasserstoff als das stöchiometrische Gemisch enthalten. Bei diesen Gemischen ist der kritische Punkt nach niederen Drucken und Temperaturen verschoben. Abbildung 9 zeigt die entsprechende Kurve für ein doppelstöchiometrisches *n*-Heptan-Luft-Gemisch bei 250° C. Hier tritt bei etwa 400 mm Druck diese Unstetigkeit auf. Dieses Verhalten hat viel Ähnlichkeit mit dem thermischen Verhalten bestimmter Peroxyde, die nach den Untersuchungen von Harris, Egerton u. a. oberhalb eines kritischen Druckes explosionsartig zerfallen, unterhalb sich nur langsam zersetzen. Daß auch hier Zerfallsvorgänge stattfinden müssen, geht daraus hervor, daß erstens ein starker Druckanstieg von etwa 20% auftrat und zweitens die Analyse der Gase einen etwa gleichen Gehalt an CO und H₂ (etwa 17%) ergab; letztgenanntes kann nur aus Zerfallsvorgängen

Abb. 9



stammen und wurde infolge Sauerstoffmangels nicht weiter oxydiert. Die einfachste Verbindung, deren Zerfall gleiche Mengen CO und H_2 liefern würde, ist $HCHO$, dessen Auftreten bei Oxydationsprozessen häufig nachgewiesen ist. Wie sehr die Lage der Unstetigkeitsstelle von Zufälligkeiten abhängt, zeigt der eine besonders eingezeichnete Punkt auf Abbildung 9, der bei einer Wiederholung des Versuches bei einem Druck weit oberhalb von 400 mm erhalten wurde. Dieser Wert schließt sich vollständig den bei niederen Drucken erhaltenen Werten an, wie die gestrichelte Linie erkennen läßt. Solche Verschiebungen sind vermutlich durch geringe Änderungen in dem Oberflächenzustand der Gefäßwand bedingt, die ja einen starken Einfluß auf die ganzen Vorgänge hat.

Abb. 10

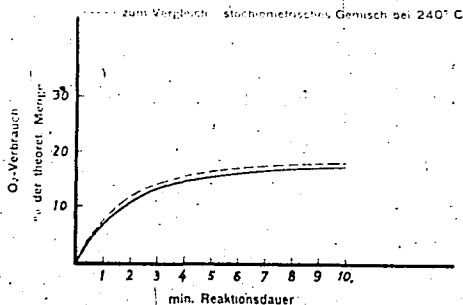


Der Verlauf der Reaktion bei den fetteren Gemischen in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt Abbildung 10. Man sieht bei dem doppelt- und dreifachstöchiometrischen Gemisch das Auftreten der Unstetigkeit in Form eines plötzlichen steilen Anstiegs bei etwa 250° C; je fetter das Gemisch ist, bei um so niedrigerer Temperatur tritt das erste Maximum auf. Beim theoretischen Gemisch tritt bei den hier angewandten Drücken die Unstetigkeit noch nicht auf. Im übrigen ist zu bemerken, daß der Sauerstoffverbrauch in Prozent der theoretischen Menge, also in Mol pro Mol Kohlenwasserstoff für die verschiedenen Gemische nur wenig verschieden ist. Für die Beurteilung des weiteren Verlaufs der Kurven ist zu berücksichtigen, daß die vorhandene O₂-Menge bei den fetteren Gemischen nur ein Bruchteil der theoretischen Menge ist und daß etwa beim dreifachstöchiometrischen Gemisch bei 33% O₂-Verbrauch die Reaktion aus Sauerstoffmangel zum Stillstand kommen muß.

Daß der O₂-Verbrauch direkt proportional der vorhandenen Kohlenwasserstoffmenge ist und von der anwesenden O₂-Konzentration nicht abhängt, erkennt man auch aus den Abbildungen 11 und 12, die bei

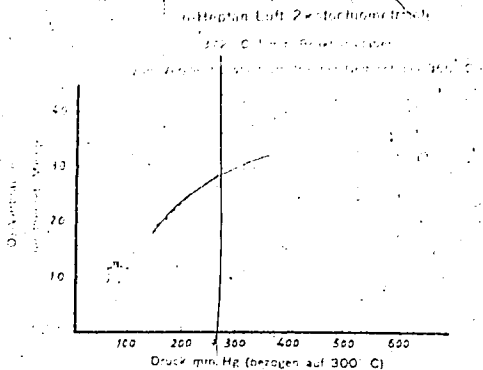
n-Heptan-Luft 2×stöchiometrisch
241° C, Druck = 370 mm Hg (bez. auf 300° C)

Abb. 11



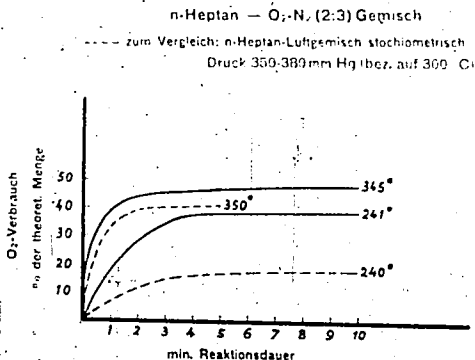
einem doppeltstöchiometrischen Gemisch die Abhängigkeit des Umsatzes von der Reaktionsdauer und dem Druck zeigen. In beiden Fällen ist zum Vergleich die entsprechende Kurve für das theoretische Gemisch mit eingezeichnet und man erkennt, daß praktisch kein Unterschied vorhanden ist.

Abb. 12



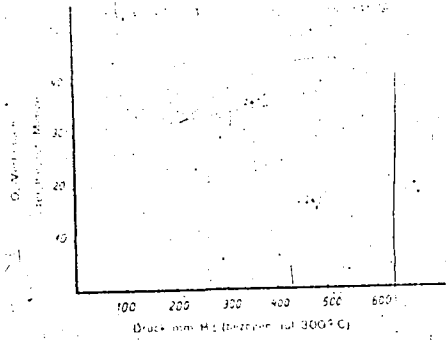
Es überraschte daher, daß bei einem Gemisch, dessen Zusammensetzung gegenüber dem theoretischen in der Weise geändert war, daß $\frac{1}{2}$ des Luftstickstoffs durch Sauerstoff ersetzt wurde, so daß die anfängliche O₂-Konzentration also 40% betrug, eine Erhöhung des Sauerstoffverbrauchs eintrat (Abbildungen 13 und 14). Dieser Effekt ist allerdings

Abb. 13



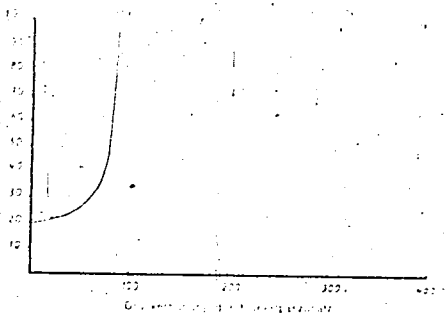
nur deutlich bei den tiefsten Temperaturen, bei denen unter diesen Versuchsbedingungen überhaupt eine Reaktion beobachtbar ist. Bei höheren Temperaturen verschwindet diese Erscheinung weitgehend, wie die Figuren zeigen. Da bei den tiefsten Temperaturen die Reaktion vermutlich

Abb. 11



weitgehend durch heterogene Vorgänge bestimmt wird, läßt sich annehmen, daß dieser Effekt vielleicht durch Adsorptionsvorgänge bedingt ist, die bei höherer Temperatur zurückgedrängt werden.

Wie bereits oben gezeigt wurde, ist die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck bei *n*- und *i*-Paraffinen außerordentlich verschieden. Bei den obenerwähnten Versuchen wurde der Druck in der Weise geändert, daß von einem vorbereiteten Kohlenwasserstoff-Luft-Gemisch wechselnde Mengen in das Reaktionsgefäß eingelassen wurden; es wurden also stets im gleichen Maße auch die Konzentrationen der reagierenden Stoffe verändert. Nun ist bekannt, daß man bei Kettenreaktionen, mit denen man es hier ausschließlich zu tun hat, wichtige Rückschlüsse auf den Mechanismus des Kettenablaufs ziehen kann aus den Ergebnissen, die man erhält, wenn man die Konzentrationen der reagierenden Stoffe konstant läßt und nur den Gesamtdruck durch Zugabe inerte Gase ändert. Hierbei werden infolge der veränderten Diffusionsverhältnisse in erster Linie die Rekombinationsvorgänge der Kettenträger geändert. Abbildung 15 zeigt den Umsatz in *i*-Octan- und *n*-Hexan-Sauerstoff-Gemisch theoretischer Zusammensetzung in Abhängigkeit vom Stickstoffzusatz, wobei die Bedingungen so gewählt sind, daß bei Abwesenheit von Inertgas gleicher Umsatz statt hat. Der Unterschied des Verhaltens von *n*- und *i*-Paraffin ist hier ganz besonders deutlich ausgeprägt. Während bei *i*-Octan eine Erhöhung des Druckes auf noch nicht das Doppelte zur Explosion führt, ist beim *n*-Hexan praktisch keine



Veränderung bemerkbar. Die Theorie der Kettenreaktionen läßt eine Kurve, wie wir sie für das *i*-Octan-Sauerstoff-Gemisch erhalten, erwarten unter der Bedingung, daß die Primärreaktion in der Gasphase erfolgt, daß Kettenverzweigung in der Gasphase stattfindet und daß Kettenabbruch an der Wand erfolgt, wobei die Wahrscheinlichkeit, daß die an die Wand gelangenden aktiven Teilchen dort auch wirklich inaktiv gemacht werden, nicht wesentlich von 1 verschieden ist. Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Fremddruck tritt bei Kettenreaktionen dann ein, wenn entweder die Wahrscheinlichkeit, daß die an die Wand gelangenden Ketten dort auch wirklich abgebrochen werden, sehr klein gegen 1 ist, oder wenn sowohl Einleitung wie Abbruch der Reaktionsketten an der Wand erfolgt. Daß die Einflußlosigkeit des N_2 -Zusatzes bei der *n*-Hexanoxydation nicht auf der geringen Wahrscheinlichkeit der Inaktivierung der an die Wand gelangenden Kettenträger beruhen kann, geht aus folgendem hervor. In Versuchen, die vor einiger Zeit von Maess¹⁾ veröffentlicht wurden, wurde die Oxydation von *n*-Heptan künstlich eingeleitet durch Zugabe von Azomethan, das dann durch ultraviolette Strahlung photochemisch zersetzt wurde, wobei die auftretenden Radikale eine Oxydation von Heptan veranlaßten bei Temperaturen, bei denen eine Oxydation von allein noch nicht eintritt. Die Bildung der Radikale und damit die Einleitung der Reaktionskette erfolgt unter diesen Umständen also sicher in der Gasphase. Es ist interessant, daß nun unter diesen Umständen ein N_2 -Zusatz den Umsatz

¹⁾ R. Maess, Öl u. Kohle 15 (1939), 299 u. 321.

Zahlentafel

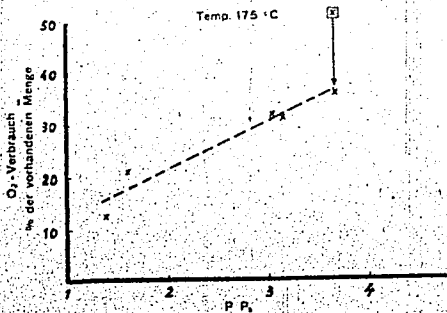
Versuch Nr.	mm Heptan	mm Azomethan	mm Sauerstoff	mm Stickstoff	Luftaufnahme zu Sauerstoff
79	40,0	38,2	90,4	64,1	11,4
74	39,8	38,0	92,2	104,0	19,5
80	39,0	39,2	91,8	399,1	28,9
75	40,0	38,4	101,6	387,2	31,4
76	39,0	39,2	92,6	512,8	47,4

Einfluß von Stickstoff auf die durch Azomethan photochemisch induzierte Oxidation von *n*-Heptan (175° C)

ganz erheblich erhöhte, wie die Tabelle aus der Arbeit von Maess erkennen läßt. Trägt man die Werte in Abhängigkeit vom N₂-Zusatz graphisch auf (Abbildung 16), wobei der letzte Wert auf gleichen Azomethandruck, der bei den anderen Versuchen angewandt wurde, korrigiert ist, so zeigt sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit etwa linear mit dem Druck ansteigt, wie man es erwartet, wenn Ketteneinleitung im Gasvolumen mit Kettenabbruch an der Wand, und zwar mit einer von 1 wenig verschiedenen Wahrscheinlichkeit, erfolgt und wenn keine Kettenverzweigung stattfindet, was für die besonderen Versuchsbedingungen, sehr niedrige Temperatur, wohl zutrifft.

Einfluß von N₂-Zusatz auf die durch Azomethan photosensibilisierte Heptanoxydation

Abb. 16



Ziehen wir aus diesen Ergebnissen die Folgerung für die obigen Versuche, so kommt man zu dem Schluß, daß die Einflußlosigkeit des Fremdgaszusatzes beim *n*-Hexan nur darauf beruhen kann, daß hier Ketten-einleitung und Abbruch an der Wand erfolgen, während beim *i*-Octan die Reaktion in der Gasphase beginnt.

Es ist häufig die Vermutung ausgesprochen worden, daß die Oxydation durch thermischen Zerfall der Kohlenwasserstoffe eingeleitet wird. Dies dürfte beim *i*-Octan zutreffen, zumal auch die Oxydation erst in einem Temperaturgebiet merkbar wird, in dem auch ein meßbarer thermischer Zerfall einsetzt. Die Annahme, daß bei bestimmten Typen von Kohlenwasserstoffen unter unseren Versuchsbedingungen die Oxydation durch einen thermischen Zerfall eingeleitet wird, wird weiter nahegelegt durch Versuche an Ketonen (unveröffentlichte Versuche von Maess). Niedrigsiedende oder stark verzweigte Ketone sind gegenüber Sauerstoff ähnlich beständig wie stark verzweigte Paraffine. Ihr Zerfall ließ sich in unserer Versuchsanordnung besonders bequem an Hand des dabei auftretenden CO nachweisen. So wurde z. B. beim Methyläthylketon gefunden, indem einmal Luft, einmal reiner Stickstoff zugesetzt wurde, daß Oxydation erst in einem Temperaturbereich merkbar wurde, in dem auch, bei Gegenwart von N₂, CO durch thermischen Zerfall auftrat. Das hier mitgeteilte Ergebnis, daß beim *i*-Paraffin die Einleitung der Oxydation in der Gasphase erfolgt, spricht weiterhin für die Annahme eines thermischen Zerfalls als Primärakt.

Bei den *n*-Paraffinen ist eine solche Parallele zwischen thermischem Zerfall und Oxydationsbeginn unter unseren Versuchsbedingungen nicht festzustellen. Bei Temperaturen in der Gegend von 200° C, bei denen die Oxydation merklich wird, ist ein thermischer Zerfall noch völlig unmeßbar. Wie die oben mitgeteilten Versuche gezeigt haben, findet außerdem der Primärschritt der Oxydationsreaktion nicht in der Gasphase, sondern an der Gefäßwand statt, so daß man wohl eine heterogene Katalyse anzunehmen hat. Es bleibt noch die Frage zu klären, warum die stark verzweigten Paraffine nicht in dieser Weise reagieren können. Bisher lassen sich darüber nur Vermutungen aufstellen, etwa daß diese katalytische Reaktion das Vorhandensein mindestens zweier nebeneinander befindlicher sekundärer C-Atome im Molekül erfordert.

Bei der Frage der Übertragbarkeit der hier gewonnenen Ergebnisse auf Motorverhältnisse ist zu berücksichtigen, daß man es im Motor mit erheblich höheren Drucken und sehr kleinen Reaktionszeiten zu tun hat,

so daß Diffusionsvorgänge von und zur Wand sicher nur eine untergeordnete Rolle spielen können. Außerdem haben wir bei den hier mitgeteilten Versuchen nach Möglichkeit Temperaturbereiche im Reaktionsvolumen hergestellt, während an Motor starke Temperaturdifferenzen vorhanden sind und insbesondere im entscheidenden Reaktionsstadium die Wand wesentlich kühler als die Gemischschicht wird, was für die Beurteilung ihrer katalytischen Wirksamkeit wichtig ist. Einen Anhalt dafür, daß die Vorgänge unter den veränderten Bedingungen anders verlaufen, erhält man z. B. auch aus der Tatsache, daß die Temperaturen, bei denen unter motorähnlichen Bedingungen bei *n*-Heptan und *i*-Octan Selbstzündung einsetzt, nur etwa 100. auseinanderliegen, während hier für das Einsetzen einer merklichen Oxydation bei den gleichen Stoffen eine Temperaturdifferenz von etwa 300. gefunden wurde.

Zusammenfassung.

Gradkettige Paraffine zeigen unter den Bedingungen der langsamen Oxydation bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre im theoretischen Gemisch mit Luft bei einer Temperatur von etwas oberhalb 200. C einen beginnenden Sauerstoffangriff, der dann über einen größeren Temperaturbereich ziemlich konstant bleibt oder sogar wieder etwas abnimmt. Erst bei etwa 500. C nimmt unter diesen Bedingungen die Oxydationsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur wieder zu und geht dann schnell in Entzündung über. Untersuchungen über den Einfluß von Inertgaszusatz auf die Reaktionsgeschwindigkeit ergeben, daß in dem unteren Temperaturgebiet die Einleitung der Oxydation durch die Bildung aktiver Zentren in einer katalytischen Reaktion an der Gefäßwand erfolgt und mit der thermischen Beständigkeit der Moleküle in keinem direkten Zusammenhang steht.

Im Gegensatz hierzu ist bei stark verzweigten Paraffinen eine Oxydation erst merkbar bei Temperaturen, bei denen auch ein thermischer Zerfall der Verbindungen einsetzt. Hier zeigen die Versuche über den Einfluß von Inertgas, daß der Reaktionsbeginn in der homogenen Gasphase stattfindet, wodurch weiterhin ein direkter Zusammenhang zwischen thermischem Zerfall und Oxydation wahrscheinlich gemacht wird.

Die vorstehenden Versuche wurden im Jahre 1936 im Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Hannover durchgeführt im Rahmen eines Forschungsauftrages der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt, Berlin-Adlershof, an Herrn W. Jost.

V i s s p r a c h e

Zweise. Ich wollte nur kurz bemerken, daß die Ergebnisse von Herrn Schmidt doch eine sehr deutliche Abhängigkeit von der Kompressionszahl zeigen und von Druck zeigen. Eine Deutungsmöglichkeit liegt nahe, wenn man die Bildung und spontane Zersetzung von intermediären Verbindungen, etwa eines Peroxydes, annimmt. Dann würde man immer ein Gleichgewicht haben zwischen Bildung und Zersetzung. Und je höher der Druck wird, um so mehr wird der Dissoziation entgegengearbeitet. Um so mehr sollte sich also die Kurve nach rechts verschieben. Das Maximum entspricht diesem Gleichgewicht. Das Verschieben der Kurven nach rechts mit steigendem Kompressionsverhältnis würde dann einem Zurückgehen der einen Reaktion, nämlich der Rückreaktion, entsprechen. Das spontane Absinken könnte dadurch zu deuten sein, daß bei den Maxima, die vorher auftraten, die kritische Konzentration, die zur Zündung führen kann, noch nicht erreicht war, und daß sie in diesem Fall erreicht ist, so daß Klopfen einsetzt und entsprechend dann auch ein Temperaturabfall festgestellt werden würde.

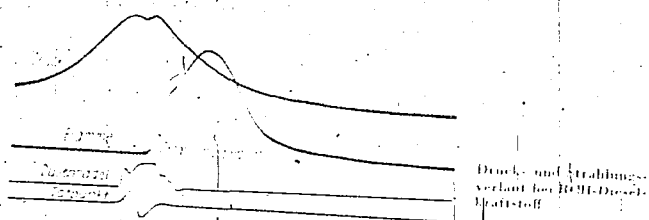
Kamm: Bei dem sehr zündwilligen RCH-Dieselmotorkraftstoff (Ruhr-Chemie-Dieselmotorkraftstoff) wurde beobachtet, daß der bei vollständig rußfreiem Quarzfenster gemessene Zündverzug anfänglich kleiner war als nach kurzer Zeit. Die Auswertung der gemessenen Zündverzugs-grenzen gab auf diese Weise einen Cetanzahlbereich von etwa 90 bis 78.

Ist das Quarzfenster nicht vollkommen rußfrei, aber die Flamme noch deutlich sichtbar, so wird von vornherein für das RCH-Öl die Cetanzahl 78 gefunden. Damit lag die Vermutung nahe, daß durch das Auftreten chemischer Vorreaktionen die Zündverzugs-messungen beeinflusst werden.

Bei der Luftfahrtforschungsanstalt Hermann Göring in Braunschweig konnte tatsächlich gefunden werden, daß beim RCH-Dieselmotorkraftstoff chemische Reaktionen im Motor vor der eigentlichen Selbstzündung auftreten. Es entstand sogar eine deutlich blaue Flamme, die durch das Quarzfenster beobachtet werden konnte. Diese blaue Flamme wird vermutlich nur mit vollkommen reinem Quarzfenster von der Fotozelle erfaßt und schon durch geringe Rußteilchen absorbiert, so daß der gemessene Zündverzug größer wird. Nach vollständiger Absorption der blauen Flamme bleibt der gemessene Zündverzug gleich.

Diese vor der eigentlichen Flamme auftretenden chemischen Umsetzungen sind — wie bei Herrn Schmidt festgestellt wurde — mit einer kleinen Drucksteigerung verbunden. Wenn nun die Fotozelle die chemischen Vorreaktionen nicht erfaßt, aber diese mit einer Druckänderung verbunden sind, so unterscheidet sich der Druckverzug (Zeit zwischen Einspritzbeginn und Druckbeginn) vom Flammverzug (Zeit zwischen Einspritzbeginn und Flammenbeginn).

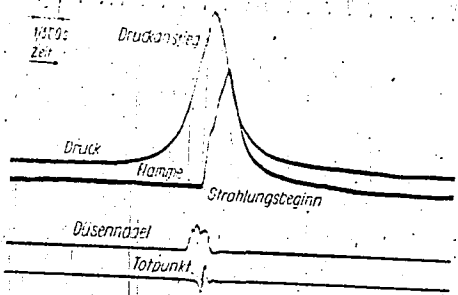
An Hand einiger Bilder kann gezeigt werden, daß bei Messungen mit dem Schleifenoszillographen der Druck vor der Flamme, der Druck und die Flamme miteinander und die Flamme vor dem Druck auftreten.



Druck- und Strahlungsverlauf bei RCH-Dieselmotoren

Aus Abbildung 1, die den Druck- und Strahlungsverlauf von RCH-Dieselmotoren mit der Cetanzahl 78 darstellt, geht hervor, daß der Druck vor der Strahlung anspricht, was mit der bereits oben erwähnten chemischen Vorreaktion zu deuten wäre.

Abb. 2



Druck- und Strahlungsverlauf bei Abadan-Gasöl

Abbildung 2 zeigt den Druck- und Strahlungsverlauf von Abadan-Gasöl mit der Cetanzahl 61. Hier fällt der Druckbeginn mit dem Flammbeginn zusammen.

Schließlich wird noch bei einem Gemisch aus 40 Vol % Cetan und 60 Vol % Methyl-naphthalin (also Cetanzahl 40) gefunden, daß die Strahlung schon vor dem Druck einsetzt. In diesem Fall wären die vor der eigentlichen Selbstzündung auftretenden chemischen Umsetzungen mit einer Strahlung ohne Druck verbunden.

Die angeführten Versuche zeigen eine Abhängigkeit der chemischen Vorreaktionen von der Zusammensetzung des Kraftstoffes. Eine quantitative Analysierung der Reaktionsprodukte wird angestrebt.

Druck- und Strahlungs-
verlauf bei Gemisch aus
10 Vol.-% Octan und
90 Vol.-% Methyl-
Naphthalin



Dankkühler: Darüber, wie diese Einflüsse des Druckes zu deuten sind, sollte man jetzt noch nicht urteilen, bevor man nicht wirklich analysiert hat. Die Analysen sind außerordentlich schwierig. Wir selbst sind uns dessen bewußt und haben in Braunschweig nur bei einem Motorsversuch von Schmidt und Mühlner die Analyse gewagt. Dabei sind wir (zusammen mit meinem Mitarbeiter, Herrn Eggersglühl) schon zu einigen ganz interessanten Ergebnissen gekommen. Man kann aus der gemessenen Temperatursteigerung nämlich eine Aussage machen über den Sauerstoffverbrauch. Mit dem Sauerstoffverbrauch kann man weiterhin die Reaktionsprodukte vergleichen. Wir fanden -- wie auch schon andere Autoren vor uns -- hauptsächlich Aldehyde, in ganz geringer Menge Peroxyde, was wahrscheinlich auf die hohe Temperatur zurückzuführen ist -- die Austrittstemperatur war ungefähr 200° C -- und schließlich auch geringe Mengen von Säuren. Hauptsächlich sind also die Aldehydausbeuten zu diskutieren. Dabei wurde in überwiegender Menge Formaldehyd festgestellt, dann in geringerer Menge Acetaldehyd und auch Spuren von höheren Aldehyden. Wie sind nun die Aldehyde entstanden? Nach dem von Pope, Dykstra und Edgar¹⁾ entwickelten Schema muß man annehmen, daß die Aldehyde durch schrittweisen Abbau der Kohlenwasserstoffkette entstehen. Wenn man diesen Abbau mit dem gefundenen Sauerstoffverbrauch vergleicht, dann findet man, daß dieser durchaus ausreichen würde zur Erklärung des gefundenen Acetaldehyds. Wenn man aber weiter annimmt, daß der Formaldehyd in ähnlicher Weise durch oxydativen Abbau des Acetaldehyds entstanden sei, dann reicht der Sauerstoffverbrauch bei weitem nicht mehr aus. Der gefundene Formaldehyd ist also höchstwahrscheinlich auf einem ganz anderen Wege gebildet worden wie die höheren Aldehyde. Das kann man also aus diesen Messungen, d. h. aus der Analyse, verglichen mit der Temperaturerhöhung beim Sauerstoffverbrauch und schließlich auch aus dem Wassergehalt der Auspuffgase (= Feuchtigkeit der Ausgangsluft + Reaktionswasser) schließen. Man kann sich nun überlegen, wie der Formaldehyd entstanden sein kann. Da gibt es verschiedene Möglichkeiten, und wir kommen zu der Auffassung, daß er wahrscheinlich in Radikalketten entstanden ist, etwa in der Weise: $\text{CH}_3\text{-Radikale, + O}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{OH-Radikal, oder auch irgendein anderes Alkyl-Radikal} + \text{O}_2\text{-CH}_2\text{O} + \text{Alk-}$

¹⁾ L. C. Pope, F. I. Dykstra und H. Edgar: Journ. Amer. chem. Soc. 51 (1929) 1873, 2201, 2213.

oxyradikale oder etwas Ähnliches. Wenn man sich überlegt, wie der Formaldehyd gebildet sein kann, so muß man sich natürlich eine ganze Speisekarte von Reaktionsmöglichkeiten aufstellen. Darunter sind einige mit besonders hoher Energie. Man kann insbesondere unter den drei Möglichkeiten auswählen: Formaldehyd entsteht aus mehr oder weniger abgeätzten Molekülen, sagen wir Peroxyden usw., dann zweitens: Formaldehyd entsteht über Radikalketten und drittens: Formaldehyd entsteht durch Rekombination von Radikalen, meinetwegen aus zwei OH-Radikalen und einem Sauerstoffmolekül. Nur dieser dritte Mechanismus liefert so hohe Energien, daß damit die bei solchen Vorreaktionen beobachteten kalten Flammen, die gerade das Formalddehydspektrum zeigen, erklärt werden könnten. Und nun scheint es also so zu sein, daß man bei den Vorreaktionen die laufenden Radikalketten hat, dafür spricht die analytisch feststellbare Formaldehydmenge und auch die kalte Flamme. Nämlich wenn Radikale da sind, können sie nicht nur in Ketten weiterreagieren, sondern auch durch Rekombination vernichtet werden. Es ist also nicht ganz verwunderlich, daß das Einsetzen der Vorreaktion mit dem Auftreten der blauen kalten Flamme zusammenfällt.

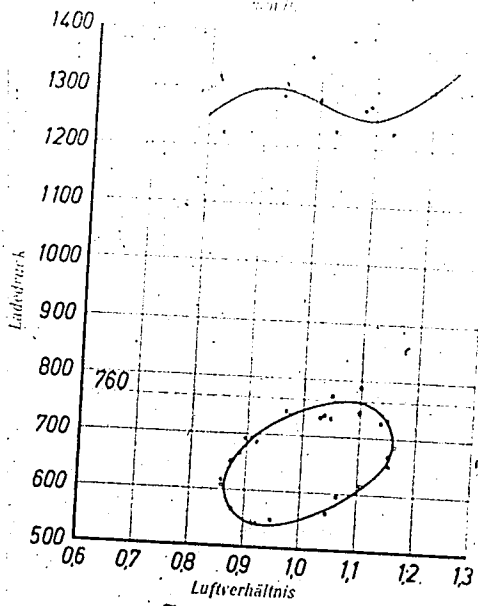
E. Schmidt: Auf Herrn Zeis's Bemerkungen möchte ich antworten, daß wir natürlich an diese Deutungen auch gedacht haben. Ich wollte sie aber absichtlich noch nicht aussprechen, sondern erst abwarten, wie die Sache bei der weiteren Entwicklung unserer Analysemethoden aussieht. Ich möchte vermeiden, daß man vorzeitig etwas behauptet, bevor man es wirklich bis ins einzelne begründen kann. Bei der Frage des Klopfens und der damit zusammenhängenden chemischen Vorgänge sind oft genug zwar phantasiervolle, aber vorzeitige Erklärungen gegeben worden. Besser ist es, damit zu warten, bis man wirkliche Beweise hat. Auf die Bemerkung von Herrn Kamm ist zu sagen, daß wir blaue Flammen nur in einem Fall bei einem sehr zündwilligen Dieselmotorkraftstoff beobachtet haben. Aber vielleicht war das Fenster verölt. Wir werden bei weiteren Versuchen dafür sorgen, daß die wahrscheinlich auch bei den anderen Versuchen vorhandenen blauen Flammen sicher zu beobachten sind.

v. Weber: Das von Herrn E. Schmidt gezeigte Druckindikator-Diagramm ließ an sieben oder acht Perioden ein Alternieren der Vorreaktion erkennen, so daß auf eine Periode mit Vorreaktion regelmäßig eine ohne solche folgte. Man würde daraus schließen können, daß die Restgase aus einer Periode mit Vorreaktion die Vorreaktion der nachfolgenden Periode hemmen, in Übereinstimmung mit der Annahme, daß die Vorreaktion durch die Ansammlung hemmender Reaktionsprodukte zum Stillstand kommt. Ich möchte fragen, ob dieses Alternieren hier nur zufällig war oder regelmäßig beobachtet wurde?

E. Schmidt: Das Alternieren war regelmäßig, und wir haben es auch auf die Wirkung der Restgase zurückgeführt.

Penzig: Der Einfluß von Vorreaktionen kann auch bei Überladeversuchen beobachtet werden. Stellt man bei verschiedenen Luftüberschußzahlen den Ladedruck fest, bei dem Klopfen eintritt, so erhält man die bekannten Klopfgrenzkurven, die bei Luftmangel einen Höchstwert, bei Luftüberschuß einen Tiefstwert des Ladedrucks bzw. des Nutzdruks erreichen. Führt man nun derartige Versuche mit einem Motor aus, der mit einer Ventilüberschneidung von etwa 80° arbeitet, so findet man, daß unterhalb der Klopfgrenzkurve ein Klopfgebiet von elliptischer Gestalt liegt.

Abb. 1



Klopfgrenzkurven
eines Motors mit
großer Ventilüber-
schneidung

Motormuster: DB 601
Ventilüberschneidung: 102
Verdichtungsverhältnis: 1:3
Ladelufttemperatur: 130° C
Zündzeitpunkt: 33° v. o. T.

Das Gemisch beginnt also bereits bei sehr niedrigen Ladedrücken zu klopfen, klopft dann bei einem etwas höheren Druck nicht mehr, um oberhalb der bekannten Klopfgrenzkurve beständig zu klopfen. Wir haben nun gefunden, daß diese untere Klopf-
fläche bei Drücken unter Atmosphärendruck auftritt und haben daraus folgende Er-
klärung abgeleitet:

Liegt der Überladedruck unter dem Atmosphärendruck, so wird bei starker Ventil-
überschneidung ein Teil der Abgase vom Auslaß her in die Saugleitung gedrückt, dort
aufbewahrt und erst beim nächsten Saughub wieder in den Zylinder gefördert. Man
muß nun annehmen, daß diese Restgase nicht etwa klopfhindernd, sondern klopf-
fördernd wirken, was auf ziemlich beständige Reaktionskeime schließen läßt.

Von den Versuchen am Hesselman-Motor her wissen wir, daß dieser mit Spätein-
spritzung arbeitende Otto-Motor geringere Anforderungen an die Klopfestigkeit des
Kraftstoffes stellt als der übliche Otto-Motor mit Gemisch-Ansaugung. Die Ursache
liegt zweifellos in der verminderten Zeit für die Vorreaktion während des Verdichtungs-
hubs. Umgekehrt kann die obenerwähnte Klopferscheinung auch so erklärt werden,
daß beim Ansaugen heiße Abgase in den Zylinder gelangen und die Vorreaktion des im
Saughub eingespritzten Kraftstoffes beschleunigen.

Lindner: Es scheint, daß wir ebenso mit einer Forderung des Ablaufes der Vorreaktionen beim Vorhandensein von Restprodukten aus vorangegangenen Arbeitsspielen im Zylinder rechnen müssen. Versuche, die in England von W. Th. David durchgeführt wurden (Proc. Inst. Mech. Eng. Paper Nr. 4916 v. 19. 12. 1933) lassen aus dem Auftreten von Leuchtenerscheinungen bei wiederholter Verdichtung von Restgasen unmittelbar nach dem Verbrennungsvorgang die Deutung zu, daß sich Anzeigezustände über die Dauer mehrerer Arbeitsspiele erhalten können. Bei Messungen im Maschinenzylinder überlagern sich Einflüsse, die von aktivierten Molekülen aus vorangegangenen Arbeitsspielen vorhanden sind, und es ist schwierig, diese Einflüsse im Motor auszuschalten oder anderseits durch künstliche Beimischung von aktiven Verbrennungsprodukten herbeizuführen. Nähere Untersuchungen über die Abklinggeschwindigkeiten von Aktivierungszuständen wären daher von großem Interesse. Somit besteht die Möglichkeit, daß die vorliegenden Versuche, da eine Zündung nicht eintritt und Restprodukte einer vollkommenen Umsetzung fehlen, zu wesentlich abweichenden Ergebnissen hinsichtlich der Vorreaktionen gegenüber dem zündenden Motor führen.

Jost: Das Überleben von Radikalen von einem Arbeitsspiel bis zum nächsten ist natürlich denkbar, und wir haben auch an solche Versuche gedacht.

Zeise: Ich möchte noch auf Versuche von W. Th. David hinweisen, der hauptsächlich bei der Zündung von CO-O_2 -Gemischen in einem kugelförmigen Gefäß aus der berechneten und gemessenen Temperatur und aus Druckmessungen auf große Latenzzeiten in den Gasen geschlossen hat, die lange Zeit zurückbleiben und die bei nachfolgenden Kompressionen ein Aufleuchten bewirken. Das steht im Zusammenhang erstens mit Dissoziationsprodukten und zweitens mit der Bildung angeregter Moleküle. Diese angeregten Moleküle können relativ lange stabil bleiben, bevor sie bei Stößen desaktiviert werden und so das Leuchten erzeugen. Die Zeiten — Lebensdauern —, die dabei in Betracht kommen, sind durchaus so groß, daß sie im Motor bei normalem Betrieb bei weitem von einem Arbeitsspiel zum anderen ausreichen würden.

v. Philippovich: Der Einfluß der Restgase ist je nach dem Kraftstoff-Luft-Verhältnis sehr verschieden. Reaktionseinleitende Bestandteile werden ja wahrscheinlich in den Restgasen bei armem Gemisch nicht vorhanden sein. Es wird dort der Temperatureinfluß des Restgases sich ausschlaggebend bemerkbar machen; im fetten Gemisch besteht dagegen die Möglichkeit, daß Radikale übrigbleiben. Je nach dem Luftüberschuß kann der Einfluß der Restgase sehr verschieden sein und bei den verschiedenen Motoren sich auch sehr verschieden auswirken, je nachdem, wie der Spülwirkungsgrad ist.

E. Schmidt: Ich möchte nur auf die Frage von Herrn Lindner antworten, daß wir bei den weiteren Versuchen dafür sorgen wollen, daß zwischendrin noch einmal gespült werden kann. Auf diese Weise ist der Einfluß von Restgasen mit Sicherheit festzustellen, wenn man Versuche mit und ohne eine solche Spülung ausführt.