

Das physikalisch-chemische Problem der motorischen Zündung von Gasgemischen. Selbstzündung und Klopfen

Von Heino Zeise

Nachdem der Verfasser¹⁾ bei der vorjährigen Tagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft im Oktober 1910 die elektrische Zündung von Gasgemischen vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus theoretisch betrachtet hat, werden jetzt die Vorgänge bei der Selbstzündung und ihrer entarteten Form, dem Klopfen des Motors, vom gleichen Standpunkt aus erörtert²⁾.

Auf Grund der derzeit vorliegenden experimentellen und theoretischen Befunde hat man bei einem Versuch der Deutung der Selbstzündung in Reaktionsgefäßen und im Motor zwei Ursachen zu unterscheiden: 1. die innere selbsttätige (autokatalytische) Vorbereitung des Gasgemisches; 2. die zur Auslösung der Selbstzündung im entsprechend vorbereiteten Gemisch führende Ursache.

1. Mögliche Elementarvorgänge bei der Entstehung der Selbstzündung und des Klopfens.

Hinsichtlich der möglichen Elementarvorgänge, die für die Selbstzündung und das Klopfen entscheidend sein können, ist als erwiesen anzusehen, daß Kettenreaktionen mit Kettenverzweigung und Kettenabbruch bei der Vorbereitung und auch bei der Auslösung der Selbstzündung eine wesentliche Rolle spielen, wobei sich relativ instabile Zwischenverbindungen bilden, unter denen vor allem Peroxyde und Aldehyde überragende Bedeutung haben. Dies ergibt sich aus Anal-

¹⁾ H. Zeise, Zs. Elektrochem. u. ang. phys. Chemie 47 (1941) 238.

²⁾ H. Zeise, Zs. Elektrochem. u. ang. phys. Chemie 47 (1941) 779.

von zündfähigen Gasgemischen, insbesondere im Zündmechanismus, ist den zahlreichen Beobachtungen nach die Flammfront im Rohren z. B. schon durch die Grundlage der motorischen Verbrennung betrachtet worden und daneben könnten noch andere Vorgänge mitwirken, z. B. die Bildung von Anlagerungskomplexen, Assoziationsverbindungen und Polymerisationsprodukten, wenn diese zunächst vor der Flammfront entstehen (Vorreaktionen) und später unter veränderten Bedingungen z. B. höheren Temperaturen plötzlich zerfallen.

2. Mögliche Elementarvorgänge bei der Bekämpfung des Klopfens

Von den bei der Minderung des Klopfens möglichen Elementarreaktionen ist bisher ganz allgemein die Beseitigung von Kettenträgern oder Kettenzentren an den Zusatzstoffen, vor allem an den Bleiatomen oder Bleioxyden, die aus Bleitetraäthyl durch thermischen Zerfall bzw. Oxydation entstehen, betrachtet worden. Es bestehen noch einige weitere Möglichkeiten, wobei besonders die Desaktivierung der wirksamen Zwischenverbindungen sowohl durch Metallatome als wahrscheinlich auch durch die aus jenen Zusätzen ebenfalls entstehenden Radikale, wie C_2H_5 , CH_3 , CH_2 , eine Rolle spielen werden. Diese Betrachtungen führen auch zu einem Deutungsversuch der im Motor gemessenen Klopfgrenzen, wobei ein Zusammenhang zwischen jenen Desaktivierungsmöglichkeiten und dem Einfluß der Restgase hergestellt wird.

3. Zusammenhänge des Zündmechanismus mit dem Zündverzug und der Aktivierungsenergie, Temperatur- und Druckabhängigkeit des Zündverzugs

Bekanntlich hat erstmals F. A. F. Schmidt darauf hingewiesen, daß ein direkter und nicht zu vernachlässigender Einfluß des Druckes auf den Reaktionsverlauf neben dem Temperatureinfluß in dem Temperaturbereiche beachtet werden muß, der für das Klopfen in Betracht kommt. Dies ergibt sich schon aus Zündverzugsmessungen, wie sie z. B. von Lindner (auf Anregung von F. A. F. Schmidt) durchgeführt worden sind (Abbildung 1). Neuerdings haben aber Jost und Mitarbeiter bei der Wiederholung der Bombenversuche von Tizard und Pye (fast-adiabatische Verdichtung des zündfähigen Gasgemisches durch ein Fallgewicht) geschlossen, daß ein Einfluß des Druckes auf den Zündverzug, von dessen relativer Größe ja der Zündverlauf wesentlich abhängt, nicht oder nur in geringem Maße und vorwiegend nur sekundär (über die Temperatur)



Zündverzögerung in der Bombe Benzin-Luft-Gemisch B (7,5) nach Landner

bestehen, weshalb zur Auswertung dieser Versuche von Jost und Mitarbeitern in Anlehnung an Tizard und Pye immer die einfache Beziehung

$$\tau = A e^{E/RT}, \text{ also } \ln \tau = E/RT + \text{konst} \quad (1)$$

verwendet und ferner die Wärmeableitung vernachlässigt wurde. Diese Beziehung (1) fordert einen linearen Zusammenhang zwischen $\ln \tau$ und

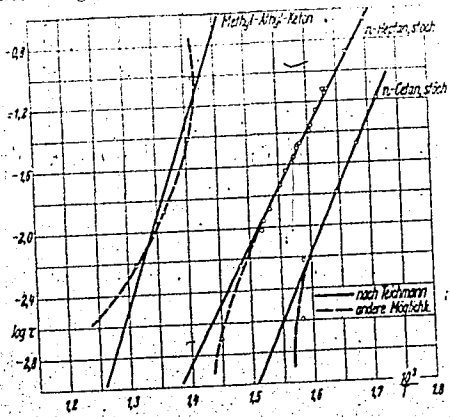
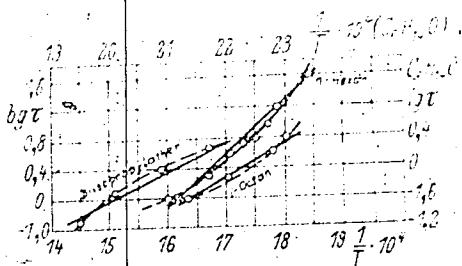


Abb. 2

Zündverzögerung τ log gegen $\frac{10^3}{T}$ nach Messung von Teichmann

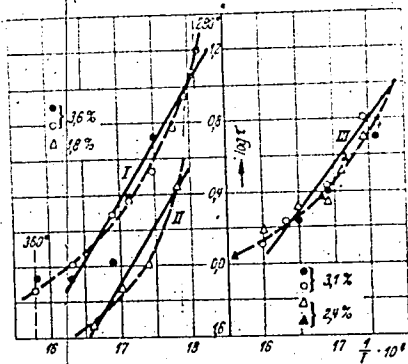
... der Temperatur ...
 ...
 ...

... nicht best ...
 ...
 ...



Messungen von τ nach
 Fowles und Mitarbeiter
 in der Wiedergabe von
 Sokolik.

Abb. 1

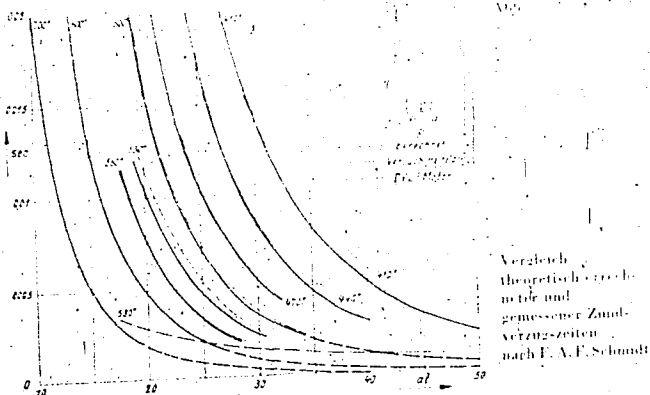


Selbstzündung von Hexan + Luft
 (I; II; III 3,6; 1,8; 3,1% Hexan)
 nach Jantovsky, Kravog und
 Sokolik (1939)

Aber auch die allgemeinere, von Semenhoff (1935) auf Grund seiner
 Kettentheorie und von F. A. F. Schmidt (1939) auf Grund bekannter
 reaktionskinetischer Ansätze abgeleitete Beziehung

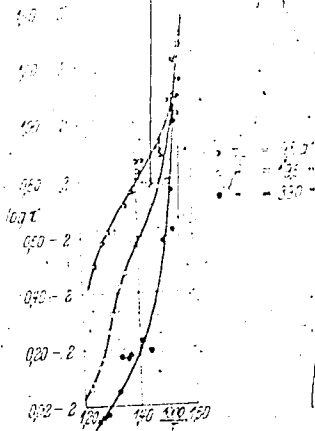
$$\tau = \frac{K e^{E/R T}}{p^n} \quad (2)$$

terne analoge Beziehung ist allgemein auch aus der Diskussion der Explosivstoffe von Taylor und Waite (1911, auch von Gurney 1937) gefunden worden) zeigt sich oft nicht im konstanten, ermittelten Temperatur- und Druckbereich erfüllt, wie man z. B. bei Antragen von Zündkerzen bei gegebener Temperatur (Abbildung 5 von F. A. F. Schmidt nach Bom-



ben- und Motorversuchen) oder von $\log \tau$ gegen $1000/T$ bei gegebenem Druck (Abbildung 6, vom Verfasser nach den in Abbildung 1 dargestellten Bombenversuchen von Lindner gezeichnet) erkennt. Vielmehr zeigen die experimentellen Kurven im $\log \tau$, $1/T$ -Diagramm in diesen Fällen eine deutliche und von der theoretischen Beziehung (2) abweichende Krümmung. Insbesondere kann man aus Abbildung 1 und 6 entnehmen, daß die den verschiedenen Drucken entsprechenden Zündverzugskurven bei den tiefsten untersuchten Temperaturen zusammenzulaufen scheinen, so daß hier (also bei sehr langen Zündverzügen) der Druckeinfluß neben dem Temperatureinfluß mehr oder weniger vollständig zurücktritt, während bei den höheren Temperaturen der Druckeinfluß merklich größer wird. Hier und nur hier ist also die angenäherte Gültigkeit der Beziehung (1) zu erwarten. Daß der Druckeinfluß vor allem bei hohen Temperaturen (die im Motor von Bedeutung sind) wesentlich ist, dagegen bei tieferen Temperaturen gegen den Temperatureinfluß stetig geringer wird, ergibt sich nach F. A. F. Schmidt nicht nur aus Bombenmessungen, sondern auch aus motorischen Messungen als allgemeine Erfahrungstatsache.

Bombenversuche
von Ludner mit
Benzin A₄



Hiernach ist es im allgemeinen nicht möglich, den ganzen untersuchten Temperatur- und Druckbereich bei gegebenem Kraftstoff durch eine Beziehung von der Form (1) oder (2) mit demselben Werte von E bzw. demselben Wertepaar E und n wiederzugeben¹⁾.

Aus Zündversuchen an verschiedenen Kohlenwasserstoff-Luft- oder O_2 -Gemischen in Röhren hat nun Sokolik geschlossen, daß Beziehung (2) nur für relativ kleine Drucke und hohe Temperaturen, etwa zwischen 600° und 800° C, gilt, während in einem mittleren Temperaturgebiet, etwa zwischen 400° und 600° C (jedoch stärker schwankend und bei manchen Kohlenwasserstoffen überhaupt nicht deutlich wahrnehmbar), der Zündverzögerung unabhängig von der Temperatur und nur vom Druck abhängig ist, gemäß der Beziehung

$$\tau = \frac{\text{konst}}{p^n} \quad (\text{also } E \approx 0) \quad (3)$$

¹⁾ Um eine bessere Wiedergabe der Zündverzögerungsmessungen zu erreichen, hat F. A. F. Schmidt bereits die für den chemischen Anteil des Zündverzögerung aufgestellte Gleichung (2) durch zwei Faktoren α und β ergänzt, von denen β die Temperatursteigerung und entsprechende Verkürzung von τ während der Reaktion berücksichtigt; wenn diese Faktoren konstant gesetzt werden, kann man die so abgeänderte Formel (2) als empirische Beziehung verwenden — aber jeweils nur für ein beschränktes Temperaturgebiet — und daraus die eigentliche mittlere Aktivierungswärme des für die Reaktion maßgebenden Zündvorganges ermitteln.

wobei sich τ für Polymeren und τ_1 für die H_2 Luft-Gemische
 beruht und τ_2 für C_2H_5 -Luft-Gemische. Für τ_1 und τ_2 ist
 nicht möglich, die Temperaturabhängigkeit aus dem Vergleich
 anderer Messungen zu folgern, da diese nur für die
 Isobaren ($n = 10^4$ Torr) angegeben sind. Die Temperatur-
 abhängigkeit der Zündzeit τ in bestimmten Bereichen ist
 allgemein mit $\tau = K_1 e^{\frac{E}{RT}}$ darstellbar, was sich für $n = 10^4$
 und für Diisopropyläther leicht beweisen lässt, weil die Zündzeit
 nur als Temperaturfunktion entspricht und bei $n = 10^4$ keine
 allein $\tau = K_1 e^{\frac{E}{RT}}$. Mit K_1 und n wird sich aber auch der Reaktionsmecha-
 nismus von Bereich zu Bereich ändern, wie bereits I. A. L. Schmidt
 (1933, 39) auf Grund von Bomben- und Motorenversuchen, sowie auch
 Focken (1939) vermutet haben, daß diese Änderung des Reaktions-
 mechanismus eine allgemeine Erscheinung ist und sich muß, ergibt sich
 aus zahlreichen Versuchen in Röhren, Bomben und Motoren bzw. aus
 Überlegungen des Verfassers, die wir zuerst wiedergehen wollen.

A. Theoretische Überlegungen, die zu einer Änderung des Reaktionsmechanismus und
 insbesondere zu einer Druckabhängigkeit in bestimmten Bereichen führen

Schon die Bemerkung von Sokolik und Voinow (1936-37) und Sokolik
 (1939), daß nach dem motorischen Verhalten von Diisopropyläther der
 Temperaturkoeffizient $\gamma = E/R$ in $e^{-\frac{E}{RT}}$ für die Zersetzung der akti-
 vierten Zwischenverbindungen (γ_z) erheblich größer als für ihre Bil-
 dung (γ_b) sei, so daß der resultierende Wert $\gamma = \gamma_b - \gamma_z < 0$ wird (wie
 auch aus der Zündkurve bei $t = 320$ bis $410^\circ C$ gefolgert wurde), legt
 die Vermutung nahe, daß der γ -Wert für die untersuchte Gesamtreaktion
 immer als algebraische Summe solcher Einzelwerte von γ herauskommt.
 Wenn man nun einen bestimmten, für die Zündung wesentlichen chemi-
 schen Vorgang, bestehend aus Hin- und Rückreaktion (letztenannte-
 kann und wird meist hinter der erstgenannten zurücktreten, ist aber
 grundsätzlich zu beachten) betrachtet und an die neuerdings oft vor-
 genommene Zerlegung von E in die freie Enthalpie G und die Entropie S
 denkt: $\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$, dann ergibt sich aus (1)

$$\tau = K_1 e^{\frac{E}{RT} + \frac{\Delta S}{R}}, \quad (1')$$

oder wenn man den nicht explizit von T abhängigen Faktor $e^{\frac{\Delta S}{R}}$ ab-
 spaltet und mit in den »konstanten« Faktor aufnimmt:

$$\tau = K_2 e^{\frac{E}{RT}}, \quad (1'')$$

ein anderer Ausdruck gilt für Z , Z bedeutet die Zustandsgleichung der inneren Freiheitsgrade bei konstanten Gasen, die der Reaktion zustande v . Somit muß im allgemeinen eine Druck- oder Konzentrationabhängigkeit für v vorhanden sein, die in der Form (2) durch den Faktor $p^{-\nu}$ zum Ausdruck kommt. Hierfür ist also die Aktivierungsenergie bei dem während eines kleinen Zeitintervalles konstant gedachten Druck p durch die Änderung der freien Enthalpie ersetzt worden, deren Abnahme bekanntlich das wahre Maß für die Affinität einer chemischen Reaktion darstellt. Aber auch dann, wenn man diese Ersetzung ablehnt und die Aktivierungsenergie bei konstantem Druck beibehalten will, ergibt sich H als vom Druck abhängig, wenn man beachtet, daß die bisherige Voraussetzung idealer Gase im Motor und in der Bombe nicht streng zutreffen kann. Die hierdurch bedingte Änderung von H ist bei Benutzung der Zustandsgleichung von Berthelot für die in Betracht kommenden kleinen Werte der reduzierten Temperatur negativ und dem Druck proportional, kommt also als positive e -Potenz in den Nenner des Ausdrucks Gl. 1).

Wenn man vom theoretischen Standpunkt an die Aktivierungsenergie E herangeht, dann ist auch zu beachten, daß diese von verschiedenen Autoren in verschiedener Weise definiert wird. Hierbei ist festzustellen, daß der gewöhnlich und auch in der erwähnten Ableitung von (2) bei F. A. F. Schmidt benutzte Ansatz der Forderung entspricht, daß der eine Stoßpartner eine Energie $E' > E_1$ und der andere eine Energie $E'' > E_2$ besitzt, wobei $E_1 + E_2 = E$ gesetzt und die Energie auf $\nu = 2$ Quadrateglieder verteilt gedacht ist. Wenn man nur $E' + E'' > E$ fordert und wieder $\nu = 2$ annimmt, tritt bekanntlich noch der Faktor $(1 + E/RT)$ vor $e^{-E/RT}$ auf, so daß dann die einfache Arrhenius-Gleichung für die Reak-

1) H. Zeise, Sammelreferat über »Spektralphysik u. Thermodynamik« in Zs. Elektrochemie u. ang. phys. Chemie 39 (1933) 758 u. 895, 40 (1934) 662 u. 885, 47 (1941) 380, 595 u. 614.

tionsgeschwindigkeit: $d \ln k / dT = E / RT^2$ nicht mehr gilt. Bei Zündvorgängen dürfte aber mit $\frac{1}{2}$ zu rechnen sein, bekanntlich

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{2} \left(\frac{E}{RT^2} - 1 \right) RT^2 \quad (6)$$

Leitet man also aus Zündverzugsmessungen τ mit Hilfe der einfachen Arrhenius-Gleichung für die scheinbare Aktivierungsenergie den Wert E ab, dann ist die wahre Aktivierungsenergie E_w gegeben durch

$$E_w = E - \left(\frac{1}{2} - 1 \right) RT. \quad (7)$$

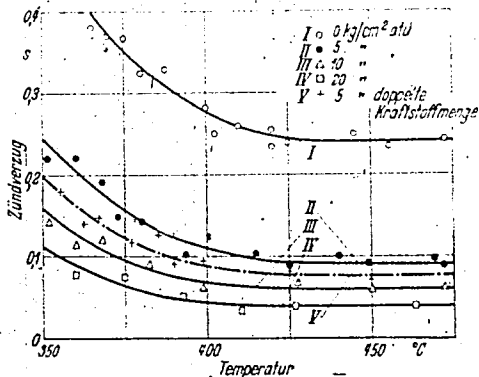
Diese Beziehung zeigt, daß sich aus einem gegebenen Wert von E verschiedene Werte von E_w ergeben können, je nach der Temperatur und der jeweils beteiligten Zahl der Freiheitsgrade. Letztergenannte wird von der Art der Reaktionspartner und ihren Konzentrationen oder Partialdrücken, also wieder von der Temperatur, vom Druck und vom jeweils maßgebenden Reaktionsmechanismus abhängen. Daß dieser sich aber in genügend großen Temperatur- und Druckbereichen ändert, beweisen nicht nur die oben gezeigten Abweichungen der Zündverzugsmessungen von dem theoretischen Verlauf nach (1) oder (2), sondern auch weitere experimentelle Befunde (s. unten). Zu einem analogen Schluß gelangt man übrigens auch bei der reaktionskinetischen Umdeutung einiger von F. A. F. Schmidt abgeleiteten Beziehungen.

B. Weitere experimentelle Belege für die Änderung des Reaktionsmechanismus und den Druckeinfluß bei Zündvorgängen

Bei Selbstzündungsversuchen in Röhren treten in verschiedenen Bereichen verschiedene Flammerscheinungen auf. Während bei $t < 400^\circ \text{C}$ in Röhren eine oder mehrere »kalte« Flammen festgestellt wurden, sind bei höheren Temperaturen mehrere heiße Flammen (Neumann und Mitarbeiter) oder »blaue« und aus diesen entstehende »heiße« oder »normale« Flammen (Townend und Mitarbeiter) beobachtet worden, wobei es sich stets um relativ kleine Drücke handelte. Aber auch im Dieselmotor sind bei den dortigen hohen Drücken »blaue« Flammen an Stelle der normalen gelben Dieselflamme beobachtet worden (Schröder). Den verschiedenen Flammerscheinungen sind verschiedene Reaktionsvorgänge (hauptsächlich zwischen Peroxyden und Aldehyden als Zwischenprodukten) zugeordnet worden.

Lindner (1929) hat eine ähnliche Beobachtung bei Zündverzögerung nicht nur für Benzine (Abbildung 7), sondern auch später bei Dieselkraftstoffen gemacht, die nach seinen Versuchen bei höheren Temperaturen (z. B. 2000°C) als bei tieferen Temperaturen ist und von ihm schon vermutet, wovon durch eine Änderung des Reaktionsverlaufes bei den höheren Temperaturen gedeutet wurde. Ähnliche Selbstzündungsversuche mit Gasöl sind neuerdings auch von Laure (1910) in einer 4,5-Liter-Bombe bei $T = 350 - 520^{\circ}\text{C}$ und $p = 1, 6, 11$ und 21 atadurchgeführt worden (Temperaturgleichheit im Rohr auf $\pm 1^{\circ}$). Der teils durch Stoppuhr, teils durch rotierende Trommel (Flammeneinsatz) gemessene Zündverzug betrug hierbei bis 40 sec, die Flammgeschwindigkeit bis 1700 m/sec. Bei großen τ -Werten (30 bis 40 sec), also tiefen Temperaturen, liegen die Meßpunkte von Laure für die verschiedenen Drücke alle praktisch auf der selben Kurve, so daß in diesem Bereich die Entflammungstemperatur, (Zündtemperatur) unabhängig vom Druck ist; dieser Bereich entspricht also dem untersten Temperaturbereich bei Sokolik und somit dem Gültigkeitsbereich der Beziehung (1) und ist im Einklang mit Lindners Befund. Bei mittleren Temperaturen

Abb. 7



Die von Laure (1910) gemessenen kurzen Zündverzögerungen in Abhängigkeit von Temperatur und Druck

d. Mc

wenn die 4 Kurven von Laure (Abbildung 7) stark auseinander, während sich bei den höheren Temperaturen wieder nähern, aber nicht zusammenlaufen, vielmehr zwischen 400 und 520°C unabhängig von T und noch von p abhängig sind; dieser Bereich entspricht also dem mitt-

deren Temperaturbereich bei Sokoloff mit seiner Beziehung (3) für den konstanten Zündverzögerungszeit bei $t = 1061 - 320^\circ \text{C}$ erhält, und die mit (3) ähnliche Beziehung:

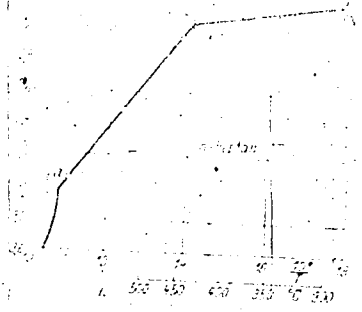
Im Original ist irrtümlich der Faktor τ statt t_0 angegeben, während nach Prettre (1937) im allgemeinen $n = 3$ gemittelt. Aus den Messungen für $p_0 = 1 \text{ ata}$ und $t = 265 - 320^\circ \text{C}$ ergibt sich nach (1) durch Auftragung von $\log t$ gegen $1000/T$ der Wert $L_0 = 29 \text{ kcal}$; nur hier (also bei $t = 1 \text{ sec}$) verläuft jene Kurve linear, während sie bei $t = 320^\circ \text{C}$ (also $\tau = 1 \text{ sec}$) gekrümmt ist, derart, daß der Zündverzug hier weniger schnell mit steigender Temperatur abnimmt, als nach (1) zu erwarten ist. Dies weist offenbar auf eine Änderung des Reaktionsmechanismus bei etwa 320°C hin.

Noch deutlicher zeigen dies Selbstzündungsversuche von Peschard in einem Stahlrohr ($200 \times 24 \text{ mm}$) bei $p_0 = 1 \text{ ata}$ (erste Arbeit, 1933) bzw. $p_0 > 1 \text{ ata}$ (zweite Arbeit, 1940) mit Gemischen aus Sauerstoff + Pentan, n -Heptan oder Isooctan (erste Arbeit) bzw. Sauerstoff + n -Heptan, Isooctan, Gemischen beider Kohlenwasserstoffe sowie O_2 + Benzol oder Äthylalkohol (zweite Arbeit). Die Temperaturmessung erfolgte mit einem in die Gefäßmitte eingeführten Thermoelement. Durch passende Wahl von p_0 und t_0 wurden die Entflammungsgrenzen ermittelt, wobei die Induktionsperiode bis zur Entflammung niemals größer als 4 sec und um so kürzer war, je mehr der Druck den Grenzdruck überschritt. Davon Semenoff sowohl auf Grund der thermischen Theorie als auch auf Grund seiner Kettentheorie der Selbstzündung abgeleitete Beziehung für die Zündgrenzen

$$\log p_0 T_0 = A/T_0 + B,$$

wobei nach der ersten Theorie $A = (E_s \cdot \log e)/2R$ und nach der zweiten Theorie $A = (E_s \cdot \log e)/3R$ ist, zeigt sich nach Peschard schon bei $p_0 < 1 \text{ ata}$ nicht im ganzen untersuchten Bereich erfüllt. Vielmehr ergibt sich hier nur für $\tau < 670^\circ \text{C}$ der von der Theorie geforderte lineare Kurvenverlauf und eine explosive Verbrennung (von Peschard als „Detonation“ bezeichnet), während bei $t > 670^\circ \text{C}$ eine stille und kaum wahrnehmbare Verbrennung erfolgt, die sich über einige Minuten verfolgen ließ und einen gekrümmten Kurvenverlauf erzeugt. Bei $p_0 > 1 \text{ ata}$ findet Peschard für O_2 + n -Heptan sogar eine aus 4 verschiedenen Teilen z

$E_s = T_c \cdot \log p_c$ Aktivierungsenergie
 nach Versuchen von Peschard
 p_c — Zünddruck
 T_c — Zündtemperatur
 (Näherwerte)



zusammengesetzte Kurve (Abbildung 3). Der erste, gekrümmte Teil entspricht der stillen Verbrennung. Die linearen Teile $a-b$ und $b-c$ liefern (nach der ersten Beziehung für A) die sehr verschiedenen Aktivierungsenergien $E_s = 30,6$ bzw. $3,1$ kcal. Der Teil $b-c$ zeigt eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit und wird bei Auftragung von $\log p_c$ (statt $\log p_c/T_c$) gegen $10^4/T$ vollkommen horizontal (über einen Bereich von 160°), im Einklang mit den von Townend und Mandlekar bei Pentan-Luft-Gemischen gefundenen Gebiet annähernd konstanten kritischen Druckes, das sich über einen Bereich von etwa 50° erstreckt. Einen ähnlichen, aber weniger deutlichen Kurvenverlauf haben schon Neumann und Estrovič bei Pentan beobachtet. — In der Nähe von 300° C. wo sich ein steiler Wiederanstieg der Kurve andeutet, beobachtet Peschard bei Drucken, die etwas kleiner als der Zünddruck sind, an Stelle der Zündung eine ähnliche Druckänderung wie in kalten Flammen, obwohl die Wärmeentwicklung hierbei mit der bei eintretender Zündung vergleichbar ist. — Bei Iso-Octan findet Peschard in seiner zweiten Arbeit einen analogen Kurvenverlauf wie bei n -Heptan, aber mit einem kleineren Neigungsunterschied der Teile $a-b$ und $b-c$ ($E_s = 35$ bzw. 27 kcal) und ohne den steilen Wiederanstieg bei c . — Bei Benzol konnte Peschard in der ersten Arbeit nur die stille Verbrennung feststellen und in der zweiten Arbeit zwar die explosive Zündung erhalten, aber wegen ihrer Heftigkeit nur wenige Messungen zwischen 530 und 600° C durchführen, wobei sich der hohe Wert $E_s = 83$ kcal ergab; Jost und Teichmann fanden einen Wert zwischen 50 und 60 kcal. — Bei Äthylalkohol

konnte Peschard seine früheren Messungen nun durch eine genauere Messung bei $T = 1000^\circ \text{C}$ und $p = 1000 \text{ mm Hg}$ ergänzen. Diese Messungen sind in Fig. 11 lokal abgetragen. Bei $T = 1000^\circ \text{C}$ beträgt die Explosionsgeschwindigkeit immer noch leichter entflammbar als bei 600°C und seine Entflammung verläuft hier noch sehr schnell, so daß die kritische Konzentration ϕ_{crit} nach Peschard auch in einem spontanen Entzünden zum Vorkommen kommt.

Wie Peschard selbst schon bemerkt, ändert sich der Reaktionsmechanismus nach obigen Beobachtungen mit der Temperatur, wobei Peschard die bei etwa 600°C eintretende stille Entflammung als gemeinsame Grenze zweier verschiedener Oxydationsmechanismen betrachtet und unterhalb bzw. oberhalb des Knickpunktes b die Bildung je einer instabilen Verbindung annimmt, die bei Erreichung einer kritischen Konzentration zur Explosion führt, im Zusammenhang mit einem Kettenmechanismus der Selbstzündung, während die thermische Theorie, wie auch Peschard feststellt, erhebliche Mängel besitzt und nicht mit seinen Ergebnissen verträglich ist.

Ein deutlicher Sprung in der Neigung der $\log v$, $1/T$ -Kurve ist von Schröder (1939) auch am Dieselmotor gefunden und schon vermutungsweise auf eine sprunghafte Änderung von E infolge einer Änderung des Reaktionsmechanismus zurückgeführt worden.

Auch David, dessen frühere Folgerung hinsichtlich der Existenz großer Mengen latenter Energien in den Verbrennungsprodukten nach Flammendurchgang von verschiedenen Autoren und kürzlich eingehender vom Verfasser (1941) kritisiert worden ist, kommt auf Grund neuer Beobachtungen bei der explosiven elektrischen Zündung von CO -Luft-Gemischen in Kugelhomben zu der Feststellung, daß sich der Verbrennungsmechanismus im Laufe der Verbrennung ändert, und zwar derart, daß sich die entstandene Flamme zunächst infolge der Diffusion von aktiven Teilchen aus der Flammenfront ins Unverbrannte (durch einen Kettenmechanismus), dagegen in späteren Stadien auch durch die Wärmeableitung und -abstrahlung aus der Flammenfront fortpflanzt, also in diesen Stadien thermisch gefördert wird. Wegen der Einzelheiten sei auf die ausführlichere Veröffentlichung des Vortragenden verwiesen.

Wenn es nach allen diesen experimentellen Befunden noch eines weiteren Beweises für die Änderung des Reaktionsmechanismus in verschiedenen Temperaturgebieten und für die unter Umständen merkliche Druck-

Abhängigkeit des Zündverzuges besteht, so ist dieser Beweis durch meine
 auf Veranlassung von F. A. F. Schmidt durchgeführte Messungen gebracht
 über die er selbst berichtet hat. Es sei mir bemerkt, daß die Ver-
 suche von Lonn über die thermische Selbstzündung in einer Bombe
 durchgängig gekrümmte Kurven von der Art der oberen Kurve in Abbil-
 dung 2, der beiden unteren Kurven in Abbildung 3, der Kurven in Ab-
 bildung 4 und der untersten Kurve in Abbildung 6 ergeben haben, wie
 sie auch Laue gefunden hat (zu beachten ist, daß die Abszissenwerte
 auf den von F. A. F. Schmidt gezeigten Bildern in umgekehrter Richtung
 verlaufen), und daß die adiabatischen Verdichtungsversuche von Steiger-
 wald deutlich eine Zusammensetzung des Zündverzuges aus der Induk-
 tionsperiode der langsamen Vorreaktion und der Reaktionsperiode der
 eigentlichen Zündreaktion erkennen lassen, wie sie aus Röhrenversuchen
 Harris und Egerton, Townend und Maccormac bekannt ist. Für die
 Anlaufreaktion (erster Anteil τ_1 des Zündverzuges) ergibt sich auf Grund
 jener Messungen bei der Auftragung von $\log \tau$ gegen $1000/T$ für jeden
 Teilbereich annähernd konstanten Druckes eine Gerade, deren Stei-
 gung die Aktivierungsenergie E bestimmt. So ergibt sich für B_0 - Luft
 bei Kompressionsenddrücken $p_2 = 6,4$ — $6,7$ at, $7,1$ — $7,2$ at und $22,0$ bis
 $23,1$ at der Wert $E = 5,15$ bzw. $13,22$ bzw. $23,00$ kcal/g-Mol und für
 C_2 + Luft bei $p_2 = 8,2$ — $8,8$ at, $14,5$ — $15,6$ at und $21,8$ — $23,7$ at $E = 6,18$
 bzw. $7,43$ bzw. $8,30$ kcal/g-Mol. Diese E -Werte sind zum Teil so klein, wie
 man sie sonst in der Kinetik von Reaktionen mit freien Radikalen ge-
 funden hat, wie eine vom Vortragenden in seinem diesjährigen Bunsen-
 Vortrag gegebene Zusammenstellung neuerer E -Werte verschiedener
 Reaktionen erkennen läßt. — Diese Zerlegung des gesamten Zünd-
 verzugs in wenigstens 2 Anteile, von denen der zweite noch ausgewertet
 werden soll, stellt vielleicht eine vollkommenere Beschreibung des Zünd-
 verzugs im Motor dar, die der Natur der maßgebenden Teilvorgänge
 besser entspricht als der bisherigen Beschreibungsweise.

Folgerung. Solange noch keine ganz allgemeine, für beliebig große
 Temperatur- und Druckbereiche gültige Beziehung zwischen τ , p und T
 vorliegt, dürfte es ratsam sein, jeweils wenigstens eine Reihe von Be-
 ziehungen von der Form (1) oder (2) für verschiedene Teilgebiete au-
 zusetzen, um auf diese Weise in besserer Näherung als bei Verwendung
 einer einzigen Beziehung von dieser Form begründete Aussagen über die

Zündmechanismen und insbesondere über die Inertialkomponente der Parameter F und n zu zeigen. Die Wertigkeit der Parameter F gegenüber asymptotischen Darstellungen $\log F$ kann von einer unendlichen Anzahl von Funktionen F der Natur der zündmechanischen Teilvorgänge bei entsprechender Darstellung, sich in sich durch eine Zerlegung des gesamten Zündvorgangs in wenigstens zwei Anteile für die Anlauf- bzw. eigentliche Zündreaktion zu ergeben, wobei neue Stoffverdichtungsversuche über die F. A. I. Schmidt berichtet, vom Vortragenden hinsichtlich des ersten Anteils ausgewertet wurden und Aktivierungsenergien ergaben, die von etwa 5 bis etwa 23 kcal Mol zunehmen, wenn der jeweils annähernd konstante Enddruck der Kompression von etwa 6 at bis auf etwa 23 at ansteigt.