

Zur Ermittlung von Verbrennungstemperaturen.

Von F. POLLITZER, München.

(Eingeg. 15./9. 1922.)

Die Veröffentlichung von Herrn J. Bronn in dieser Zeitschrift (35, 328 [1922]) veranlaßt mich, auf ein einfaches graphisches Verfahren zur Ermittlung der theoretischen Maximaltemperatur bei der Verbrennung hinzuweisen.

In Fig. 1 ist der Energieinhalt J von 1 Mol verschiedener Gase unter dem konstanten Druck einer Atmosphäre¹⁾ als Funktion der Temperatur wiedergegeben. Die Temperaturen in Graden C sind als Abszissen aufgetragen; die Ordinaten stellen den in g-cal. gemessenen Zuwachs des Energieinhalts gegenüber dem Energieinhalt bei 0° dar. Es ist

$$J_1 - J_0 = \int_0^1 C_p dt = \bar{C}_m \cdot t.$$

Die wahre Molekularwärme bei konstantem Druck $C_p = \frac{dJ}{dt}$ bestimmt die Neigung der Kurve in jedem Punkt während die mittlere spezifische Wärme \bar{C}_m zwischen 0 und t durch den Quotienten Ordinate : Abszisse

$$\bar{C}_m = \frac{J_1 - J_0}{t} \text{ dargestellt wird.}$$

Die Abbildung enthält die J -Kurven für Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, die alle gleich sind, während die (nicht gezeichnete) für Wasserstoff mit wenig geringerer Neigung darunter verläuft; ferner die für Kohlendioxyd, für Wasserdampf und — der Vollständigkeit halber — die für Argon. Sämtliche Werte gelten für 1 at Druck. Bezüglich der Zahlenwerte sei auf die Zusammenstellung von B. Neumann²⁾ verwiesen, dessen Werte im wesentlichen benutzt worden sind.

Um auch, wie in der Praxis üblich, mit den auf 1 cbm Gas bezogenen Werten rechnen zu können, ist ein zweiter Ordinatenmaßstab für 1 cbm von 15° und 1 kg/cm² Druck = $\frac{1}{24,4}$ Mol als Mengeneinheit vorgesehen.

Der Verbrennungsvorgang stellt sich nun in unserem Diagramm folgendermaßen dar, wobei als Beispiel die Reaktion $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}_2$ behandelt werde. Der Energieinhalt von 1 Mol CO_2 bei 17° wird im Diagramm durch Punkt A dargestellt³⁾. Der Energieinhalt des unverbrannten Gemisches ist dann um den Betrag der Reaktionswärme bei konstantem Druck und Zimmertemperatur $Q = 68000$ cal. größer, liegt also bei B. Erfolgt die Verbrennung adiabatisch, d. h. ohne Zufuhr oder Entziehung von Wärme, so muß der Energieinhalt von Kohlendioxyd ebenso groß sein, wie der des unverbrannten Gemisches. Die Verbrennung stellt sich somit im Diagramm als eine durch B gezogene Parallele zur X-Achse dar, die die Kohlendioxydkurve im Punkt C schneidet; in diesem Punkt ist der Energieinhalt von CO_2 gleich dem des unverbrannten Gemisches bei Zimmertemperatur; die zu C gehörige Temperatur ($t = 4850^\circ$) ist dann die gesuchte Maximaltemperatur. — Man ermittelt also, allgemein gesprochen, die maximale Verbrennungstemperatur, indem man im Abstand der Verbrennungswärme Q vom Punkt A eine Parallele zur X-Achse zieht bis zum Schnittpunkt mit der J -Kurve der Verbrennungsprodukte. Die Abszisse dieses Punktes ist dann die gesuchte Verbrennungstemperatur.

Findet die Verbrennung mit einem Überschuß eines der reagierenden Gase oder bei Gegenwart eines indifferenten Gases statt, so ist der Wärmeinhalt dieser Gase zu dem des bei der Verbrennung sich bildenden Wassers oder der Kohlensäure — um diese Verbrennungsprodukte handelt es sich ja in der größten Mehrzahl der Fälle — zu addieren. In das Diagramm sind einige J -Kurven für Gemische von Wasserdampf oder Kohlendioxyd mit Stickstoff (oder anderen zweiatomigen Gasen) eingetragen. Die Kurven für 1 Mol CO_2 (oder H_2O) + 1,87 N₂ + 0,02 A entsprechen der Verbrennung von CO und H₂ mit Luft. Die maximale Verbrennungstemperatur wird hier also durch die zum Punkt C' gehörige Abszisse gegeben.

Ist das Verbrennungsprodukt, wie bei der Verbrennung von Kohlen-

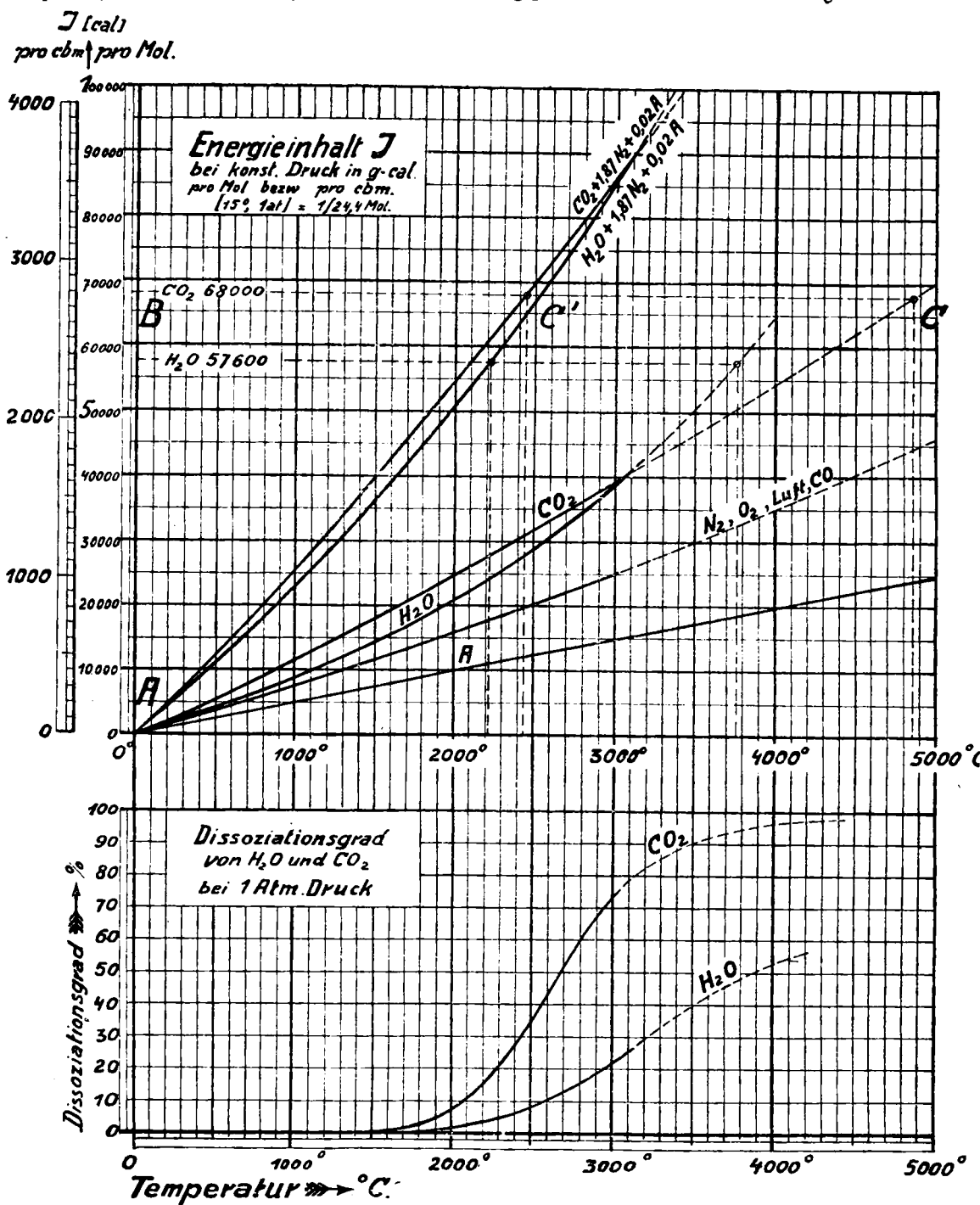


Fig. 1.

wasserstoff, ein Gemisch aus m Molen H_2O und 1 Mol CO_2 , so setzt sich sein Wärmeinhalt additiv aus dem der Komponenten zusammen; für 1 Mol des Gemisches ist

$$J = \frac{1}{1+m} J_{\text{CO}_2} + \frac{m}{1+m} J_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Die auf diese Weise graphisch ermittelten Werte müssen natürlich mit den von Herrn Bronn durch Rechnung gefundenen innerhalb der durch die Extrapolation der J -Kurven bei höheren Temperaturen bestimmten Fehlergrenzen⁴⁾ übereinstimmen. Sie enthalten

⁴⁾ Die extrapolierten Teile der J -Kurven oberhalb 3000° sind unsicher; die Beobachtungen reichen bei H_2O bis etwa zu dieser Temperatur, bei CO_2 nur bis 2100°. Vgl. Bjerrum, Ztschr. f. phys. Chemie 79, 540 [1912].

¹⁾ In der technischen Thermodynamik als „Wärmeinhalt“ bezeichnet. — Vgl. Mollier, Ztschr. d. Vereins dtsch. Ing. 1904, 271.

²⁾ Diese Ztschr. 32, 141 [1919].

³⁾ Bei dem gewählten Maßstab fällt A praktisch zusammen mit dem Nullpunkt des Koordinatensystems.

aber ebenso wie diese einen grundsätzlichen Fehler, denn es ist dabei — wie scheinbar auch bei anderen bisherigen Berechnungen — unberücksichtigt geblieben, daß bei den in Frage kommenden Temperaturen Kohlendioxyd und Wasser weitgehend dissoziiert sind. Wie groß diese Dissoziation ist, ist aus der nebenstehenden Abbildung zu entnehmen. Im unteren Teile derselben ist der Dissoziationsgrad von Kohlendioxyd oder Wasser als Funktion der Temperatur für 760 mm Druck eingetragen⁵⁾. Im Beispiel der Kohlenoxydverbrennung beträgt bei der dem Punkt C entsprechenden Temperatur von 4850° der Dissoziationsgrad fast 99%, d. h. auf 1 Teil wirklich sich bildender Kohlensäure bleiben 99 Teile unverbranntes Gemisch übrig, die mit auf die Verbrennungstemperatur zu erwärmen sind und hierzu nach dem Diagramm $\frac{3}{2} \cdot \frac{99}{1} \cdot 44500 = 6620000$ cal. erfordern würden. Da nur 68000 cal. zur Verfügung stehen, muß also die Verbrennungstemperatur ganz bedeutend niedriger liegen.

Um die richtige Verbrennungstemperatur zu ermitteln, muß man die nicht vereinigten Anteile des Gemisches in gleicher Weise in Rechnung stellen, wie einen Zusatz indifferenten Gase.

Die Anzahl Mole zweiatomiger Gase, die auf 1 Mol tatsächlich entstandener Kohlensäure (oder Wasser) kommen, beträgt bei der Verbrennung von reinem Kohlenoxyd oder Wasserstoff $n = \frac{1,5x}{1-x}$. Sind außerdem a Mole fremder Gase vorhanden (bei Verbrennung mit Luft ist z. B. $a = 1,89$ Mole $N_2 + A$) so ist $n = \frac{1,5x+a}{1-x}$. Entsteht bei der

Verbrennung gleichzeitig Kohlendioxyd und Wasser (Verbrennung von Kohlenwasserstoffen), so ist zu berücksichtigen, daß infolge des geringeren Partialdrucks die Dissoziation von Kohlendioxyd und Wasser zunimmt — ebenso wie bei der Anwesenheit von Fremdgasen — daß aber ferner der beiden Reaktionen gemeinsame Sauerstoff die Dissoziation zurückdrängt. Ist x der Dissoziationsgrad von Kohlendioxyd, y der von Wasser, und kommen nach der Reaktionsgleichung m Mole Wasser auf 1 Mol Kohlendioxyd, so ist

$$n = \frac{1,5(x + my) + a}{1 + m - (x + my)} \quad (1)$$

bezogen, ebenso wie auch die Wärmetönung, auf 1 Mol Verbrennungsgemisch ($CO_2 + mH_2O$). x und y sind mit den Dissoziationsgraden x_0 und y_0 der reinen Gase durch die Gleichungen verknüpft:

$$\left(\frac{x}{1-x}\right)^2 \frac{x+my}{x+my+2(1+m+a)} = \frac{x_0^3}{2(1-x_0)^2 \left(1+\frac{x_0}{2}\right)} = K_1 \quad (2)$$

und

$$\left(\frac{y}{1-y}\right)^2 \frac{x+my}{x+my+2(1+m+a)} = \frac{y_0^3}{2(1-y_0)^2 \left(1+\frac{y_0}{2}\right)} = K_2 \quad (3)$$

wobei

$$\frac{y}{1-y} = \frac{x}{1-x} \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} \quad (4)$$

Die Ermittlung der Verbrennungstemperatur wird auf diese Weise etwas kompliziert, immerhin gelangt man durch Probieren unschwer zu dem gewünschten Ergebnis. Man nimmt zunächst einen auf Grund des Diagramms geschätzten Wert für t an und entnimmt dem unteren Schaubild die zugehörigen Werte für x_0 und y_0 . Zur Berechnung von x und y nach Gleichung (2) und (3) wird man sich wieder mit einer Näherungsrechnung mittels Probierens begnügen müssen. Mit dem schließlich gefundenen n berechnet man den zu t gehörigen Energieinhalt J aus dem oberen Schaubild. Die Rechnung ist solange mit geänderten t -Werten zu wiederholen, bis J gleich der Verbrennungswärme ist.

Auf diese Weise sind für einige Reaktionen die Maximaltemperaturen ermittelt und in der Tabelle zusammengestellt worden. Die Werte weichen von den meisten bisher veröffentlichten stark ab; die Temperaturen, insbesondere die für die Verbrennung mit reinem Sauerstoff, ergeben sich sehr viel niedriger, was indessen mit allen sonstigen Erfahrungen durchaus übereinstimmt.

Reaktion und Wärmetönung*)	Verbrennungswärme pro cbm Verbr.-Produkt (15°, 1 at)	Verbrennung mit O ₂				Verbrennung mit Luft			
		t max.	100 x	100 y	t Bronn	t max.	100 x	100 y	t Bronn
1. H ₂ + $\frac{1}{2}$ O ₂ = H ₂ O	+ 57 600 cal.	3150°	—	28,2	3900°	2130°	—	4,4	2260°
2. CO + $\frac{1}{2}$ O ₂ = CO ₂	+ 68 000 "	2675°	50,5	—	5000°	2095°	15,4	—	2400°
3. $\frac{1}{2}$ CH ₄ + $\frac{3}{2}$ O ₂ = $\frac{1}{2}$ CO ₂ + $\frac{3}{2}$ H ₂ O	+ 63 600 "	3020°	79,4	19,2	4400°	1950°	12,5	1,7	2070°
4. $\frac{1}{3}$ C ₂ H ₆ + $\frac{5}{2}$ O ₂ = $\frac{2}{3}$ CO ₂ + $\frac{3}{2}$ H ₂ O	+ 100 700 "	3105°	80,5	20,3	6200°	2200°	26,4	4,3	2670°
5. $\frac{1}{3}$ C ₂ H ₂ + $\frac{5}{2}$ O ₂ = $\frac{2}{3}$ CO + $\frac{3}{2}$ H ₂	+ 35 500 "	4030°	—	—	—	—	—	—	—
6. Leuchtgas + 0,65 O ₂ = 0,3 CO ₂ + 0,7 H ₂ O	+ 64 000 "	3030°	80,6	20,2	—	1975°	14	1,9	—

*) Bei konst. Druck und Zimmertemperatur, aber bezogen auf Wasserdampf. Die Temperaturen sind auf 5–10° genau ausgerechnet.

Genauere Experimentaluntersuchungen sind meines Wissens bisher nur über die Flammentemperatur bei der Verbrennung von Leuchtgas im Bunsenbrenner ausgeführt worden, dessen Höchsttemperatur zu rund 1800° C gemessen wurde⁶⁾, während sich mit der von Berkenbusch⁶⁾ angegebenen Leuchtgaszusammensetzung bei Verbrennung ohne Luftüberschuß (und ohne Berücksichtigung der Verluste) eine Temperatur von 1975° errechnet, in befriedigender Übereinstimmung mit dem Experiment.

Aus der Zusammensetzung der Flammengase haben Haber und Hodsmann⁷⁾ die Maximaltemperaturen bei den Reaktionen 1, 2 und 4 zu etwas über 2800°, 2600° und 3000° indirekt ermittelt.

Ferner ist von Kurlbaum⁸⁾ die Temperatur der Acetylen-Sauerstoff-Schweißflamme zu etwa 3200–3400° gemessen worden. Die hier stattfindende Reaktion ist, da mit nahezu gleichen Volumina Sauerstoff und Acetylen gearbeitet wird, die an fünfter Stelle in der Tabelle behandelte unvollständige Verbrennung zu Kohlenoxyd und Wasserstoff. Die dem Diagramm zu entnehmende Temperatur von 4030° muß infolge der Spaltung von H₂ in die Atome (H₂ = 2H — 90000 cal.), ferner infolge von Wärmeverlusten durch Strahlung und Wärmeabgabe an die umgebende Luft, sowie durch einen geringen Sauerstoffüberschuß stark erniedrigt werden, was die Differenz gegen die Beobachtung erklärt. Bemerkenswert ist, daß bei dieser unvollständigen Verbrennung eine wesentlich höhere Temperatur erreicht wird als bei der „vollständigen“. Der Grund ist natürlich, daß bei letzterer nur ein verhältnismäßig geringer Bruchteil CO₂ und H₂O gebildet wird. Vermischt man das bei der Reaktion 5 erhaltene Gemisch von CO + H₂ mit $\frac{1}{2}$ Mol O₂ von Zimmertemperatur, so steigt die Temperatur, die nach der Mischung 2700° betragen würde, bei der Weiterverbrennung nur noch um 400°. Schließlich ist noch zu bemerken, daß die Reihen-

folge der Gase nach der Verbrennungstemperatur gegen frühere Berechnungen abweicht. Von Reaktion 5 abgesehen, findet man die höchste Verbrennungstemperatur bei H₂.

Zusammenfassung.

Es wird ein einfaches Verfahren zur graphischen Ermittlung von Verbrennungstemperaturen angegeben und unter Berücksichtigung der Dissoziation von Wasser und Kohlendioxyd die Maximaltemperatur für einige Verbrennungsreaktionen berechnet. Die gefundenen Werte liegen zumeist wesentlich niedriger als die früherer Berechnungen. [A. 231.]

Über die Fähigkeit der grünen Pflanzen, Formaldehyd im Dunkeln zu fixieren und polymerisieren. Ein Beitrag zur Kenntnis der pflanzlichen Kohlenstoff-Assimilation.

Vorgetragen auf der Hundertjahrfeier deutscher Naturforscher und Ärzte.

Von TH. SABALITSCHKA, Berlin-Steglitz.

(Eingeg. am 25./9. 1922.)

Assimilation ist die Umwandlung anorganischer Substanz im Pflanzenkörper zu organischer, zu Pflanzensubstanz. Der Ammoniak- und Nitratsstickstoff wird im Pflanzenkörper zu Eiweiß, die Phosphorsäure zu Nucleoproteiden und Lecithin, die Kohlensäure zu Kohlehydrat. Die Assimilation des Kohlenstoffes findet in den grünen Pflanzenteilen statt, und zwar mit Hilfe des Lichtes, welches das Chlorophyll absorbiert. Der Entdecker der Kohlenstoffassimilation ist der Holländer Ingenhouss in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts. Später erkannte dann Sachs, daß die Verarbeitung der von den Pflanzen aus der Luft aufgenommenen Kohlensäure in den Chlorophyllkörnern erfolgt, und daß dort als erstes sichtbares Produkt Stärke auftritt. Diese ist unter dem Mikroskop zu sehen; man entfernt das Chlorophyll durch Extraktion mit Alkohol und setzt sodann Jodlösung zu, welche die Stärke blau färbt. Somit war die Ausgangssubstanz und das Endprodukt der Kohlenstoffaufnahme im Pflanzenkörper ermittelt, nämlich Kohlendioxyd und Stärke, auch der Ort der Zersetzung der Kohlensäure.

⁵⁾ Nach Bjerrum, Ztschr. f. phys. Chemie 79, 525 u. 543 [1912].

⁶⁾ Berkenbusch, Ann. d. Phys. 67, 649 [1899]; Waggener, ibid. 58, 579 [1896]; E. Schmidt a. a. O. 29, 971 [1908]; und H. Kohn a. a. O. 44, 749 [1914].

⁷⁾ Z. f. physik. Chemie 67, 343 [1909]. Dort sind auch bereits die Maximaltemperaturen kalorimetrisch berechnet worden, jedoch mit den inzwischen überholten Werten von Langen für die spez. Wärmen.

⁸⁾ Siehe Ludwig, Acetylen-Sauerstoff-Schweißbrenner, Ber. des Versuchsfeldes für Werkzeugmasch. a. d. T. H. Berlin Nr. 2, Berlin 1912, S. 28.