

## Über Verbrennungsgrenzen brennbarer Gas- und Dampf-Luftgemische bei höheren Drucken

von E. BERL und GÜNTHER WERNER<sup>1)</sup>.

Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut  
der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 9. Okt. 1926.)

Anlaß zur Durchführung dieser Arbeit gab die Weiterführung einer mit Fischer bei Normaldruck ausgeführten Experimentalstudie über die Lage der Verbrennungsgrenzen verschiedener Gas- und Dampf-Luftgemische<sup>2)</sup>. Über den Einfluß höherer Drucke hierauf ist bislang verhältnismäßig wenig gearbeitet worden. Eine Untersuchung von Terres und Plenz<sup>3)</sup> beschäftigt sich mit der Lage der Verbrennungsgrenzen von Gas-Luftgemischen, wobei Drucke bis zu 10 Atm. angewendet worden sind. Terres und Plenz kommen in ihrer Arbeit zu dem auf den ersten Anblick verblüffenden Ergebnis, daß die Verbrennungsgrenzen mit

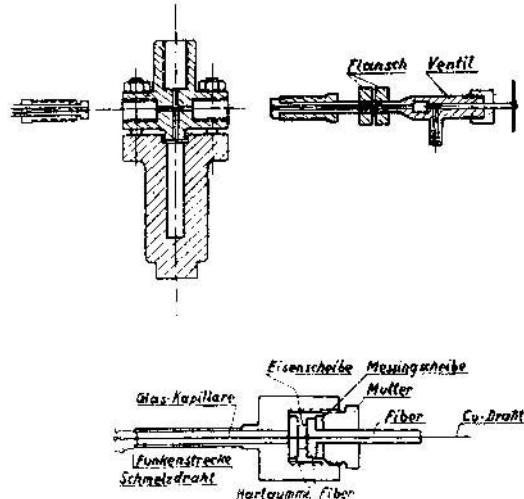


Fig. 1.

wachsendem Drucke sich zum Teil verengen. In neuester Zeit sind von Burgess und Wheeler<sup>4)</sup> ebenfalls Versuche ausgeführt worden bei Drucken, welche aber einige wenige Atmosphären nicht überschritten.

Die Hochdrucktechnik, deren wissenschaftliche und technische Bedeutung ständig wächst, arbeitet mit Drucken, die erheblich über jene hinausgehen, welche die genannten Forscher angewendet haben. Wir haben es uns als Ziel gesteckt, unsere Untersuchungen bis zu jenen Drucken auszuführen, welche zur Zeit in der Hochdrucktechnik angewendet werden, das sind Drucke von ungefähr 400—500 Atm. In einzelnen Fällen haben wir unsere Untersuchungen auch bis zu 600 Atm. Primär-

<sup>1)</sup> Die ausführliche Veröffentlichung wird später an anderer Stelle erfolgen.

<sup>2)</sup> Zeitschr. Elektrochemie 30, 29 [1924].

<sup>3)</sup> Journ. Gasbeleuchtung 57, 990 ff. [1914].

<sup>4)</sup> Safety in Mines Research Board Paper No. 15, H. M. Stationary Office, Adrastol House, Hingsway, s. a. Brennstoff-chemie 7, 272 [1926].

druck ausgedehnt. Zur Ausführung der Untersuchungen standen Handkompressoren von Andreas Hofer in Mülheim-Ruhr zur Verfügung, ferner eine Explosionsbombe, welche wir dem Entgegenkommen von Herrn Geheimrat Dr. Bosch und der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. verdanken. Diese Explosionsbombe, deren Konstruktion aus der Fig. 1 hervorgeht, war aus Chromnickelstahl gefertigt und für Drucke bis 3000 Atm. geprüft. Im Verlaufe der Untersuchungen sind gewiß Drucke, die diese Grenze wesentlich überschritten, aufgetreten. In solchen Fällen wurde bei Auslösung eines sehr scharfen, brisanter Knalles die Zündkerzenisolation aus dem Apparate geschleudert.

Größte Sorgfalt wurde der exakten Herstellung der einzelnen Gas- und Dampf-Luftmischungen, welche im letzteren Falle auch bei höheren Temperaturen erzeugt und gehalten werden mußten, zugewendet. Die Analyse der Mischungen wurde auf optisch-interferometrischem und auf gasanalytischem Wege durchgeführt. Die Auslösung des Verbrennungsvorganges wurde, nachdem man

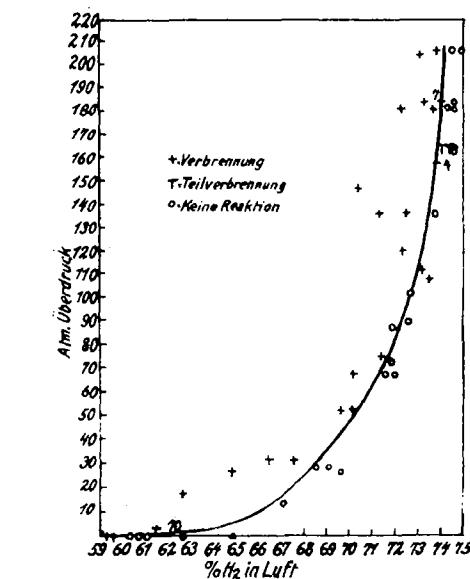
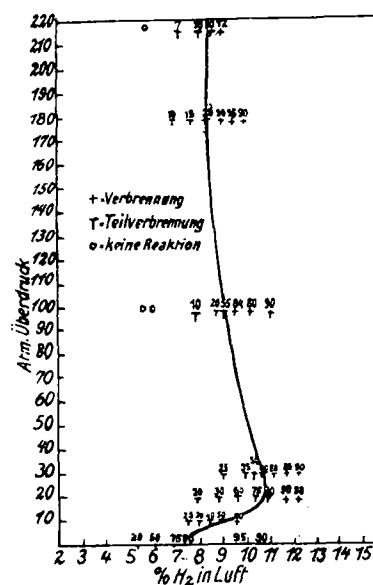


Fig. 2.

verschiedene Zündarten durchprobiert hatte, mit Hilfe von durchschmelzenden feinen Silberdrähtchen vorgenommen. Ob eine Reaktion erfolgt war oder nicht, konnte sowohl manometrisch, wie interferometrisch und gasanalytisch festgestellt werden.

Aus der Fülle des vorhandenen Materials soll nur das Typische, allgemeines Interesse Heischende herausgegriffen werden, und zwar wird zuerst über das Verhalten von wasserstoffhaltigen Gas-Luftmischungen — rein Wasserstoff, Methan und Äthylen — und im zweiten Teile von Benzol- und Äther-Luftmischungen berichtet werden.

In folgenden Bildern ist auf der Abszisse der Prozentgehalt des brennbaren Gases im Luftgemisch, auf der Ordinate der vor der Zündung vorhandene Primärdruck in Atmosphären-Überdruck aufgetragen.

Wasserstoff (Fig. 2) zeigt bei der Feststellung der unteren Verbrennungsgrenze in Abhängigkeit von wachsendem Druck zuerst eine Verengung der Grenze derart,

dass von 0 atü.<sup>5)</sup> das Gemisch von ungefähr 7 % Wasserstoffgehalt an vollständig verbrennt, und bei 20 Atm. die vollständige Verbrennung erst bei Gehalten von  $10\frac{3}{4}\%$  an auftritt. Von 20 Atm. aufwärts verbreitert sich wiederum das Verbrennungsbereich, so dass bei ungefähr 200 Atm. die untere Grenze ungefähr bei 8,4 % liegt. Sie hat sich demnach um 2,4 % erweitert.

Bei der Bestimmung der oberen Grenze zeigte sich bei der gewählten schwachen Zündung keine Umkehr der Kurve. Vielmehr steigt die Verbrennungsgrenze ohne Umkehrung bei 0 atü. von 60 % Wasserstoff

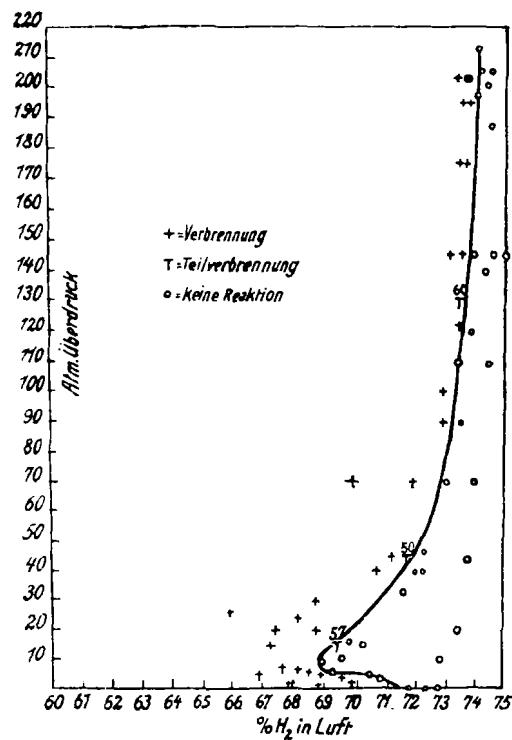


Fig. 3.

auf etwa 73,5 % bei 210 atü. Wählt man jedoch eine stärkere Zündung, so lässt sich auch an der oberen Verbrennungsgrenze die schon an der unteren Grenze gefundene eigenartige Umkehr der die Ergebnisse wiedergebenden Kurve feststellen (Fig. 3).

Auf die Ursache dieser Einschnürung der Verbrennungsgrenzen bei verhältnismäßig geringeren Drucken und Erweiterung bei höheren Drucken wird bei der Besprechung des Äthylen- und Methanverhaltens zurückgekommen.

Die Verbrennungsgrenzen von Wasserstoff-Luftgemischen sind in der gleichen Apparatur, nicht nur bei Überdruck, sondern auch bei Unterdruck und sehr schwacher Zündung festgestellt worden (Fig. 4). Aus den Versuchen ergibt sich die Tatsache, dass Gemische bei Drucken unter 240 mm Quecksilbersäule überhaupt nicht mehr zu verbrennen vermögen. Diese Grenze wird bei einem Mischungsverhältnis von 20 Teilen Wasserstoff und 80 Teilen Luft erreicht. Bei der Bestimmung bei Unterdruck ergibt sich eine Erweiterung der unteren Verbrennungsgrenze bei wachsendem Druck derart, dass von 240 mm und 20 Vol.-% Wasserstoff das Bereich sich erweitert auf 8,5 Vol.-% Wasserstoff bei Atmosphärendruck, während die obere Grenze bei 53,5 Vol.-% Wasserstoff im Luftgemisch und Atmosphärendruck in der Apparatur bestimmt wurde.

Die schon bei Wasserstoff festgestellte rückläufige

Bewegung der unteren Verbrennungsgrenze mit wachsendem Druck wurde bei der Zündung von Äthylen-Luftmischungen ebenfalls beobachtet. Die untere Grenze engt sich von ungefähr 3,5 Vol.-% bei 0 atü. auf ungefähr 5 Vol.-% bei 20 atü. ein, um dann wiederum auf ungefähr 1,5 Vol.-% Äthylengehalt bei 380 atü. zu steigen. Erstaunlich ist die Tatsache, dass bei diesen hohen Drucken und verhältnismäßig kleinem Äthylengehalt an der Grenze überausbrisante Explosionen, welche häufig zum Herausschleudern der Zündkerzenisolation geführt haben, beobachtet wurden.

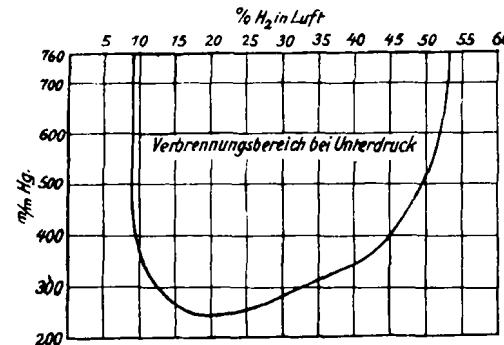


Fig. 4.

Ein interessantes Verhalten zeigt die obere Verbrennungsgrenze von Äthylen-Luftgemischen. Bei 0 atü. wurde sie bei einem Mischungsverhältnis von 16 Vol.-% Äthylen und 84 Vol.-% Luft festgestellt. Mit wachsendem Drucke weitet sich die Verbrennungsgrenze in außerordentlich auffallender Weise aus derart, dass bei ungefähr 90 atü. die obere Verbrennungsgrenze bei 68 Vol.-% Äthylengehalt, bei 380 atü. bei 71 Vol.-% Äthylengehalt festgestellt werden konnte.

Auf den Reaktionsmechanismus der Äthylenverbrennung bei solch hohen Drucken wird noch später eingegangen werden.

Von ganz besonderem Interesse ist die Festlegung des Verbrennungsbereiches von Methan-Luftmischungen. Bei Normaldrücken wurden in der vorhandenen Apparatur die untere Verbrennungsgrenze mit 6,6 und

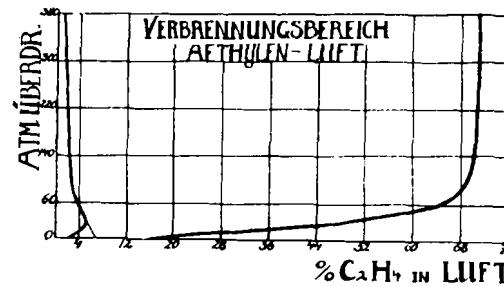


Fig. 5.

die obere mit 12,7 Vol.-% Methangehalt festgestellt. In Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Terres und Plenz verengt sich die Verbrennungsgrenze bei wachsendem, aber noch unter 20 Atm. bleibendem Drucke. Bei diesem Überdruck wurde die untere Verbrennungsgrenze mit 7,5 Vol.-% und die obere mit 12,0 Vol.-% Methangehalt festgestellt. Das Verbrennungsbereich umfasst demnach bei 0 atü. rund 6 Vol.-% Methan, bei 20 atü. 4,5 Vol.-%. Bei weiter wachsendem Drucke erfolgt nun eine, besonders an der oberen Verbrennungsgrenze stark in die Erscheinung tretende Erweiterung. Die untere Verbrennungsgrenze wächst von ihrem Minimalwerte bei 30 atü. und 9 Vol.-% Methangehalt auf 5,2 Vol.-% Methan bei 400 atü. Die obere Verbrennungsgrenze, die bei

<sup>5)</sup> Die Abkürzung atü. bedeutet Atmosphären-Überdruck (im Gegensatz zu Atm. = Atmosphären absolut).

20 atü. mit 12 Vol.-% Methangehalt als Minimalwert festgestellt wurde, weitert sich mit wachsendem Drucke überaus stark aus und liegt bei 400 atü. bei einem Methangehalt von 46 Vol.-%.

Die Verengung des Explosionsbereiches, welche bei Wasserstoff und an der unteren Grenze auch bei Äthylen festgestellt wurde, ist einer übercalorischen Zündung zuzuschreiben. Durch das durchschmelzende Silberdrähtchen wird dem System eine Wärmeinenge zugeführt, deren Einfluß sich bei niederen Drucken, also geringer Masse in der Volumeinheit, viel stärker ausprägt als bei höheren Drucken.

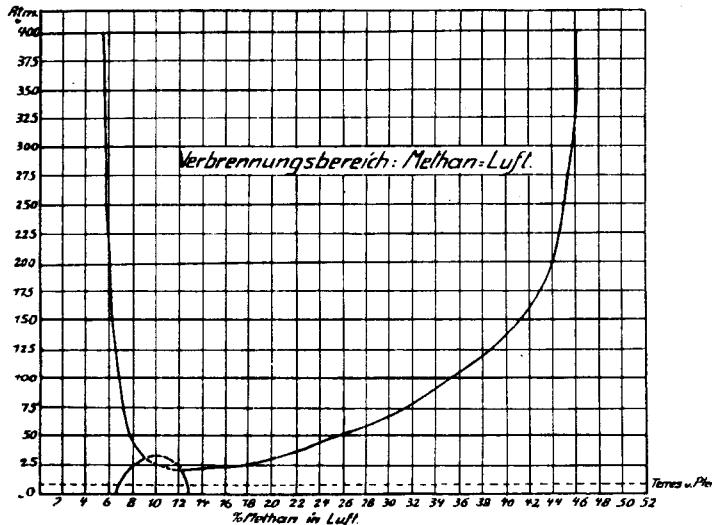


Fig. 6

Je höher die Drucke sind, um so geringer wird sich dieses Phänomen der übercalorischen Zündung auswirken. Dies wird ganz besonders bei Methan deutlich. Indem man die bei höheren Drucken festgestellten Verbrennungsgrenzen bei Drucken von ungefähr 20 Atm. interpoliert, erhält man eine gleichmäßig verlaufende Kurve, die erweist, daß unterhalb 20 Atm. durch sehr geringe zugeführte Wärmeinengen eine Auslösung des Methanverbrennungsvorganges überhaupt nicht erfolgen würde. Man wird nicht fehlgehen in der Annahme, daß dieses auf den ersten Blick befremdende Verhalten der Tatsache zuzuschreiben ist, daß die Methanverbrennung über Zwischenreaktionen verläuft, welche verhältnismäßig langsam ablaufen. Es ist bekannt, daß man von den nach Armstrong zu erwartenden Zwischenprodukten bei der Verbrennung des Methans, das sind Methylalkohol, Formaldehyd und Ameisensäure, die beiden letzteren tatsächlich gefaßt hat. Damit in Übereinstimmung steht auch der Befund von Mallard und Le Chatelier, daß Methan-Luftgemische innerhalb des Verbrennungsbereiches bei  $650^{\circ}$  eine Zündverzögerung von nicht weniger als 10 Sekunden aufweisen, die jedoch bei  $1000^{\circ}$  vollständig verschwindet. Daß die Methan-Luftgemische bei Drucken unter 20 Atm. im verwendeten Apparat überhaupt zur Reaktion zu bringen sind, ist dem Umstande dieser verhältnismäßig starken Wärmezufuhr durch Zündung zu danken. Durch das Ansteigen des Druckes von 0 auf 20 Atm. verteilt sich die Zündwärme auf eine größere Masse und bedingt durch ihren geringer werdenden Einfluß die Verengung des Verbrennungsbereiches.

Durch diese Ergebnisse wird die bisher merkwürdige Tatsache aufgeklärt, daß die Verbrennungsgrenzen bei Unterdruck sowohl wie (nach Terres und Plenz) bei Überdruck sich verengen sollen. Die Befunde

von Terres und Plenz sind durch unsere eigenen gestützt. Die Verengung tritt aber nur bis zu Drucken von 20 Atm. auf. Darüber hinaus weiten sich die Verbrennungsgrenzen erheblich, wie es die Theorie erwarten läßt.

Während bei Wasserstoff das Grenzbereich eindeutig zu bestimmen war, ist dies bei Methan-Luftgemischen besonders an der unteren Grenze mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Wenn man z. B. ein Gemisch von 7,2 % Methan und 92,8 % Luft bei wachsenden Drucken untersucht (vgl. Fig. 7, Mitte), so findet man, daß bis zu Drucken von 20 Atm. das Methan voll-

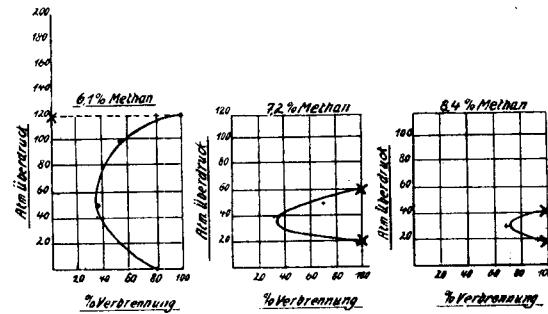


Fig. 7.

ständig verbrennt. Bei weiterer Drucksteigerung tritt eine nur partielle Verbrennung des Methans ein, welche bei ungefähr 35 atü. 34 % des Gesamtmethans umfaßt. Bei weiterer Drucksteigerung verbrennt immer mehr und mehr Methan, und bei 60 atü. verbrennt wiederum alles Methan. Die Fußpunkte bei 20 atü. und bei 60 atü. sind demnach als die Verbrennungsgrenzen festgestellt worden. Bei Wasserstoff liegen die Verhältnisse insofern

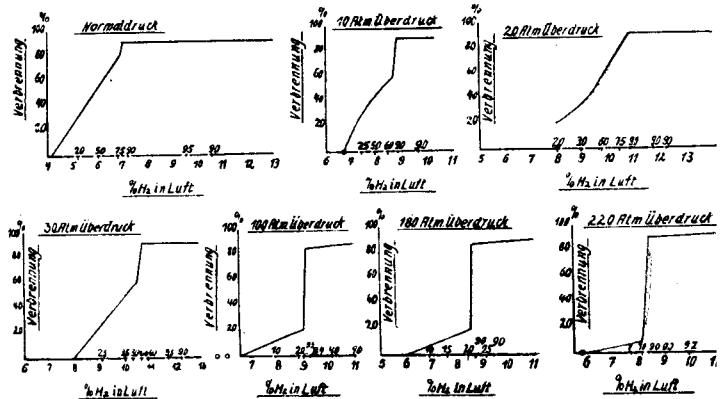


Fig. 8.

etwas günstiger, als man gemäß Fig. 8 durch einen plötzlichen Anstieg des die Verbrennlichkeit wiedergebenden Linienzuges die Verbrennungsgrenzen genauer definieren konnte. Diejenigen Gehalte von Wasserstoff wurden als Grenzgehalte festgestellt, bei denen eine Verbrennung von mehr als 80 % beobachtet wurde.

Von besonderem Interesse sind die Untersuchungen, welche angestellt wurden, um über die Verteilung des Sauerstoffes bei den Verbrennungen bei verschiedenen Drucken Klarheit zu verschaffen. Sowohl bei Äthylen als auch bei Methan wurde die Verteilung des zur völligen Verbrennung nicht ausreichenden Sauerstoffes bezüglich der Verbrennung des Wasserstoff- und des Kohlenstoffanteils festgelegt. Bei Anwendung eines 40,2 % Äthylen enthaltenden Gemisches (Fig. 9) wurde festgestellt, daß unterhalb 20 Atm. eine Reaktion überhaupt nicht statt hatte. Bei Drucken, welche 20 Atm. überschritten, wurde eine Verteilung des Sauerstoffes gefunden derart, daß er bei verhältnismäßig niederen Drucken

nur Wasserstoff verbrennt, während Kohlenstoff noch nicht mit Sauerstoff in Reaktion tritt. In dem Maße, als der Druck gesteigert wird, in dem gleichen Maße bemächtigt sich der Sauerstoff nunmehr auch des Kohlenstoffes und verbrennt ihn zu Kohlenoxyd und Kohlendioxyd.

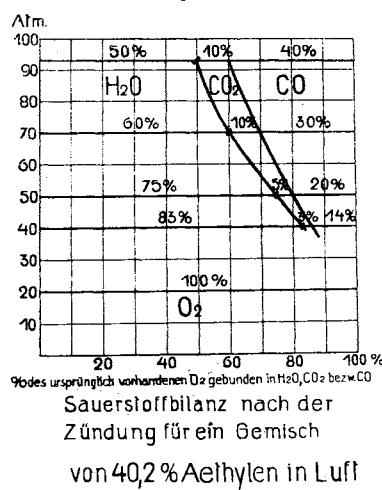


Fig. 9.

In ähnlicher Weise erfolgt nun die Verteilung des Sauerstoffes bei der Methanverbrennung. Die diesbezüglichen Untersuchungen sind bei einem Gehalt von 43,9 % Methan im Gemisch mit Luft vorgenommen worden.

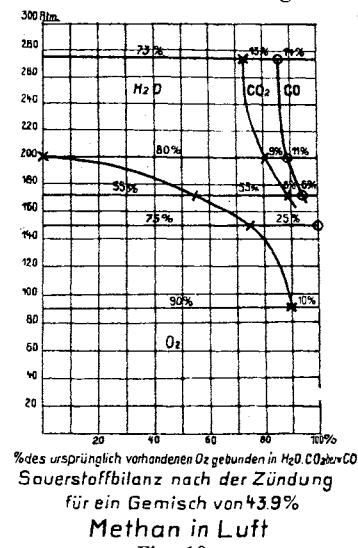


Fig. 10.

(Fig. 10.) Bei 90 atü. tritt eine Reaktion ein derart, daß ein verhältnismäßig kleiner Teil des Sauerstoffs — 10% — mit dem Wasserstoff des Methans reagiert. Mit wachsendem Druck erhöht sich die Menge des in Reaktion tretenden Wasserstoffes, ohne daß bei Drucken unter 150 Atm. der Kohlenstoff überhaupt in Reaktion tritt. Erst bei Drucken, die diesen Betrag überschreiten, tritt die Bildung von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd immer stärker in den Vordergrund. An der oberen Verbrennungsgrenze, welche bei 200 Atm. bei einem Gehalte von 43,9 % Methan festgestellt wurde, verteilt sich der Sauerstoff derart, daß von ihm 80 % zur Bildung von Wasser, 9 % zur Bildung von Kohlendioxyd und 11 % zur Bildung von Kohlenoxyd beansprucht werden.

Diese Befunde scheinen von weitgehender Bedeutung zu sein, weil sie etwas über den Reaktionsmechanismus der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe auszusagen erlauben. Deren Verbrennung dürfte demnach in mehreren Reaktionsphasen vor sich gehen. Es scheint, als ob die erste Reaktion in einer Spaltung des Kohlenwasserstoffes in wasserstoffärmere oder wasserstoffreiche

Kohlenstoffkomplexe bestünde. Die zweite Reaktionsphase scheint die Polymerisation des auf solche Weise gebildeten atomaren Kohlenstoffes zu sein. Der nächstfolgende Reaktionsanteil dürfte in einer Verbrennung des atomaren oder molekularen Wasserstoffes zu sehen sein. Bei geringen Drucken wird bei Sauerstoffmangel an der oberen Verbrennungsgrenze der feste Kohlenstoff überhaupt nicht angegriffen, was mit dem Reaktionsvorgang im heterogenen Medium zu erklären ist. Bei höheren Drucken und dadurch bedingten höheren Temperaturen greift nun auch der Sauerstoff den Kohlenstoff an, wahrscheinlich nicht unmittelbar, sondern durch Vollzug der Wassergasreaktion nach  $C + H_2O = CO + H_2$  und  $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$ . Es erfolgt demnach die Verbrennung durch den gebundenen Sauerstoff des Wassers. Der freiwerdende Wasserstoff wirkt, gewissermaßen zwischen den beiden Formen  $H_2$  und  $H_2O$  pendelnd, als Sauerstoffüberträger auf den Kohlenstoff. Dieser Reaktionsmechanismus, wonach die Verbrennung des Kohlenstoffs durch Wasser und nicht durch freien Sauerstoff vor sich geht, und der durch unsere Versuche gestützt erscheint, ist auch schon von anderer Seite diskutiert worden. Zur Frage, ob nicht auch Wasserstoffsuperoxyd bei diesen Reaktionen als Zwischenkörper auftritt, vermögen unsere eigenen Versuche nichts beizutragen.

Erheblich praktisches Interesse verdienen die Untersuchungen über die Verbrennungsbereiche von Dampf-Luftgemischen. Wir bringen im nachfolgenden die Ergebnisse über die Verbrennungsgrenzen von Äther-Luftgemischen und von Benzol-Luftgemischen von 0—600 Atm. Primärdruck. Die Verhältnisse liegen bei den Dämpfen etwas komplizierter als bei den Gasen, und zwar deswegen, weil bei den Dämpfen nicht alle Mischungen von 0—100 % jedes Bestandteils bei gegebener Temperatur herstellbar sind. Dadurch, daß das bei einer gewissen Temperatur und einem bestimmten Drucke an Dampf gesättigte Gasgemisch bei Erhöhung dieses Druckes einen Teil seines Dampfes als Flüssigkeit abscheidet, ist ein bestimmtes, nicht überschreitbares Konzentrationsverhältnis zwischen Dampf und Luft bei jeder Temperatur und jedem Drucke gegeben, derart, daß um so mehr Dampf in Volumprozenten in der Gasphase sich befindet, je höher die Temperatur, und um so weniger Dampf, je höher der Druck ist. Die bezüglichen Verhältnisse sind in den Kurventafeln Fig. 11 und 12 niedergelegt. Man sieht an den Kurven der rechten Zeichnungshälfte, welche Maximalgehalte an Äther (Fig. 11) bzw. Benzol (Fig. 12) bei den einzelnen Temperaturen und Drucken überhaupt möglich sind. Die tatsächlichen Gehalte sind möglich in den Flächen, welche zwischen den Achsen und den eingezeichneten parabolischen Kurven liegen. Rechts davon befinden sich Dampf-Luftgemische, welche nicht realisierbar sind. Man sieht aus den teilweise ziemlich parallel mit der Ordinatenachse verlaufenden Kurvenstücken, daß die Prozentgehalte an Dampf in der Dampf-Luftmischung bei höheren Drucken und konstant gehaltenen Temperaturen sich nur wenig variieren lassen.

Die Herstellung von geeigneten Dampf-Luftmischungen bei bestimmten Drucken und bestimmten Temperaturen war nicht ganz einfach, konnte aber durch die gewählte Versuchsanordnung mit aller wissenschaftlicher Genauigkeit ausgeführt werden. Die wiedergegebenen Diagramme zeigen in der linken Hälfte die angewandten Temperaturen als Abszissenwerte (wobei sich immer Äther und Benzol im Überschuß in flüssigem Zustande neben gesättigtem Dampfe in der Versuchsausrüstung befanden) und die angewandten Drucke als

Ordinaten. Die rechte Hälfte der Zeichnung gibt im Sinne der vorhergehenden Ausführungen die Sättigungskurven für die beiden Dämpfe Äther und Benzol in Luft bei verschiedenen Drucken und Temperaturen wieder. Auf der linken Seite der Kurventafeln sieht man zwei stark ausgezogene Kurven: die eine, welche anfänglich wenig, im weiteren Verlaufe sehr stark gekrümmmt ist und fast parallel zur Ordinatenachse verläuft, während die andere eine verhältnismäßig geringe Neigung zur Abszissenachse aufweist. Aus diesen Kurvenzügen ersieht man die zu den jeweiligen

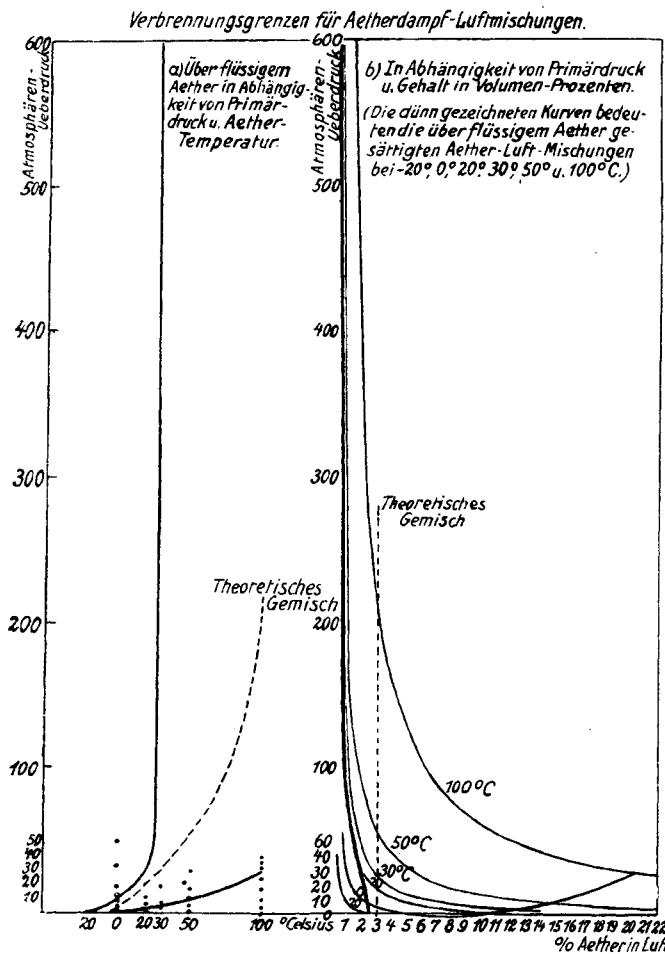


Fig. 11.

Temperaturen gehörenden Drucke, innerhalb deren die vorliegenden gesättigten Dampf-Luftgemische zur Entzündung zu bringen sind. Die Verbindung aller gefundenen Grenzgenische ergibt Kurven, und zwar eine der oberen und unteren Verbrennungsgrenze entsprechende, immer unter Voraussetzung des Vorliegens von gesättigten Dämpfen. Zweckmäßig ist es, die links angegebenen Werte auf die rechte Hälfte des Kurvenbildes zu übertragen. Wenn man (Fig. 12) einen der gefundenen Punkte, z. B. den Punkt A, welcher der Temperatur von  $30^{\circ}$  und dem Drucke von 25 Atm. entspricht, nach rechts auf die Sättigungskurve des Gemisches bei  $30^{\circ}$  hinüberprojiziert, dann kommt man zu dem Punkt A<sub>1</sub>, welcher einem Gehalte von 0,6% Äther und 99,4% Luft entspricht. Werden diese Übertragungen von der linken nach der rechten Diagrammhälfte vorgenommen, dann resultieren als Verbindung der so gefundenen Punkte wiederum zwei Kurvenzüge, die die eigentliche Verbrennungsgrenze in Abhängigkeit von Prozentgehalt und Druck wiedergeben. (Dieses sind die stark gezeichneten Kurven auf der rechten Seite von

Fig. 11 und 12.) Innerhalb der beiden Kurven liegen die Verbrennungsbereiche, jeweils nach oben hin begrenzt durch die festgelegte Druck-Prozentgehalt-Kurve bei bestimmter Temperatur. In der rechten Diagrammhälfte ist als gestrichelte Gerade eingetragen der Gehalt, welcher dem sogenannten theoretischen Gemisch entspricht, d. h. bei welchem gerade genügend Sauerstoff vorhanden ist, um allen Kohlenstoff zu Kohlendioxyd und allen Wasserstoff zu Wasser zu verbrennen. Der gestrichelten Geraden in der rechten Bildhälfte entspricht die gestrichelte Kurve in der linken. Der Vergleich der Verbrennungsgrenzen für Äther und Benzol zeigt, daß

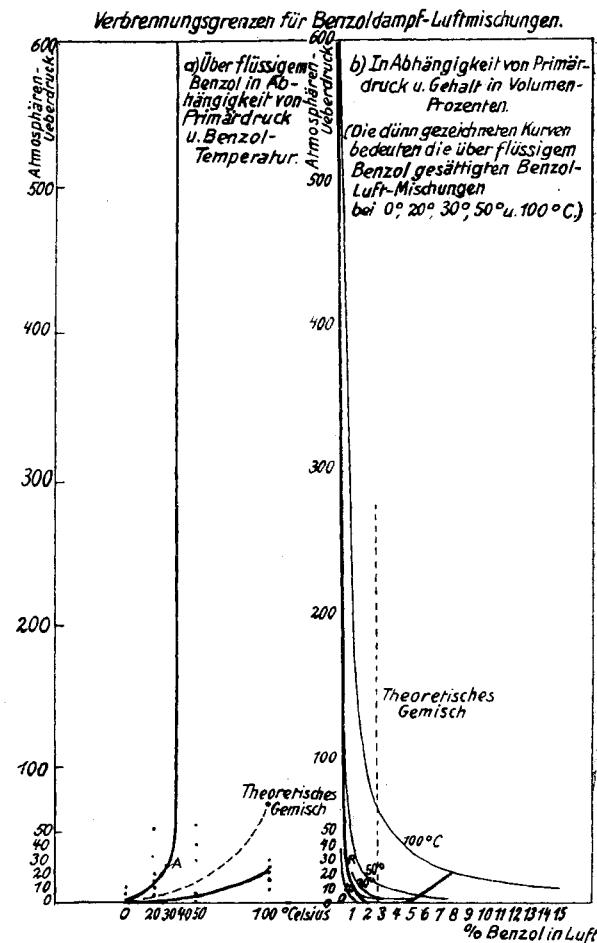


Fig. 12.

der Einfluß des Druckes bei der Äther-Luftkurve wesentlich größer ist als Benzol-Luft. Auf der linken Diagrammseite der Fig. 11 sieht man beispielsweise, daß man bei  $20^{\circ}$  sich außerhalb des Verbrennungsbereiches befindet, bis der Druck von 4 atü. erreicht ist. Bei weitersteigendem Drucke und gleichbleibender Temperatur erreicht man bei 30 atü. das theoretische Gemisch und verläßt bei 30 atü. das Verbrennungsbereich. Höhere Drucke irgendwelcher Art führen in das Feld außerhalb des Verbrennungsbereiches. Bei Benzol gelangt man bei ebenfalls  $20^{\circ}$  schon bei 1 atü. ins Verbrennungsbereich, das man bei 12 Atü. bereits wieder verläßt.

Diese Feststellungen erweisen, daß man gegebenenfalls aus dem ungefährlichen Bereich durch Druckerhöhung in das gefährliche Verbrennungsbereich und bei weiterer Druckerhöhung wiederum aus dem gefährlichen Bereich in das unschädliche Bereich gelangen kann. Anderseits sieht man, daß auch der Temperatureinfluß eine ähnliche Wirkung hat. Konstanten Druck, z. B. 20 Atm vorausgesetzt, erreicht man, von tieferen Temperaturen ausgehend, indem man ein ungefährliches

Bereich durchläuft, bei  $12^{\circ}$  die Verbrennungsgrenze für Äther-Luftmischungen. Weitere Temperaturerhöhung bedingt nun das Durchfahren des Verbrennungsbereiches, das man bei  $80^{\circ}$  wiederum verläßt.

Für den Betrieb der Verbrennungsmotore ist die Benzol-Luftkurve von erheblichem Interesse. Hierzu sollen folgende Ausführungen dienen. Es ist bekannt, daß mit Benzol betriebene Motoren bei tieferen Temperaturen nicht anspringen. Der Grund hierzu ist leicht aus Fig. 12 zu entnehmen. Es wird beispielsweise angenommen, daß der Kompressionsgrad des Motors einmal gering und mit 1:2, ein andermal höher mit 1:5 festgestellt wurde. Dann zeigt, unter der Voraussetzung, daß das Gas in den noch kalten Zylinder die Kompressionswärme abgibt, daß bei 3 Atm. Druck das Gemisch mindestens  $5^{\circ}$  warm sein muß, um in die Verbrennungszone einzutreten, während bei 6 Atm. Druck hierfür eine Temperatur von mindestens  $10^{\circ}$  erforderlich ist. Für Äther-Luftmischungen ergibt sich für 3 Atm. Druck eine Minimaltemperatur von  $-16^{\circ}$  und für 6 Atm. Druck eine solche von  $-8^{\circ}$ . Ein Motor wird demnach, mit Äther als Brennstoff betrieben, auch bei tieferen Temperaturen anspringen. Man ersieht aus diesen Angaben, daß die vorliegenden Ergebnisse es möglich machen, festzustellen, wann ein gegebenes Dampf-Luftgemisch zündfähig ist oder nicht. Selbstverständlich sind die Vorgänge im Explosionsmotor sehr erheblich viel komplizierter, so daß sie durch das hier dargelegte Verhalten nicht allein wiedergegeben werden können. Doch dürfen die vorliegenden Untersuchungen für sich in Anspruch nehmen, daß sie ein Teilphänomen mit aller Klarheit herausgeschält haben.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt und werden gewiß in verschiedener Hinsicht Interesse heischende Ergebnisse zeitigen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zu Dank verpflichtet.

[A. 297.]

## Über den Nachweis der Ekamangane\*)

von WALTER und IDA NODDACK, Berlin.

(Eingeg. 31. Dez. 1926.)

Im Juni 1925 berichteten wir gemeinsam mit O. Berg über die Auffindung der Ekamangane mit den Ordnungszahlen 43 und 75, für die wir die Namen Masurium (43, Ma) und Rhenium (75, Re) vorschlugen<sup>1)</sup>. Wir gaben eine eingehende Prognose, die sich auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Ekamangane, ihre Häufigkeit an der Erdoberfläche und ihr vergesellschaftetes Vorkommen mit anderen Elementen bezog. Diese Prognose führte uns zu der Überzeugung, daß es höchst unwahrscheinlich sei, die Anwesenheit dieser Elemente in irdischen Mineralien ohne weiteres nachweisen zu können, sondern daß es erst nach planmäßiger chemischer Arbeit, die sich auf zahlreiche Mineralien und bei jedem von ihnen auf größere Substanzmengen beziehen müßte, möglich sein würde, den Existenzbeweis dieser Grundstoffe zu erbringen. Wir arbeiteten lange Zeit nach rein chemischen Methoden. Später stand uns durch die

\*1) Bemerkung der Schriftleitung: Prof. Dr. Prandtl, dem wir obenstehenden Aufsatz in der Fassung zugehen ließen, hat in einer längeren Erwiderung zu den Ausführungen W. und I. Noddack Stellung genommen. Diese Entgegnung kann jedoch ihres Umfanges wegen erst in einem der nächsten Hefte zum Abdruck gelangen.

<sup>1)</sup> Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1925, 19, 400 und Naturwiss. 13, 567 [1925].

Zusammenarbeit mit O. Berg von der Firma Siemens & Halske in der Röntgenspektroskopie ein vorzügliches Mittel zur Analyse kleinster Substanzmengen zur Verfügung. Aber auch dann dauerte es trotz zahlreicher Röntgenaufnahmen und sorgfältiger Verarbeitung von über 100 Mineralien, die nach der Prognose ausgewählt waren, noch etwa ein Jahr, ehe wir von dem Vorhandensein der Ekamangane in unsern Präparaten völlig überzeugt waren und daraufhin die Entdeckung der Elemente mitteilten. Seitdem sind wieder  $1\frac{1}{2}$  Jahre vergangen, bis wir jetzt zur Reindarstellung wenigstens eines dieser Elemente schreiten können<sup>2)</sup>.

Seit unserer ersten Veröffentlichung ist eine Reihe von Arbeiten erschienen, die sich mit dem gleichen Problem beschäftigen. In diesen Arbeiten ist einerseits unter Wahrung unserer Priorität eine Darstellung der Ekamangane aus anderen Mineralien versucht worden (Loring und Drue), anderseits wurde unter Negierung unserer Befunde die Entdeckung der Ekamangane aus anderen Materialien bekanntgegeben (Heyrowsky und Dolejšek), und schließlich haben einige Forscher versucht, unsere Resultate mit denselben Ausgangsmaterialien zu reproduzieren (Prandtl mit Erdenmineralien, Swaginew mit Platinerz).

Wir hatten unsere ersten Untersuchungen mit Platinerz ausgeführt, da wir das Zusammenvorkommen der Ekamangane mit dem Platin für wahrscheinlich hielten. Wir erhielten tatsächlich bei der Aufarbeitung von 80 g uralischen Platinerzes eine geringe Menge einer Substanz, die wir wegen ihrer chemischen Eigenschaften als ein Oxyd des Elements 75 ansprachen. Weitere Analysen, die allerdings nur mit sehr kleinen Proben von Platinerz (1–10 g) unternommen wurden, gaben negative Resultate, bis wir später in dem Platinarsenid Sperrylith das Element 43 nachweisen konnten. Eine Gewinnung der Ekamangane aus Platinerz konnten wir bisher nicht durchführen, da wir trotz zahlreicher Versprechen keinerlei Platinerze aus Rußland erhielten.

Neuerdings haben Swaginew, Korsunski und Seljakow<sup>3)</sup> eine kurze Notiz gebracht, in der sie angeben, daß sie bei der Untersuchung von russischem Platinerz keine Spur des Elements 75 gefunden hätten, obwohl ihre Röntgenspektrogramme ihnen noch 0,0003% dieses Elementes mit Sicherheit gezeigt hätten.

Wir möchten zu dem Befunde der russischen Forscher folgendes bemerken: Über ihre chemische Analyse machen sie keinerlei Angaben. Wir kennen jetzt die Methoden zur Abscheidung des Rheniums aus den Mineralien genau und wissen, daß sie besonders bei Gegenwart großer Mengen von Platinmetallen mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Wir möchten mangels näherer Angaben bezweifeln, daß die russischen Autoren einen rationellen Weg zur Anreicherung des Rheniums gewählt haben, zumal sie diesem Element, ähnlich wie Drue und Loring, Heyrowsky und Dolejšek, Eigenschaften zuzuschreiben scheinen, die denen des Mangans allzusehr gleichen und sich mit der Stellung des Elements 75 im periodischen System zwischen Wolfram und Osmium nicht vereinbaren lassen. Die Angaben der Russen in bezug auf ihr Röntgenspektrum, daß die Kupferlinien  $K_{\alpha 1}$  und  $K_{\alpha 2}$  0,06 mm voneinander entfernt seien, spricht für eine recht geringe Dispersion ihres Spektrographen, so daß wir nicht einsehen, wie sie die K-Serie des Elements 75 von den eng benachbarten Linien des W und Os unterscheiden wollen. Sollten die Autoren aber im Gebiet der

<sup>2)</sup> Inzwischen ist es uns gelungen, das Rhenium rein darzustellen. Vgl. Ztschr. physik. Chem.: Februar 1927.

<sup>3)</sup> Nature 118, 263 [1926]; siehe auch dieses Heft Seite 256.