

dungscharakter der Chloratome allmählich immer mehr heteropolaren Einschlag erhält. Diese Anschauung bewährt sich bei weiterer Extrapolation recht gut, denn man weiß, daß in der Tat, zum Beispiel im Triphenylchloromethan, die C—Cl-Bindung überwiegend heteropolarer Natur ist.

Von unsymmetrisch substituierten Methanderivaten bietet noch die Strukturbestimmung des Jodoforms im kristallisierten Zustand ein gewisses Interesse, da aus ihr hervorgeht<sup>49)</sup>, daß der Kristallbaustein von Bimolekülen gebildet wird, ein Befund, der mit der leichten Polarisierbarkeit der größeren Halogenatome recht gut erklärt werden kann.

Wichtige Aufschlüsse über die Symmetrie des vielfach substituierten Stickstoffs haben die Untersuchungen der Tetraalkylammoniumsalze ergeben<sup>50)</sup>, in denen das vierfach symmetrisch substituierte Stickstoffatom als einwertiges Komplexion im Gitter einem Halogenion gegenübersteht. Auch hier hat man anfänglich geglaubt, pyramidale Strukturen der  $\text{NR}_4$ -Ionen annehmen zu müssen; eingehendere Untersuchungen von mehreren Seiten haben aber schließlich sichergestellt, daß man in keinem Falle ein starkes Abweichen von der regulären Tetraedersymmetrie anzunehmen braucht, um mit den

<sup>49)</sup> G. L. Clark, Journ. Amer. chem. Soc. 46, 372 [1924]. J. Nitta, Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 4, 49 [1926].

<sup>50)</sup> L. Vegard, Philos. Magazine 33, 395 [1917]; ferner P. Niggli, Ztschr. Kristallogr. 56, 213 [1921], und andere Arbeiten von Greenwood, Wyckoff usw.

Experimenten in gutem Einklang zu bleiben. Der vierfach symmetrisch substituierte Stickstoff strebt also ebenfalls der tetraedrischen Anordnung zu.

Von den Äthanderivaten bietet die Struktur des Hexachloräthans Interesse. Die Untersuchung<sup>51)</sup> der kristallisierten Substanz zeigt, daß das Molekül im Gitter die Transfiguration einnimmt; die C—C-Bindung ist also auch hier nicht durch eine Spiegelebene, sondern durch ein Symmetriezentrum dargestellt.

Gut untersucht sind von den einfachen aliphatischen Substanzen noch der Harnstoff und Thioharnstoff<sup>52)</sup>, deren Feinbau zeigt, daß die Aminogruppen im Gitter gleichwertige Positionen haben, daß also im Kristallgitter mit Sicherheit das Vorliegen der Isoform ausgeschlossen werden kann.

Man muß überhaupt immer wieder hervorheben, daß der weitaus größere Teil der röntgenographischen Ergebnisse nur eine Bestätigung der bereits auf chemischem Wege gewonnenen Formelbilder enthält, und daß der Fortschritt im wesentlichen darin besteht, daß durch die interferometrischen Methoden auch absolute Angaben über die Abstände und Winkel im Molekül gemacht werden können. Nur in wenigen, zum Teil allerdings besonders interessanten Punkten gehen die neueren Ergebnisse über die Befunde der klassischen Stereochemie hinaus. [A. 178.]

<sup>51)</sup> K. Yardley, Proceed. Roy. Soc. London 118, 449 [1928].

<sup>52)</sup> S. B. Hendricks, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 2455 [1928].

## Zur Erklärung des Klopfens in den Vergasermotoren und der Wirkung der Antiklopfmittel.

Von JÖRGEN LORENTZEN, Chemie-Ingenieur N. T. H.

Technische Hochschule, Drontheim (Norwegen).

(Eingeg. 4. November 1930.)

Die theoretische Erklärung des Mechanismus des Klopfens und der Wirkungsweise der Antiklopfmittel ist noch immer sehr mangelhaft. Eine gute Übersicht wurde von Lafitte<sup>1)</sup> gegeben.

Man hat geglaubt, das Klopfen werde durch Detonation der Gasmischung hervorgerufen. Dies ist jedoch von mehreren Forschern widerlegt worden.

Maxwell und Wheeler<sup>2)</sup> behaupten auf Grund photographischer Untersuchungen von Gasexplosionen, daß das Klopfen von folgendem herrühre: Unter gewissen Umständen pflanze sich die Flamme durch die ganze Mischung fort, ohne daß sich auf der Photographie ein Leuchten hinter der Flammenfront zeige. Sobald die Flamme aber das Ende des Rohres erreiche, entstehe eine Welle, die die ganze Mischung augenblicklich noch einmal anzünde.

Es gibt auch viele andere Theorien des Klopfens. Die obige wird erwähnt, da die Ergebnisse vorliegender Arbeit Maxwells und Wheelers Theorie stützen.

Von den Theorien, die die Wirkungsweise der Antiklopfmittel zu erklären suchen, sei weiter als einleuchtendste die von Egerton und Gates<sup>3)</sup> genannt, obgleich es nicht sicher ist, daß die Voraussetzungen über die Natur des Klopfens ganz richtig sind. Diese Forscher meinen, das Klopfen rühre von Selbstentzündung her. Die Selbstzündung einer Brennstoffmischung entstehe nicht an der Oberfläche des Behälters, sondern von kleinen Energiezentren aus im Innern der Mischung selbst. Egerton und Gates meinten, es bildeten sich

kleine Mengen Peroxyd mit hoher Energie im Innern der Mischung. Die Spaltung dieser Peroxyde rufe dann eine explosionsartige Verbrennung hervor. Das Antiklopfmittel breche die Reaktionskette, indem es entweder mit einem von den aktiven Zwischenprodukten oder auch mit dem aktiven Sauerstoff reagiere.

In dieser Arbeit sollen, durch Verpuffungsversuche in der Bombe, neue experimentelle Daten beigebracht werden, um die Klopferscheinung zu erklären.

### Beschreibung der Apparatur.

Der Explosionsraum besteht aus einem 25 cm langen Messingzylinder mit einem Durchmesser von 30 mm, und einer

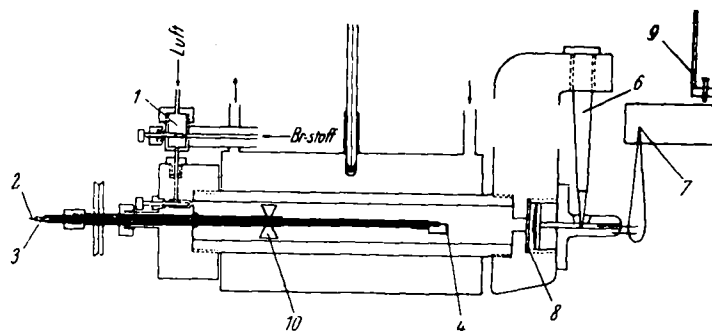


Abb. 1.

Wandstärke von 10 mm. Um diesen Zylinder ist ein Mantel zur Erwärmung des Raumes auf verschiedene Temperaturen aufgelötet.

Abb. 1 zeigt die verschiedenen Anordnungen um den Explosionsraum. Das Endstück links auf der Abbildung ist durch Gewinde an dem Explosionsraum befestigt. Im Zentrum des Endstücks ist ein Loch für die Propellerachse, die mit einer

<sup>1)</sup> Journ. Chim. physique, Oktober 1928.

<sup>2)</sup> Ind. Engin. Chem. 20, 1041 [1928].

<sup>3)</sup> Nature 122, 20 [1928].

Flansche auf der inneren Fläche des Endstücks anliegt, gebohrt und geschliffen. An der Außenseite des Endstücks befindet sich eine Verlängerung mit einer Stopfbüchse für die Propellerachse. Weiter links sieht man die Schnurscheibe der Achse.

Die Propellerachse ist hohl, in ihrem Inneren liegt die Anordnung zur Entzündung der Explosionsmischung. Die Entzündung geschieht durch einen elektrischen Funken. Die Funkenstrecke ist vor dem Ende einer 36 cm langen Stange, die innerhalb der Propellerachse vorwärts und rückwärts verschoben werden kann, angebracht. In der Mitte der Zündstange liegt ein Platindraht, der auf jeder Seite ungefähr 1 mm herausragt (2). Außerhalb desselben liegt als Isolationsmaterial ein gläsernes Capillarrohr mit innerer Öffnung von  $\frac{1}{2}$  mm und äußerem Durchmesser von 3 mm. Das Glasrohr ist nur am äußeren Ende zugeschmolzen, damit es nicht durch die Temperaturschwankungen im Innern des Explosionsraumes zerstört wird, und ist selbst wieder in einem Messingrohr mit 4 mm äußerem Durchmesser festgekittet, das seinerseits vorwärts und rückwärts im Verhältnis zur Propellerachse verschoben werden kann. Die Dichtung wird durch eine Stopfbüchse vor dem Ende der Propellerachse gesichert. Die Funkenstrecke selbst ist etwa 1 mm lang, ungefähr wie in gewöhnlichen Motoren.

Die Brennstoffzufuhr erfolgt aus einer Mikrobürette mit einer Ablesungsgenauigkeit von etwa  $\frac{1}{1000}$  cm<sup>3</sup>. Die Spitze der Bürette mündet in ein Kupferrohr mit einem Gummipropfen als Dichtung. Das Kupferrohr wird dann durch einen Kühlmantel geführt, der verhindert, daß der Brennstoff durch die Wärme, welche von dem Mantel um den Explosionsraum herrührt, verdampft; das Kupferrohr wird in einen kleinen Brennstoffbehälter weitergeleitet (1). Die Mündung des Rohres in den Brennstoffbehälter wird durch ein Nadelventil, das von der entgegengesetzten Seite des Behälters bedient wird, geschlossen. Auf der Oberseite des Behälters wird Druckluft aus einer Flasche mit Reduktionsventil eingeführt. Vermittelt des Druckes wird nun durch die Düse, die von einem zweiten Nadelventil im Endstück gebildet wird, der Brennstoff in den Explosionsraum gespritzt.

Auf der rechten Seite der Abb. 1 ist ein Maihak-Stabfederindikator schematisch dargestellt. Zur Dichtung des Indikators ist eine dünne Gummimembran unter der Zylinderfütterung angebracht (8).

Auf der äußersten rechten Seite sieht man die Anordnung für Registrierung des Zündungs Augenblicks. Sie besteht aus

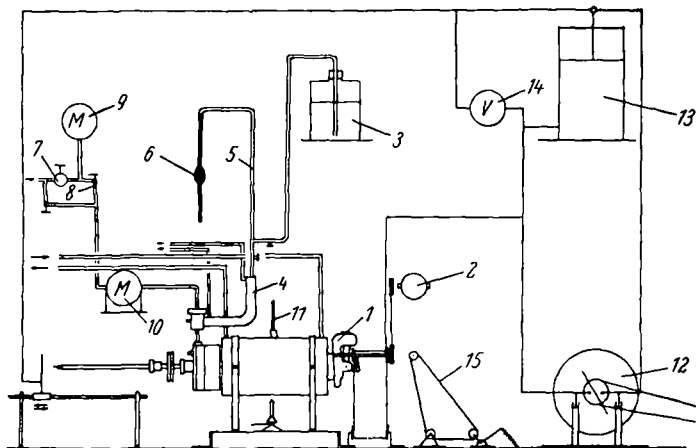


Abb. 2.

einem Funkenpol, der sich gerade über dem Indikatorpapier befindet. In dem Augenblick, wo der Funke in den Explosionsraum überschlägt, wird auch das Papier durchgeschlagen, da die beiden Funkenstrecken in Serie gekoppelt sind. Der Schreibstift und die Funkenstrecke sind auf dem Papier auf dieselbe Zeitlinie gestellt.

Abb. 2 zeigt schematisch die ganze Versuchsanordnung. (1) stellt den Indikator dar. Das Indikatorpapier läuft, wie bei (15) gezeigt, über drei Walzen, deren eine als Spann-

vorrichtung wirkt. Das Papier wird von einem dreiphasigen Synchronmotor (2) über eine Transmission gedreht. Die Umdrehungszahl des Motors beträgt 1500 pro min. Zur Überführung werden „Meccano“-Spiralfedern benutzt, so daß Abgleiten so gut wie ausgeschlossen ist.

(3) zeigt die Brennstoffflasche, (5) die Mikrobürette, (4) den Kühlmantel um das Brennstoffrohr. (6) ist eine Gummipumpe, die benutzt wurde, um genügenden Druck zu erzeugen, damit der Brennstoff aus der Bürette in den Behälter gebracht werden

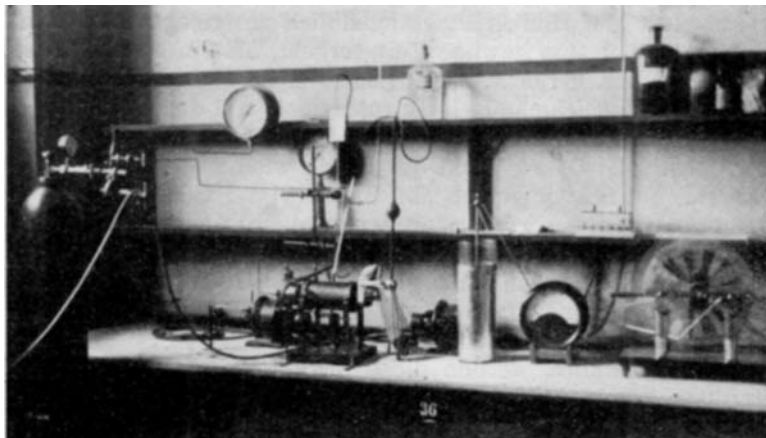


Abb. 3.

konnte, da bei der Erwärmung gewöhnlich ein kleiner Überdruck im Innern des Behälters entsteht.

Die Druckluft erhält man aus einer Druckluftflasche mit 150 at. Wie oben links auf der Abbildung ersichtlich, teilt sich das Rohr in zwei Teile, von denen der eine zu einem Reduktionsventil (7), der andere zu einem gewöhnlichen Rossignolventil (8) geht. Von dem Reduktionsventil führt ein Rohr zu einem Manometer, ein zweites zu einem anderen Rossignolventil. Die Rohre von den Rossignolventilen laufen zusammen und führen durch ein Manometer zum Brennstoffbehälter. Das erste justierte Manometer geht bis zu 24 at und wird in Verbindung mit dem Reduktionsventil benutzt, um den Anfangsdruck im Explosionsraum einzustellen. Das zweite — ebenfalls justierte — Manometer geht bis zu 60 at. Es wird in Verbindung mit dem unteren Rossignolventil benutzt, um den Indikator zu justieren. — (11) ist ein justiertes Thermometer. — Weiter sieht man rechts auf der Abbildung die Elektrisiermaschine (12), vermittlest deren der Kondensator geladen wird. Die Spannung wird auf einem statischen Voltmeter von 13 000 V abgelesen. Von dem Kondensator wird eine Leitung über das Papier zum Funkenpol geführt, eine andere zum Entlader, einer Kupferplatte, die auf einem Glasstativ vor der Spitze der Zündstange vorwärts und rückwärts geführt werden kann.

Die Photographie zeigt die Aufstellung der Apparate.

#### Beschreibung der Versuche.

Es wurde bei einer Manteltemperatur von 30° und 4 at Anfangsdruck eine Reihe statischer Versuche vorgenommen, indem, während das Indikatorpapier in Ruhe war, mit verschiedenen Mischungsverhältnissen bestimmt wurde, welches Verhältnis den höchsten Maximaldruck herbeiführte. Es zeigte sich, daß der höchste Maximaldruck bei einer Beimischung von  $\frac{13}{100}$  cm<sup>3</sup> Pentan oder 4 Vol.-% erreicht wurde, was einen Brennstoffüberschuß von 46% bedeutet. Das Volum des Explosionsraumes, das durch Wasserfüllung gemessen wurde, betrug 174,5 cm<sup>3</sup>. Es wurde damit gerechnet, daß die Luft  $\frac{1}{5}$  O<sub>2</sub> enthält, und daß 1 Mol. Pentan 8 Mol. O<sub>2</sub> verbraucht.

Als diese Explosion mit dem Indikatorpapier in Bewegung erzeugt wurde, entstand eine Kurve wie die in Abb. 4.

Oben links sieht man, mit einem Kreuz bezeichnet, wo der Funke das Papier durchgeschlagen hat, wo-

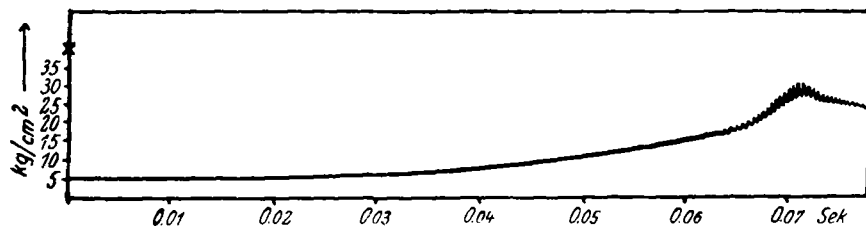


Abb. 4.

durch auch der Entzündungs Augenblick festgelegt ist. Man sieht, daß eine gewisse Zeit vergeht, bis ein etwas höherer Druck erreicht wird. Dann steigt der Druck langsam und gleichmäßig, fast proportional mit der Zeit, bis er plötzlich unter starken Schwingungen zum Maximum ansteigt. Darauf sinkt der Druck wieder langsam, während die Schwingungen abnehmen. Im Explosionsmoment wurde ein kurzer, pfeifender Laut wahrnehmbar, der eine große Ähnlichkeit mit jenem hatte, den man beim Klopfen im Motor hört. Die Schwingungen hatten eine Frequenz von etwa 1600 pro Sekunde. Sie können von 1500 bis 1700 variieren.

Wahrscheinlich werden diese Schwingungen durch die vibrierende Verbrennung, die unter anderem in Maxwells und Wheelers Theorie erwähnt ist, verursacht. Daß es nicht etwa Druckwellen sind, die bei

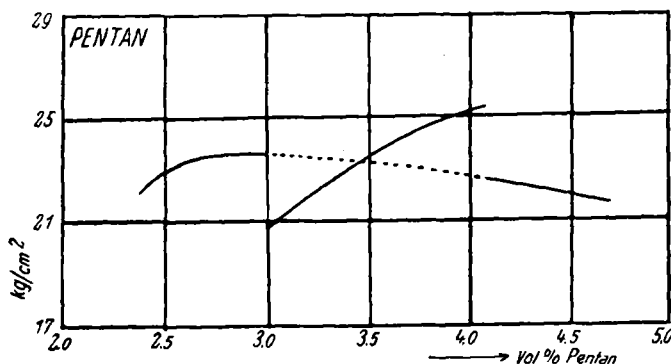


Abb. 5.

jeder Schwingung von einem Ende des Rohres bis zum anderen schlagen, wird durch die photographischen Aufnahmen derselben Forscher wahrscheinlich gemacht. Das Bild der Kurve zeigt außerdem, daß eine gewöhnliche Detonation nicht stattgefunden haben kann. In diesem Falle würde ja das Druckmaximum unmittelbar hinter der ersten Schwingung liegen, während man hier sieht, daß die Schwingungen, lange bevor das Maximum erreicht wird, anfangen. Man weiß außerdem aus den Arbeiten anderer Forscher, daß eine Detonation in einem so kurzen Rohr, wie dem hier angewandten, nicht

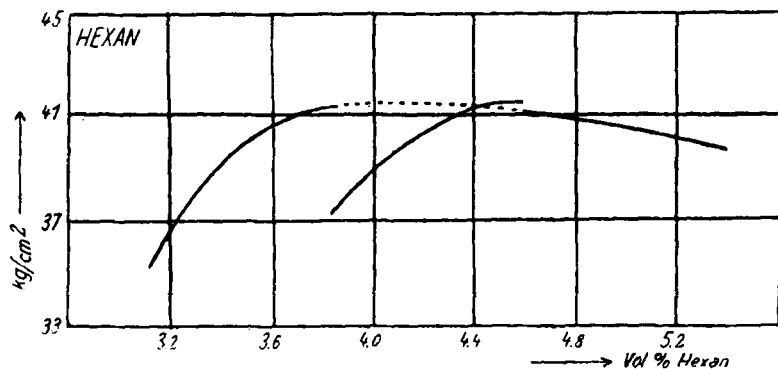


Abb. 6.

eintreten kann. Auch können die Schwingungen mit den Selbstschwingungen der Indikatorfeder nichts zu tun haben, da diese in einem Gebiete liegen, dessen Fre-

quenzen das Mehrfache der Frequenz der beobachteten Schwingungen betragen.

#### Variation des Mischungsverhältnisses.

Es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt, um die Bedeutung des Mischungsverhältnisses zu untersuchen. Die erste Reihe mit Pentan-Luft-Mischung bei 30° Manteltemperatur und 4 at Anfangsdruck, die zweite mit Hexan-Luft-Mischung bei 18° Manteltemperatur und 6 at Anfangsdruck.

Die Beziehungen zwischen den erreichten Maximaldrucken und dem Brennstoffgehalt der Mischungen zeigen die Kurven auf Abb. 5 und Abb. 6.

Wie man sieht, bekommt man durch Steigerung im Gehalte der Mischung anfänglich steigende Maximaldrucke, ohne daß Klopfen eintritt. Die Kurven erreichen ein Maximum, um dann wieder langsam zu sinken (Pentan). Unmittelbar nachdem dieses Maximum erreicht worden ist, springen indessen die Kurven von fallendem zu steigendem Maximaldruck über, indem das Klopfen anfängt. Die Kurven steigen nun wieder zu einem neuen Maximum und fallen dann wieder. Dann entsteht wieder eine Diskontinuität, indem das Klopfen aufhört, und die Kurven ihren ersten Verlauf wieder fortsetzen. Es zeigt sich, daß das Maximum der Kurve ohne Klopfen bei Pentan fast bei der theoretischen stöchiometrischen Mischung liegt. Bei Hexan liegt es etwas höher.

Dies würde also darauf hindeuten, daß beim Klopfen andere Reaktionen stattfinden wie bei der gewöhnlichen ruhigen Verbrennung.

#### Variation des Funkenpunktes.

Wie früher erklärt, kann man durch die Zündungsanordnung die Entzündung in dem Explosionsraum an verschiedenen Orten stattfinden lassen. Bei den bisher erwähnten Versuchsreihen hat die Zündung am inneren Ende des Explosionsraumes, d. h. zunächst dem Indikator, stattgefunden.

Zweck dieser Anordnung war, die Flammenfortpflanzungsgeschwindigkeit zu messen. Aus der Annahme, daß die Zündung an einem Punkte stattfindet, der ein Viertel von dem einen Ende des Explosionsrohres entfernt liegt, folgt, daß sich die Flamme nach beiden Seiten mit derselben Geschwindigkeit verbreiten wird. Wenn sie dann das eine Ende des Rohres erreicht, wird die Verbrennung auf dieser Seite aufhören, während sie auf der anderen Seite so lange weitergehen wird, bis die Flamme die Wand erreicht hat. So wird also die gesamte Verbrennung und daher auch die Drucksteigerung, bevor die erste Flamme die Wand erreicht hat, doppelt so schnell vor sich gehen, wie nachher. Man sollte also in diesem Falle eine Indikatorcurve erhalten können, die in dem Augenblick einen Knickpunkt zeigt, wo sich die Flamme vom Entzündungspunkt bis zum Ende des Rohres bewegt hat. Dies ist übrigens nur der Fall, wenn man annimmt, daß die Reaktion nach vollständiger Entzündung von so kurzer Dauer ist, daß sie im Verhältnis zur Flammenfortpflanzungsgeschwindigkeit vernachlässigt werden kann.

Abb. 7 gibt die zwei registrierten Kurven, auf denselben Maßstab gebracht, wieder. Die eine, mit Klopfen, ist entstanden durch Entzündung einer 4,56 vol.-%igen Hexan-Luft-Mischung bei 6 at Anfangsdruck und 18°. Die zweite, ohne Klopfen, ist durch Entzündung einer 3,5 vol.-%igen Mischung unter sonst gleichen Bedingungen gebildet.

Das Nächstliegende ist, anzunehmen, daß die beiden ersten Knickpunkte auf beiden Kurven von derselben Ursache herrühren, nämlich von dem früher erwähnten Umstand, daß die Flamme die nächste Wand trifft und

kurve. Diese Annahme führte uns indessen zu einer dritten Erklärungsmethode für die Kurven.

Es ist nämlich denkbar, daß die ersten Knickpunkte auf beiden Kurven den Augenblick bezeichnen, wo die Flamme nach der ersten kugelförmigen Verbreitung die Zylinderwand trifft. Die plötzliche Steigerung bei Beginn des Klopfens sollte dann dem Augenblick entsprechen, wo die Flamme das linke Ende des Rohres erreicht hätte, und es sollte, nach Maxwells und Wheelers Theorie, eine Druckwelle von der Wand zurückprallen und die Verbrennungsprodukte entzünden, die wieder die unverbrannte Gasmasse initiieren.

Abgesehen davon, daß wir dann am Knickpunkt der Klopfkurve einen niedrigeren Druck als am ersten Knickpunkt der Kurve ohne Klopfen erhalten müßten — wegen der unvollständigeren Verbrennung im ersten Falle —, so erweist sich bei Versuchen mit Entzündung in der Mitte des Rohres diese Erklärung nicht als die richtige. Man bekommt nämlich unter denselben Bedingungen wie bei der erwähnten Klopfkurve eine Kurve gleich der auf Abb. 9.

Man sieht, daß der gesamte Reaktionsverlauf hier kürzer ist als in dem Falle, wo die Entzündung ein Viertel von dem einen Ende entfernt ist. Wenn diese Erklärung richtig sein soll, müßte die Reaktionszeit bei Zündung in der Mitte länger sein. Man kommt also zu dem Resultat, daß die zweite Hypothese die

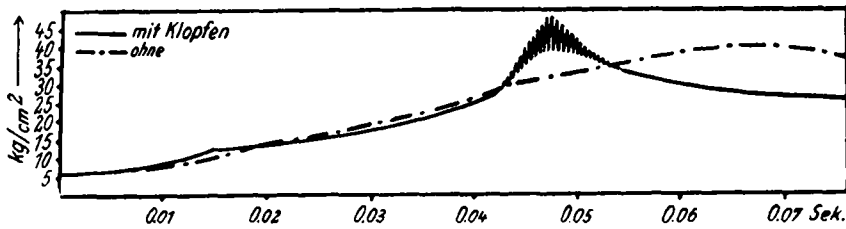


Abb. 7.

hier anhält, während sie auf der anderen Seite fort-schreitet. Die Zündungsanordnung ist nämlich hier ein Viertel vom linken Ende des Rohres entfernt angebracht. Der Versuch zeigt, daß die Flamme längere Zeit gebraucht hat, die Reaktion langsamer verläuft und nur niedrige Temperatur erreicht wird, wenn kein Klopfen eingetreten ist. Also wird ein so hoher Druck bei dem Knickpunkte nicht erreicht. Weiterhin aber weist die eine Kurve — ohne Klopfen — einen zweiten Knickpunkt auf. Dieser erklärt sich folgendermaßen: Die rechte Flammenfront bewegt sich weiter nach rechts, und der Druck steigt. Je näher die Flammenfront dem rechten Ende des Rohres kommt, um so mehr wird die unverbrannte Gasmasse komprimiert, und ein um so höherer Druck sollte dann durch die Verbrennung erreicht werden.

Es ist ja immer dieselbe Verbrennung, die stattfindet, und zwar unter immer günstigeren Bedingungen. Bevor die Flamme die Wand erreicht hat, kann also von einer Verhinderung der Drucksteigerung nicht die Rede sein. Indessen tritt doch ein Knickpunkt, der auf eine Verhinderung der Drucksteigerung hinweist, auf, und es wäre denkbar, daß dieser Knickpunkt den Augenblick bezeichnet, wo die Flamme die Wand trifft, und daß die weitere Drucksteigerung eine Nachverbrennung bedeuten könnte. In diesem Falle müßte man also immer noch einen Knickpunkt auf den Kurven ohne Klopfen bekommen, auch wenn die Entzündung am Ende des Rohres stattfände. Diesen zweiten Knickpunkt bekommt man aber nicht, wie Abb. 8 zeigt, eine Kurve, die entstanden ist durch Verpuffung von einer 2,8 vol.-%igen Pentan-Luft-Mischung bei 4 at Anfangsdruck und 30° Manteltemperatur. Der zweite Knickpunkt auf der Kurve ist also in dieser Weise schwer zu erklären.

Eine zweite Hypothese wäre folgende: Die Klopfkurve wird in derselben Weise wie früher erklärt. Der erste Knickpunkt auf der Kurve ohne Klopfen wird da-

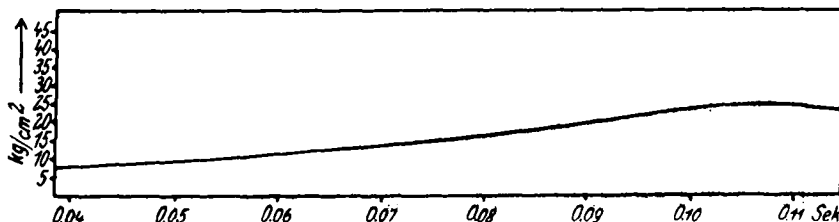


Abb. 8.

durch erklärt, daß die Flamme nach kugelförmiger Verbreitung von dem Funken aus die Zylinderwand trifft und sich dann linear nach beiden Seiten fortpflanzt. Wenn die Flamme dann das linke Ende trafe, bekäme man den zweiten Knickpunkt. Dieser letztere Knickpunkt entspräche also dem Knickpunkte auf der Klopfkurve.

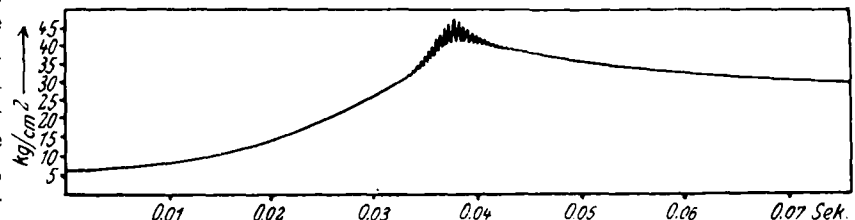


Abb. 9.

wahrscheinlichere ist. Sie stützt auch in hohem Grade die auf Grundlage ihrer photographischen Registrierungen der Explosionen aufgestellte Theorie von Maxwell und Wheeler. Danach sollte der Knickpunkt auf der Klopfkurve den Augenblick bezeichnen, wo die Flamme der ersten unvollständigen Verbrennung das linke Ende des Rohres erreicht. Daß die Reflexion hiervon nicht sofort die halbverbrannten Produkte zur Explosion bringt, muß entweder davon herrühren, daß der Stoß der Flamme gegen die Wand jetzt elastischer wirken muß, bevor die gesamte Mischung sich nicht auf dieses Zwischenprodukt eingestellt hat, kann aber auch daher kommen, daß die Mischung eine gewisse, wenn auch kurze Zeit braucht, um sich auf dieses Zwischenprodukt einzustellen, ehe sie explodieren kann. Die plötzliche Drucksteigerung beim Klopfen bezeichnet also den Augenblick, wo die reflektierte Druckwelle vom linken Ende des Rohres die halbverbrannten Produkte entzündet. Danach sollte freilich die Zeit vom Knickpunkt zur Drucksteigerung eher kürzer als länger sein als die Zeit von der Entzündung bis zum Knickpunkt. Daß sie auf der Kurve länger ist, läßt sich wahrscheinlich dadurch erklären, daß, nachdem die

Druckwelle vor der Explosion zurückgeschlagen hat, eine Induktionszeit verstreichen muß. Ein Vergleich der Drucke auf den beiden Kurven mit und ohne Klopfen ergibt, daß der Druck am Knickpunkt der Klopfkurve weit kleiner ist als der Druck am entsprechenden Knickpunkt der anderen Kurve. Dies ist

ja nach Maxwells und Wheelers Theorie auch richtig, indem man natürlich beim Klopfen einen niedrigeren Druck bekommt, weil weniger Reaktionen stattfinden, und folglich eine geringere Wärmemenge entwickelt wird. Hier spielt auch die Molekülzahlenänderung bei den verschiedenen Reaktionen herein; aber darüber kann man sich nicht äußern, solange man nicht weiß, welche Reaktionen stattfinden, und solange man die jeweilige Temperatur der Mischung nicht kennt.

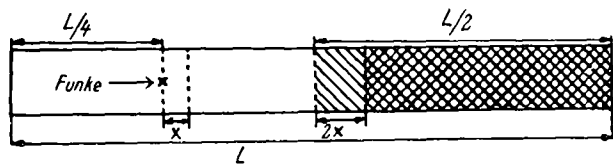


Abb. 10.

Die Zustände im Rohre während der Verbrennung stellt Abb. 10 dar.

Die Entzündung findet ein Viertel vom linken Ende des Rohres entfernt statt. Die Flamme verbreitet sich nach beiden Seiten, erst kugelförmig, aber dann, nachdem die Flamme die Zylinderwand erreicht hat, annähernd geradlinig. Je mehr sich die Flamme ausbreitet, um so mehr wird das Gas erwärmt und um so mehr dehnt es sich aus. Die Entzündungsstelle in der Mischung wird sich also nach rechts verschieben, da das größere Volum auf der einen Seite weniger Widerstand gegen die Erweiterung leistet. Wenn wir uns jetzt denken, daß in dem Augenblick, in dem die Flamme das linke Ende des Rohres erreicht hat, die Zündungsstelle sich eine Strecke  $x$  gegen rechts verschoben hat, so sehen wir, daß die rechte Flammenfront einen Punkt  $2x$  rechts von der Mitte erreicht haben muß. Wir setzen voraus, daß sich der Druck in jedem Augenblick der Verbrennung gleichmäßig über das ganze Rohr verbreitet. Das ist berechtigt, weil die Größenordnung der Druckverpflanzung die der Verbrennungsgeschwindigkeit in hohem Grade übertrifft, und wird auch durch die Tatsache gestützt, daß die Kurven bei Entzündung ein Viertel von dem einen oder dem anderen Ende entfernt ganz dieselben bleiben. Setzen wir nun den Anfangspunkt  $= P_0$  und den Druck, bei dem die Flamme das linke Ende des Rohres erreicht hat,  $= P_1$ , zu erhalten wir folgende Gleichung der Kompression der rechten unverbrannten Gasmenge:

$$(1) P_0 \left( \frac{L}{2} \right)^n = P_1 \left( \frac{L}{2} - 2x \right)^n, \text{ wo } 1 < n < z = \frac{C_p}{C_v} = 1,405 \text{ für Luft;}$$

$$(2) \text{ d. h.: } x = \frac{L}{4} \div \frac{L}{4} \sqrt[n]{\frac{P_0}{P_1}}$$

Für eine Mischung Pentan-Luft (4 Vol.-%) bei 30° Manteltemperatur wurde  $\frac{P_0}{P_1} = 0,52$  gemessen, und fast genau derselbe Wert wurde auch bei den etwa 50 wohl gelungenen Explosionen, die zur Feststellung dieses Verhältnisses ausgeführt wurden, gefunden. Er kann zwischen 0,505 und 0,535 variieren.

Setzt man im Ausdruck (2)  $\frac{P_0}{P_1} = 0,52$  und  $L = 24,75$  cm, so erhält man folgenden Ausdruck für  $x$ :

$$x = 6,2 \div 6,2 \sqrt[n]{0,52} \text{ d. h.: } \log(6,2 \div x) = \log 6,2 + \frac{\log 0,52}{n}$$

Man kann hier annähernd  $n = 1,2$  setzen. Wollte man  $n$  durch Messungen, z. B. der abgeleiteten Wärme usw., berechnen, dann müßte man so viele Annahmen machen, daß der Fehler ohne Zweifel jenen übersteigen

würde, mit dem man jetzt rechnen muß. Man kann also  $\frac{L}{4} + x = 8,8$  cm als Länge bei Verbrennung mit Klopfen setzen.

Bei Explosionen ohne Klopfen ist  $\frac{P_0}{P_1}$  durchschnittlich etwa 0,2. Die Rechnung ergibt dann  $x + \frac{L}{4} = 10,8$  cm.

Man kann nun durch Messung der Kurven die ungefähren durchschnittlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeiten bei den beiden Verbrennungen finden.

Bei Klopfen bekommt man eine Geschwindigkeit von etwa 6 m/s, indem die Zeit von der Zündung bis zum Auftreten des Knickpunktes  $\frac{1}{68}$  s beträgt. Bei Explosionen ohne Klopfen bekommt man eine Geschwindigkeit von etwa 2,5 m/s.

Dies sind nur Durchschnittsgeschwindigkeiten, die auch über eine ungünstige Strecke berechnet wurden, da es wenig wahrscheinlich ist, daß die Flammenfortpflanzung ihre volle Geschwindigkeit im gleichen Augenblick erreicht, in welchem die Entzündung eintritt. Außerdem ist die Geschwindigkeit wohl auch bis zu einem gewissen Grade vom Druck abhängig, so daß sie auf Grund der entstandenen Kompression der unverbrannten Gase gegen Ende der Verbrennung bedeutend gesteigert wird. Dies macht sich am stärksten geltend bei Explosionen ohne Klopfen, was man auch aus den Kurven ersehen kann. Die Zeit zwischen dem Funken und dem zweiten Knickpunkt ist hier doppelt so lang wie die Zeit vom Knickpunkt bis zum Druckmaximum, während sie eigentlich bei gleichmäßiger Geschwindigkeit und unter der Voraussetzung, daß das Druckmaximum mit der Ankunft der Flamme am rechten Ende des Rohres zusammenfallen sollte (was natürlich nicht ganz richtig

ist),  $\frac{10,80}{12,37} = 0,875$ mal so lang sein sollte. Es wird damit gerechnet, daß jeder Punkt der Mischung dann auf seinen ursprünglichen Platz im Rohre zurückgetreten ist, wenn die Flamme das rechte Ende erreicht hat. Die Verhältnisse sind ja nun, von Temperaturunterschieden abgesehen, im ganzen Rohre gleichartig geworden. Nach dem zweiten Knickpunkt der Kurve wird sich die Flamme also eine Strecke  $\frac{L}{2} = 12,37$  cm im Verhältnis zur Gasmasse selbst bewegen. Auf dieser Strecke sollte die Flammenfortpflanzungsgeschwindigkeit also durchschnittlich 6,3 m/s sein. Man könnte natürlich versuchen, annähernd zu berechnen, wie die Geschwindigkeit mit dem Druck variiert, es wurde aber unterlassen, weil die vielen Annahmen, die man zu machen gezwungen wäre, ziemlich große Fehler bewirken würden. Die Temperatur spielt z. B. sicherlich eine große Rolle für die Geschwindigkeit.

Im Falle des Klopfens wird diese Steigerung der Geschwindigkeit mit dem Drucke keine so große Rolle spielen, weil hier nur von der Flamme der ersten unvollständigen Verbrennung die Rede ist, und diese Verbrennung findet ja statt, bevor das Klopfen anfängt.

Man sieht daher, daß man nicht zuviel auf die Zahlen geben darf, die man aus den Kurven berechnen kann, aber sie sind dennoch von Interesse, da sie auf jeden Fall die Größenordnung der Flammenfortpflanzungsgeschwindigkeit andeuten und deutlich zeigen, daß ein Unterschied zwischen Explosion mit und ohne Klopfen besteht.

#### Einfluß der Turbulenz auf die Kurven.

Bei der weiteren Annäherung der Versuchsbedingungen an die Bedingungen, die in einem Vergasermotor bestehen, muß ein sehr wichtiger Faktor, die Turbulenz, eingeführt werden.

Wie sie entsteht, ist schon früher erklärt worden. In welchem Grade diese Turbulenz an Stärke mit jener, die sich in Motoren findet, zusammenfällt, ist wegen der Schwierigkeiten der Messung nicht leicht zu entscheiden, daher dürfen die hier erzielten Ergebnisse nicht direkt mit den wirklichen Verhältnissen während der Verbrennung im Motor verglichen werden.

Die Turbulenz der Versuchsanlage wird vermittle eines Propellers erzeugt, der sich mit einer Geschwindigkeit von etwas über 3000 Umdrehungen pro Minute dreht. Die Rotationsgeschwindigkeit der Gas-teilchen fällt damit selbstverständlich nur an dem Punkte zusammen, wo der Propeller angebracht ist, und nimmt mit der Entfernung von diesem ab. Die Verhältnisse im Rohr sind also nicht ganz homogen und liefern keine absoluten Werte.

Es wurden zuerst Explosionen mit Turbulenz in 4 Vol.-% Pentan-Luft-Mischungen erzeugt, und zwar mit Zündung erstens an dem einen Ende (dem Indi-kator am nächsten), zweitens in der Mitte, drittens ein Viertel von einem Ende entfernt. Wir erhalten dann Kurven wie in Abb. 11.

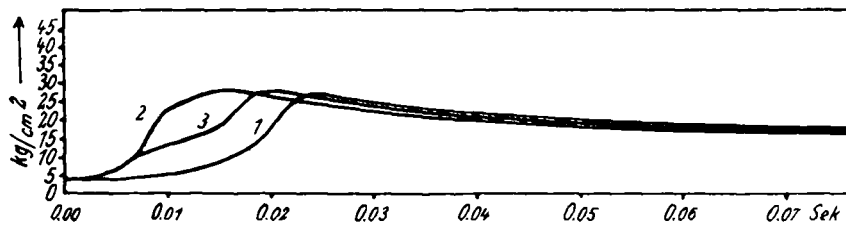


Abb. 11.

Es zeigt sich, wie zu erwarten war, daß die Ver-brennungsgeschwindigkeit bei Turbulenz wächst, und daß die Kurven, der schiefen Stellung des Propellers wegen, Knickpunkte haben. Bei den späteren Ver-suchen mit Turbulenz wurde die Zündung in Lage 3 gestellt, da diese die schönste Kurve ergab.

Wie man sieht, ist bei Turbulenz das Klopfen voll-ständig verschwunden. Dies stimmt ja auch mit den Verhältnissen in einem Motor überein, indem das Klopfen nicht eher anfängt, als bis die Kompression zu 5,7 bei Pentan, zu 5 bei Hexan, gesteigert wird. Danach sollte man also annehmen, daß das Klopfen, trotz der Turbulenz, bei gesteigertem Anfangsdruck wieder anfängt.

Versuche mit 4,5 Vol.-% Hexan bei höherem An-fangsdruck zeigen auch, daß das Klopfen bei 8 at An-fangsdruck wieder anfängt. Man erhält dann eine Kurve wie die in Abb. 12.

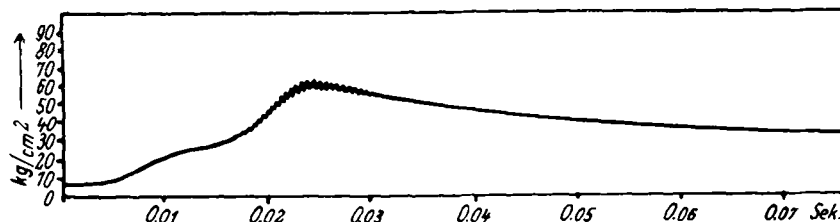


Abb. 12.

Daß das Klopfen nicht auf der genauen H. U. C. R. (Highest useful compression ratio) für den Brennstoff anfängt, rührt daher, daß die Verhältnisse nicht ganz dieselben sind wie in einem Motor.

Nach diesen Versuchen sollte man glauben, daß es nur gilt, die Turbulenz so sehr als möglich zu steigern, um das Klopfen zu vermeiden. Ricardo sagt in-dessen, daß zu starke Turbulenz schädlich sei.

#### Beimischung von Antiklopfmittel.

Gegenstand der letzten Untersuchungen war, den Einfluß der Beimischung von Antiklopfmitteln auf das Klopfen zu ermitteln. Es wurden die beiden meist-benutzten, Bleitetraäthyl und Eisencarbonyl, verwendet.

Zu diesem Zweck wurde eine 0,4 vol.-%ige Lö-sung von Bleitetraäthyl in Pentan und eine 0,8 vol.-%ige Lösung in Hexan gemacht. Mit diesen Lösungen wurden wie früher Explosionen erzeugt. Es zeigte sich dann in beiden Fällen, daß die Beimischung keine merkbare Einwirkung auf die Kurven hatte. Diese zeigten dasselbe Aussehen wie vorher, und die Klopf-schwingungen blieben gleich groß.

Setzt man voraus, daß sich Metallperoxyde bilden, und diese mit den Brennstoffperoxyden reagieren, so muß das Antiklopfmittel gespalten werden, ehe diese Oxydation der Metalle stattfinden kann. Es ist kaum anzunehmen, daß diese beiden Reaktionen in kürzerer oder in derselben Zeit stattfinden können, in der das Brennstoffperoxyd gebildet wird. Dies ist aber notwendig, wenn das Antiklopfmittel wirken soll.

Hierauf wurde auf den Explosionsraum ein kleines dünnes Kupferrohr von 3 cm Länge, mit einer kleinen Dichtungsschraube am Ende, ge-setzt. In dieses Rohr füllte man einen Tropfen Antiklopfmittel, der verbrannte, nachdem das Rohr geschlossen war. Die Verbrennungspro-dukte (teils Metallnebel) wurden dadurch in den Explosionsraum geblasen. Nun wurde der Brenn-stoff aufgefüllt und die Explosion in gewöhnlicher Weise vorgenommen. Es erweist sich dann als unmöglich, bei Anfangsdruck unter 5 at Klopfen hervorzurufen. (Dieser Wert variierte ein wenig je nach der Größe der Bei-mischung. Die dazu gebrauchte Menge ist nicht direkt gemessen worden, man hatte aber den Eindruck, daß die Wirkung bei zu großen Beimischungen kleiner wurde.) Diese Versuche sind mit 4,56 vol.-%igen Hexan-mischungen angestellt worden.

Die Kurven ohne Klopfen waren ganz gleich denen, die sich bei zu starken oder zu schwachen Mischungen ohne Antiklopfmittel ergaben. Es zeigte sich sogar, daß der Maximaldruck bei der Explosion bei 4 at in die ge-dachte Kurve des Maximaldruckes mit dem Mischungs-verhältnis hineinpaßt.

Bei gleichzeitiger Turbulenz und Anwendung von verbrannten Antiklopfmitteln gelang es überhaupt nicht, Klopfen hervorzurufen. Man konnte indessen wegen der Dichtung den Anfangsdruck nicht über 9 at hinaus steigern.

Ein nennenswerter Unterschied der Wirkun-gen der beiden angewandten Antiklopfmittel konnte nicht wahrgenommen werden.

Egertons und Gates' Theorie der Wir-kung des Antiklopfmittels besagt, daß das Metall-peroxyd unter Bildung von weniger aktiven Produkten mit dem Brennstoffperoxyd reagiert und so an diesem Punkt eine Verzögerung der Verbrennung bewirkt. Will man diese Theorie in die Theorie der doppelten Verbrennung über-führen, so müssen die Vorgänge folgendermaßen erklärt werden: An den Stellen, wo sich die Antiklopfmittel-partikel oder deren Verbrennungsprodukte befinden, entsteht eine Verzögerung der Verbrennungsgeschwin-digkeit. Dies bewirkt wieder, daß das Zwischenprodukt (das beim ersten Flammendurchgang gebildet wird) zu-erst an den Stellen entsteht, wo kein Antiklopfmittel ist, und gleichzeitig damit, daß andere Reaktionen, die Wärme entwickeln, an den Stellen stattfinden, wo sich Antiklopfmittel befindet. Die Wärme, die durch diese letzten Reaktionen entwickelt wird, genügt, das Zwischenprodukt zu entzünden und die Verbrennung fortzusetzen.



### Zusammenfassung.

Zur Erklärung der Natur des Klopfens wird experimentell versucht, die äußeren Ursachen des Klopfens in Motoren festzulegen und zu untersuchen.

Zu den Versuchen wurde ein zylindrischer Verbrennungsraum für Gase benutzt, und als Brennstoffe Hexan und Pentan in Mischung mit Luft angewandt. Die verschiedenen Versuchsbedingungen wurden variiert, und die Wirkungen dieser Variationen auf die registrierten Druckzeitkurven untersucht.

1. Variation in der Stärke der Mischung zeigte, daß beim Klopfen andere Reaktionen auftreten als ohne Klopfen.

2. Durch Änderung der Stelle des Zündfunken im Explosionsraum wurde erwiesen, daß das Klopfen dann eintritt, wenn eine unvollständige Verbrennung sich erst durch den Explosionsraum fortpflanzt, und wenn eine Druckwelle, die von der Wand zurückprallt, sobald die Flamme diese erreicht hat, die halbverbrannten Pro-

dukte zur Explosion bringt. Dies stützt also die Erklärung, die Maxwell und Wheeler von ihren photographischen Registrierungen gaben. Weiter wurde erwiesen, daß die Flammenfortpflanzungsgeschwindigkeit im Falle des Klopfens ungefähr doppelt so groß ist, als wenn Klopfen nicht eintritt.

3. Durch Erzeugung von Turbulenz in der Gasmasse vor der Entzündung ließ sich feststellen, daß die Turbulenz die Verbrennungsgeschwindigkeit steigert. Es zeigte sich ferner, daß Klopfen unter Turbulenz bei dieser Versuchsanordnung erst bei Anfangsdruck von mehr als 8 at stattfindet.

4. Dem Brennstoff wurden Antiklopfmittel beigemischt, was ohne Wirkung war. Die Verbrennungsprodukte derselben Antiklopfmittel wurden dann vor Entzündung der Gasmischung in den Explosionsraum eingelassen. Es war dann nicht unter 5 at möglich, Klopfen zu erzielen, und bei gleichzeitiger Turbulenz erhielt man überhaupt kein Klopfen, obwohl der Anfangsdruck bis auf 9 at gesteigert wurde. [A. 181.]

## Zur Konstitution der künstlichen Harze.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von Dr. GEORG WALTER,

Laboratorium für chemische Technologie an der Universität Wien.

(Eingeg. 9. Januar 1931.)

Einige in letzter Zeit in dieser Zeitschrift und in der Chemikerzeitung erschienene Veröffentlichungen über die Konstitution der künstlichen Harze veranlassen mich, schon jetzt die Methoden und die wesentlichsten Ergebnisse meiner Arbeiten auf dem Gebiete der künstlichen Harze, insbesondere vom Harnstoff-Formaldehyd-Typus, mitzuteilen. Sie sollen demnächst im Zusammenhang zur Veröffentlichung gelangen.

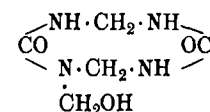
Es wurden mehrere Wege gleichzeitig beschritten. Der eine<sup>1)</sup> führte auf Grund der Tatsache, daß Thioharnstoff mit Metallsalzen, z. B. Kupferchlorür, Komplexverbindungen zu bilden vermag, zur Darstellung kupfer- und chlorhaltiger Thioharnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte. Derartige Kondensationsprodukte weisen gegenüber den gewöhnlichen Harnstoff-(Thioharnstoff-)Formaldehyd-Kondensationsprodukten hinsichtlich ihrer Konstitutionsermittlung insbesondere die folgenden Vorteile auf: 1. Die in ihren Eigenschaften zwischen Emulsions- und Suspensionskolloiden stehenden, bisher unbekannten kolloiden Lösungen liefern durch Elektrolytflockung (z. B. mit Kaliumchlorid) Niederschläge, die im Gegensatz zu den bekannten gelartigen Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukten leicht zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert werden können. 2. Durch den Kupfer- und Chlorgehalt sind für die Analyse mehr Anhaltspunkte gegeben. 3. Durch vergleichende kryoskopische Messungen von Methylolthioharnstofflösungen einerseits und den daraus durch Einwirkenlassen von Kupferchlorür hergestellten Lösungen andererseits werden neue Beziehungen gewonnen, durch die unter Mitbenützung der Analysendaten der Flockungsniederschläge und bestimmter plausibler Annahmen zahlenmäßige Aussagen über Bau und Größe der in den kolloiden Lösungen befindlichen bzw. zur Flockung gebrachten Molekeln gemacht werden können.

Auf dem zweiten Wege<sup>2)</sup> werden Anhaltspunkte für den Bau des Kondensations-Endproduktes (des gehärteten

Harnstoff-Formaldehyd-Geles) selbst gewonnen, und zwar durch Analyse aller Reaktionsprodukte, die bei bestimmten, für eine derartige exakte Untersuchung geeigneten Harzsynthesen entstehen.

Der Verfasser hat schon früher<sup>3)</sup> gezeigt, daß aus den Methylolverbindungen des Harnstoffs auch unter Ausschluß von Wasser im Wege eines Schmelzprozesses die klaren Kunstmassen gewonnen werden können. Auf diese Weise konnte zum ersten Male exakt (zunächst qualitativ) nachgewiesen werden, daß bei der Überführung von z. B. Dimethylolharnstoff (in Gegenwart der bekannten Kondensationsmittel) in das Kunstharz Wasser und Formaldehyd abgespalten werden. Da die Kunstmassen zuvor nur in wässriger Lösung hergestellt worden waren, war die Annahme solcher Spaltprodukte bis dahin nur hypothetisch. Die weitere Auswertung dieser Befunde besteht nun darin, daß die Spaltprodukte quantitativ ermittelt werden.

Dabei ergibt sich, daß Formaldehyd nur in geringer, Wasser jedoch in bedeutender Menge (z. B.: 6% Formaldehyd, 22% Wasser) abgespalten werden. Bei verschiedenen Kondensationsmitteln variieren diese Werte. Bei Abwesenheit von Kondensationsmitteln erhält man bekanntlich als Endprodukt den Methylolmethylenharnstoff



In guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten wurden hier für den abgespaltenen Formaldehyd 12,5%, für das abgespaltene Wasser 15,1% gefunden. — In jedem Falle wurde auch das zurückgebliebene Harz untersucht.

Die gefundenen Zahlen zeigen zunächst, daß die Harnstoffreste durch Methylenbrücken verknüpft sein müssen; eine derartige Verknüpfung wurde bereits von

<sup>1)</sup> Diss. K. Oesterreich, Juni 1930, Universität Wien.

<sup>2)</sup> Diss. M. Gewing, Juli 1930.

<sup>3)</sup> G. Walter, D. R. P. 512 566; Chem. Ztrbl. 1928, II, 1383, 1498.