

Zeitschrift für angewandte Chemie

44. Jahrgang, S. 693—708

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 587

22. August 1931, Nr. 34

Untersuchung der Explosionsvorgänge in der Explosionsbombe mittels der Braunschen Röhre.

Von J. TAUSZ, H. GÖRLACHER und J. LORENTZEN,

Erdölforschungslaboratorium des Instituts für chemische Technik der Technischen Hochschule in Karlsruhe i. B.

(Eingeg. 18. Mai 1931.)

1. Einleitung.

In vorliegender Arbeit soll der Explosionsvorgang in der Explosionsbombe, der am besten demjenigen im Motor entspricht, für einige Gas-Luft-Mischungen untersucht werden. Es wurde eine Anordnung getroffen, wobei der Elektronenstrahl einer Braunschen Röhre als Indikator der stattgefundenen Explosion, ihrer Geschwindigkeit, Ionisationsstärke, Abklingungsgröße usw. dient. Der Vorgang der Explosion selbst wurde durch die Ablenkung des Kathodenstrahls der Braunschen Röhre als Diagramm auf einer photographischen Platte festgehalten. Zur Untersuchung kamen Mischungen von Wasserstoff, Methan, Äthylen, Benzol, Hexan, Cyclohexan, Cyclohexen und Heptan mit verschiedenen Mengen Luft.

Veranlassung zu dieser Arbeit gab uns die Frage, ob es möglich ist, einen Automobilbrennstoff auf seine Verwendbarkeit hin, und zwar in bezug auf seine Verbrennungserscheinungen, im Laboratorium — also ohne direkte Versuche am Prüfstand — zu untersuchen. Eine ganz exakte Ermittlung der Klopffestigkeit setzt uns zwar in die Lage, über den Betriebsstoff etwas Genaues auszusagen, die Verwertung dieser Daten jedoch für einen beliebigen Motor ist bis heute noch nicht möglich. Wir versuchten, eine Methode auszuarbeiten, welche eventuell gestatten könnte, jeden einzelnen Zylinder eines Motors auf die Verbrennungseigenschaften der verschiedenen Betriebsstoffe zu prüfen. Zunächst haben wir die Versuche rein laboratoriumsmäßig ohne Motor durchgeführt. Die Betriebsstoffe wurden unkomprimiert verwendet.

Weiterhin wollten wir durch unsere Versuche die in einer früheren Arbeit von J. Lorentzen¹⁾ besprochene Klopftheorie bestätigen. Es zeigte sich aber, daß die jetzige Anordnung nicht geeignet war, die doppelte Verbrennung auf den Platten sichtbar zu machen, da die Ionisation auch noch während der Zeit andauert, während der die zweite Verbrennung vor sich gehen kann.

2. Beschreibung der Apparatur.

In Abb. 1 und 2 ist die Versuchsanordnung dargestellt. I ist eine Braunsche Röhre (Kathodenoscillator), die mit 1000 V betrieben wird. Der an der Kathode a erzeugte Elektronenstrahl fällt durch die Elektroden b auf den Fluoreszenzschild c. Ein Magnet bringt den Lichtpunkt auf dem Schirm in die gewünschte Lage. Durch die Elektroden bei b lenkt man das Kathodenstrahlbüschel der Braunschen Röhre aus seiner ursprünglichen Richtung ab. Die Oszillographenröhre d erzeugt Schwingungen von der Frequenz 650, die durch die Röhre e verstärkt werden. Durch den Transistor f (1 : 40) werden die Schwingungen zur Braunschen Röhre überführt und sichtbar gemacht. Der Schwingungskreis ist, wie aus der Abb. 1 ersichtlich,

unterbrochen, solange die beiden Elektroden der Explosionsbombe II nicht kurzgeschlossen sind bzw. infolge ionisierter Gase in der Bombe den Stromdurchgang gestatten. Als eine Elektrode dient die Bombe selbst, während

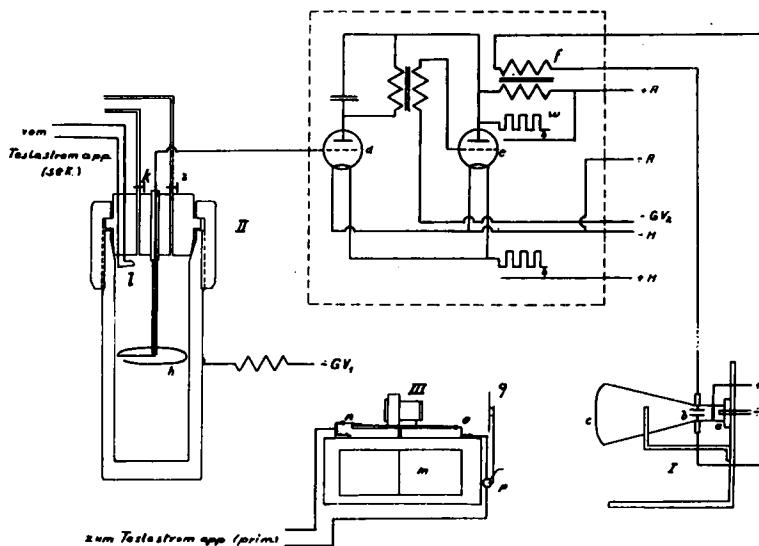


Abb. 1.

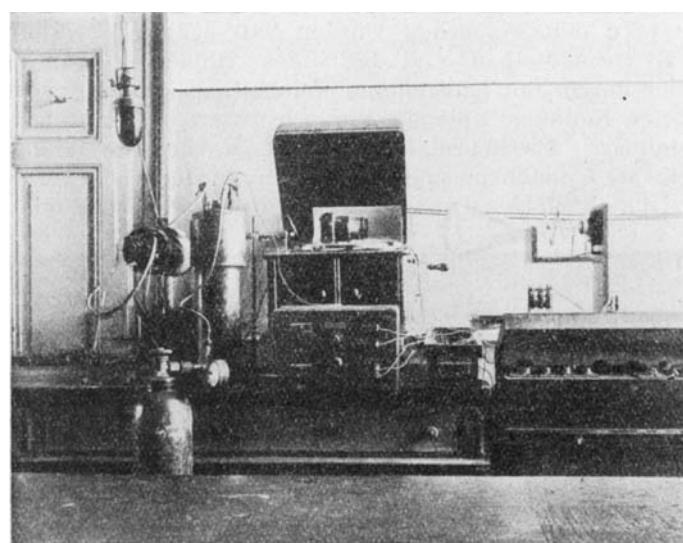


Abb. 2.

die andere ringförmige Elektrode h aus Kupferdraht durch eine Öffnung von oben eingeführt wird. Sie ist von der Einführungsstelle bis zum Elektrodenring gut mit Glas und Gummi isoliert und kann beliebig tief in den Explosionsraum eingeführt werden. Einige Male wurde mit einer lediglich an der Einführungsstelle isolierten Kupferdrahtelektrode gearbeitet. Der Explosionsraum hat eine Höhe von 133 mm und einen Durchmesser von 87 mm. Ein Ventil i dient zum Einleiten des Gas-

¹⁾ J. Lorentzen, Ztschr. angew. Chem. 44, 130 [1931].

gemisches, ein zweites Ventil k zum Überleiten der Mischung zum Interferometer. Durch einen kleinen Überdruck wurde die Mischung nach Öffnen des Ventils k (zwecks guter Mischung etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ h stehenlassen) zum Interferometer — Haber-Löwe — geführt. Bei l sind die Elektroden zur Zündung eingeführt. Sie geschieht durch den elektrischen Funken eines Hochfrequenzapparats, und zwar bei allen Messungen 20 mm unterhalb der Einführungsstelle der Zuleitungsdrähte. Ein photographischer Apparat III erlaubt, den Kathodenstrahl der Braunschen Röhre im Augenblick der Explosion, also, wenn durch Ionisation der Gitterkreis des Oscillators geschlossen wird, aufzunehmen. Dieser Aufnahmeapparat wird auf der rotierenden Metallplatte eines Grammophons gleichmäßig gedreht. Damit der Elektronenstrahl im Augenblicke der Explosion in der Bombe auf der photographischen Platte zur Einwirkung kommt, wurde folgende Einrichtung getroffen: Auf der Grammophonscheibe ist der Kontakt n angebracht, der bei jeder Umdrehung einmal, und zwar gerade im Augenblick des Vorbeigehens vor dem Lichtfleck, den Primärkreis des Hochfrequenzapparates schließt. Der Schleifkontakt o führt zum Schalter p , der diesen Stromkreis ein zweites Mal unterbricht. Die Zündung kann also nur stattfinden, wenn der Stromkreis sowohl in n als auch in p geschlossen ist. Hat die Grammophonscheibe eine konstante Umdrehungszahl erreicht, was, wie Versuche zeigten, schon nach 10 bis 15 Umdrehungen der Fall ist, so wird durch Schließen des Stromkreises in p nach Berühren des Kontaktes n gezündet. Beim Schließen entfernt sich selbsttätig einige Sekunden lang der schwarze Schirm q , der zum Schutze gegen vorzeitige Lichteinwirkung auf die Platte vor der Braunschen Röhre angebracht ist.

Für die Oscillatorenanordnung sind wir Herrn Dipl.-Ing. H. Rum zu großem Danke verpflichtet.

3. Fehlergrenzen.

Zu den Versuchen wurden 98,0%iger Wasserstoff, 97,1%iges Methan und 98,3%iges Äthylen gebraucht. Der durch den mangelnden Reinheitsgrad der verwendeten Stoffe auftretende Versuchsfehler ist nicht feststellbar. Als Benzol kam D. A. B. IV zur Anwendung. Hexan, Cyclohexan und Cyclohexen wurden von Schering-Kahlbaum in reinster Form geliefert. Heptan

setzung der Gas-Luft-Mischung kurz vor der Explosion mittels Interferometer bestimmt wird, ist eine unvollkommene Mischung der Bestandteile sofort sichtbar. Versuche, bei denen die Elektroden der Explosionsbombe während des Vorbeiwanderns des photographischen Apparats kurzgeschlossen wurden, zeigten, daß eine Relaxation in keinem Falle bemerkbar ist. Wäre nämlich eine meßbare Relaxationszeit zu beobachten, dadurch entstanden, daß nach vollkommener Aufhebung der Ionisation in der Bombe nur ein langsames Zurückkehren des Kathodenbüschels in seine ursprüngliche Lage stattfände, so wäre ein Fehler im Diagrammbild durchaus möglich.

4. Explosionsdiagramm.

Vor dem Auftreten der Schwingungen durch den Ionenfluß in der Bombe macht das Kathodenbüschel der Braunschen Röhre, wie durch gleichzeitige Aufnahmen dieser Schwingungen und derer einer Heliumröhre, die mit 50 periodischem Wechselstrom betrieben wurde, genau 50 Schwingungen pro Sekunde. Diese Schwingungen werden wahrscheinlich durch induktive Wirkung des 220-V-Wechselstromes hervorgerufen. Sie sind auf

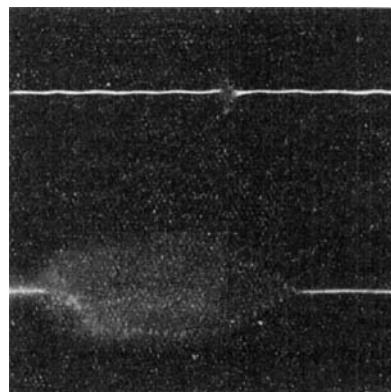


Abb. 3 u. 4.

der photographischen Platte, da diese beweglich angeordnet ist, als Wellenlinie sichtbar. Die regelmäßige Wellenlinie der Abb. 3 ist unterbrochen durch einen Ausschlag im Augenblick der Zündung, der auf induktive Wirkung zurückzuführen ist. Diese Abbildung zeigt also wohl das Auftreten eines Zündungsfunkens, nicht aber eine Explosion des Gasgemisches. Abb. 5 bis 12

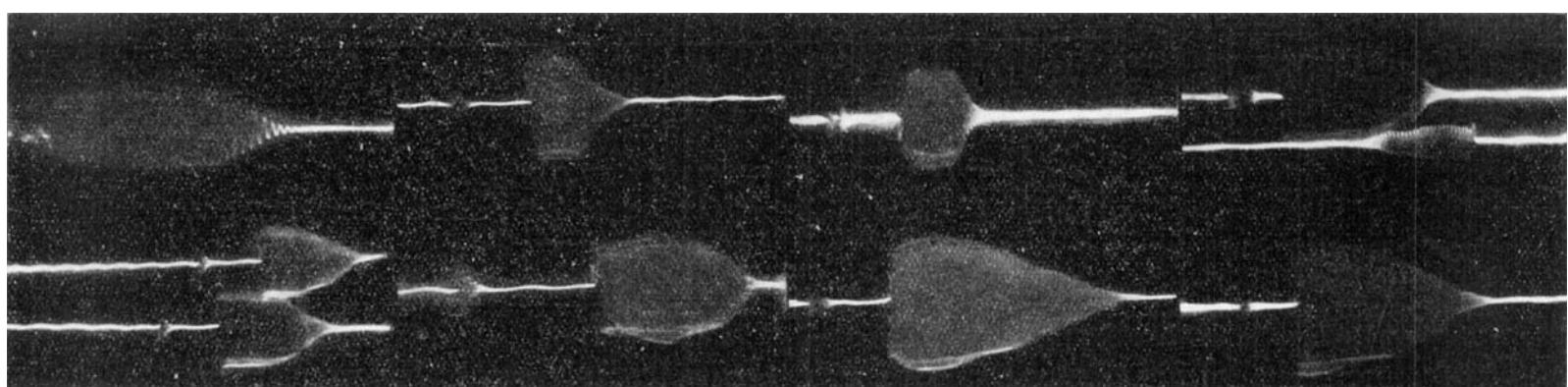


Abb. 5—12. Aufnahmen der verschiedenen Brennstoffe.

Abb. 5. Wasserstoff. Vers. 2.
Abb. 9. Benzol. Vers. 10 u. 11.

Abb. 6. Heptan. Vers. 20.
Abb. 10. Hexan. Vers. 15.

Abb. 7. Methan. Vers. 4.
Abb. 11. Cyclohexan. Vers. 17.

Abb. 8. Äthylen (oben). Vers. 8.
Abb. 12. Cyclohexen. Vers. 18.

wurde aus Petroleum durch fraktionierte Destillation gewonnen. Da die interferometrischen Analysenergebnisse auf mindestens $1/20\%$ genau sind, ist auch hier ein Diagrammfehler ausgeschlossen. Da die Zusammen-

stellen Beispiele für Aufnahmen von Explosionen dar. Die erste Unterbrechung der 50periodischen Wellenlinie (von links angefangen) entspricht dem Explosionsfunkens, der Strecke zwischen erster und zweiter Unter-

brechung entspricht der Zeitraum, während dessen die Flammenfront das isolierte Elektrodenstück passiert. Die Größe dieser Strecke ist also direkt ein Maß für die Flammenfortpflanzungsgeschwindigkeit in der Bombe. Bei Versuchen, bei denen die eingeführte Elektrode als unisoliert Kupferdraht zwischen der Zündung hindurchgeführt wurde, ist diese Strecke nicht vorhanden (s. Abb. 4). Die eintretende Ionisation gibt sich durch ein mehr oder weniger plötzliches Auftreten des Ausschlags und durch dessen schnelleres oder langsameres Abklingen kund. Die Schwingungen des Ausschlags, die in den meisten Fällen nicht deutlich sichtbar sind, betragen akustischen Messungen genäß 650 pro Sekunde. Einzelne Versuche geben an Hand dieser Größe die Möglichkeit zur Ausmessung der Kurven. Vergleichsmessungen der 50periodischen Welle und der 650-periodischen des Ausschlags bürigen für die Richtigkeit der akustischen Messungen.

5. Versuchsergebnisse.

Es wurden Mischungen von Luft mit explosiven Gasen oder Dämpfen (Wasserstoff, Methan, Äthylen, Benzol, Hexan, Cyclohexan, Cyclohexen und Heptan) bei verschiedenen Konzentrationen hergestellt und der durch die bei ihrer Explosion erzeugte Ionisation hervorgerufene Ausschlag des Elektronenbüschels auf hochempfindlichen Platten festgehalten. Folgende Versuchsreihen wurden ausgeführt:

a) Als Innenelektrode wurde ein Ring von 65 mm Durchmesser und 110 mm von der Zündung entfernt verwendet. Die Elektrodenzuführung war isoliert. Die Zündung war 20 mm vom oberen Rande der Explosionsbombe entfernt. In Tabelle 1 sind die durch Ausmessen der photographischen Aufnahmen erhaltenen Werte für die Ionisationszeit, d. h. die Zeit in Sekunden von Beginn des Ionisationsausschlags bis zum Wiedereintreten der 50periodischen Schwingung, angegeben. Ferner sind aus der Entfernung zwischen Zündungs- und Ionisationsausschlag im photographischen Bild die Flammenfortpflanzungsgeschwindigkeiten der Gemische in m/s errechnet.

Tabelle 1.

Nr. des Versuchs	Stoffart	%-Gehalt an Brennstoff	Ionisationszeit in s	Flammenfortpflanzungsgeschw. m/s
1	Wasserstoff . .	35,49	0,043	über 20
2	Wasserstoff . .	46,20	0,036	über 20
3	Methan	9,33	—	2,82
4	Methan	13,13	0,057	2,89
5	Äthylen	5,52	—	5,24
6	Äthylen	6,37	—	5,79
7	Äthylen	7,28	—	6,11
8	Äthylen	8,96	0,076	4,78
9	Äthylen	9,13	—	3,66
10	Benzol	2,75	0,085	2,62
11	Benzol	3,01	0,085	2,89
12	Benzol	3,23	0,060	2,97
13	Benzol	4,04	—	2,56
14	Hexan	2,80	0,054	1,67
15	Hexan	3,18	0,065	2,34
16	Hexan	3,28	—	2,44
17	Cyclohexan . .	3,07	0,100	3,33
18	Cyclohexen . .	2,74	0,107	3,66
19	Cyclohexen . .	3,67	—	2,04
20	Heptan	—	0,045	2,90

Bei einigen Versuchen der Tabelle 1 konnte die Ionisationszeit nicht exakt ausgemessen werden, deshalb unterließen wir die Angabe der Werte. Da beim Wasserstoff die Zeit von der Zündung bis zum Sichtbarwerden des Ionisationsausschlags sehr klein ist (größenord-

nungsmäßig der zehnte bis fünfzigste Teil der andern untersuchten Gasgemische), kann die Flammenfortpflanzungsgeschwindigkeit bei diesem Gase nicht mit Genauigkeit angegeben werden. Die Werte wurden deshalb der Größenordnung nach in der Tabelle eingetragen.

b) Zu dieser Versuchsreihe (Tabelle 2) wurde die Ringelektrode im Abstande von 20 mm von der Zündung angebracht; die anderen Bedingungen waren dieselben wie oben.

Tabelle 2.

Nr. des Versuchs	Stoffart	%-Gehalt an Brennstoff	Ionisationszeit in s	Flammenfortpflanzungsgeschw. m/s
21	Wasserstoff . .	26,07	0,058	über 20
22	Wasserstoff . .	44,17	0,050	über 20
23	Benzol	2,65	0,068	2,33

c) An Stelle der Ringelektrode wurde ein Kupferdraht als Elektrode verwendet, der unisoliert zwischen der Zündung hindurch 110 mm tief in den Explosionsraum ragte (Tabelle 3). Diese Versuche wurden ausgeführt, um die Änderung des Diagrammbildes mit der Elektrodenform zu untersuchen. Da mit der Zündung sofort Ionisation an der Elektrode eintritt, kann aus diesen Versuchen die Flammenfortpflanzungsgeschwindigkeit nicht ermittelt werden.

Tabelle 3.

Nr. des Versuchs	Stoffart	%-Gehalt an Brennstoff	Ionisationszeit in s
24	Wasserstoff	25,32	0,063
25	Methan	8,75	0,081
26	Äthylen	7,38	0,087
27	Benzol	3,05	0,082
28	Benzol	4,06	0,064

d) Um die Diagrammänderung bei der Möglichkeit von Druckentlastung festzustellen, wurden die Versuche der Tabelle 4 bei geöffneten Ventilen der Explosionsbombe durchgeführt. Die Elektrodenanordnung war dieselbe wie in der ersten Versuchsreihe.

Tabelle 4.

Nr. des Versuchs	Stoffart	%-Gehalt an Brennstoff	Ionisationszeit in s	Flammenfortpflanzungsgeschw. m/s
29	Wasserstoff . .	33,10	0,035	über 20
30	Wasserstoff . .	46,93	0,031	über 20
31	Wasserstoff . .	48,92	0,038	über 20
32	Methan	10,75	0,037	2,39

6. Besprechung der Versuchsergebnisse.

Betrachten wir die Ionisationszeiten der einzelnen Gemische, so finden wir zunächst, wie zu erwarten war, eine Abhängigkeit vom Prozentgehalt. Da wir jedoch im allgemeinen nur Mischungen im mittleren Explosionsbereich und nicht nahe den Explosionsgrenzen zur Untersuchung zuziehen, so dürfen wir der Größenordnung nach folgende Reihe der Ionisationszeiten der von uns untersuchten Stoffe aufstellen: Wasserstoff, Heptan, Methan, Hexan, Äthylen, Benzol, Cyclohexan, Cyclohexen. Die Ionisationszeit für die Wasserstoffmischungen ist am kleinsten; hierauf folgen die aliphatischen Stoffe, dann erst mit den größten Ionisationszeiten die aromatischen. Die von uns aufgestellte Reihe dürfte wohl der Klopffestigkeit im Motor entsprechen. Demnach scheint

es, daß die Ionisation mit der Klopffestigkeit im Zusammenhang steht. Wir wollen jedoch heute noch nicht näher darauf eingehen.

Die Flammenfortpflanzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs ist so groß, daß sie bei unserer Versuchsanordnung nicht mehr exakt abgemessen werden konnte. Dagegen ergibt sich aus vorstehenden Tabellen eine deutliche Abhängigkeit der Flammenfortpflanzungsgeschwindigkeit vom Prozentgehalt an Explosionsgas. Die entsprechenden Kurven sollen erst veröffentlicht werden, wenn mehr Material vorliegt.

Es ist versucht worden, die Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Größe des Ausschlags durch Einschalten von Widerständen an Stelle der Explosionsbombe festzustellen. Dies ist uns aber nur gelungen im Bereich höherer Leitfähigkeit, als sie bei unseren Versuchen in Betracht kam. In diesem Bereich zeigte es sich, daß große Unterschiede der Leitfähigkeit nur wenig die Größe des Ausschlages beeinflussen. Es ist also wahrscheinlich, daß diese Beziehung verläuft, wie Abb. 13 angibt. Dies erklärt den geradlinigen Verlauf der meisten Kurven zu Beginn der Ionisation.

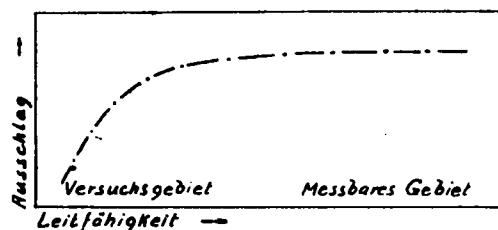


Abb. 13.

Weiterhin oblag uns die Aufgabe, einen Vergleich zwischen den einzelnen Explosionsdiagrammen anzustellen und die besonderen Eigenschaften der Explosionsstoffe zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurden die Diagramme, um sie untereinander vergleichen zu

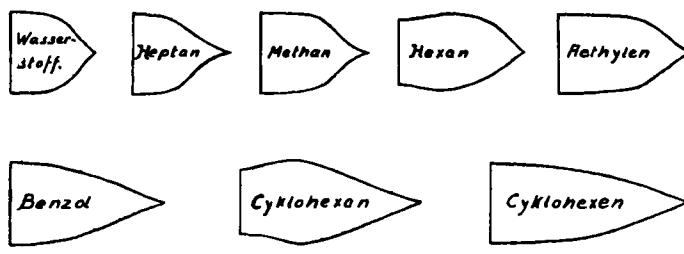


Abb. 14.

können, ausgemessen und in einem Einheitsmaß aufgetragen (s. Abb. 14). Hierbei entsprechen 5 mm

einer $\frac{1}{50}$ s. Als größte Amplitude wurden bei dieser Abbildung 10 mm angenommen. Bei den Diagrammen selbst beträgt diese Größe 13 bis 15 mm, je nach der Einstellung des Widerstandes w (s. Abb. 1).

Aus der Abb. 14, die die Explosionsdiagramme im mittleren Explosionsbereich zeigt, läßt sich zunächst die oben angegebene Reihe (steigende Ionisationszeit) ablesen. Außerdem können wir eine deutliche Verschiedenheit im Abklingen der Ionisation nach der Explosion feststellen. Wasserstoff und die aliphatischen Stoffe, Methan, Heptan, Hexan und Äthylen, besitzen eine verhältnismäßig kurze Diagrammspitze im Vergleich zu den aromatischen Stoffen Benzol, Cyclohexan und Cyclohexen. Das Verschwinden der Ionen ist in dem ersten Falle viel rascher als im zweiten Fall. — Aus der Diagrammform, ihrer absoluten Länge und ihrem Amplitudenverlauf kann auf die Art des zur Verbrennung gelangten Gases geschlossen werden. Die Veränderung der Lage der Ringelektrode ruft zwar eine Änderung der Diagrammlage, aber keine merkbare Änderung seiner Form hervor. Dagegen ist bei Verwendung der nicht isolierten Kupferdrahtelektrode infolge Vergrößerung des wirklichen Ionisationsraumes ein länger dauernder Ausschlag, aber dieselbe Abklingungsform gefunden worden.

Wir betonen, daß die hier wiedergegebenen Daten lediglich im mittleren Explosionsbereich erhalten wurden, und daß sich an den Explosionsgrenzen andere Diagramme ergeben können. Auch der Explosionsmotor arbeitet bei ordnungsmäßigem Gange in dem von uns untersuchten Verbrennungsbereich. Zu weiteren Versuchen werden wir den Explosionsmotor verwenden.

7. Zusammenfassung.

Eine Apparatur zur Sichtbarmachung und photographischen Fixierung der Explosionsvorgänge wurde aufgebaut.

Mit dieser Apparatur wurden photographische Aufnahmen der Verbrennung von Mischungen von Luft mit Wasserstoff, Heptan, Methan, Hexan, Äthylen, Benzol, Cyclohexan und Cyclohexen gemacht.

Auf diese Weise war es möglich, die Ionisationszeit und die Flammenfortpflanzungsgeschwindigkeit der Gemische zu messen. Es wurde gefunden, daß ein Zusammenhang besteht zwischen der Ionisationszeit bei den verschiedenen Brennstoffen und deren Klopffestigkeit.

Die Diagramme haben wir auf ein vergleichbares Maß gebracht und die Unterschiede in Größe und Form diskutiert.

[A. 69.]

Über Holzkonservierung mit wasserlöslichen Salzen.

Von Dr.-Ing. e. h. WOLMAN, Grubenholz-Imprägnierungs-G. m. b. H., Berlin, und Dr. PFLUG, Laboratorium für Holzkonservierung der Rütgers-Werke A. G., Berlin.

(Eingeg. 20. Juni 1931.)

Die Anforderungen, welche an ein Holzkonservierungsmittel gestellt werden, richten sich nach dem jeweiligen Anwendungszweck. Die Suche nach geeigneten wasserlöslichen Mitteln von genügender fungizider Wirksamkeit, Beständigkeit und Korrosionsfreiheit, die gleichzeitig billig genug sind, um wirtschaftlich verwendbar zu sein, hat zu dem Ergebnis geführt, daß heute der Technik mehrere derartige Tränkstoffe zur Verfügung stehen, die unter den normalen Verhältnissen eines gemäßigten Klimas alle Forderungen erfüllen, die an ein gutes Imprägniermittel zu stellen sind. Unter anderen Verhältnissen, z. B. in tropischen Gebieten,

macht sich neben dem stärkeren Angriff des Holzes durch Insekten vor allem der Einfluß der unverhältnismäßig größeren Niederschlagsmengen auf die Gebrauchsduer des mit wasserlöslichen Salzen getränkten Holzes bemerkbar. Das imprägnierte Holz unterliegt in diesen Gebieten einer viel stärkeren Auslaugung seines Tränkstoffes durch Regen und Bodenfeuchtigkeit und erreicht in vielen Fällen nicht annähernd die durchschnittliche Gebrauchsduer, die es im gemäßigten Klima besitzt.

Die Auslaugbarkeit der bekannten Imprägniersalze Chlorzink und Fluornatrium durch Wasser aus dem da-