

wie auch durch Ersatz eines Teiles der Essigsäuregruppen durch andere Säurereste verringern, ohne daß dabei die elektrischen Eigenschaften verschlechtert werden. Wie zu erwarten, spielen hierbei die Art und Menge des Weichmachungsmittels eine bedeutende Rolle. In Tabelle 2 sind einige elektrische Konstanten eines Triacetats mit verschiedenen Weichmachungsmitteln gegenübergestellt.

Tabelle 2.

Material	Dielektrische Verluste		Dielektrizitätskonstante	
	der getrockneten Produkte 20° C	75° C	20° C	75° C
	%	%	:	:
Triacetat ohne Zusatz	0,9	0,7	3,0	2,8
Triacetat mit 20% Weichmacher (Phthal-säureester) . . . . .	0,8	0,7	3,0	3,4
Triacetat mit 50% Weichmacher (Phthal-säureester) . . . . .	0,8	1,6	3,8	4,2
Triacetat mit 20% Weichmacher (gem. Phthal-säureester) . . .	0,9	1,2	3,5	3,7
Triacetat mit 20% Weichmacher (Tri-kresylphosphat) . . . .	1,2	1,5	3,5	3,8

Wenn auch in bezug auf ihre elektrischen Eigenschaften die Celluloseester vom Triacetattypus einen brauchbaren Isolierstoff darstellen, müssen jedoch ihre mechanischen Eigenschaften noch Verbesserungen erfahren. Ihrer allgemeinen Verwendung stehen bisher auch die beträchtlichen Gestehungskosten entgegen. Das Aufbringen des Isoliermaterials auf den elektrischen Leiter

kann z. B. durch Bewicklung mit Filmbändern, durch Aufspritzen der Celluloseestermasse oder durch Warmpressen des Esters mit oder ohne Zusätze erfolgen. Wichtig ist, daß bei der Verarbeitung die Bildung von Hohlräumen vermieden wird. Von der befriedigenden Lösung dieser drei Fragenkomplexe: Gestehungskosten, Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und zweckmäßige Verarbeitungsform, wird die Zukunft der Celluloseester als Isolierstoffe in der Kabelindustrie abhängen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß den Dielektriken der jetzt verwendeten Hochspannungsapparate, insbesondere Kabel, noch einige Mängel anhaften, deren Behebung durch eine Wahl anderer Isoliermaterialien möglich erscheint. Besonderes Interesse verdienen in dieser Hinsicht die Celluloseester, die bezüglich der Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Verluste und der Dielektrizitätskonstanten — gemessen in einem Temperaturbereich zwischen 20 und 75° — der Durchschlagsspannung und der Hygroskopizität anderen Isoliermaterialien gegenüber Vorteile aufweisen. Cellulosetriacetat ist infolge der vollständigen Veresterung der Hydroxylgruppen der Cellulose dem partiell verseiften Celluloseacetat hinsichtlich seiner elektrischen Eigenschaften und wegen seiner Feuchtigkeitsbeständigkeit überlegen. Der Zusatz bestimmter Mengen gewisser Weichmachungsmittel sowie die Verwendung von gemischtsäurigen Cellulosetriacetaten, führt ohne Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften zu Produkten mit verbesserten mechanischen Eigenschaften.

Herrn Dipl.-Ing. M. Geißler, der mir bei der Durchführung der Arbeit behilflich war, sage ich für seine wertvolle Mithilfe meinen besten Dank. [A. 68.]

## Über den Verbrennungsverlauf von Kohlenwasserstoffdampf-Luft-Gemischen.

Von Dr.-Ing. H. SCHILDWÄCHTER, Dresden.

(Nach gemeinsamen Arbeiten von O. Wawrziniok, H. Martin und H. Schildwächter.)

Vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Würzburg, 9. Juni 1933.  
(Eingeeg. 8. Juni 1933)

Besonders wichtig für die Kenntnis der Verbrennungsvorgänge gezündeter Gas- oder Kohlenwasserstoffdampf-Luftgemische ist die gleichzeitige Erfassung aller der Faktoren, die hierbei eine ausschlaggebende Rolle spielen; dies gilt insbesondere für den Druckanstieg, die Flammen- und die Verbrennungsgeschwindigkeit. Die Arbeiten der letzten 10 bis 20 Jahre beschränken sich fast ausschließlich auf die Darstellung der Einzelvorgänge; es werden gezündete Gemische in Verbrennungsbomben einmal nur auf Druckentwicklung untersucht, dann die Explosionsflammen vom Zündungsbeginn bis zum Erlöschen fortlaufend photographiert oder auch die Verbrennungsgeschwindigkeit nach vielerlei Methoden gemessen u. a. Obwohl durch derartige Messungen weitgehende Kenntnisse vermittelt werden konnten, so befriedigen doch die Theorien, die man auf Grund solcher Einzelergebnisse von dem Wesen normaler und abnormaler Verbrennung (z. B. Klopfen) faßte, meist ungenügend, da sie Lücken aufwiesen und immer Annahmen voraussetzten.

Als vor längerer Zeit auf Veranlassung von Prof. Wawrziniok dieses Problem gemeinsam mit H. Martin in Angriff genommen wurde, waren zwei grundlegende Aufgaben zu lösen. Einmal mußte der gesamte Verbrennungsvorgang von Kohlenwasserstoffdampf-Luft-Gemischen in der Bombe in seinen örtlichen und zeitlichen Phasen vollkommen synchron dargestellt und zum zweiten — was eigentlich überflüssig ist zu erwähnen — die Übertragung und Registrier-

ung bei den kurzzeitig verlaufenden Vorgängen vollkommen trägefrei erfolgen. Unter dem gesamten Verbrennungsvorgang ist nicht nur die synchrone Aufzeichnung des Verbrennungsdruckes, der Flammen- und Verbrennungsgeschwindigkeit und der Zeit zu verstehen, sondern es ist hierin auch das Verbrennungsgeräusch eingeschlossen. Denn gerade die Phase, in der es erfolgt, ist als der Abschnitt der Verbrennung anzusehen, wo sich zweifelsohne die Vorgänge des Klopfens abspielen müssen, insofern sie in ihrer besonderen Art außerhalb mit dem Gehör wahrnehmbar sind. Über das Geräusch selbst ist man bisher vollkommen im Unklaren gewesen; es war bislang unbekannt, wann es beginnt, welcher Art es ist und in welchem Verhältnis es zu den anderen Faktoren steht. Über die Geräuschmessung lagen weitgehende Erfahrungen auf Grund von Versuchen vor, die O. Wawrziniok und H. Martin (1) an Motoren mit und ohne klopfendem Betrieb ausgeführt hatten. Die Schaltung für Aufnahme und Registrierung des Geräusches ist im Prinzip die gleiche geblieben.

### Die Apparatur.

Von den Membran- und Federindikatoren sind wir abgegangen, da diese immerhin verhältnismäßig große bewegte Massen aufweisen, die stets eine gewisse Trägheit besitzen. Eine völlig abweichende Methode, bei der keinerlei Massenbewegungen auftreten, und die daher frei von allen den damit verbundenen Fehlern ist, bedient sich des piezo-elektrischen Effektes, der bekanntlich darin besteht, daß man auf gewissen Kristallen, wie Turmalin, Quarz u. a. durch Drücken in be-

stimunter Richtung elektrische Ladungen hervorbringen kann, deren Größe direkt proportional dem Druck ist. Lädt man mit Hilfe der durch den Quarz erzeugten Ladung  $Q$  einen Kondensator von bekannter Kapazität  $C$  auf, so ist die Spannung  $V$  an seinen Klemmen direkt ein Maß für die Größe der Ladung\*).

Diese Piezo-Quarz-Indikatoren reagieren völlig trägeheitslos und können je nach der Bauart für alle Druckbereiche ohne Abänderung nur durch Veränderung einer Kapazität verwendet werden.

Die heizbare Bombe (vgl. Bild 1) ist nur rein schematisch der besseren Übersicht wegen ohne Ventile, Manometer und anderes Zubehör dargestellt. Wir haben drei vollkommen getrennte, jedoch synchron arbeitende Stromkreise. Die Druckregistrierung geschieht durch den Quarz-Indikator 9 über das Röhrenvoltmeter 24 mittels der Braunschen Röhre 25, deren Fluoreszenzfleck durch eine geeignete Optik 26 einen bestimmten Bereich des Filmes bestreichen kann. Die Messung der Flammenmenge geschwindigkeit geschieht durch Ionisation an den Elektroden, J<sub>1</sub> und J<sub>2</sub>, in ähnlicher Weise, wie sie Schnauffer (5) mittels Schleifenoscillographen ausgeführt hat. Bei Stromschluß durch die vorbeistreichende Flamme schwingen die Fäden hochempfindlicher Galvanometer 15 und 16 aus der Ebene und registrieren diesen Punkt optisch. Die Röhren 13 und 14 dienen zur Verstärkung der Ionisation. Die Aufnahme der Schallerscheinung geschieht durch ein Riegersches Kondensatormikrophon, das über eine Hoch- und Niederfrequenzverstärkung und einen Transformator den Kathodenstrahloscillographen 28 steuert. Im Ausgang des Niederfrequenzkreises ist außerdem die Zündzeitpunktregistrierung verlegt, da der Zündzeitpunkt ausreichend weit hinter dem Geräuschbeginn liegt. Die Auslösung des Zündfunkens geschieht durch Fernsteuerung von einem auf dem Film angebrachten Kontakt über das Relais 22 und die Hochspannungsspule 23 an der Funkenstrecke z. Die Registrierung der Zeit erfolgt auf optischem Wege mittels einer elektromagnetisch betriebenen Stimmgabel.

## Versuchsausführung.

Vor und hinter jedem Versuch wurde der Quarz-Indikator mit Preßluft geeicht. Die Eichkurven verlaufen linear und sind stets zur Deckung zu bringen. Das Gemisch wird bei 5 eingeführt und auf den erforderlichen Anfangsdruck gebracht. Nach Feststellung der Konzentration im *Haber-Löweschen* Interferometer werden sämtliche Ventile geschlossen und durch Einkupplung des Filmtransportbandes die Zündung ausgelöst, worauf die Registrierung aller Vorgänge selbsttätig erfolgt.

## Die Diagramme.

Bei den Versuchen interessierten in erster Linie Mischungsverhältnisse, wie sie beim praktischen Motorbetrieb üblich sind, und solche, die von da aus bis zur unteren Verpuffungsgrenze reichen. Wir verwandten Hexan-Luft-Gemische bei Anfangsdrucken von 4, 7 und 10 atü bei einer Anfangstemperatur von 150° und unter denselben Temperaturbedingungen ein Bakubenzin-Luft-Gemisch bei einem Anfangsdruck von 7 atü. Als Bei-

\*) Erstmalig wurde der piezo-elektrische Indikator zur Druckmessung von schnellen Verbrennungsvorgängen in der Bombe von D. A. Keys (2) benutzt. Als Kristall diente Turmalin an Stelle von Quarz. Verbrennungsdrucke an Explosionsmotoren wurden von Sh. Watanabe (3) in Japan und J. Kluge und H. E. Linckh (4) hiermit gemessen.

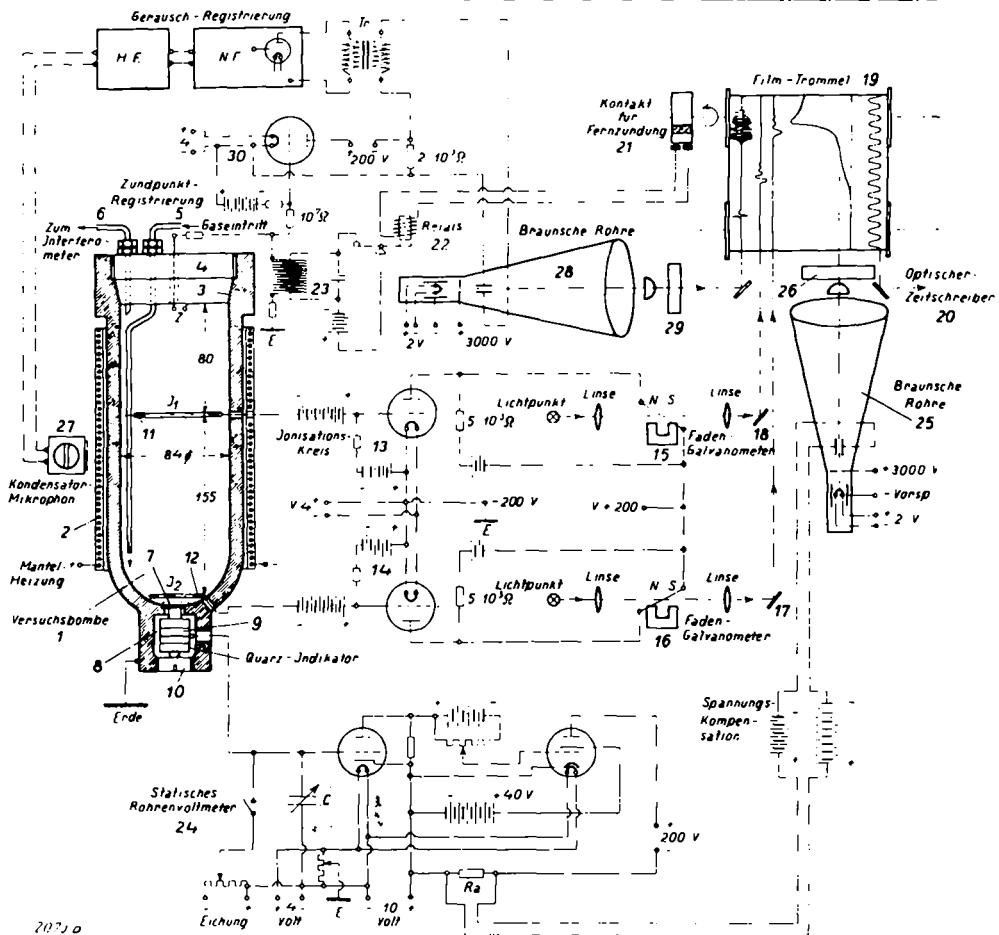


Abb. 1. Schaltschema der Apparatur.

spiel zeigt Abb. 2 das Originaldiagramm eines Hexan-Luft-Gemisches der Luftüberschusszahl  $\lambda = 0,735$  bei 10 atü und 150°, an der wir den Verbrennungsverlauf in allen Phasen hinsichtlich der bereits besprochenen Eigenschaften eindeutig ersehen können. Die unterste sinusförmige Linie gibt die Zeitmarkierung wieder. Bei z ist die Zündung ausgelöst worden. Bei J<sub>1</sub> hat die Flamme etwa  $\frac{1}{3}$  ihres Weges zurückgelegt, während eine wesentliche Drucksteigerung nicht eingetreten ist. Die Flammenfront schreitet bei gleichzeitiger Drucksteigerung längs  $\frac{2}{3}$  des restlichen Bombenweges bis zum Boden J<sub>2</sub> fort. Unabhängig hiervon steigt der Druck innerhalb ganz kurzer Zeit ( $\frac{3}{1000}$  s) weiter bis auf seinen Höchstwert, der im vorliegenden Falle 100% über dem am Bombenboden erreichten Druck lag. Das Geräusch beginnt bei A, kurz bevor die Flammenfront den Boden erreicht. Es lässt sich in bezug auf seine Amplitude und seine Frequenz analysieren.

Die zahlenmäßigen Angaben, die man aus derartigen Diagrammen entnehmen kann, und die man noch erweitern könnte, sind z. B. für das vorliegende folgende:

- |   |          |
|---|----------|
| 1. Erreichter Maximaldruck . . . . .  | 82 atü   |
| 2. Zeit von der Zündung bis zum Maximaldruck . . . . .  | 0,09 s   |
| 3. Entwickelter Druck bei Erreichung des Bodens durch die Flammenfront . . .                                      | 45 atü   |
| 4. Verbrennungsgeschwindigkeit (Zeit bis zur Erreichung des Maximaldruckes in Abhängigkeit von der Bombenlänge) . | 2,61 m/s |
| 5. Flammengeschwindigkeit längs $\frac{1}{3}$ des Gemischweges . . . . .  | 2,20 m/s |
| 6. Flammengeschwindigkeit längs der folgenden $\frac{2}{3}$ des Weges bis zum Bombenboden . . . . .               | 3,07 m/s |

7. Mittlere Flammengeschwindigkeit von der Zündung bis zum Boden der Bombe 2,93 m/s
8. Zeit von der Zündung bis zum Einsatz des Geräusches . . . . . 0,07 s
9. Frequenz des Geräusches . . . . . 1850 s<sup>-1</sup>

Der Verlauf der Druckkurve zeigt zwei Knickpunkte, die auch anderenorts bei alleiniger Bestimmung des Verbrennungsdruckes beobachtet wurden. *J. Lorentzen* (6) bringt sie mit klopfenden Verbrennungsvorgängen in Beziehung. *O. Klüsener* (7) vertritt die Anschauung von *Mallard* und *Le Chatelier* (8), nach der die Flammenfront vor ihr liegende unverbrannte Schichten komprimieren soll (unter der Annahme, daß augenblicklicher Druckausgleich nicht stattfindet), die sich dann durch den steigenden Zünddruck so hoch erhitzen, daß Selbstzündung eintritt. Den zweiten Knickpunkt sieht daher *Klüsener* (9) bei seinen Zeitdruckkurven gezündeter Hexan-Luft-Gemische als den Beginn der Entstehung einer Druckwelle an, die das vor ihr liegende unverbrannte Gemisch auf Selbstzündungstemperatur gebracht hat.

Wir haben hingegen nun einwandfrei festgestellt, daß der erste Knickpunkt verhältnismäßig unabhängig von der Konzentration ist und auch bei ganz verdünnten Mischungen in wenig veränderter Form auftritt, während der zweite Knickpunkt bei konz. Gemischen am prägnan-

testen ist, um hinwiederum bei der unteren Verbrennungsgrenze fast linear zu verlaufen, wie Abb. 3 zeigt. Daß im übrigen nicht nur klopfende Brennstoffe diese Wendepunkte zeigen, sondern auch klopfeste, wie Benzol, konnten wir schon früher in Vorversuchen (10) zeigen. Wenn wir weiterhin berücksichtigen, daß die Flammenfront mit ständig wachsender Geschwindigkeit, ohne daß diese ein abnormal hohes Verhältnis annimmt, den Boden erreicht, und erst von hier ab der Verlauf der Druckkurve eine plötzliche, manchmal über 100%ige Drucksteigerung bis zum Maximaldruck erfährt, so müssen hier andere Vorgänge obwalten, als sie auf den Anschauungen von *Mallard* und *Le Chatelier* beruhen. Wäre das der Fall, so müßte die Flammengeschwindigkeit zwischen  $J_1$  und  $J_2$  (Abb. 2) einen unverhältnismäßig hohen Wert annehmen oder doch zumindest der Maximaldruck mit dem Boden der Bombe zusammenfallen. Wir sehen aber etwas ganz anderes aus den Diagrammen: nämlich eine eindeutige Bestätigung der Anschauung von *G. B. Maxwell* und *R. V. Wheeler* (11), nach der die Flamme sich zunächst durch die ganze Mischung fortpflanzt, um dann nach Erreichung des Bodens unter Entwicklung vielleicht einer Druckwelle das halbverbrannte Gemisch noch einmal augenblicklich zu entzünden. Das macht vor allem den zweiten Knickpunkt verständlich, der ja gerade da liegt, wo die Flamme den Boden erreicht.

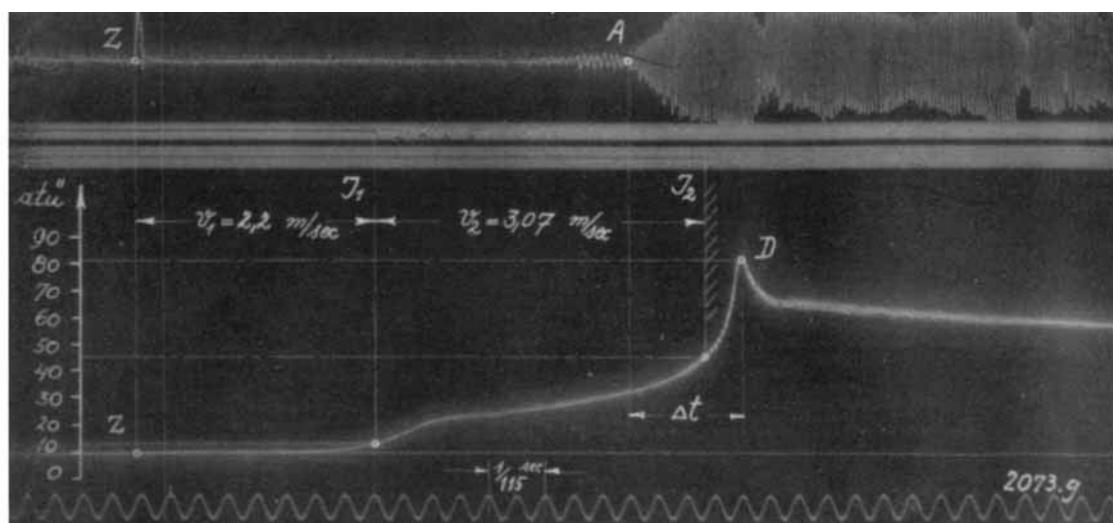


Abb. 2. Hexandampf 2,92 Vol.-%.  $P_e = 10$  atü,  $t_0 = 150^\circ$ ,  $\lambda = 0,735$ , Geräuschfrequenz = 1850 s<sup>-1</sup>.

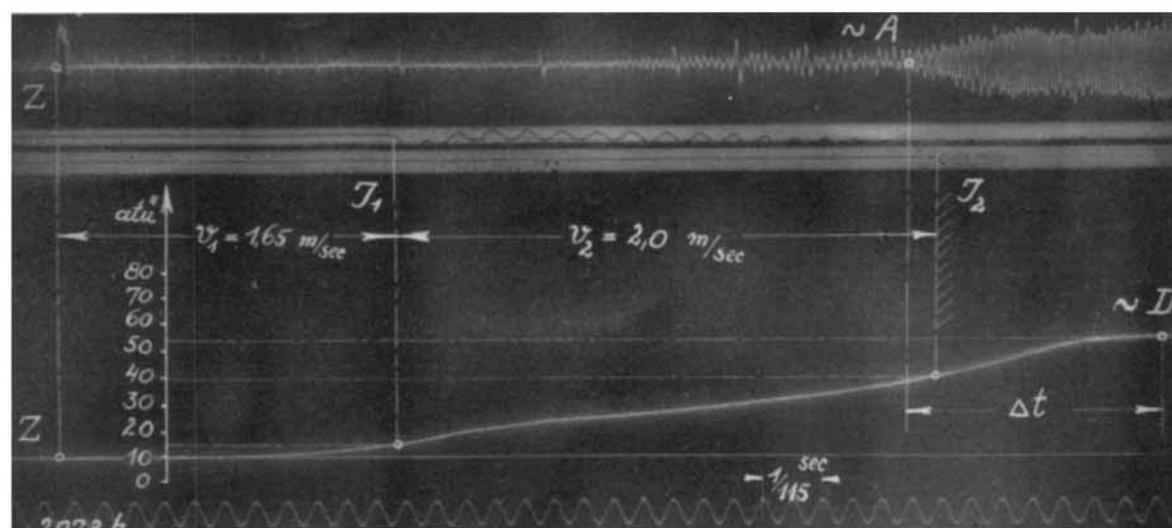


Abb. 3. Hexandampf 1,54 Vol.-%.  $P_e = 10$  atü,  $t_0 = 150^\circ$ ,  $\lambda = 0,735$ , Geräusch = 1850 s<sup>-1</sup>.

Tabelle 1.

Nr.	Konzen-	An-	Anfangs-	Luftüber-	Durchbrennzeit	Lineare	Verpuffungs-	Höchst-	Druck-	Zeit zwischen	Ver-	
	tration	fangs-	tempera-		von Zündung bis	Verbren-	geschwindig-	druck	steige-	hörbarem Ge-	hältnis	
	der	druck	tur		Höchstdruck	nungs-	keit für		rungsver-	räuschbeginn u.	von Δt zur	
	Vol.-%	$p_c$	$t_0$	$\lambda$	t	$v_1$	$v_0$	$p_{\max}$	$\frac{p_{\max}}{p_c}$	$\Delta t$	$\frac{\Delta t}{t} \cdot 100$	
	—	atü	°C	—	sec	m/sec	m/sec	atü	—	sec	%	
1	2,87			{	0,75	0,087	2,45	2,70	~73,0	~7,30	0,022	25
2	2,69			{	0,80	0,073	3,10	3,22	65,0	6,50	0,017	23
3	2,40			{	0,9	0,062	3,65	3,79	58,0	5,80	0,013	21
4	2,17	10,0	150	{	1,0	0,066	3,65	3,56	56,0	5,60	0,016	24
5	1,97			{	1,1	0,077	3,65	3,05	54,0	5,40	0,023	30
6	1,81			{	1,2	0,096	2,75	2,45	53,0	5,30	—	—
7	1,67			{	1,3	0,126	2,10	1,87	52,0	5,20	—	—
8	1,55			{	1,4	0,180	1,55	1,30	51,5	5,15	—	—

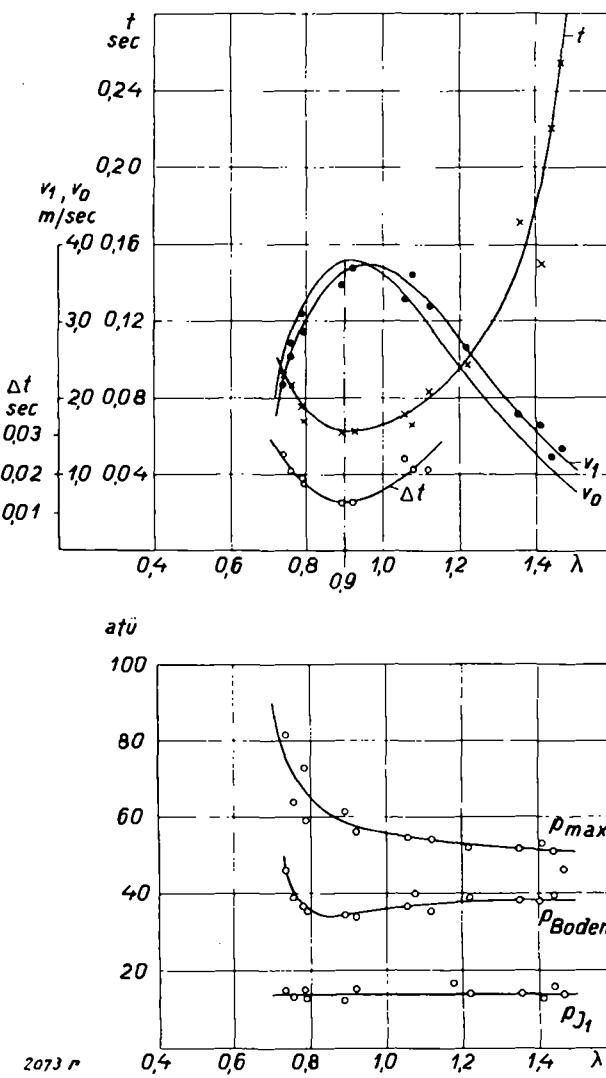
Diese Annahme ist um so mehr berechtigt, als *Wendlandt* (12) festgestellt hat, daß die Reaktionszeit, die ein Molekül zum vollständigen Umsatz benötigt, unter Umständen so groß sein kann, daß innerhalb der Wellenzone die Verbrennung nicht mehr vollständig ist. Als weiterer wichtiger Befund war die Tatsache zu verzeichnen, daß etwa vom zweiten Knickpunkte an über D hinaus eine vibrierende Verbrennung einsetzt, deren Frequenz genau dieselbe ist wie die des gleichzeitig einsetzenden Geräusches, so daß damit der unmittelbare Zusammenhang zwischen Geräusch und Gasdruckschwingungen dargetan ist. Die beobachtete Frequenz ist lediglich von der Länge des Verbrennungsraumes abhängig. Weiterhin wurde experimentell bewiesen, daß zwischen dem oberen und unteren Boden eine Druckwelle mit Überschallgeschwindigkeit von ca. 800 m/s hin und her pendelt. Je größer die Länge des Verbrennungsraumes, um so niedriger ist die Frequenz der Geräusch- und Druckschwingungen, wir haben einen tiefen Geräuschtönen; die Frequenz wird aber höher, je kürzer der Verbrennungsraum ist, d. h. in der gleichen Zeit finden mehr Wechsel statt als im ersten Falle; das Geräusch hat dann hierbei einen hohen (schrillen) Ton. Bezuglich der Gasdruckschwingungen wurde festgestellt, daß sie in der Größenordnung von 5% des erreichten Maximaldruckes liegen, d. h. wir haben z. B. im Bild 2 einen dauernden Wechsel von  $\pm 2$  atü über und unter dem erreichten Maximaldruck; es kommt demnach zum statischen Maximaldruck von ca. 82 atü noch eine um  $\pm 2$  atü schwingende Wechselbelastung hinzu. Es ist interessant festzustellen, daß die Frequenz der Gasdruckschwingungen, die *Lorentzen* (6) bei einer Bombe von 25 cm Länge mit  $1500$  bis  $1700$  s $^{-1}$  beziffert, sich mit unseren Ergebnissen deckt, die bei gleicher Bombenlänge, jedoch etwas anderen Versuchsbedingungen sowohl für Geräusch als auch Druck zu etwa 1850 s $^{-1}$  festgestellt wurden (13).

#### Systematische Untersuchungen.

Als Beispiel seien Untersuchungen an Hexan-Luft-Gemischen bei 10 atü Anfangsdruck und 150° wiedergegeben. Tabelle 1 und Abb. 4 zeigen die Ergebnisse. Man sieht, daß die Durchbrennzeit t von der Zündung bis zum Maximaldruck und ebenso die Zeit  $\Delta t$  des Einsatzes des Verbrennungsgeräusches bis zum Druckmaximum mit zunehmender Konzentration bei etwa  $\lambda = 0,9$  seinen niedrigsten Wert erlangt, um dann wieder zuzunehmen. Der Verlauf der Verbrennungsgeschwindigkeit strebt von den fetteren Gemischen ( $\lambda < 1$ ) einem Maximum zu, um von da ab bei mageren Gemischen ( $\lambda > 1$ ) wieder abzufallen. Der Maximalwert der Ver-

brennungsgeschwindigkeit liegt bei allen Versuchen bei etwa  $\lambda = 0,9$ . Obwohl man ihn eigentlich bei  $\lambda = 1$  vermuten müßte, so trifft dieses doch nicht zu. Auch *E. Terres* und *J. Wieland* (14) fanden, daß die maximale Flammengeschwindigkeit von CH<sub>4</sub>-Luft-Gemischen jenseits des theoretischen Gemisches liegt; das entspricht auch etwa den Verhältnissen, wie sie im Motor bei der maximalen Leistung auftreten.

Die gleichzeitig verlaufenden Druckvorgänge zeigen die unteren Kurven der Abb. 4. An der Ionisationsstelle



Vorbrennungszeiten, -drücke und -geschwindigkeiten von Hexan-dampf-Luft-Gemischen bei 10 atü Anfangsdruck und 150° Anfangstemperaturen in Abhängigkeit von der Luftüberschusszahl  $\lambda$ .

J<sub>1</sub> ist der Druck nur wenig gestiegen und bei den verschiedenen Konzentrationen gleich. Die am Boden der Pombe eingetretene Drucksteigerung verläuft zunächst linear unter geringer Abnahme, um dann bei  $\lambda = 0,8$  stark ansteigend einem unbekannten Maximum zuzustreben. Der Maximaldruck steigt mit zunehmender Konzentration zunächst regelmäßig, um dann von  $\lambda = 0,8$  ab eine starke Drucksteigerung zu erfahren.

Die Verbrennungstemperatur derart schnell verlaufender Vorgänge hat man bislang experimentell noch nicht in zusagender Weise bestimmen können. Man ist hier lediglich auf rechnerische Methoden angewiesen. Wie sich die Verhältnisse bei den berechneten und aus den Maximaldrücken gefundenen Verbrennungstemperaturen sowie der Abgase gestalten, zeigt Tabelle 2. Die Spalten 2 bis 4 geben die Konzentration der angewandten Hexandampf-Luft-Gemische sowie die daraus berechnete Luftüberschusszahl  $\lambda$  an. Die Heizwerte der Gemische, Spalte 5, wurden aus der Konzentration und dem bekannten Heizwert des Kohlenwasserstoffes berechnet. Spalten 6 bis 12 geben die Ergebnisse der Abgasanalyse und Spalte 13 deren Heizwert wieder, soweit sie noch brennbare Anteile enthalten. In der Spalte 14 sind die theoretischen maximalen Verbrennungstemperaturen wiedergegeben. Die sich hieraus ergebenden maximalen Drucke bezeichnet Spalte 15 und endlich Spalte 16 die experimentell ermittelten, während Spalte 17 die aus den gefundenen Drucken sich ergebenden Verbrennungstemperaturen angibt.

Die Konstanten des zur Verbrennung benutzten Hexans waren folgende: C = 83,49%; H = 16,43%; L<sub>min</sub> = 11,84 N m<sup>3</sup>/kg; H<sub>u</sub> = 10 422 kcal/kg.

Die Verbrennungstemperatur wurde aus folgender Formel berechnet:

$$t = \frac{C}{12} \left[ \frac{\text{Mev}}{\text{CO}_2} \right] t + \frac{H}{2} \left[ \frac{\text{Mev}}{\text{H}_2\text{O}} \right] t + (\lambda - 0,209) \cdot L_{\min(\text{mol})} \cdot \left[ \frac{\text{Mev}}{\text{N}_2} \right] t$$

Hierin bedeutet:

H = Heizwert des Hexans in kcal/kg.

$\lambda$  = Luftüberschußzahl

$L_{\min}$  = Mindestluftmenge in Mol (1 Mol = 22,4 N m<sup>3</sup>)

$\Sigma_{\min(\text{mol})} = M \cdot t$  bzw.  $t'$

Mc<sub>v</sub><sup>c</sup> bzw. t.

$\Delta Q = \text{molekulare Wärme bei der Verbrennungstemperatur } t \text{ bzw. bei der Anfangstemperatur } t' \text{ für Luft, CO}_2, \text{ H}_2\text{O und N}_2$

$C = \%$ -Gehalt des Kohlenwasserstoffs an C bezogen auf 1 kg,  
 $H = \%$ -Gehalt des Kohlenwasserstoffs an H bezogen auf 1 kg.

Als molare Wärme bei konstantem Volumen wurden die neuesten Werte von *Nernst* und *Wohl* (15) benutzt.

Der maximale Druck oder auch die aus dem gefundenen Maximaldruck sich ergebende Verbrennungstemperatur berechnet sich nach folgender Formel:

$$P_{\max} = \frac{T_{\max}}{T} \cdot f$$

worin  $p$  = Anfangsdruck,  $T_{\max}$  = absolut. Verbrennungstemperatur und  $T$  = absolut. Anfangstemperatur ( $= 150 + 273$ );  $f$  ist ein Faktor, der die Molekülzahänderung bei der Reaktion berücksichtigt; er betrug für Hexan = 1,06.

Bei der Formel für die Verbrennungstemperatur ist zu berücksichtigen, daß diese nur für vollständige Verbrennung gilt und für Luftüberschusszahlen, die größer als 1 sind; die Formel hat demnach zur Voraussetzung, daß als Verbrennungsprodukte nur  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  und bei  $\lambda = 1$   $\text{O}_2$  in den Abgasen vorhanden sind. In besonderem Maße sind diese Verhältnisse bei Betrachtung der Werte der Verbrennungstemperatur bei stärkerem Luftmangel zu berücksichtigen. Bei der Formel wird stets vollkommene Verbrennung vorausgesetzt; da bei Luftmangel der Energieinhalt des ganzen Systems größer wird, so werden auch höhere Verbrennungstemperaturen errechnet, als sie tatsächlich erreicht werden, denn es wird sich von dem Gemisch nur so viel umsetzen, als Verbrennungsluft zur Verfügung steht. Es ist daher aus diesen und noch anderen Gründen nicht möglich, die maximale Verbrennungstemperatur insbesondere bei starkem Luftmangel rechnerisch einwandfrei zu ermitteln; je unvollständiger die Verbrennung wird, um so ungenauer werden die nach obengenannter Formel errechneten Verbrennungstemperaturen.

Die rechnerische Ermittlung der Maximaldrucke ist, wie aus der Formel hervorgeht, vom Anfangsdruck, von der Anfangstemperatur, der maximalen Verbrennungstemperatur und der Änderung der Molekülzahl abhängig. Fest bestimmbarer Größen sind lediglich Anfangstemperatur und Druck, während Verbrennungstemperatur und Molekülzahländerung von der Konzentration des Luft-Brennstoff-Gemisches abhängig sind. Für die Verbrennungstemperatur, die rechnerisch ermittelt wurde, gilt das vorher Gesagte; da diese bei unvollkommener Verbrennung wesentlich höher ist, als sie der wahren entspricht, so werden auch die aus rechnerischen Verbrennungstemperaturen ermittelten Maximaldrucke wesentlich höher ausfallen, als sie in Wirklichkeit zu erwarten sind. Nur geringen Einfluß wird die Änderung der Molekülzahl auf das Ergebnis der berechneten Maximaldrucke haben, da sie sich im Bereich der unvollkommenen Verbrennung nicht ausschlaggebend verändern kann.

Tabelle 2

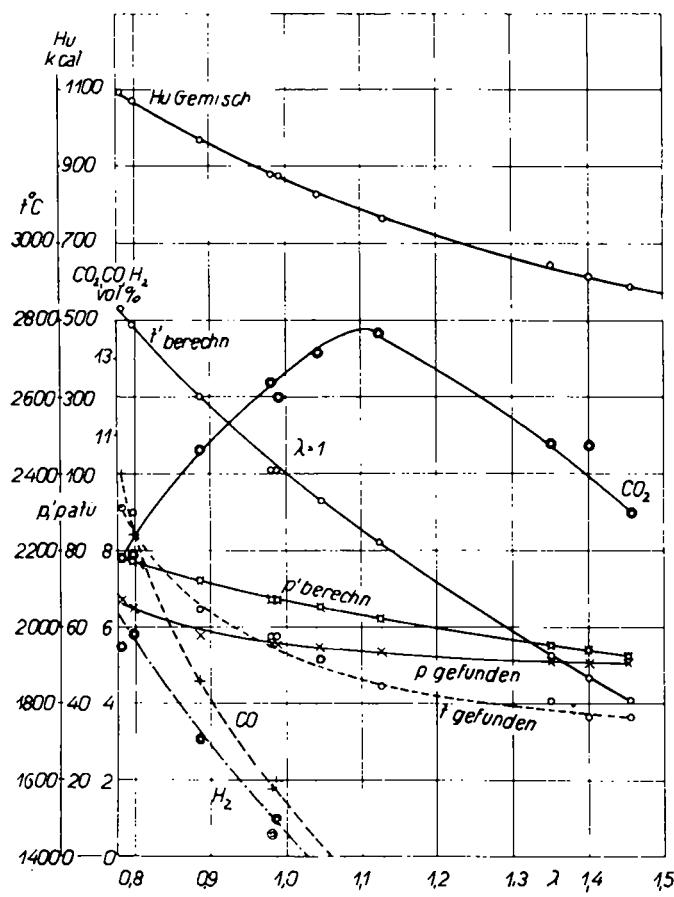


Abb. 5.

Verbrennungstemperatur, Verbrennungsdrucke und Abgase von Hexandampf-Luft-Gemischen bei 10 atü Anfangsdruck und 150° Anfangstemperatur in Abhängigkeit von der Luftüberschusszahl  $\lambda$ .

In Abb. 5 sind diese Ergebnisse in Abhängigkeit von der Luftüberschusszahl dargestellt. Der Verlauf der in den Abgasen enthaltenen Mengen  $CO_2$ ,  $CO$  und  $H_2$ , ist

der gleiche, wie er schon bei früheren Versuchen gefunden wurde (16). Die Differenz im Verlauf der Kurven der berechneten und gefundenen Drucke wird mit zunehmender Konzentration daher größer; sie ist um 2 bis 12 atü niedriger, entsprechend 4 bis 15%. Analog verhalten sich die berechneten und aus den Maximaldrucken gefundenen Verbrennungstemperaturen. Nach diesen schwankt der Wärmeverlust während der Verbrennung zwischen 2 und 19%. [A. 57.]

#### Literatur.

1. O. Wawrziniok u. H. Martin, Automobiltechn. Ztschr. 34, 545 [1931].
2. D. A. Keys, Philos. Magazine 42, 473 [1921].
3. Sh. Watanabe, Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 12, 82 [1929].
4. J. Kluge u. H. E. Linckh, Forschung auf dem Gebiete d. Ing.-Wesens 2, 153 [1931].
5. K. Schnauffer, Sonderheft VDI., Dieselmaschinen V, 127 [1931].
6. J. Lorentzen, Ztschr. angew. Chem. 44, 133 [1931].
7. O. Klüsener, Forschungsarbeiten auf dem Gebiete d. Ing.-Wesens 309, 34 [1928].
8. Mallard u. Le Chatelier, Annales des Mines, Serie 8, Tome 4 [1883].
9. O. Klüsener, Forschungsarbeiten auf dem Gebiete d. Ing.-Wesens 309, 31 [1928].
10. O. Wawrziniok, H. Martin u. H. Schildwächter, Automobiltechn. Ztschr. 35, 311 [1932].
11. G. B. Maxwell u. R. V. Wheeler, Petr. Times 21, 948 [1929]; Ind. Engin. Chem. 20, 1041 [1928].
12. Wendlandt, Ztschr. physikal. Chem. 110, 637 [1924]; 116, 227 [1925].
13. O. Wawrziniok, H. Martin u. H. Schildwächter, Automobiltechn. Ztschr. 36, 77 [1933].
14. E. Terres u. J. Wieland, Gas- u. Wasserfach 73, 97, 125 [1930].
15. Nernst u. Wohl, Ztschr. techn. Physik 10, 608 [1929].
16. O. Wawrziniok u. H. Schildwächter, Automobiltechn. Ztschr. 35, 314 [1932].

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Reichsausschuß für Metallschutz<sup>1)</sup>.

#### 8. Korrosionstagung und Jahreshauptversammlung. Berlin, 19. und 20. Mai 1933.

Nach Eröffnung der Tagung durch den Vorsitzenden, Prof. Dr. Maas, weist Magnifizenz Prof. Dr. Tübben auf die Bedeutung der Korrosionsforschung in Anbetracht der jährlichen Millionenverluste durch Korrosion hin. Ministerialrat Dr. Ellerbeck beglückwünscht im Namen der Behörde und als Vertreter des Reichsverkehrsministeriums den Reichsausschuß und betont den Wert seiner Arbeiten, wobei er gleichzeitig auf die Arbeitsgemeinschaft „Korrosion“ verweist. Reg.-Rat Dr. Wiederhold schildert den Wert der Gemeinschaftsarbeit und plädiert für Zusammenfassung aller mit der Bekämpfung der Korrosion beschäftigten Kräfte.

Prof. Dr. Maas berichtet über die *Bedeutung der Korrosionsforschung*, die zu einer neuen Wissenschaft herangereift ist und die von Jahr zu Jahr mehr das allgemeine Interesse der Fachwelt erweckt. Mit Hinweisen auf die Untersuchungen in seiner Abteilung der Chemisch-Technischen Reichsanstalt und auf die beim Reichsausschuß gegründeten Arbeitsausschüsse und deren Tätigkeit schließt Prof. Dr. Maas seinen Vortrag. —

Prof. Wolf Johannes Müller, Wien: „*Neue Versuche über das Rosten des Eisens auf Grundlage der neuen Passivitätsforschung<sup>2)</sup>.*“ (Nach Versuchen von W. J. Müller und W. Machu.)

Nach einer Besprechung der Ergebnisse der Arbeiten von Heyn und Bauer, insbesondere der von ihnen untersuchten Ver-

<sup>1)</sup> Die Vorträge, welche Anstrichfarben behandeln, sind in Chem. Fabrik 6, 329 [1933], referiert.

<sup>2)</sup> Vgl. dazu W. J. Müller, diese Ztschr. 46, 197 [1933]; 42, 688, 811, 1158 [1929].

schiedenheiten in der Wirkung der einzelnen Elektrolyte auf das Rosten des Eisens, wird die Theorie von Evans geschildert, die die Rolle einer schützenden Oxydhaut beim Rosten des Eisens weitgehend klarlegt. Besondere Bedeutung kommt in dieser Theorie dem Umstand zu, ob die Oxydhaut während des Rostens zerstört wird oder unversehrt bleibt. Die Anschauungen und Untersuchungen des Vortr. über die Passivität der Metalle erlauben es nun, die Vorgänge bei der Veränderung der Oxydhaut weitgehend zahlenmäßig zu verfolgen. Besonders die Feststellung der „Passivierungszeit“ (Zeit bis zum Eintreten der Passivierung durch Bildung von Eisensalzschichten bei anodischer Behandlung) erlaubt weitgehende Schlüsse über Dicke, Leitfähigkeit und Poren der Oxydhaut. Zunächst wird festgestellt, daß es eine porenfreie Oxydhaut nicht gibt. In alkalischer Lösung wird infolge des Lokalstroms zwischen den Poren und den von der Oxydhaut bedeckten Stellen die Fläche der Poren (in Übereinstimmung mit dem Gesetz der Selbstpassivierung) rasch so klein, daß der schließlich noch vorhandene Lokalstrom für die Korrosion belanglos ist. In saurer Lösung (besonders bei  $pH < 3$ ) wird die Oxydhaut abgestoßen, und es tritt rasche Korrosion ein. In neutraler Lösung ( $pH$  etwa 5 bis 9) nimmt mit der Zeit die Zahl der Poren stark zu („Niederbruch“ der Oxydhaut bei Evans), was qualitativ schon an der von Heyn und Bauer beobachteten Potentialverunreinigung verfolgt werden kann. Aus Versuchen mit Natriumsulfatlösungen wird geschlossen, daß es sich bei der Zerstörung der Oxydhaut in neutralen Lösungen um kolloidchemische Vorgänge handelt, die in verdünnten Lösungen rascher vorstatten gehen als in konzentrierten, wodurch das raschere Rosten in verdünnten Elektrolytlösungen erklärt wird. —

*Fußsprache.* Dr. Cassel hält die Theorie des Vortr., soweit sie über die Theorie von Evans hinausgeht (besonders betrifft der Rolle der Eisensalzschichten), für nicht befriedigend begründet. — Prof. Bodenstein weist darauf hin, daß die