

Verbrennungsvorgänge in Gasen*)

Von Prof. Dr. W. JOST

Abt. f. angewandte physikalische
Chemie des Physikal.-chem. Instituts
der Universität Leipzig

Eingeg. 9. Juni 1938

Inhalt: I. Einleitung. — II. Qualitatives über Explosion, Selbstzündung, Fremdzündung. — III. Wärmeeexplosion und Kettenexplosion. — IV. Fortpflanzung von Explosionen; Zündgrenzen bei Fremdzündung. — V. Detonation. — VI. Der Mechanismus der Kohlenwasserstoffverbrennung und die Verbrennung im Motor.

I. Einleitung.

In diesem Vortrag werden im wesentlichen die Vorgänge vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus besprochen, die für die Verbrennung im *Otto*-Motor von Bedeutung sind; vieles, was dabei zur Sprache kommen wird, ist natürlich genau so von Interesse im Hinblick auf viele andere Erscheinungen, wie Fragen der Flammenfortpflanzung überhaupt, der Explosionsgefahr und ihrer Verhütung u. a.¹⁾

Der Arbeitsvorgang im Vergasermotor ist allgemein bekannt; zu Beginn des Arbeitstaktes befindet sich im Zylinder ein angesaugtes und komprimiertes Brennstoff-Dampf-Luft-Gemisch, in dem ursprünglich vorhandene Brennstofftröpfchen durch die Kompressionswärme verdampft sind; das Gemisch wird — im praktischen Betrieb schon bevor es vollständig komprimiert ist — durch Funken gezündet; die dadurch lokal entstandene Explosion pflanzt sich mit einer bestimmten Geschwindigkeit (Größenordnung ~ 10 m/s) durch das gesamte Gemisch fort, der Druck steigt entsprechend an und das expandierende Gas leistet gegen den sich weiter bewegenden Kolben Arbeit.

Was man von dem Gemisch im Motor verlangt, ist zunächst, daß es überhaupt explosiv ist und sich durch einen Funken zünden läßt, ferner (von dem Vorangehenden nicht unabhängig), daß die Flamme mit nicht zu geringer Geschwindigkeit fortschreitet, weil sonst der wirksame Kolbendruck hinter dem maximal erreichbaren zurückbliebe und damit Leistung verlorenginge. Darüber hinaus — das ist heute wohl allgemein bekannt — verlangt man, daß ein nicht zu niedriges Kompressionsverhältnis anwendbar sei; komprimiert man nämlich das angesaugte Gemisch im Motor im Verhältnis $1:\epsilon$, so zeigt die an einem idealisierten Kreisprozeß durchgeführte thermodynamische Berechnung, daß der maximale Wirkungsgrad $\eta = 1 - \frac{1}{\epsilon^{\gamma-1}}$ ist, worin γ das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen $\gamma = c_p/c_v$ bedeutet. Der Wirkungsgrad ist also vom Kompressionsverhältnis abhängig und um so günstiger, je höher dieses ist. Der beliebigen Steigerung des Kompressionsverhältnisses und damit des Wirkungsgrades steht aber die bekannte Erscheinung des Klopfens entgegen, im wesentlichen ein unerwünscht schneller Umsatz gegen Ende der Verbrennung mit plötzlichem, für den Motorbetrieb schädlichem Druckanstieg und Stoßwellen in der Gasmasse; wir werden uns also weiter auch zu befassen haben mit der Natur des Klopfens und mit den Möglichkeiten seiner Beeinflussung.

*) Vorgetragen im Fachgebiet Physikal. Chemie (Deutsche Bunsen-Gesellschaft) auf der 51. Hauptversammlung des VDCh in Bayreuth am 9. Juni 1938.

¹⁾ Vgl. hierzu die zusammenfassenden Vorträge zum Thema „Verbrennungsvorgänge und Explosionen in der Gasphase“ auf der Bunsentagung in Düsseldorf, diese Ztschr. **49**, 370 [1936]. S. a. v. Philippovich, „Der Verbrennungsvorgang im Explosionsmotor“, ebenda **49**, 625 [1936].

II. Qualitatives über Explosion, Selbstzündung, Fremdzündung.

Wir wollen uns zunächst überlegen, wie eine Explosion zustande kommen kann. Eine Explosion ist allgemein eine exotherme chemische Reaktion, die mit stetig beschleunigter Geschwindigkeit abläuft, wobei die Geschwindigkeit nur deshalb nicht unendlich werden kann, weil der Verbrauch der Ausgangssubstanz dem Anstieg schließlich entgegenwirkt; die zeitliche Entwicklung einer Explosion wird durch Abb. 1 veranschaulicht; nach einer gewissen „Induktionszeit“ τ vom Beginn an gerechnet hat sich die Explosion entwickelt.

Die Entwicklung einer Explosion nach Abb. 1 kann man sich, wie es zuerst *van 't Hoff* gezeigt hat, folgendermaßen vorstellen: bei den meisten Reaktionen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zu; tritt durch die bei einer exothermen Reaktion frei werdende Reaktionswärme eine geringe Erhitzung des reagierenden Gemisches ein, so muß dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit steigen, damit auch wieder die Wärmeproduktion usw.; es hängt dann von den äußeren Bedingungen ab, wie z. B. den Gefäßdimensionen, ob schließlich die Wärmeabfuhr durch Leitung und Konvektion die Wärmeabfuhr kompensieren kann oder ob es zu fortschreitender Temperatursteigerung und damit Explosion kommt.

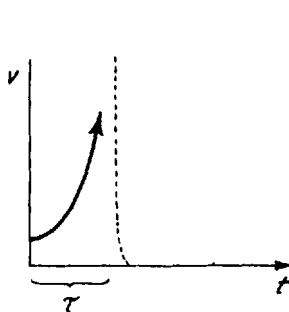


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit v bei der Entwicklung einer Explosion; τ = Induktionszeit.

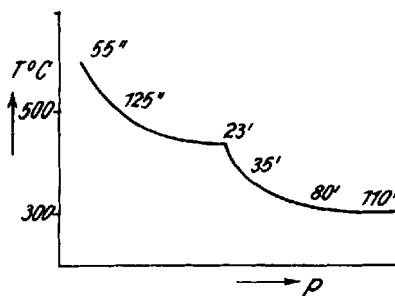


Abb. 2. Selbstzündungstemperaturen von Äthan (10%)-Luft-Mischungen als Funktion des Drucks; eingetragen sind die jeweils beobachteten Induktionszeiten (nach *Townend*).

Dieser Weg der sog. „Wärmeeexplosion“ ist aber nicht der einzige, auf dem eine Explosion entstehen kann. Die Erfahrung zeigt nämlich, daß Explosionen eintreten unter Bedingungen, unter denen eine Temperatursteigerung sicher nicht die primäre Ursache für die Beschleunigung der Reaktion gewesen sein kann. *Townend* u. *Chamberlain*²⁾ bestimmten z. B. die Mindestdrucke, die bei gegebener Temperatur und apparativer Anordnung nötig sind, damit ein Äthan-Luft-Gemisch (mit 10% Äthangehalt) explodiert; die Drucke als Funktion der Temperatur zeigt Abb. 2,

²⁾ D. T. A. *Townend* u. E. A. C. *Chamberlain*, *Proc. Roy. Soc., London*, Ser. A **154**, 95, 415 [1936]; vgl. auch *Townend* u. Mitarb., ebenda **160**, 174 [1937]; *J. chem. Soc. London* **1937**, 436.

wobei gleichzeitig die „Induktionszeiten“ eingetragen sind, die vom Einleiten des Gemisches in das erhitzte Reaktionsrohr bis zur Explosion jeweils verstrichen sind. Es ergeben sich zwei mit einem Knick aneinanderstoßende Äste; auf dem oberen hat man Induktionszeiten von Sekunden; hier könnte man sich jedenfalls denken, daß es sich um eine Wärmeexplosion handelt. Der untere Ast der Abb. ist aber keinesfalls als Wärmeexplosion zu deuten; dort treten Induktionszeiten von Minuten bis Stunden auf; eine während solcher Zeiten ruhig verlaufende Reaktion geht aber bestimmt praktisch isotherm vor sich; für das Anlaufen der Reaktion kann also sicherlich nicht die Wärmeproduktion und Temperatursteigerung verantwortlich sein, sondern es muß sich um Besonderheiten im Reaktionsmechanismus handeln, die auch ohne Temperaturerhöhung eine Beschleunigung der Reaktion verursachen, nämlich um Kettenreaktionen mit Kettenverzweigung.

Man hat daher offenbar im Grenzfall zwei Typen von Explosionen zu unterscheiden:

1. Wärmeexplosionen und
2. Kettenexplosionen.

Wir werden sehen, daß derartige Vorgänge gerade für die das Klopfen im Motor einleitenden Umsetzungen entscheidend sind.

Die bisherigen Überlegungen bezogen sich auf die spontan einsetzende Explosion, wenn etwa ein Gasgemisch in einem Behälter erhitzt oder auch adiabatisch komprimiert wird. Es werden sich bei vorgegebener apparativer Anordnung bestimmte Grenzen der Zusammensetzung, des Drucks, der Temperatur usw. ergeben, innerhalb oder jenseits deren Explosion einsetzt. Technisch ist es meist üblich, nach der Temperatur zu fragen, bei der unter sonst konstant gehaltenen Bedingungen Explosion einsetzt, der sog. „Selbstzündungs“- oder „Entzündungstemperatur“, der offenbar keine absolute Bedeutung zukommen kann, sondern die nur im Zusammenhang mit den vorgegebenen übrigen Bedingungen von Bedeutung ist, deren Kenntnis aber natürlich für diese speziellen Bedingungen von großer praktischer Wichtigkeit ist, besonders im Hinblick auf evtl. Explosionsgefahr.

Neben der Frage, wann eine Explosion sich spontan entwickelt, interessiert ebenso sehr die andere: Wann und wie pflanzt sich eine Explosion fort, wenn sie in einem Teilvolumen eines Gasgemisches durch einen gewaltsamen Eingriff von außen (Funken, Flamme, heiße Metalloberfläche u. a.) eingeleitet worden ist? Ob dies der Fall ist oder nicht, hängt wiederum von Gemischzusammensetzung, Temperatur, Druck und äußeren apparativen Einflüssen ab; man pflegt praktisch meist bei vorgegebenen sonstigen Bedingungen die Grenzwerte der Gemischzusammensetzung anzugeben, innerhalb deren sich eine Explosion ausbreiten kann; man bezeichnet diese als untere und obere Explosionsgrenzen. Diese Grenzen hängen bei Funkenzündung u. a. auch von der Intensität des Zündfunken ab, doch ist es nach Untersuchungen aus dem Laboratorium von Jorissen möglich, so zu arbeiten, daß diese Einflüsse sich ausschalten lassen, nämlich durch Anwendung hinreichend intensiver Funken. Für das Verständnis der Funkenzündung ist außer der Kenntnis der Vorgänge im Funken auch noch die der Gesetzmäßigkeiten nötig, die das Fortschreiten einer Flamme beherrschen.

III. Wärmeexplosion und Kettenexplosion.

Wir wollen an dieser Stelle einige quantitative Ergänzungen zu den obigen Überlegungen nachtragen. Das Eintreten einer Wärmeexplosion macht man sich am bequemsten an Hand der Abb. 3 klar, die 1913 bereits von Taffanel u. Le Floche angegeben und dann später

unabhängig davon von Semenov zur Ableitung quantitativer Beziehungen verwandt worden ist. Es ist in dieser Abbildung aufgetragen für ein Gasgemisch der Temperatur T , das sich in einem Behälter der Temperatur T_0 befindet, diejenige Wärmemenge, die unter verschiedenen Bedingungen (etwa verschiedenen Gasdrucken) pro Zeiteinheit durch die Reaktion frei wird (Kurven 1, 2 und 3) und die an das Gefäß abgegebene Wärme, die annähernd der Differenz der mittleren Gastemperatur gegen die Gefäßtemperatur proportional und daher durch die Gerade q_2 gegeben ist. Bei allen drei Kurven liegt zu Anfang die produzierte Wärme über der abgegebenen, die Gastemperatur muß

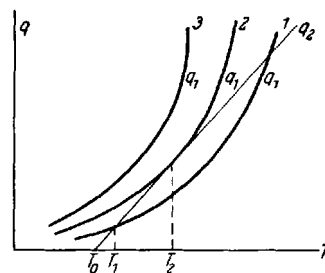


Abb. 3. Zustandekommen einer Wärmeexplosion nach Taffanel u. Le Floche sowie Semenov. Kurven 1, 2, 3: durch chem. Reaktion bei verschiedenen Drucken in der Zeiteinheit produzierte Wärme als Funktion der Gastemperatur. Gerade q_2 : an das Gefäß der Temperatur T_0 durch Leitung (u. Konvektion) abgegebene Wärme als Funktion der Gastemperatur T .

also als Folge der Reaktion steigen; im Fall der Kurve 1 wird die Gerade bei T_1 geschnitten, hier ist produzierte gleich abgegebene Wärme, folglich Gleichgewicht vorhanden (in Wirklichkeit wird die Temperatur nach Erreichen von T_1 sogar wieder sinken, da infolge des Verbrauchs der Ausgangsstoffe die Reaktionsgeschwindigkeit wieder abnehmen muß); im Fall der Kurve 3 liegt die entwickelte Wärme ständig über der abgegebenen, die Temperatur steigt immer weiter an und man erhält Explosion. Der Grenzfall ist durch Kurve 2 gegeben, nach einem Temperatur-

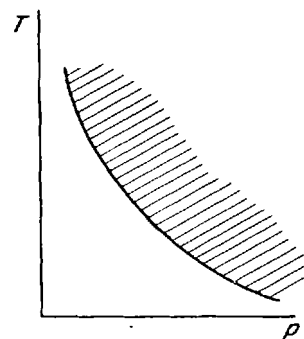


Abb. 4. Explosionsgebiet für Wärmeexplosion (schraffiert).

anstieg bis T_2 wäre labiles Gleichgewicht erreicht; wird jedoch durch die geringste Störung die Temperatur über T_2 hinaus erhöht, so wird wieder die produzierte Wärme größer als die abgegebene und Explosion setzt ein. Das Tangieren der Geraden q_2 im Punkte T_2 wurde als Explosionsbedingung bereits von Taffanel u. Le Floche angegeben, formelmäßig zuerst von Semenov ausgewertet. Man erhält für den kritischen Explosionsdruck als Funktion der Temperatur bei sonst konstant gehaltenen Bedingungen (falls man noch speziell eine Reaktion zweiter Ordnung annimmt):

$$\ln \frac{p}{T} = \frac{E}{2RT} + \text{const.}$$

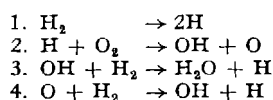
wo E die Aktivierungsenergie der Reaktion ist; vgl. Abb. 4.

Die wichtigsten Eigenschaften von Kettenreaktionen dürfen hier als bekannt vorausgesetzt werden; es handelt

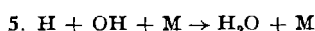
sich um Reaktionen, an denen eine oder mehrere Arten aktiver Teilchen beteiligt sind, die derart reagieren, daß bei den einzelnen Reaktionsschritten immer wieder ein aktives Teilchen regeneriert wird, daß also eine große Zahl von Kettengliedern aufeinanderfolgen kann. (Beispiel: $H_2 + Cl_2$ -Reaktion über H- und Cl-Atome). Die Reaktionsgeschwindigkeit v ist im wesentlichen gegeben durch den Quotienten.

$$\frac{\text{Wahrscheinlichkeit der Ketteneinleitung}}{\text{Wahrscheinlichkeit des Kettenabbruchs}}, \quad v = \frac{\alpha}{\beta}.$$

Normalerweise kann weder der Zähler α , noch der Nenner β werden, so daß v immer endlich bleibt. Anders wird dies im Fall von „Kettenverzweigung“, wofür wir als Beispiel den einfachsten Verbrennungsvorgang, die Knallgasverbrennung, anführen; hier verläuft die Reaktion bei höheren Temperaturen wahrscheinlich nach folgendem Schema:



Kettenabbruch u. a. nach:



Dies ist eine Kettenreaktion insofern, als für ein in die Reaktion eintretendes Teilchen immer ein neues auf der rechten Seite wiedererscheint; aber es tritt noch etwas Neues dazu auf, nämlich bei den Reaktionen 2 und 4 entstehen je zwei neue aktive Teilchen für eins, das in die Reaktion eingegangen war. Nunmehr kann bei konstanter Temperatur durch diese „Kettenverzweigung“ die Zahl der reaktionsfähigen Teilchen und damit die Reaktionsgeschwindigkeit wachsen, u. U. bis zur Explosion. Ob Explosion eintritt, hängt davon ab, ob die Abbruchswahrscheinlichkeit größer ist als die Verzweigungswahrscheinlichkeit oder nicht. Formelmäßig erhält man, wie hier ohne Ableitung angegeben sei, für die Reaktionsgeschwindigkeit, falls δ die Verzweigungswahrscheinlichkeit:

$$v \sim \frac{\alpha}{\beta - \delta}$$

Nur falls $\beta > \delta$, erhält man eine stationäre Reaktion, $\beta = \delta$ ist die Bedingung für das Eintreten einer Kettenexplosion. Die Tatsache allein, daß eine Kettenreaktion vorliegt, besagt noch nicht, daß eine evtl. Explosion eine Kettenexplosion sein muß; man kann auch Wärmeexplosion bei Kettenreaktionen haben. Der Unterschied zwischen Wärmeexplosion und Kettenexplosion besteht darin, daß bei jener aktive Teilchen immer in stationärer, durch Zusammensetzung und Temperatur gegebener Konzentration auftreten und daß die Reaktionsgeschwindigkeit eine reine Funktion der Temperatur und der Ausgangskonzentration ist, während im Fall der Kettenexplosion die Konzentrationen aktiver Teilchen beliebig über die Gleichgewichtskonzentration bei der betreffenden Temperatur hinausgehen können und die Reaktionsgeschwindigkeit auch noch von der Vorgeschichte (Dauer der verstrichenen Induktionsperiode) bei konstant gehaltener Temperatur abhängt.

Charakteristisch für Kettenreaktionen, einerlei ob mit oder ohne Verzweigung, ist ihre Empfindlichkeit gegen geringe Zusätze. Folgt auf einen Primärschritt — etwa die Dissoziation eines Chlormoleküls im Falle der photochemischen Chlorknallgasbildung — eine große Zahl von Folgereaktionen (bis zu 10^6 im erwähnten Beispiel), so muß man offenbar durch das Wegfangen weniger aktiver Teilchen eine große Zahl von Reaktionsschritten unterbinden können. Tatsächlich hängt ja z. B. bei der Chlorknallgasreaktion die Reaktionsgeschwindigkeit entscheidend von der Konzentration von Sauerstoff ab, der als geringe Verunreinigung immer vorhanden ist und der unter Vernichtung von Kettenträgern zu reagieren vermag. Ebenso wie Verunreinigungen wirkt häufig auch die Wand ketten-

abbrechend; ihre Vergrößerung im Verhältnis zum Gasvolumen oder auch der Zusatz von Inertgasen, der auf die Geschwindigkeit der Diffusion aktiver Teilchen zur Gefäßwand von Einfluß ist, kann die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich beeinflussen. Umgekehrt können von der Wand natürlich auch Ketten ausgehen und ebenso können kleine Zusätze ketteneinleitend wirken.

Vorwegnehmend sei bemerkt, daß die Wirkung von Eisencarbonyl oder Bleitetraäthyl auf das Klopfen nur durch solche kettenabbrechenden Einflüsse zu verstehen ist, wie man umgekehrt durch ketteneinleitende Substanzen, Peroxyde, organische Nitrite, Ozon u. a. Klopfen im Motor hervorrufen kann.

Das Zusammenwirken der verschiedenen Umstände sowohl bei Ketteneinleitung als auch bei Kettenabbruch kann zu außerordentlich komplizierten Beziehungen für die Explosionsgrenzen führen. Dafür einige Beispiele. Für Methan-Sauerstoff-Mischungen wurden von Neumann u.

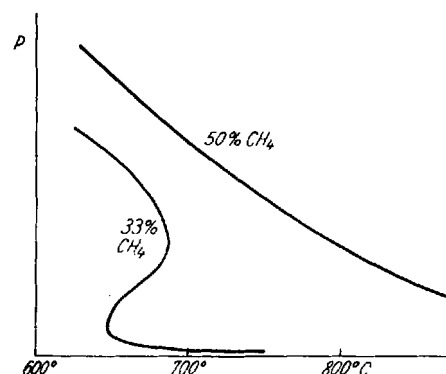


Abb. 5. Explosionsgrenzen für Methan-Sauerstoff-Mischungen als Funktion von Temperatur und Druck (Neumann u. Serbinow).

Serbinow Explosionsgrenzen nach Abb. 5 beobachtet (dem gleichen Verlauf begegnet man häufig): Explosion tritt in dem Gebiet rechts auf. In einem gewissen Bereich hat man bei konstanter Temperatur drei Explosionsgrenzen; nur die oberste kann einer Wärmeexplosion entsprechen, die beiden anderen Grenzen sind durch Kettenverzweigung bedingt, und zwar überwiegt die Desaktivierung an der Wand bei der unteren Grenze, bei der oberen diejenige im Gasraum die Kettenverzweigung. Für eine Reihe von Reaktionen lassen sich dafür quantitative Beziehungen angeben, auf die hier aber nicht eingegangen werden soll.

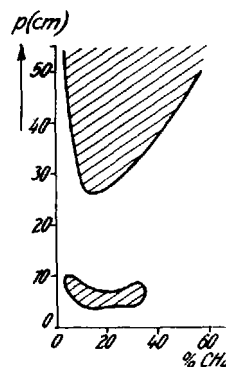


Abb. 6. Explosionsgebiet von Methan-Sauerstoff-Mischungen für 640° als Funktion von Druck (cm Hg) und Zusammensetzung (Neumann u. Serbinow).

Im erwähnten Beispiel des Methans ergeben sich nicht für alle Konzentrationen drei Explosionsgrenzen; infolgedessen hat das Explosionsgebiet im Druck-Konzentrationsdiagramm sehr eigentümliche Gestalt, wie auch von Neumann u. Serbinow angegeben worden ist. Bei 640° z. B. existiert ein inselartiges Gebiet, innerhalb dessen Explosion stattfindet (Abb. 6). Im allg. betreffen die näher untersuchten Kettenexplosionen Gebiete unter 1 at Druck, die

technisch weniger interessieren; wenn man aber für das technisch interessantere Gebiet höherer Drucke reaktionskinetische Voraussagen machen will, muß man die Erfahrungen aus dem Niederdruckgebiet mit heranziehen. Abb. 6 ist insoweit typisch, als sie zeigt, daß bei hinreichend hohen Drucken wohl immer eine Erweiterung des Explosionsbereichs mit steigendem Druck eintritt.

Über die Beeinflussbarkeit der Selbstzündung durch Zusätze gibt z. B. folgende Beobachtung von Townend u. Mandelkar³⁾ Auskunft (Abb. 7); bei Butan und Pentan

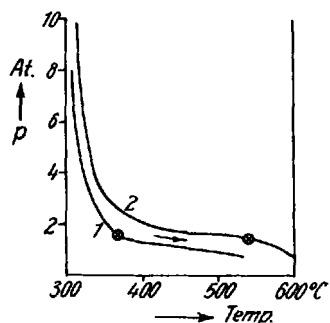


Abb. 7. Selbstzündungstemperaturen von Butan (5%)-Luft-Mischungen, als Funktion des Druckes (Kurve 1) und deren Beeinflussung durch Zusatz von Bleitetraäthyl (0,05%), Kurve 2, nach Townend u. Mandelkar.

existieren zwei Zündbereiche, der eine oberhalb 490°, der andere unterhalb 350°; bei Drucken über 3 at findet Zündung immer im unteren Bereich statt; Zusatz von nur 0,05% $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ vermag aber die Zündung aus dem unteren in den oberen Bereich zu verlegen, während umgekehrt Acetaldehydzusatz die Zündung aus dem oberen in den unteren Bereich rücken läßt. Wiederum ein Hinweis auf die Wirkungsweise von Antiklopffmitteln.

IV. Fortpflanzung von Explosionen; Zündgrenzen bei Fremdzündung.

Daß die Zündgrenzen bei Fremdzündung von äußeren Bedingungen stark abhängig sind, wurde bereits erwähnt. Es ist bekannt, daß schwache Funken viele Gasgemische überhaupt nicht zu zünden vermögen. Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß man zur Zündung explosiver Gasgemische u. U. äußerst extreme Mittel anwenden muß. Schwefelkohlenstoff-Stickoxyd-Gemische, wie sie in Blitzlichtlampen von Philips enthalten sind, brauchen zur Zündung einen auf 1900° geheizten Wolframdraht⁴⁾; in manche explosiven Gemische kann man sogar kurzzeitig kleine Flammen einbringen, ohne daß diese zünden.

Sehr eigentümliche Beobachtungen hat man bei der Zündung durch heiße Oberflächen gemacht. Zündet man etwa Methan-Luft-Gemische durch heiße Metallstücke, so beobachtet man nicht nur an sich schon recht hohe Zündtemperaturen, ~1000°, sondern auch noch folgendes anscheinend paradoxe Phänomen: Katalytisch hochwirksame Metalle, wie Pd oder Pt, erfordern eine um einige hundert Grade höhere Zündtemperatur als katalytisch nicht wirksame Metalle; dabei werden unterhalb der Zündtemperatur an Pt oder Pd erhebliche Gasmengen umgesetzt, ohne daß Explosion eintritt. Dies scheint zudem in direktem Widerspruch zu stehen zu der bekannten Verwendung von fein verteiltem Pt zum Gasanzünden. Der Unterschied besteht aber darin, daß das fein verteilte Material sich durch die katalysierte Umsetzung erheblich erhitzt, während größere Metallstücke, um die es sich hier handelt, infolge ihrer großen Wärmekapazität auf konstanter Temperatur bleiben

³⁾ D. T. A. Townend u. M. R. Mandelkar, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **141**, 484 [1933]; **143**, 168 [1934]; D. T. A. Townend, M. R. Mandelkar u. L. L. Cohen, ebenda **146**, 113 [1934].

⁴⁾ J. A. M. van Liempt u. J. A. de Vriend, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **52**, 160, 549, 862 [1933]; **53**, 760 [1934].

und damit auch eine weitere Erhitzung des Gases in ihrer unmittelbaren Umgebung verhindern.

Als Beispiel dafür, wie die Zündgrenze von äußeren Bedingungen abhängt, führen wir einige Versuchsdaten von Clusius hier an⁵⁾; er fand für H_2 bzw. D_2 in Luft als untere Zündgrenzen bei Zündung in einem vertikalen Rohr:

Zündung von	unten	oben
H_2 % in Luft	3,9 %	9,6 %
D_2 % in Luft	5,65 %	11,0 %

Die Ursache dafür, daß bei Zündung von unten die Explosionsgrenze viel tiefer liegt als bei Zündung von oben, liegt in folgendem: Bei Zündung von unten steigt ein Gasball aus heißem, reagierendem Gas vom Zündfunken aus nach oben, in dem noch unverbraucher Sauerstoff enthalten ist; dabei diffundiert ständig aus dem Frischgas Wasserstoff in das reagierende Gas hinein, und dadurch schreitet die Reaktion fort; bei Zündung von oben kann ein gleiches nicht stattfinden. Den Einfluß der Diffusion erkennt man an der höher liegenden Zündgrenze für Deuterium, das etwa im Verhältnis $1:\sqrt{2}$ langsamer diffundiert als Wasserstoff.

Bei der Bestimmung von Zündgrenzen darf man immer nur den Vorgang als Zündung ansehen, bei dem sich die Flamme in dem ganzen Gefäß ausbreitet; denn eine Verbrennung in der Umgebung eines Funkens wird man bei hinreichender Zündenergie auch in an sich nicht explosiven Mischungen immer erzwingen können. Wenn wir die Erscheinungen näher verstehen wollen, müssen wir uns überlegen, wie die Fortpflanzung einer Explosion zustande kommt. Wir sehen uns zunächst den Vorgang rein äußerlich an; in einem größeren Volumen explosiven Gemischs sei eine Explosion eingeleitet worden, ein Teil sei abreagiert, er grenze in einer „Brennfläche“ an das „Frischgas“; das Fortschreiten der Brennfläche ist meist ein sehr komplizierter Vorgang, in dem auch Strömungserscheinungen eine bedeutende Rolle spielen. Es genügt hier, festzustellen, daß es experimentell möglich ist, diese überlagerten Vorgänge abzutrennen von einer Größe, die man als „normale Verbrennungsgeschwindigkeit“, technisch meist als „Zündgeschwindigkeit“ bezeichnet, und die angibt, mit welcher Geschwindigkeit sich die Brennfläche gegen das ruhend gedachte Frischgas in Richtung ihrer Normalen vorschiebt. (Man bestimmt die Zündgeschwindigkeit etwa aus der Beobachtung des Innenkegels einer Bunsenflamme, in dem sich Fortschreiten der Explosion und Gasströmung gerade die Waage halten; nach dieser Methode wurden z. B. im Buntischen Institut viele Messungen ausgeführt.)

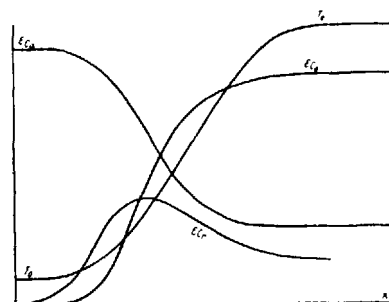


Abb. 8. Struktur der Flammenfront unter Berücksichtigung der Konzentrationen der Ausgangsprodukte (c_a), der Endprodukte (c_e) sowie evtl. in der Brennzone auftretender freier Atome und Radikale (c_r).

Von welchen Faktoren hängt die Größe dieser normalen Verbrennungsgeschwindigkeit ab? Wir betrachten dazu die Struktur der Flammenfront, denn Frischgas und Verbranntes grenzen in Strenge natürlich nicht in einer Fläche aneinander, sondern es besteht zwischen beiden eine endliche, allerdings recht dünne Übergangsschicht (Größenordnung 10^{-2} cm). In dieser Übergangsschicht wird die Temperatur sich etwa ändern, wie in Abb. 8 gezeichnet.

⁵⁾ Vgl. a. Clusius u. Gutschmidt, diese Ztschr. **49**, 375 [1936].

Man stellte sich die Fortpflanzung der Verbrennung bisher so vor: Durch Wärmeleitung von den heißen verbrannten Gasen aus wird das Frischgas so weit vorgewärmt, bis in ihm eine lebhafte, spontane Reaktion einsetzt; von dem nunmehr unter Wärmeentwicklung abreagierenden Gas wird wiederum durch Leitung Wärme auf das Frischgas übertragen usw. Diese Vorstellung vermag zwar eine Reihe von Erscheinungen zu erklären, kann allein jedoch nicht ausreichen, alle Vorgänge in der Brennzzone zu beschreiben. Neben dem Temperaturgefälle hat man in der Brennzzone auch ein starkes Konzentrationsgefälle und einen entsprechenden Diffusionsstrom; infolgedessen wird z. B. das Frischgas mit erheblicher Geschwindigkeit in die heißen verbrannten Gase hineindiffundieren und dort abreagieren; umgekehrt müssen auch Reaktionsprodukte in das Frischgas diffundieren und, was für den Fortgang der Reaktion u. U. von besonderer Wichtigkeit ist, in der Reaktionszone enthaltene aktive Teilchen, insbesondere freie Atome und Radikale (Abb. 8). Es läßt sich zeigen, daß i. allg. der Einfluß der Diffusion neben dem der Wärmeleitung nicht vernachlässigbar ist, daß u. U. sogar mit überwiegender Bedeutung der Diffusion freier Radikale zu rechnen ist. Wir bringen in Abb. 9 Versuche von Coward u. Mitarb., aus denen hervorgeht, daß bei Ersatz des Luftstickstoffs durch Argon oder Helium keineswegs die Änderungen in der Brenngeschwindigkeit auftreten, die aus einer reinen Wärmetheorie zu folgern wären.

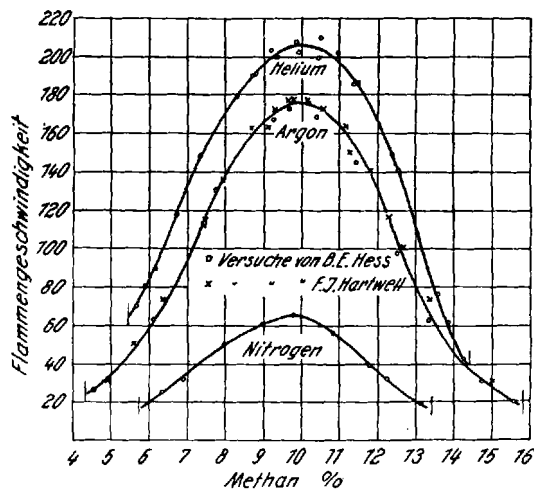


Abb. 9. Flammgeschwindigkeiten von Methan-Luft-Gemischen (Kurve Nitrogen), sowie in solchen Mischungen, in denen der Luftstickstoff durch A bzw. He ersetzt ist.

Auf die Ansätze zu einer quantitativen Behandlung der stationären Brennzzone können wir hier aus Zeitmangel nicht eingehen; wir knüpfen aber an die obigen Betrachtungen die folgenden qualitativen Überlegungen an. Bei den zur Selbstzündung führenden Reaktionen kommt es hauptsächlich auf das allererste Stadium an, die Zeit, während derer sich aus kaum merkbarer Umsetzung durch Temperatursteigerung oder Kettenverzweigung eine lebhafte Reaktion entwickelt. Abschätzungen ergeben, daß schon nach den ersten Prozenten Umsatz die Reaktion „sich entschlossen hat“, ob sie stationär werden oder in eine Explosion übergehen soll. Zusätze, die die Reaktion hemmen und die Entzündung verhindern können (wie $\text{Pb}[\text{C}_2\text{H}_5]_4$, $\text{Fe}[\text{CO}]_5$ u. a. bei der Kohlenwasserstoffverbrennung), wirken offenbar hauptsächlich auf dieses Frühstadium der Reaktion.

In der Brennzzone ist aber eine spontane Erwärmung des Frischgases nicht unbedingt nötig, da ja in den Endgasen genug Wärme zur Verfügung steht, die durch Leitung übertragen werden kann; desgleichen ist es nicht nötig, daß sich eine gewisse Mindestkonzentration aktiver Teilchen erst durch Kettenverzweigung bildet, da wiederum in dem lebhaft reagierenden heißen Teil der Brennzzone genügend freie

Atome und Radikale vorhanden sein werden, die durch Diffusion auch jederzeit in die kälteren Teile gelangen können.

Es wird daher für die Fortpflanzung der Explosion weniger auf die zur rapiden Verbrennung überleitenden langsamen Reaktionen ankommen, als vielmehr auf die Reaktionen in den Gebieten ausgebildeter explosiver Verbrennung. Das ist im ganzen qualitativ einigermaßen plausibel, läßt sich quantitativ aber mangels einer im einzelnen ausgearbeiteten Theorie der Flammenfortpflanzung bisher schwer exakt erfassen. Die Folgerungen aus obiger Auffassung werden aber offenbar durch die Erfahrung bestätigt. Kleine Zusätze können auf die Einleitung von Explosionen und damit auf die Grenzen für Selbstzündung von erheblichem Einfluß sein, wie wir bereits gesehen haben. Andererseits üben die gleichen kleinen Zusätze auf die Fortpflanzung von Explosionen und damit auf die Grenzen für Fremdzündung einen viel geringeren Einfluß aus, der u. U. sogar vernachlässigbar ist, immer vorausgesetzt, daß die Zündenergie hinreichend groß ist. Natürlich kann man durch nicht zu kleine Zusätze Flammengeschwindigkeiten und Zündgrenzen immer beeinflussen. Dafür bieten Untersuchungen aus dem Bunte⁶⁾-Institut sowie aus der Jorissen-Schule zahlreiche Beispiele. Befindet sich ein Gemisch zufällig schon unmittelbar an der Zündgrenze, so können natürlich recht kleine Zusätze bewirken, daß die Grenze überschritten wird; dieser Fall ist darum uninteressant.

Als Beispiel für relativ starke Wirksamkeit von Zusätzen führen wir Versuchsdaten aus einer Arbeit von Jorissen⁷⁾ u. Hermans an; die Zündgrenzen von Methan-Luft liegen in der speziellen Versuchsanordnung bei 6 und 13% Methan; im Innern des Zündgebiets genügen Zusätze von 1–1,5% Isoamylbromid zur Unterdrückung der Explosion; das sind aber Volumprozent des Gesamtgases und damit in Molen etwa $\frac{1}{6}$ – $\frac{1}{10}$ des vorhandenen Methans, d. h. praktisch etwa die gleiche Gewichtsmenge wie Methan; die Menge des Zusatzes im Verhältnis zur Menge des Methans ist also keineswegs klein; das schließt aber natürlich nicht aus, daß solche Zusätze praktisch bedeutsam sein können. Als weiteres Beispiel führen wir das Verhalten von Äthylenoxyd-Luft-Mischungen mit Zusatz von CO_2 an⁸⁾; ein Zusatz von 7,5 CO_2 auf ein Äthylenoxyd bewirkt, daß Gemische mit Luft bei keiner Zusammensetzung bei Drucken bis zu Atmosphärendruck zünden.

Eine Erhöhung des Drucks wirkt i. allg., mit Ausnahme des Niederdruckgebiets, in dem Explosionen durch Kettenverzweigung eintreten und in dem die Druckabhängigkeit sehr eigenartig sein kann, begünstigend auf die Explosionsfähigkeit. Die Flammgeschwindigkeit wird allerdings nicht, wie man zunächst erwarten könnte, durch Drucksteigerung erhöht, sondern, wenigstens in den einwandfrei untersuchten Fällen, erniedrigt, allerdings so, daß die umgesetzte Menge mit Druckanstieg immer noch zunimmt.

Die Zündgrenzen für Fremdzündung werden durch Drucksteigerung der Erwartung entsprechend i. allg. erweitert; allerdings liegen auch gegenteilige Erfahrungen vor. Bei der Kompliziertheit der zusammenwirkenden Faktoren ist es an sich nicht zu verwundern, wenn es Gebiete gibt, innerhalb deren Drucksteigerung die Zündgrenzen verengt (bei hinreichend hohem Druck — es gibt Versuche bis zu Anfangsdrucken von etwa 1000 at — beobachtet man wohl ausnahmslos Erweiterung der Zündgrenzen); trotzdem muß man bei Beurteilung der vorliegenden Versuche vorsichtig sein. Wir haben ja oben gesehen, daß besondere Vorkehrungen notwendig sind, wenn man eine von der Art der Zündung unabhängige

⁶⁾ K. Bunte u. Mitarb. sowie L. Ubbelohde u. Mitarb., Gas-u. Wasserfach 56, 1225 [1913]; 57, 757 [1914]; 73, 837, 871, 890 [1930]; 74, 1073 [1931]; 75, 213 [1932]; 76, 89 [1933].

⁷⁾ W. P. Jorissen u. J. J. Hermans, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 52, 271 [1933].

⁸⁾ Nach G. Peters u. W. Ganter, diese Ztschr. 51, 29 [1938].

Zündgrenze finden will. Bei Untersuchung der Druckabhängigkeit der Zündgrenzen hat man aber dieser Frage nie besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Berl, der Versuche mit Anfangsdrücken bis 600 at ausgeführt hat, unter Benutzung eines durchschmelzenden Silberdrahtes als Zündquelle, schiebt die mit zunehmendem Druck sich zunächst verengenden Zündgrenzen auf eine „hypercalorische“ Zündung bei niederen Drücken; wenn es auch möglich ist, daß Berls Deutung zutrifft, so scheint uns doch seine Diskussion der Zündverhältnisse nicht überzeugend, solange man keine quantitative Durchrechnung oder besondere Versuche mit variierten Zündbedingungen anführen kann.

V. Detonation⁹⁾.

Die normale Verbrennungsgeschwindigkeit hat i. allg. Werte von einigen Dezimetern bis zu einigen Metern pro Sekunde. Die tatsächliche Flammengeschwindigkeit kann wegen der Mitwirkung von Gasströmungen und turbulenter Mischung beträchtlich größer sein, bis zu Hunderten von m/s. Man überlegt sich aber — was hier nicht ausgeführt werden soll —, daß auch bei beliebig gesteigerter Reaktionsgeschwindigkeit in der Brennzona die Flammengeschwindigkeit einem endlichen Grenzwert zustreben muß, der theoretisch berechenbar, unabhängig von der Reaktionsgeschwindigkeit, und lediglich von der Reaktionswärme sowie von physikalischen Bestimmungsgrößen abhängig ist.

Wir wollen uns diese Verhältnisse qualitativ überlegen. Läuft eine Flamme in einem Rohr, so wird sie, wenn auch vielleicht nur sehr schwach, das vor ihr liegende unverbrannte Gas komprimieren; läuft die Flamme zunächst beschleunigt, so wird sie das Unverbrannte mehr und mehr komprimieren. Bei verschwindend kleiner Kompression pflanzt sich eine Störung im Frischgas mit Schallgeschwindigkeit fort, bei endlichem Kompressionsverhältnis muß sich nach den Gesetzen der Hydrodynamik die Störung zu einer Stoßwelle versteifen. Man sieht dies nach Becker folgendermaßen qualitativ ein: Man stelle sich etwa eine Gasmasse in einem Rohr durch einen absatzweise beschleunigten Stempel komprimiert vor; bei der ersten Kompression wird eine Verdichtungswelle mit etwa Schallgeschwindigkeit von dem Stempel ausgehen; in dem verdichteten Gas ist die Temperatur und damit auch die Schallgeschwindigkeit etwas größer als in dem unkomprimierten Gas; beschleunigt man also den Stempel weiter, so wird die folgende Verdichtungswelle schneller laufen als die vorangehende, die dritte Welle wieder schneller als die zweite usw. Die verschiedenen Verdichtungsstöße werden einander schließlich einholen und, bei Vernachlässigung von innerer Reibung und Wärmeleitung, als Knallwelle mit unendlich steiler Wellenfront mit Überschallgeschwindigkeit weiterlaufen; die nötige Energie zur Aufrechterhaltung einer stationären Stoßwelle muß natürlich ständig von dem schließlich mit einer gewissen konstanten Endgeschwindigkeit weiterbewegten Stempel nachgeliefert werden. Es ist nun der Fall denkbar, und er tritt auch praktisch häufig ein, daß der chemische Umsatz in einem explosiven Gasgemisch mehr oder weniger eng mit der Front einer darin fortschreitenden Stoßwelle gekoppelt ist, wobei nunmehr die chemische Reaktion die nötige Energie zur Aufrechterhaltung der Stoßwelle liefert; diesen Vorgang nennt man Detonation. Voraussetzung für sein Auftreten ist hinreichend große Reaktionsgeschwindigkeit, was sich u. a. darin auswirkt, daß die Detonation nur innerhalb sehr viel engerer Grenzen der Zusammensetzung möglich ist als die gewöhnliche Explosion oder Verpuffung. Die Geschwindigkeit von Detonationswellen in Gasen liegt etwa zwischen 1 und

4 km/s, unabhängig von äußeren Einflüssen; sie läßt sich mit beträchtlicher Genauigkeit theoretisch vorausberechnen.

Die Detonation ist, außer bei Sprengstoffen, i. allg. ein unerwünschter Vorgang, aber er ist als Grenzfall der explosiven Verbrennung wichtig. Detonation entsteht entweder von selbst aus beschleunigt bewegter Flamme oder durch künstlich erzeugte Stoßwellen (von einem Initialsprengstoff) bzw. auch durch hinreichend kräftige Funkenzündung.

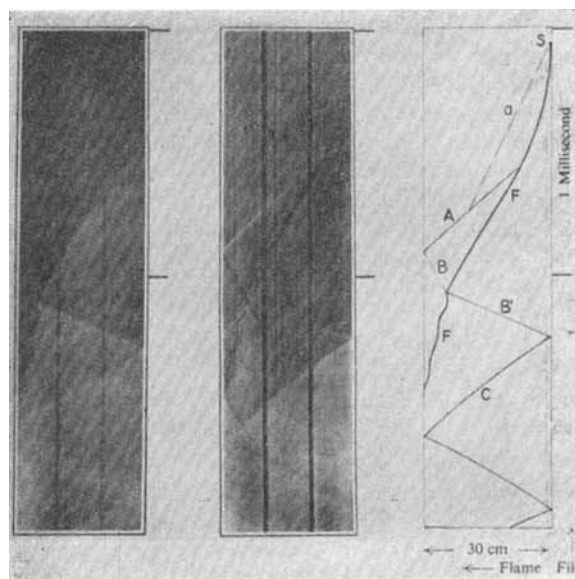


Abb. 10. a) Stoßwellen bei Flammenbewegung in geschlossenem Rohr nach Payman u. Titman; links: direkte Flammenphotographie; Mitte: Schlierenaufnahme, die die vor der Flammenfront entstehende Stoßwelle erkennen läßt; rechts: schematische Darstellung der Erscheinungen.

Diese und die folgenden Flammenaufnahmen sind auf bewegtem Film erhalten; speziell hier hat sich der Film von unten nach oben, das Bild der Flamme von rechts nach links bewegt; die Flammenfront beschreibt die in der schematischen Darstellung stark ausgezogene Linie, aus deren Neigung an jeder Stelle bei bekannter Filmgeschwindigkeit die Flammengeschwindigkeit zu berechnen ist.

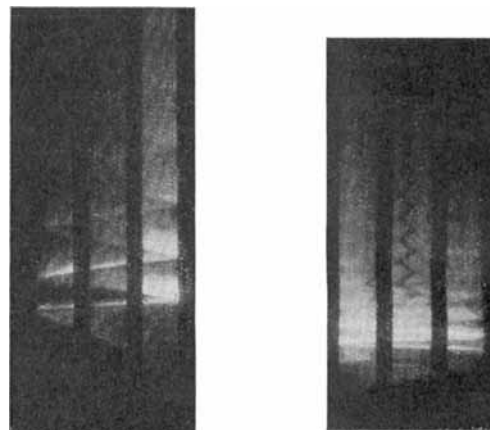


Abb. 10 b u. c. Flammen mit Stoßwellen, die vielfach an den Rohrenden reflektiert werden.

Über die Entwicklung von Stoßwellen und bei ihrem Fortschreiten zu beobachtende Einzelheiten geben die Abb. 10 a, b und c Aufschluß.

Stoßwellen sind auch im Motor bei klopfender Verbrennung beobachtet; wie weit eine wahre Detonation im Motor auftreten kann, ist noch ungeklärt, obwohl das Klopfen häufig als Detonation bezeichnet wird. Normalerweise läßt sich bei klopfender Verbrennung im Motor keine

⁹⁾ Vgl. hierzu R. Becker, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 457 [1936].

Detonationswelle beobachten und die beobachteten Geschwindigkeiten klopfender Verbrennung sind zwar hoch — einige hundert m/s —, bleiben aber wesentlich hinter den Werten für die Detonationsgeschwindigkeit zurück.

VI. Der Mechanismus der Kohlenwasserstoffverbrennung und die Verbrennung im Motor.

Auf Grund dessen, was wir in den vorangehenden Abschnitten kennengelernt haben, können wir uns den Verbrennungsablauf im Motor schematisch folgendermaßen veranschaulichen: Abb. 11. Wir denken uns das Brennstoff-Dampf-Luft-Gemisch im Zylinder eingeschlossen und komprimiert und verfolgen, was damit geschieht.

Abb. 11b stellt den zeitlichen Umsatz im Verbrennungsraum dar, wie er durch eine normal fortschreitende Flamme nach Überspringen des Zündfunken verursacht würde.

Nun ist aber zu bedenken, daß durch die Wärmeaufnahme von den Zylinderwandungen und die beträchtliche Erhitzung durch die adiabatische Kompression das Gemisch im Zylinder eine Temperatur erreicht hat, bei der eine

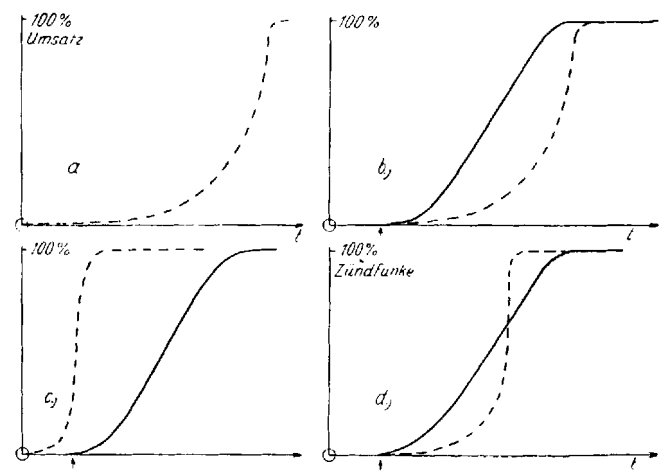


Abb. 11. Schema der Verbrennung im Motor.

spontane Reaktion einsetzen und u. U. bis zur Explosion führen kann. Liefße man keinen Funken überspringen, so

Verbrennung im Motor: Momentaufnahmen durch ein den Zylinderkopf verschließendes Quarzfenster von *Raßweiler* u. *Withrow*.

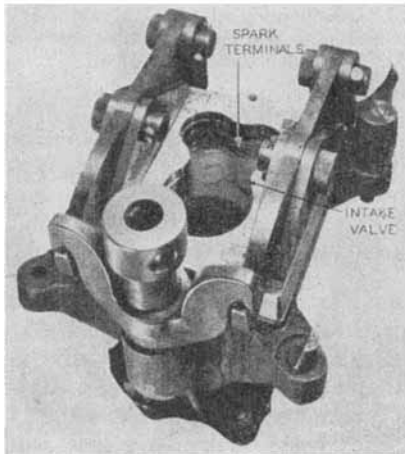


Abb. 12. Versuchszylinder mit Quarzfenster, von schräg oben gesehen.

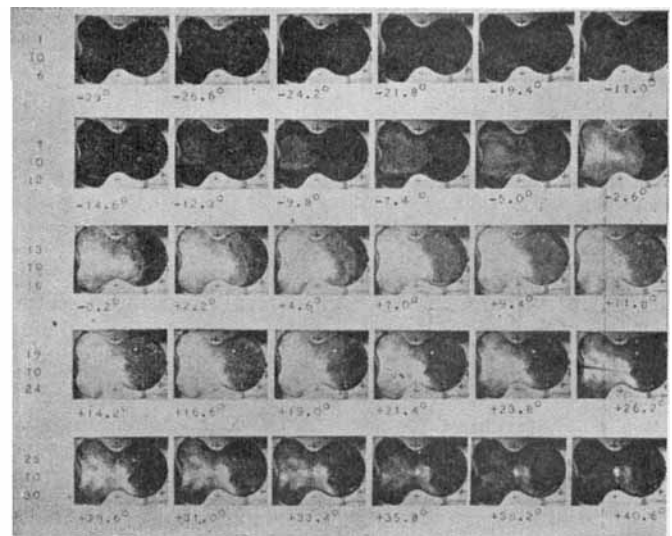


Abb. 13. Aufnahme mit klopfender Verbrennung, in Abständen von $2,4^\circ$ Kurbelwinkel aufgenommen; die Flamme hat etwa bei $+12^\circ$ den ganzen Verbrennungsraum durchlaufen.

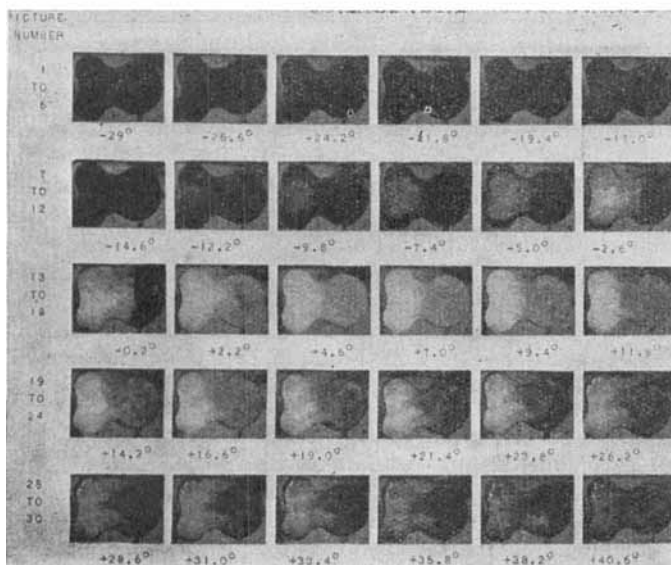


Abb. 14. Entsprechende Aufnahme klopfender Verbrennung; bis $-0,2^\circ$ Verlauf wie vorhin; hier fern von der Flammenfront Selbstzündung im unverbrannten Gemisch sichtbar; plötzliches Abreagieren des restlichen Teils der Ladung.

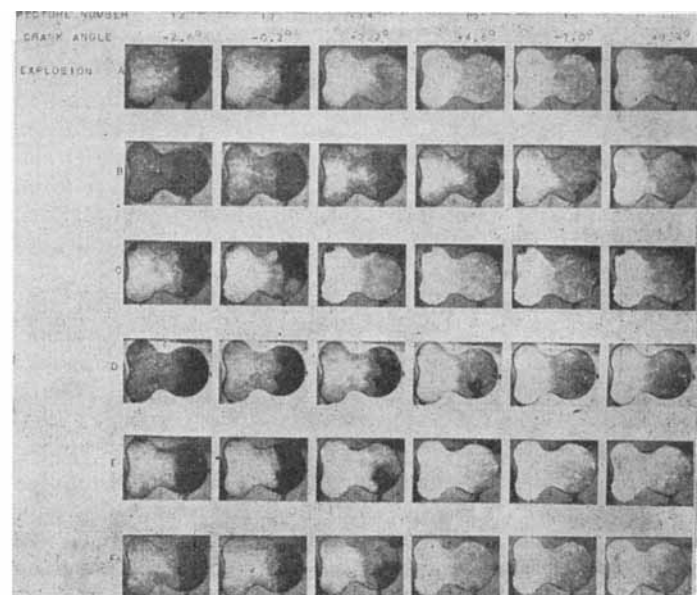


Abb. 15. Sechs Serien klopfender Verbrennung. Das Klopfen setzt immer wieder an anderen Stellen des Gasraumes ein, ein Zeichen, daß nicht etwa heiße Stellen der Wand dafür verantwortlich sein können.

könnte man durch die spontane Reaktion einen Umsatz haben, wie er etwa in Abb. 11a, sowie gestrichelte Linie in 11b, eingezeichnet ist. Im wirklichen Betrieb hat man beides. Bleibt die spontane Reaktion hinreichend zurück gegen den durch die Flamme verursachten Umsatz, so hat man die normale Verbrennung. Man sieht aber an Abb. 11, daß sich zwei Typen von Störungen ergeben können: entweder kann die spontane Reaktion so früh einsetzen, daß sie Vorzündung verursacht, Abb. 11c, oder aber es kann zwar im ersten Teil die Verbrennung in der Flamme dominieren, im Laufe des Flammenfortschreitens kann aber die spontane Reaktion im unverbrannten Teil des Gemisches so beschleunigt werden, daß sie den Reaktionsfortschritt durch die Flamme überholt und daß der letzte Teil der Ladung im Zylinder fast momentan abbrennt. Das ist aber die typische Erscheinung des Klopfens.

Aus den vorangegangenen Überlegungen geht bereits hervor, daß das Klopfen befördert wird durch Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses des Motors; denn damit steigen Temperatur, Druck und Reaktionsgeschwindigkeit im unverbrannten Gemisch an. Da aber der Wirkungsgrad des Otto-Motors ($\eta = 1 - \frac{1}{\epsilon^{\kappa-1}}$) mit zunehmendem Verdichtungsverhältnis zunimmt, so stellt das Klopfen das wesentlichste Hindernis für eine Verbesserung des Nutzeffektes dar.

Unsere schematische Darstellung, Abb. 11, legt zwei Wege zur Beseitigung des Klopfens nahe, die man beide auch praktisch beschreitet.

1. Kann man die Geschwindigkeit der gewöhnlichen Verbrennung beschleunigen durch Wirbelung der Gase, die außerdem wegen der vergrößerten Abkühlung günstig wirkt.

2. Kann man die Reaktion im Unverbrannten hemmen durch geeignete Zusätze wie $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ u. a. Die Tatsache, daß dies möglich ist und viele andere Erfahrungen zeigen, daß die Reaktion im Unverbrannten eine Kettenreaktion ist. Charakteristisch dabei und im Einklang mit allen anderen Überlegungen ist, daß Antiklopfmittel die langsame Verbrennung stark beeinflussen, die Flamme und Detonation aber praktisch unbeeinflusst lassen.

Die Richtigkeit unserer Überlegungen wird unmittelbar bewiesen durch Flammenaufnahmen am Motor von *Rafweiler* u. *Withrow*¹⁰⁾. Mit einem besonderen, mit Quarzfenster versehenen Motor war es möglich, bis 5000 Bilder in der Sekunde aufzunehmen; die folgenden Abb. 12–15 zeigen die apparative Anordnung und die gewonnenen Aufnahmen bei normalem und bei klopfendem Betrieb des Motors. Daß das Klopfen eine Folge der Reaktion im unverbrannten Gemisch ist, erkennt man schon daraus, daß vielfach das Klopfen ohne Zusammenhang mit der Flammenfront einsetzt.

Daß die Klopfestigkeit verschiedener Treibstoffe sehr verschieden ist, ist bekannt; stark klopfen z. B. n-Paraffine, klopfest sind verzweigte Paraffine, Aromaten, Alkohole. Ebenso ist die Bleiempfindlichkeit, d. i. die Erhöhung der Klopfestigkeit eines Treibstoffs durch gegebenen Bleizusatz, sehr verschieden.

Die Vorstellung, daß die Reaktion im unverbrannten Gemisch für das Klopfen entscheidend ist, wird weiter gestützt durch spektroskopische Untersuchungen von *Rafweiler* u. *Withrow*¹¹⁾, die durch Absorptionsaufnahmen im

unverbrannten Gemisch unmittelbar vor dem Klopfen Formaldehyd nachweisen konnten¹²⁾, und schließlich durch den Parallelismus, der zwischen dem Klopfverhalten eines Kohlenwasserstoffes und seinem Verhalten bei der Oxydation beobachtet worden ist. Auf diese, gerade auch vom chemischen Standpunkt aus interessanten Dinge soll noch etwas näher eingegangen werden. Untersucht man die Geschwindigkeit der langsamen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen in Mischung mit Luft, so erhält man z. B. bei Paraffinen einen ganz typischen Reaktionsverlauf, wie er in Abb. 16 für n-Heptan nach *Beatty* u. *Edgar* wieder-

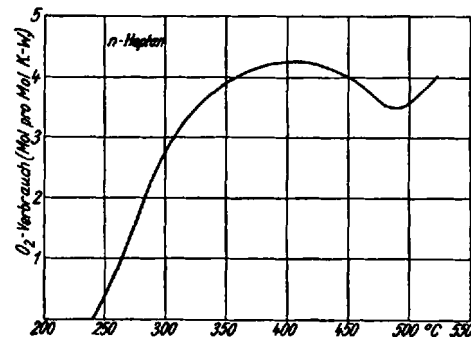


Abb. 16. Geschwindigkeit der langsamen Oxydation von n-Heptan als Funktion der Temperatur, nach *Beatty* u. *Edgar*.

gegeben ist: Bei einer Temperatur von gegen 300° ein starker Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit, die bei noch höheren Temperaturen nach Durchlaufen eines Maximums abfällt, dann wieder ansteigt und schließlich zur Selbstzündung führt.

Wie besonders aus ausführlichen Untersuchungen von *Prettre* hervorgeht, handelt es sich bei dem ersten plötzlichen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Geschwindigkeitsmaximum um eine Reaktion, die mit „kalten Flammen“ verbunden ist. Aus Versuchen von *Neumann* u. *Aivazov*, die den Druckanstieg bei kalten Flammen beobachteten, muß man schließen, daß es sich dabei um eine Explosion, und zwar offenbar eine Kettenexplosion handelt, bei der der Umsatz aber merkwürdigerweise nur bis zu Aldehyden bzw. in der Hauptsache zu CO und H₂O führt. Das Gebiet negativer Temperaturkoeffizienten bedeutet im Grunde nicht unbedingt einen negativen Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit, sondern mehr einen solchen des Umsatzes. Die zur Kettenexplosion führende Reaktion läuft offenbar bei höheren Temperaturen nicht mehr in gleicher Weise ab. Es wurde z. B. beobachtet, daß bei manchen Heptan-Luft-Gemischen bei Temperaturen von 240–270° heftige Explosionen auftreten, während die gleichen Mischungen bei etwas höheren Temperaturen bis hinauf zu 460° vollständig ruhig abreagieren. Die kalten Flammen können in eine zu vollständigem Umsatz führende Explosion übergehen. Das fahlblaue Leuchten kalter Flammen wird durch die Fluoreszenzstrahlung von Formaldehyd bedingt (*Emeléus*, *A. R. Ubbelohde*, *Kondratjew*).

Eine Reihe von Beobachtungen spricht dafür, daß für die Verbrennung bei kalten Flammen Peroxyde oder vielleicht peroxyartige organische Radikale eine Rolle spielen. Die bei der langsamen Oxydation und der Explosion von Kohlenwasserstoffen beobachteten Erscheinungen lassen

¹⁰⁾ *L. Withrow* u. *G. M. Rafweiler*, Ind. Engng. Chem. 28, 672 [1936]; SAE Journal 39, 297 [1936].

¹¹⁾ *L. Withrow* u. *G. M. Rafweiler*, Ind. Engng. Chem. 24, 528 [1932]; 25, 923, 1359 [1933].

¹²⁾ Dabei ist nicht der Formaldehyd als solcher für das Klopfen verantwortlich, wie aus besonderen Versuchen hervorgeht, sondern Formaldehyd muß als Begleitprodukt bei der zum Klopfen führenden Reaktion gebildet werden.

sich im groben verstehen auf Grund von Reaktionsschemata, wie sie vom Verfasser, von A. R. Ubbelohde und von Lewis und v. Elbe vorgeschlagen worden sind. Als erstes Reaktionsprodukt bei der Kohlenwasserstoffoxydation beobachtet man normalerweise Aldehyde; bei hohen Drucken kann man aber auch Alkohole in beträchtlicher Menge erhalten. Da die Ausbeute an Alkohol relativ zum Aldehyd mit zunehmendem Druck steigt, so ist anzunehmen, daß der Alkohol in einer Reaktion höherer Ordnung aus einem Zwischenprodukt entsteht, das bei niedrigeren Drucken zu Aldehyden reagieren würde; keinesfalls kommt der Alkohol als Zwischenprodukt bei der Aldehydbildung in Frage, schon deshalb nicht, weil Alkohole schwerer oxydierbar sind als Aldehyde, so daß der Alkohol auf alle Fälle überleben müßte, wenn es schon der Aldehyd tut.

Kalte Flammen treten allgemein etwa in dem Temperaturgebiet von 250–350° auf; durch den Umsatz in der kalten Flamme steigt nach Beobachtungen von Neumann u. Aivazov die Temperatur um ~100°.

Vergleicht man die Temperaturen, bei denen kalte Flammen auftreten, für verschiedene Kohlenwasserstoffe, wie das Prettre an einem großen Material durchgeführt hat, wofür ferner u. a. Beobachtungen von Edgar u. Mitarb., von Estradère u. a. vorliegen, so ergibt sich folgendes: In der Reihe der n-Paraffine liegt die Temperatur, bei der kalte Flammen auftreten, um so tiefer, je länger die C-Atom-Kette ist; entsprechende Aldehyde sind noch reaktionsfähiger als Paraffine, während Olefine weniger leicht oxydiert werden als jene. Letzteres mag dem organischen Chemiker paradox erscheinen, ist aber eine ganz allgemein unter diesen Bedingungen beobachtete Erscheinung, die sich auf Grund der Vorstellungen über Kettenreaktionen verstehen läßt. Geht man von n-Paraffinen zu iso-Paraffinen über, so nimmt die Oxydierbarkeit mit zunehmender Verzweigung ab. Die Reihenfolge zunehmender Oxydationsbeständigkeit ist in allen Fällen etwa dieselbe wie die zunehmende Klopfestigkeit im Motor. Auch dies wieder eine Bestätigung für unsere Auffassung, daß die Reaktion im unverbrannten, adiabatisch komprimierten Gemisch die Ursache des Klopfens ist. Auch die gleichen Stoffe, die Klopfen befördern oder unterdrücken, begünstigen oder verhindern das Auftreten kalter Flammen.

Man kann daran denken, und diese Vorstellung ist vielleicht für Motorbedingungen sehr plausibel, trifft aber für die üblichen Bedingungen bei kalten Flammen nicht unbedingt zu, daß der die Kettenreaktion der Verbrennung einleitende Primärprozeß eine Spaltung des Kohlenwasserstoffmoleküls in freie Radikale sei; sofern dies zutrifft, ergibt sich zwar eine Reihe von Parallelen zwischen bekannten Spaltreaktionen und Oxydationsreaktionen. Beide verlaufen z. B. in der Reihe der n-Paraffine um so schneller, je länger die C-Atom-Kette ist. Der Unterschied in der Klopfestigkeit isomerer Paraffine kann aber nicht von solchen Einflüssen herrühren; isomere Paraffine gleicher C-Atom-Zahl zerfallen ungefähr gleich schnell, während die Klopfbeständigkeit sehr verschieden ist. Das als Klopfstandard gebrauchte i-Oktan (2,2,4-Trimethyl-pentan) zerfällt etwa doppelt so schnell wie das gar nicht klopfeste n-Heptan. Die Unterschiede zwischen den Isomeren müssen offenbar mit Feinheiten des Kettenmechanismus

zusammenhängen, und zwar muß offenbar an sekundären und tertiären C-Atomen der Abbau des Moleküls durch Oxydation gehemmt sein.

Zum Schluß bringen wir noch in Abb. 17, nach Arbeiten aus den General-Motors-Laboratorien, die Klopfestigkeit von Kohlenwasserstoffen aus einer Reihe von Gruppen sowie die Beeinflussung der Klopfestigkeit der verschiedenen Stoffe durch gleiche Zusätze von Bleitetraäthyl. Man sieht, daß die Bleiwirkung sehr verschieden sein kann, ja Blei kann sogar das Klopfen fördern. Es

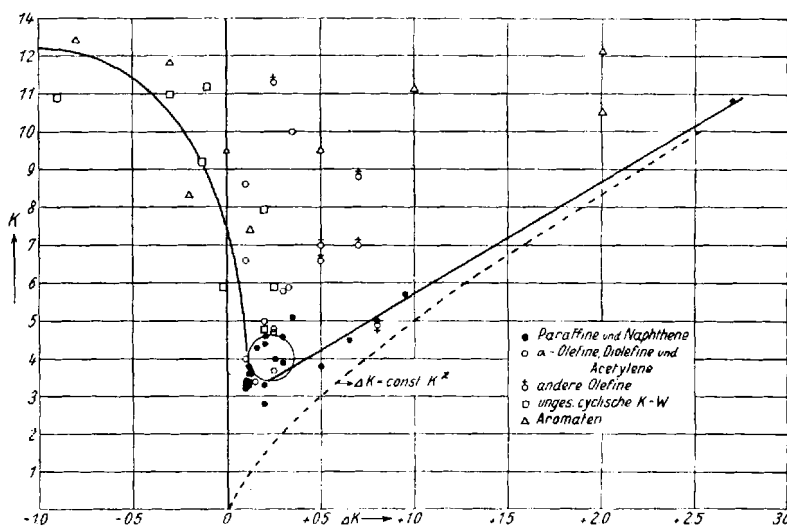


Abb. 17. Klopfestigkeit verschiedener Kohlenwasserstoffe (ausgedrückt durch kritisches Kompressionsverhältnis K) sowie Erhöhung der Klopfestigkeit durch Zusatz von 1 cm³ Bleitetraäthyl auf 1 Gallone Brennstoff, ΔK , nach Campbell, Signaigo, Lovell und Boyd.

ergeben sich aber unverkennbare Regelmäßigkeiten für einzelne Gruppen von Stoffen, und daß diese Regelmäßigkeiten wahrscheinlich einmal einer quantitativen theoretischen Behandlung zugänglich sein werden, sieht man an dem Vergleich der bei Paraffinen und Naphthenen beobachteten Bleiempfindlichkeiten mit der eingezeichneten Kurve, die vom Verfasser vor 2 Jahren unter stark vereinfachenden Annahmen auf Grund der Vorstellungen über Kettenreaktionen abgeleitet wurde. [A. 59.]

Schrifttum.

Ausführliche Literaturnachweise zu dem Vorangehenden findet man in dem Sammelreferat des Verf.: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**, 183, 232 [1935].

Für den Verbrennungsvorgang überhaupt vgl. die Vorträge von Bodenstein (S. 439), Hinshelwood (S. 445), Becker (S. 457), Bonhoeffer (S. 449), A. R. Ubbelohde (S. 768), v. Philippovich (S. 472), Rummel (S. 486), Neumann (S. 487) ebenda **42**, [1936]. Zur Deutung des Klopfvorgangs vgl. insbes. W. Jost, ebenda **42**, 461 [1936], sowie W. Jost, L. v. Müffling u. W. Rohrmann, ebenda **42**, 488 [1936]. Zur Deutung der Flammenfortpflanzung: W. Jost u. L. v. Müffling, Z. physik. Chem. Abt. A **181**, 208 [1938].

An neueren zusammenfassenden Darstellungen seien erwähnt: The Science of Petroleum, Oxford 1938, Bd. IV, Abschnitt „Detonation and Combustion“ mit Beiträgen von Newitt, Townend, Boerlage, Broeze, Egerton, Beatty, Edgar, A. R. Ubbelohde, Prettre, Maxwell u. Wheeler, Fraser, Lafitte, Lovell, Campbell, Boyd u. a.; B. Lewis u. G. v. Elbe: Combustion, Flames and Explosions of Gases, Cambridge 1938; O. C. de C. Ellis u. W. A. Kirkby: Flame, London 1936; von älteren zusammenfassenden Darstellungen: W. Lindner: Entzündung und Verbrennung von Gas und Brennstoffdampf-gemischen, Berlin 1931; H. Mache: Die Physik der Verbrennungserscheinungen, Leipzig 1918; W. A. Bone u. D. T. A. Townend: Flame and Combustion in Gases, London 1927; W. A. Bone, D. M. Newitt u. D. T. A. Townend: Gaseous Combustion at high Pressures, London 1929.