

## Schnelle Gasreaktionen in Stoßwellen und Detonationen

VON PROF. DR. W. JOST UND DR. TH. JUST

INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN  
UND DEUTSCHE VERSUCHSANSTALT FÜR LUFTFAHRT E. V.,  
INSTITUT FÜR LUFTSTRAHLANTRIEBE, WAHN/RHLD.

*Stoßwellen gestatten die einfache Erzeugung hoher Temperaturen und damit die kinetische Untersuchung von endothermen Prozessen, z. B. von Dissoziationsreaktionen, oberhalb 1000 °K. Auch Detonationen lassen sich dazu verwenden, doch sind sie nur in einigen exothermen Gemischen möglich. Die Erzeugung von Stoßwellen und Detonationen, ihre Eigenschaften sowie die für kinetische Untersuchungen wichtigsten Meßmethoden werden beschrieben und einige typische Ergebnisse diskutiert.*

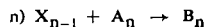
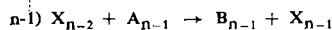
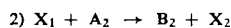
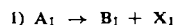
### I. Einleitung. Problemstellung

Der eine der Autoren [1] hat kürzlich Probleme der Kinetik von Gasreaktionen im Zusammenhang diskutiert. Es gibt eine große Klasse von Gasreaktionen, insbesondere Kettenreaktionen und Reaktionen mit Kettenverzweigung [\*], deren störungsfreie Untersuchung mit klassischen Methoden sehr schwierig, gelegentlich

[1] W. Jost, Naturwissenschaften, im Druck.

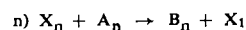
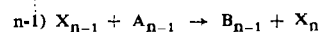
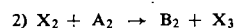
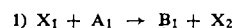
[\*] Seit durch die Uranspaltung Kettenreaktionen populär geworden sind, hat sich eine weitgehende Unklarheit der Begriffe herausgebildet. Deshalb einige Bemerkungen.

a) Eine Reaktionsfolge z. B. des Typus



Worin die  $A_i$  Ausgangsprodukte,  $B_i$  Reaktions- (End-) produkte sind, und wo die Zwischenprodukte  $X_i$  stabile Teilchenarten oder auch aktive Teilchen (Atome, Radikale) darstellen können, ist keine Kettenreaktion, sondern eine gewöhnliche Reaktionsfolge, in der Terminologie von J. A. Christiansen [2] speziell eine offene Reaktionsfolge.

b) Eine Reaktionsfolge der Art



ist nach Christiansen eine geschlossene Folge, im Sinne Bodensteins eine Kettenreaktion (der Begriff stammt von Bodenstein (1913); der Terminus „Kettenreaktion“ ist Christiansen (1921) zu verdanken). Bei einer wahren Kettenreaktion sind die  $X_i$  im

allgemeinen aktive Teilchen. Der entscheidende Unterschied liegt aber im Auftreten der Teilchenart  $X_1$ , in der letzten Umsetzungsgleichung, wodurch die Folge geschlossen, damit zur Kette wird und einen cyclischen Charakter bekommt. Jede cyclische Permutation der Kette bleibt sinnvoll. Man überzeugt sich, daß die Reaktionsfolge a) auch dann nicht in eine geschlossene Folge übergeht, wenn man etwa die erste und die letzte Reaktion wegläßt.

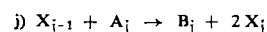
c) Die Besonderheiten, welche die Uranspaltung und chemische Reaktionen mit Kettenverzweigung charakterisieren, folgen nicht einfach aus der Kettennatur dieser Reaktion. Vielmehr ist dafür verantwortlich mindestens ein Akt der Kettenverzweigung. Das bedeutet folgendes. Die Konzentration aktiver Teilchen (der „Kettenträger“) ist in normalen Kettenreaktionen durch ketteneinleitende und abbrechende Reaktionen gegeben (die in dem Schema b) noch nicht enthalten sind); bei Reaktionen mit Kettenverzweigung kommen besondere Reaktionsschritte hinzu, die die Zahl der Kettenträger vermehren, wie etwa im Fall der Uranspaltung durch Neutronen ( $n$ ), vereinfachend geschrieben



$k > 0$ ; d. h. ein Neutron verursacht den Zerfall von  $^{235}\text{U}$  in Zerfallsprodukte, wobei gleichzeitig mehr als ein Neutron reproduziert wird ( $k$  braucht nicht ganzzahlig zu sein, wenn die Reaktionsgleichung etwa das mittlere Verhalten in mehreren unabhängigen, parallelen Reaktionsschritten charakterisieren soll).

Wenn die Vermehrung aktiver Teilchen durch Kettenverzweigung nicht durch einen entsprechenden Kettenabbruch (z. B. Wefangen der Neutronen durch Cadmium in einem Kernreaktor) kompensiert wird, so wächst die Zahl der Kettenträger und damit die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit (zumindest im Anfang exponentiell) an, man erhält Explosion durch Kettenverzweigung.

Zu dem Schema b) wäre bei Kettenverzweigung etwa eine Reaktion hinzufügen:



[2] J. A. Christiansen, Z. physik. Chem., Abt. B 28, 303 (1935).

unmöglich ist. Dieses bei Reaktionen, die nur in Temperaturbereichen und Druckbereichen zugänglich sind, für die normale Reaktionsgefäße und Meßmethoden fehlen. Schwierig können jene Reaktionen untersucht werden, die stark und in schlecht reproduzierbarer Weise von der Gefäßwand abhängen [\*].

Eine merkliche oder auch starke Beeinflussung einer Reaktion durch die Gefäßwand ist immer dann möglich, wenn die Diffusionszeit kleiner oder gleich der Reaktionszeit wird. Unter Reaktionszeit können wir etwa die Halbwertszeit einer Reaktion verstehen, unter Diffusionszeit die Zeit, die eine Partikel braucht, um vom Gefäßinnern an die Wand zu diffundieren. Bei Temperaturen von einigen Hundert Grad Celsius beträgt der Diffusionskoeffizient mittlerer Gasmoleküle  $\approx 1 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  bei Atmosphärendruck, bei niedrigen Drucken ist er entsprechend größer. Mit einem Gefäßradius  $r$  von 2 cm erhält man so eine mittlere Diffusionszeit  $\tau \approx \frac{r^2}{2D} \approx 2 \text{ sec}$ . Bei klassischen Versuchsanordnungen braucht man zum Füllen eines Reaktionsgefäßes und Temperaturengleich etwa die gleiche Zeit. Die Voraussetzungen für Wandeinflüsse sind also fast immer gegeben. Die Stoßwellenmethode ist nicht die einzige Methode, die es erlaubt, bei kurzen Reaktionszeiten praktisch ohne Einfluß der Wand zu messen.

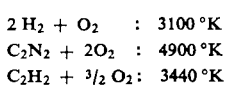
Ein bekanntes, häufig vorkommendes Beispiel für den Ablauf schneller chemischer Reaktionen haben wir z. B. in der Verbrennung von Gasgemischen. Betrachten wir eine laminar brennende Flamme bei Normaldruck auf einem geeigneten Brenner, so können wir aus Messungen der normalen Flammengeschwindigkeit  $\Lambda$  mit Abschätzungen der Dicke  $\delta$  der Reaktionszone eine Vorstellung von der Geschwindigkeit der chemischen Umsetzungen bekommen.  $\Lambda$  ist die Strömungsgeschwindigkeit des Frischgases senkrecht zur Flammenfront. Die Dicke  $\delta$  der Brennzone beträgt bei Atmosphärendruck etwa  $10^{-3}$  bis  $10^{-1}$  cm. Häufig beobachtete Werte sind z. B. für  $\Lambda \approx 100 \text{ cm/sec}$ ;  $\delta \approx 0,01$ – $0,1$  cm. Damit ergeben sich für die Reaktionszeiten Beträge von etwa

$$t_R \approx \frac{\delta}{\Lambda} \approx 10^{-3} \text{--} 10^{-4} \text{ sec}$$

Die Temperatur steigt in der Zone der chemischen Umsetzung je nach verwendetem Gasgemisch, von Zimmertemperatur bis auf Endwerte, die ungefähr zwischen 1500 und 3500 °K liegen [\*\*]. Die Frischgase treten in die Flammenzone ein und werden zunächst auf etwa 800 bis 1000 °K durch Wärmetransport erwärmt. Oberhalb dieser Temperatur gewinnen die zunehmend schneller ablaufenden chemischen Reaktionen merklichen Einfluß auf die Vorgänge in der Flammenzone. Für ein quantitatives Verständnis ist es darum notwendig, Kenntnisse über den Reaktionsmechanismus und über

[\*] Daß es eine erwünschte Abhängigkeit von festen Wänden geben kann nämlich bei der heterogenen Gaskatalyse, soll uns in diesen Artikel nicht berühren.

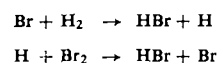
[\*\*] Beispiele extremer Flammentemperaturen für verschiedene Gemische bei Atmosphärendruck:



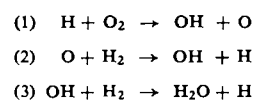
die Geschwindigkeit von Einzelreaktionen im Temperaturbereich von 800 bis ca. 3500 °K zu sammeln. (Der Druck bleibt in guter Näherung in der Flammenzone konstant).

Aus den Versuchen der letzten 50 Jahre läßt sich ablesen, daß die meisten Verbrennungsvorgänge in Gasen wesentlich durch Ketten bzw. Kettenverzweigungsreaktionen bestimmt werden. Damit ist qualitativ ein bestimmter Reaktionsmechanismus festgelegt. Charakteristisch ist dabei das Auftreten von chemisch aktiven Teilchen wie H, O, OH, CH<sub>3</sub>, die mit Ausgangsprodukten evtl. auch Zwischenprodukten schnell reagieren (d. h. mit geringer Aktivierungsenergie) und die bei der Reaktion ein neues (gewöhnliche Kettenglieder) oder mehrere neue aktive Teilchen erzeugen (Schritte der Kettenverzweigung). Die Reaktionsfolge muß hierbei geschlossen sein. Siehe oben [3, 4]. Wir geben zwei bekannte Beispiele:

a) Die wesentlichen Schritte bei der Bromwasserstoff-Reaktion sind Kettenschritte:



b) bei der Knallgasreaktion spielen die Reaktionen



eine Rolle, von denen (1) und (2) kettenverzweigende Reaktionen (3) ein gewöhnlicher Kettenschritt sind. Reaktionen dieser Art sind meist schwach endotherm oder exotherm. Wir finden Aktivierungsenergien, die im allgemeinen unter 20 kcal/Mol, häufig unter 10 kcal/Mol liegen und können mit einem „sterischen“ Faktor  $p$  [\*] von 1 bis 0,01 rechnen. Das bedeutet, daß wir bei hohen Temperaturen bei einer gaskinetischen Stoßzahl von  $Z \approx 3 \cdot 10^9$  Stöße/sec (2000 °K; 1 atm), z. B. für ein Teilchen etwa

$$Z_r \approx Z \cdot p \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \approx Z \cdot p \cdot 10^{-4} \frac{\text{Stöße}}{\text{sec}}$$

haben, die hinreichende Relativenergie und passende gegenseitige Lage der Stoßpartner aufweisen. Für ein aktives Teilchen können wir in diesem Beispiel im Mittel nach  $\frac{Z}{Z_r} < \frac{1}{p} \cdot 10^4$  Stößen Reaktion erwarten. Die Lebensdauer kommt dann in die Größenordnung von  $\frac{1}{Z_r} \geq 5 \cdot 10^{-7} \text{ sec}$ . Eine vergleichbare Zeitauflösung wird in Stoßwellen und Detonationen tatsächlich erreicht.

Die Bildung von aktiven Teilchen durch eine einleitende Reaktion spielt für viele Prozesse eine Rolle, in denen Diffusions- und Wandeffekte untergeordnete Bedeutung haben. Beispiele sind u. a.: Zündung durch Funken

[\*]  $p$  berücksichtigt, daß nicht jeder Stoß mit hinreichender Relativenergie zur Reaktion führt. Die gegenseitige Lage der Moleküle muß u. a. einen Einfluß haben, (vgl. dazu Boltzmanns „empfindliche“ Bezirke) [5].

[3] W. Jost: Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen, Springer, Berlin-Göttigen-Heidelberg 1939.

[4] N. Semenov: Chemical Kinetics and Chain Reactions, Clarendon Press, Oxford 1935; C. N. Hinshelwood: The Kinetics of Chemical Change, Clarendon Press, Oxford 1940.

[5] L. Boltzmann: Vorlesungen über Gastheorie, Bd. 2, Verlag J. A. Barth, Leipzig 1896.

oder Stoßwellen, Detonationsvorgänge. Einleitungsreaktionen sind im allgemeinen stärker endotherm, z. B.:

	$E_a$ kcal/Mol	$\Delta H^\circ$ kcal/Mol
(1) $H_2 + M \rightarrow 2 H + M$	103	103
(2) $Br_2 + M \rightarrow 2 Br + M$	45,5	45,5
(3) $H_2 + O_2 \rightarrow 2 OH$	50 70	20

$E_a$  = Aktivierungsenergie;  $\Delta H^\circ$  = Bildungsenthalpie bei 0 °K

Die Geschwindigkeiten solcher Reaktionen sind auch bei hohen Temperaturen im Vergleich zu den erst genannten meist um viele Zehnerpotenzen kleiner. Selbst für die Bedingungen einer Detonation in Knallgas ist die erste Reaktion noch so langsam, daß sie als ketten-einleitende Reaktion wahrscheinlich nicht in Frage kommt.

Für das verhältnismäßig einfache System der Knallgasverbrennung ist es in den letzten Jahren gelungen, unter Benutzung der oben angedeuteten Reaktionsmechanismen auf halbquantitative Weise auch außerordentlich kurze Reaktionszeiten von  $t_R \approx 10^{-6}$  sec befriedigend zu erklären. Ganz allgemein können wir jedoch sagen, daß gerade bei zahlreichen technisch wichtigen Kohlenwasserstoff-Luft-Reaktionen heute nur eine ziemlich lückenhafte Kenntnis des speziellen Reaktionsmechanismus und der Geschwindigkeit von Einzelreaktionen besteht.

## Methoden zur Untersuchung schneller Gasreaktionen

Für die Messung reaktionskinetischer Daten während kurzer Reaktionszeiten müssen wir besondere Versuchstechniken anwenden, die hauptsächlich in den letzten Jahren weiterentwickelt worden sind. Es ist meistens nicht möglich, aus Versuchen unter Bedingungen, bei denen die Reaktionen langsam ablaufen, d. h. bei niedrigem Druck und niedriger Temperatur (etwa Untersuchungen der Explosionsgrenzen u. a. in geschlossenen Gefäßen nach Lewis und v. Elbe [6], Hinshelwood [4], oder durch das Verfahren der „adiabatischen Kompression“, z. B. nach Jost und Teichmann [7]) Schlüsse auf die Reaktionen bei Temperaturen über 1000 °K zu ziehen. Von vornherein ist es nicht sicher, ob nicht doch der für niedrige Temperaturen angenommene Reaktionsmechanismus wesentlich geändert wird, und außerdem sind wegen der relativ großen Fehler bei der Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten durch diese Verfahren Extrapolationen auf höhere Temperaturen auch bei bescheidenen Genauigkeitsansprüchen schwierig.

Welche Methoden haben wir gegenwärtig für die Untersuchung der chemischen Reaktionen in der Gasphase von 1000 °K zur Verfügung? An der unteren Grenze des Temperaturbereiches (bis etwa 1000 °K) ist das Verfahren der „adiabatischen, schnellen Kompression“ vorteilhaft anzuwenden. Es wurden damit bisher hauptsächlich „Induktionszeiten“ im msec-Bereich gemessen (vgl. W. Jost [8] und Mitarbeiter), und es ver-

[6] B. Lewis u. G. v. Elbe: Combustion, Flames and Explosions of Gases, Academic Press, New York 1951.

[7] W. Jost u. H. Teichmann, Naturwissenschaften 27, 318 (1938); Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 47, 262, 297 (1941).

[8] A. Martinengo u. H. Gg. Wagner, Z. physik. Chem. N.F. 20, 206 (1959); Forsch. Gebiete Ingenieurwes. 26, 198 (1960).

spricht im Zusammenhang mit modernen analytischen Methoden noch viele Aufschlüsse.

Eine weitere Möglichkeit haben wir in der Untersuchung von Flammen bei Unterdruck. Nehmen wir an, daß Reaktionen zweiter Ordnung dominieren, dann sollte die Reaktionszeit  $t_R$  und damit die Dicke der Reaktionszone ungefähr umgekehrt proportional mit dem Druck anwachsen:  $t_R \sim \frac{1}{p}$ . Durch besondere Maßnahmen sind flache Flammen bei  $\leq 10$  Torr mit Dicken der Umsetzungszone von ca. 50 mm erzeugt worden [9]. Messungen mit Thermoelementen und spektroskopische Untersuchungen sind lokal möglich; sie ergaben bereits wertvolle Aufschlüsse und versprechen noch mehr. Der zugängliche Temperaturbereich liegt etwa zwischen 1000 und 2500 °K. Der Aufwand ist verhältnismäßig groß, es können jedoch sehr viele exotherme Reaktionen untersucht werden.

In diesem Artikel wollen wir ausschließlich auf die Anwendung von Stoßwellen und Detonationen auf reaktionskinetische Fragen eingehen. Mit Stoßwellen kann praktisch jede beliebige, sinnvoll hohe Temperatur relativ einfach erzeugt werden, jedoch lassen Stoßwellen sich nicht ohne weiteres auf exotherme, d. h. in erster Linie Verbrennungsreaktionen anwenden, weil die Reaktion die Stoßwelle beschleunigen kann. Verhältnismäßig einfach sind mit ihnen endotherme Prozesse wie Dissoziationsreaktionen zu untersuchen. Detonationen sind nur in bestimmten exothermen Gemischen möglich; ihre Untersuchung ist aber inzwischen so verfeinert worden, daß sie ebenfalls ein wertvolles reaktionskinetisches Hilfsmittel darstellen.

Wir geben in den folgenden Abschnitten eine kurze Beschreibung der Eigenschaften und der Erzeugung von Stoßwellen und Detonationen. Danach gehen wir auf die wichtigsten Meßmethoden ein, die bisher für reaktionskinetische Untersuchungen angewendet wurden und besprechen einige typische Ergebnisse.

## II. Stoßwellen

### a) Erzeugung und Eigenschaften

In Abb. 1 ist eine einfache Anordnung [10] skizziert, mit der man Stoßwellen erzeugen kann. A und C sind zwei Rohre gleichen Querschnittes, die vor dem Ver-

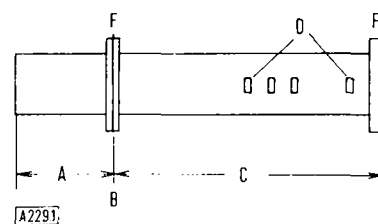


Abb. 1. Skizze einer Anordnung zum Erzeugen von Stoßwellen. A = Antriebsrohr; B = Membran (Kunststoff- oder Metallfolie); C = Stoßrohr; D = Beobachtungsfenster; F = Flansche. Der Druck in A ist vor dem Platzen der Membran B größer als in C.

[9] Th. Grewer, Diss., Göttingen 1959; U. Bonne, Th. Grewer u. H. Gg. Wagner, Z. physik. Chem. N.F. 26, 93 (1960).

[10] E. F. Greene u. J. P. Toennies: Chemische Reaktionen in Stoßwellen, Steinkopff, Darmstadt, 1959.

such durch eine Membran B (z. B. aus Cellophan oder Aluminiumfolie) getrennt sind. In A („Hochdruckteil“) herrscht höherer Druck als in C. Wird die Membran B durch steigenden Druck in A, oder durch Anritzen zum Platzen gebracht, so bildet sich nach kurzer Anlaufstrecke in C ein Strömungsvorgang aus, den wir als Stoßwelle bezeichnen. Dabei ist es zweckmäßig, in A ein „Treibgas“ möglichst geringer Molmasse (z. B. He oder H<sub>2</sub>) zu verwenden [10]. In Abb. 2 sind die Druckverhältnisse, nachdem sich die Stoßwelle entwickelt hat, eingezeichnet.

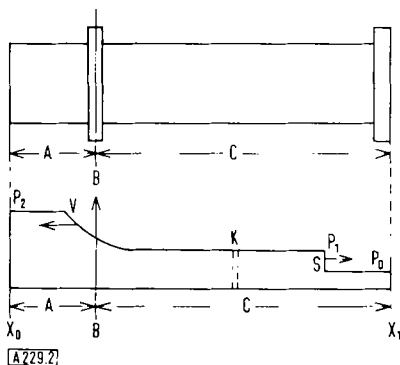


Abb. 2. Druckverhältnisse kurze Zeit nach dem Ausbilden der Stoßwelle S.  $P_0$  = Anfangsdruck in C;  $P_2$  = Anfangsdruck in A;  $P_1$  = Druck hinter der Stoßwelle S;  $x_0$  = Rohrende von A;  $x_1$  = Rohrende von C; S läuft in der Pfeilrichtung. V = Abbau des Druckes  $P_2$  in A durch eine Verdünnungswelle. Der Pfeil zeigt die Laufrichtung an. K = Kontaktfläche. Hier grenzen die Gase aus A und C aneinander

Wie in der Abb. 2 angedeutet, wird die Stoßwelle S durch einen außerordentlich steilen Drucksprung charakterisiert. Der Übergang von  $P_0$  nach  $P_1$  findet, wie Messungen an einatomigen Gasen ergaben, innerhalb einer sehr kurzen Zeitspanne ( $t < 10^{-9}$  sec) statt. Der Drucksprung pflanzt sich, bezogen auf die Schallgeschwindigkeit  $c_0$  des ruhenden Gases in C, mit Überschallgeschwindigkeit fort.

Die Stoßwelle komprimiert das Gas in C, die dafür notwendige Arbeitsleistung wird der (praktisch isentropen) Entspannungsleistung des Gases im Rohr A entnommen. Der Abbau des Druckes in A von  $P_2$  auf  $P_1$  er-

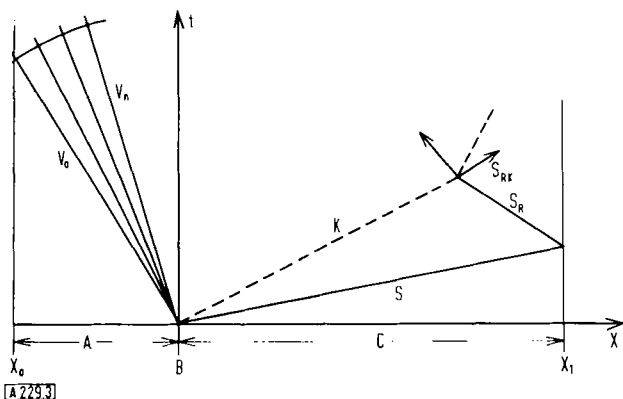


Abb. 3. Ort-Zeit-Diagramm der Spuren der verschiedenen Strömungsvorgänge in den Rohren A und C während der ersten Phase des Druckausgleichs. V = Verdünnungsfächer, der zur Charakterisierung des Abbaues des Anfangsdruckes  $P_2$  in A dient. S = einfallende Stoßwelle in positiver x-Richtung.  $S_R$  = am geschlossenen Rohrende  $x_1$  reflektierte Stoßwelle. K = Kontaktfläche, an der die Gase aus A und C aneinander grenzen.  $S_{RK}$  = mögliche Wechselwirkung von  $S_R$  mit der Kontaktfläche (s. Text)

folgt dabei durch eine Verdünnungswelle [\*], deren „Kopf“  $V_0$  sich mit Schallgeschwindigkeit in das Gas in A hineinbewegt. Mit zunehmender Verminderung des Druckes in der Verdünnungswelle (Abb. 2, rechts von  $V_0$ ) sinkt die Temperatur des Gases. Gleichzeitig nimmt dessen kinetische Energie zu. Das Gas in A wird in positiver x-Richtung in Bewegung gesetzt. In Abb. 3 sind in einem Ort-Zeit-Diagramm die Spuren eingetragen, die den verschiedenen Vorgängen in den Rohren A und C entsprechen. Wir charakterisieren hier den Abbau des Druckes in A durch einen „Verdünnungsfächer“. Längs der eingezeichneten Linien  $V_0$  bis  $V_n$  im x-t-Diagramm sind die Temperatur, der Druck und die Differenz  $w-c$  von örtlicher Geschwindigkeit  $w$  der Gasteilchen und örtlicher Schallgeschwindigkeit  $c$  konstant [\*\*]. Die vollständige Beschreibung bis zum Druckausgleich im Stoßrohr ist ziemlich kompliziert, vgl. z. B. *Oswatitsch* [11]. Wir interessieren uns hier nur für die erste Phase, etwa bis die Verdünnungswelle V das Rohrende von A erreicht hat.

Wir brauchen dann Störungen, die sich in positiver x-Richtung ausbreiten, sobald  $V_0$  das Ende  $x_0$  erreicht hat, nicht zu berücksichtigen. Wenn wir nicht zu lange Stoßrohre benutzen, können wir in dieser Phase mit gut konstanter Ausbreitungsgeschwindigkeit S rechnen. Sobald die Stoßwelle S das Rohrende  $x_1$  erreicht, beobachten wir eine weitere Eigenschaft von Stoßwellen: feste Wände reflektieren Stoßwellen als Stoßwellen. Die in diesem Fall senkrecht reflektierte Stoßwelle  $S_R$  läuft in ein bereits komprimiertes Gas hinein und verursacht damit eine weitere Kompression und Erwärmung. In Abb. 3 ist noch die Spur K eingezeichnet. K bedeutet das Voranschreiten der „Kontaktfläche“, welche das durch die Kompression in der Stoßwelle erhitzte Gas von dem durch die Entspannung in A abgekühlten Gas trennt. Beim Durchgang durch K ändert sich die Dichte, der Druck bleibt konstant. Nach einiger Zeit trifft die reflektierte Stoßwelle  $S_R$  auf die Kontaktfläche K (Abb. 3). Dabei können je nach den Zustandsgrößen der Gase vor und hinter K verschiedene Erscheinungen auftreten. Es können vom Ort der Wechselwirkung in positiver x-Richtung entweder eine Stoßwelle oder eine Verdünnungswelle ausgehen. Wenn besondere Bedingungen eingehalten werden, kann aber auch erreicht werden, daß sich keine Störung in positiver x-Richtung ausbreitet. Dieser letzte Fall hat eine gewisse Bedeutung für die Konstruktion eines besonderen Stoßrohres erlangt, auf den wir weiter unten noch etwas näher eingehen.

Die im Vorangehenden qualitativ beschriebenen Vorgänge in einem Stoßrohr lassen sich verhältnismäßig einfach theoretisch behandeln [11–13]. Die Änderung der Zustandsgrößen durch eine Stoßwelle in einem chemisch nicht reagierenden Gas kann durch die Erhal-

[\*] Verdünnungssstöße, d. h. sprunghafter Abbau des Druckes, sind aus thermodynamischen Gründen nicht möglich.

[\*\*] Das gilt für ein Rohr konstanten Querschnittes und für die eine Phase des Druckabbaues, solange  $V_0$  noch nicht  $x_0$  erreicht hat.

[11] K. *Oswatitsch*: Gasdynamik, Verlag Springer, Wien 1952.

[12] R. *Sauer*: Einführung in die theoretische Gasdynamik, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960.

[13] R. *Courant* u. K. O. *Friedrichs*: Supersonic Flow and Shock Waves, Verlag Interscience, New York 1948.

tungssätze von Masse, Impuls und Energie und die Gasgleichung beschrieben werden. Experimente ergeben nur eine geringe Abhängigkeit der Stoßwelle von den Vorgängen an den Rohrwänden; dies hat zur Folge, daß man schon mit der Näherung einer „eindimensionalen“ Beschreibung der Strömung in vielen Fällen ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erzielt. (Die Stoßfront bildet im allgemeinen eine nur sehr schwach gekrümmte, praktisch senkrecht zur Rohrwand stehende Fläche). Unter der vereinfachenden Annahme konstanter spezifischer Wärme der Gase und Vernachlässigung des Einflusses von Reibung und Wärmeleitung lassen sich die Zustandsgrößen unmittelbar hinter der Stoßfront in Abhängigkeit von einem einzigen Parameter, der Geschwindigkeit der Stoßwelle oder dem Quotienten  $S/c_0 = M$ , der *Mach-Zahl* der Stoßwelle darstellen.

Die Theorie ergibt für das Druckverhältnis:

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{2 \kappa M^2 - (\kappa - 1)}{\kappa + 1}$$

( $\kappa$  = Verhältnis der spezifischen Wärmen  $C_p/C_v$ ). Für große *Mach-Zahlen* wird  $\frac{P_1}{P_0} \sim M^2$

Tabelle 1. *Mach-Zahlen* und  $P_1/P_0$  für Ar ( $\kappa \approx 1,67$ ) und Luft ( $\kappa \approx 1,40$ )

<i>M</i>	$P_1/P_0$ ( $\kappa \approx 1,67$ )	$P_1/P_0$ ( $\kappa \approx 1,40$ )
1	1	1
1,5	2,57	2,5
2	4,75	4,5
3	11,10	10,0
4	19,75	18,5
5	31,0	29,0

Das uns besonders interessierende Temperaturverhältnis  $\frac{T_1}{T_0}$  hängt in etwas komplizierterer Weise mit *M* zusammen.

$$\frac{T_1}{T_0} = \frac{2 \kappa M^2 - (\kappa - 1)}{\kappa + 1} \cdot \frac{(\kappa - 1) M^2 + 2}{(\kappa + 1) M^2}$$

In Tabelle 2 sind *Mach-Zahlen* und Temperaturverhältnisse  $T_1/T_0$  eingetragen.

Tabelle 2. *Mach-Zahlen* und  $T_1/T_0$ -Werte

<i>M</i>	$T_1/T_0$ $\kappa \approx 1,67$	$T_1/T_0$ ( $\kappa \approx 1,40$ )
1	1	1
1,5	1,49	1,34
2	2,09	1,70
3	3,65	2,60
4	5,90	4,1
5	8,7	5,80

Wir wollen noch auf das im Vergleich zu einer adiabatisch-isentropen Verdichtung bei gleichem  $\frac{P_1}{P_0}$  stets größere Verhältnis der Temperaturen  $\frac{T_1}{T_0}$  bei der Verdichtung durch eine Stoßwelle hinweisen. Das ist eine Folge der Zunahme der Entropie des Gases hinter der Stoßfront. Die Kompression durch eine Stoßwelle ist ein irreversibler Prozeß (siehe dazu Abb. 4). Zum Schluß geben wir als Beispiel Werte für die einfallende und reflektierte Stoßwelle in einem Stoßrohr mit  $H_2$  im Antriebsrohr und Xe im Versuchsrohr.

Ausgangswerte:

$$H_2: T_0 = 300^\circ K; P_0 = 10 \text{ atm}$$

$$Xe: T_0 = 300^\circ K; P_0 = 1 \text{ cm Hg}$$

1. Einfallende Stoßwelle:

$$M_1 = 4; P_1 = 19,8 \text{ cm Hg}; T_1 = 1764^\circ K; S_1 = 712 \text{ m/sec}$$

2. Reflektierte Stoßwelle:

$$P_R = 99,3 \text{ cm Hg}; T_R = 3750^\circ K; S_R = 379 \text{ m/sec}$$

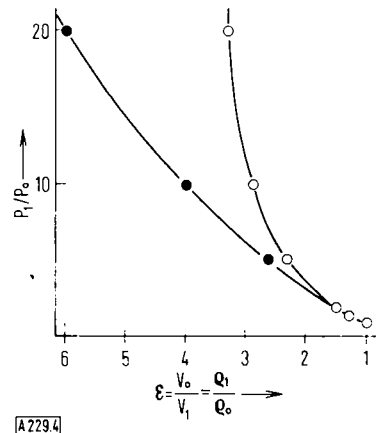


Abb. 4. In der Abbildung sind für ein Edelgas mit  $\kappa = \frac{C_p}{C_v} = 1,67$  in Abhängigkeit vom Verhältnis der Dichten  $\rho_1/\rho_0$  vor und nach der Kompression die entsprechenden Verhältnisse von Druck und Temperatur für isentrope (Kurve —●—) und für Stoßwellen-Verdichtung (Kurve —○—) aufgetragen.  $\rho_1/\rho_0$  ist in diesem Fall gleich dem Kompressionsverhältnis  $\epsilon = V_0/V_1$ . (*V* bedeutet das Volumen, welches das Gas bei der Kompression durch einen Kolben in einem sonst geschlossenen Gefäß einnimmt).

Wir haben eine kurze Einführung in die Physik der Stoßwellen gegeben, soweit sie für unsere Zwecke notwendig schien und gehen jetzt auf die Frage ein, welche Vor- und Nachteile wir bei der Anwendung von Stoßwellen auf reaktionskinetische Probleme zu erwarten haben.

#### b) Vor- und Nachteile der Anwendung von Stoßwellen

Der entscheidende Vorteil bei der Anwendung von Stoßwellen liegt in der außerordentlich kurzen Zeit von ca.  $10^{-9}$  bis  $10^{-10}$  sec, in der das Gasgemisch gleichmäßig über annähernd den gesamten Rohrquerschnitt aufgeheizt wird. Während dieser Zeit erfährt ein einzelnes Molekül nur wenige ( $\leq 10$ ) Stöße, die erfahrungsgemäß nicht ausreichen, einen wesentlichen chemischen Umsatz zu erzielen. Wir können daher den Beginn der Reaktion unter sehr gut definierten Bedingungen untersuchen [\*]. Beschränken wir uns, aus später zu behandelnden Gründen, auf verhältnismäßig schnell ablaufende Reaktionen ( $t_R < 5 \text{ msec}$ ), so können wir ferner, bei genügend großer Wahl des Rohrdurchmessers, alle Wandeinflüsse, wie Rekombination von Radikalen, mit großer Wahrscheinlichkeit ausschließen. Das läßt

[\*] Gelegentlich muß man die Zeit berücksichtigen, die bis zur Einstellung des Gleichgewichtes der inneren Freiheitsgrade der Moleküle vergeht. Im allgemeinen laufen diese Vorgänge im Vergleich zu chemischen Reaktionen schnell ab. Für ein zweiatomiges Molekül, z. B.  $Cl_2$ , liegt die Zeit *t*, die bis zum Einstellen des Gleichgewichtes der Freiheitsgrade der Schwingung vergeht, in der Größenordnung von  $\mu\text{sec}$ . ( $T \approx 1500^\circ K$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ ). Die entsprechende Zeit für die Einstellung der Freiheitsgrade der Rotation liegt in der Größenordnung von  $10^{-8}$  sec (siehe auch Seite 935).

sich leicht abschätzen. Maßgebend für den Einfluß der Rekombination von aktiven Teilchen an der Wand ist die Zeit, die ein Teilchen (etwa ein H-Atom), für die Diffusion von der Rohrmitte bis zur Wand braucht. Bei einem Rohrdurchmesser von  $2r = 2\text{ cm}$  liegt  $t_D$  in der Größenordnung von  $10^{-1}$  bis  $10^{-2}\text{ sec}$  (für  $T = 1500^\circ\text{K}$  und  $p = 1\text{ atm}$ ).

$$t_D \approx \frac{r^2}{2D_H} \approx \frac{1}{2 \cdot 20} \text{ sec} \approx 25 \text{ msec}; \quad D_H \approx 20 \text{ cm}^2/\text{sec}$$

Im Vergleich zu den meisten Reaktionszeiten von weniger als  $1\text{ msec}$  ist  $t_D$  lang. Auf jeden Fall kann man den Rohrdurchmesser stets so groß wählen, daß der Einfluß nicht wesentlich wird. Die Bildung von Radikalen an der Rohrwand scheidet aus, da die Wandoberfläche innerhalb der Meßzeiten praktisch auf Zimmertemperatur bleibt.

Wenn wir Messungen hinter der reflektierten Stoßwelle ausführen, dann müssen wir im allgemeinen einen andersartigen Wandeinfluß berücksichtigen, der von der Wechselwirkung zwischen reflektierter Stoßwelle und der von der Gasströmung hinter der einfallenden Stoßwelle kurz vorher aufgebauten Grenzschicht herrührt. Bei kleinen Rohrdurchmessern erhalten wir unter Umständen relativ große Inhomogenitäten der Zustandsgrößen in der Ebene senkrecht zur Rohrachse. Experimente von *Cohen* und *Strehlow* [14] sowie *Skinner* [15] ergaben bei einatomigen Gasen nur einen geringen Effekt, jedoch stieg die Störung z. B. bei gasförmigen Kohlenwasserstoffen im Stoßrohr an. Abgesehen von dieser Fehlerquelle, die man gelegentlich berücksichtigen muß, haben wir in den Stoßwellen ein Mittel an der Hand, Reaktionen allein in der Gasphase unter gleichmäßigen Bedingungen zu untersuchen.

Ein besonderer Vorteil ist der relativ geringe apparative Aufwand, den man zum Erzeugen verhältnismäßig hoher Temperaturen (für chemische Zwecke etwa bis  $6000^\circ\text{K}$ ) braucht. Den Druckbereich, in dem man die Untersuchung anstellen möchte, kann man in ziemlich weiten Grenzen durch geeignete Wahl der Anfangsdrucke in den Rohren A und C variieren. (Das Temperaturverhältnis  $\frac{T_1}{T_0}$  hängt nur von dem Verhältnis der Drucke  $P_2$  in A und  $P_0$  ab).

Welche Nachteile müssen nun in Kauf genommen werden?

Die wesentlichen Beschränkungen bei der Anwendung von Stoßwellen liegen in der verhältnismäßig kurzen zur Verfügung stehenden Meßzeit, während der die Störungen, hervorgerufen durch die Strömungsvorgänge im Stoßrohr, ohne Einfluß sind. Es gibt dafür hauptsächlich zwei Ursachen: Sobald die Verdünnungswelle  $V_0$  am Ende des Rohres A angekommen ist, kehrt sie ihre Richtung um und läuft jetzt hinter der Stoßfront her. Das bewirkt nach einiger Zeit eine Abschwächung der Stoßfront, d. h. die Werte der Zustandsgrößen hinter der Stoßfront hängen dann von der Zeit ab. Durch ein langes Hochdruckrohr läßt sich der Beginn dieses Einflusses hinauszögern. Weiterhin wird für einfallende Stoßwellen die Meßzeit entweder durch das Vorbeilaufen der Kontaktfläche K oder der reflektierten Stoß-

welle  $S_R$  vom Rohrende  $x_1$  an der Meßstelle begrenzt. Wenn wir die Messungen nur hinter der reflektierten Stoßwelle anstellen wollen, wird die Meßzeit im allgemeinen durch die Störung beschränkt, die durch die Wechselwirkung von reflektierter Stoßwelle und Kontaktfläche ausgeht (Abb. 3).

In Tabelle 3 sind für einfallende Stoßwellen verschiedener *Mach*-Zahlen in einer Entfernung von  $2\text{ m}$  von der Membran die Meßzeiten angegeben, die durch Vorbeilaufen von Stoßwelle und Kontaktfläche bestimmt werden.

Tabelle 3. Meßzeiten in  $2\text{ m}$  Entfernung von der Membran (Versuchsgas im Testrohr: Argon)

M	t (msec)	$T_1$ °K
1,205	16,8	355
1,408	7,44	420
1,598	4,61	480
1,939	2,61	610
2,236	1,85	715
3,070	0,993	1075
4,502	0,554	2100
7,182	0,310	5050

Ähnliches gilt auch für die Meßzeiten hinter reflektierten Stoßwellen. Wenn wir also nicht sehr lange Stoßrohre verwenden (bei denen man durch den Einfluß der wachsenden Grenzschicht hinter der Stoßfront in Schwierigkeiten kommt), dann eignen sich für die Untersuchung mit Stoßwellen nur chemische Reaktionen, deren Reaktionszeit in der Größenordnung von msec oder darunter liegt.

Infolge der kurzen, störungsfreien Meßzeit war es bisher nicht möglich, Proben aus dem Gasgemisch hinter der Stoßfront zu entnehmen [\*]. Der Verlauf des chemischen Umsatzes muß mit physikalischen Methoden verfolgt werden [\*\*]. Auf die in Frage kommenden Verfahren gehen wir im nächsten Abschnitt ein.

### c) Methoden zur Messung der Geschwindigkeit von Stoßwellen

Die notwendige Bedingung für die Auswertung von Messungen irgendeiner Größe, die mit dem Verlauf der chemischen Reaktion zusammenhängt, ist die Kenntnis von bestimmten Bezugswerten der Zustandsgrößen. Die für Stoßwellenexperimente geeigneten Werte sind z. B. Druck, Temperatur und Dichte unmittelbar hinter der Stoßfront, wo noch kein wesentlicher chemischer Umsatz stattgefunden hat. Vorteilhaft wäre die direkte gleichzeitige Messung zweier Zustandsgrößen, jedoch ist bisher nur in wenigen Fällen die Messung der Dichte mittels des *Mach-Zehnder*-Interferometers befriedigend gelungen. Wir sind deshalb meistens auf ein indirektes Verfahren angewiesen. Solange noch keine wesentliche chemische Reaktion abgelaufen ist, sind die Zustandsgrößen eindeutig von der Geschwindigkeit der Stoßwelle und den Zustandswerten des von der Stoßwelle noch unbeeinflussten Gases abhängig. Messungen der Geschwindigkeit der Stoßwelle lassen sich verhältnismäßig leicht und mit hinreichender Genauigkeit ausführen. Es ist dabei zweckmäßig, die Messungen in unmittelbarer

[\*] Die Anwendung schnell arbeitender „Laufzeit“-Massenspektrometer ( $10^{-4}\text{ sec}$  für ein Spektrum) könnte hier Analysen möglich machen.

[\*\*] Ein Verfahren, das in Stoßrohren das „Einfrieren“ des Zustandes des Gasgemisches hinter der Stoßfront durch schnelle Abkühlung annähernd verwirklicht, wurde kürzlich von *Glick*, *Squire* und *Hertzberg* angegeben, s. dazu Seite 932.

[14] R. A. *Strehlow* u. A. *Cohen*, J. chem. Physics 30, 257 (1959).

[15] G. B. *Skinner*, J. chem. Physics 31, 268 (1959).

Umgebung der Meßstelle auszuführen, wo die Veränderung der mit dem chemischen Umsatz zusammenhängenden Größe verfolgt wird. Auf diese Weise kann der Einfluß der zwar geringen, aber doch nicht immer zu vernachlässigenden Abbremsung der Stoßwelle durch die entstehende Grenzschicht berücksichtigt werden. Das zu berechnende Temperaturverhältnis hängt ungefähr quadratisch von der *Mach*-Zahl ab. Unsicherheiten in der Messung der Geschwindigkeit wirken sich daher relativ stark aus.

Aus der Entfernung zweier oder mehrerer Meßstellen und dem zeitlichen Abstand der Signale, die die Stoßwelle beim Vorbeilaufen hervorruft, wird deren Geschwindigkeit berechnet. Das gebräuchlichste Verfahren zur Erzeugung eines Signals durch die Stoßwelle beruht auf der Ablenkung eines schmalen, nahezu parallelen Lichtbündels durch den Dichtegradienten der Stoßfront. Abb. 5 zeigt eine typische Anordnung. Diese Anordnung hat die Vorteile, daß sie nicht zu teuer, schnell aufzubauen und sehr betriebssicher ist. Die Zeitauflösung liegt in der Größenordnung von  $\mu\text{sec}$  und wird bei sorgfältigem Aufbau hauptsächlich durch die geringe Krümmung der Stoßfront begrenzt. Das Verfahren versagt,

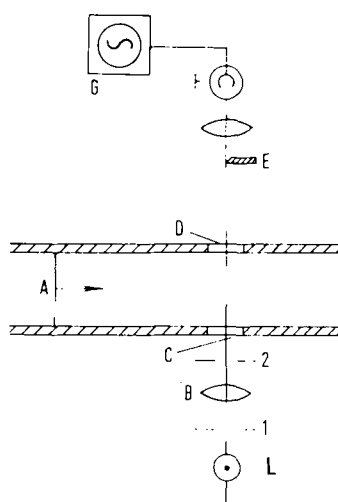


Abb. 5. Skizze einer Anordnung, in der die Stoßwelle (A) durch Ablenken eines schmalen Lichtbündels ein Signal erzeugt. Der Spalt 1 wird mit der Linse (B) in die Ebene der Blende (E) abgebildet. Die Abbildung geschieht mit einem schmalen Lichtbündel, das der Spalt 2 aussondert, und das durch die Fenster (C und D) genau senkrecht zur Achse des Stoßrohres fällt. Die Blende (E) wird so eingestellt, daß sie gerade das Bild des Spaltes 1 vollständig bedeckt. Sobald die Stoßwelle das Lichtbündel durchquert, wird Licht durch den Gradienten der Dichte in der Stoßfront seitlich an der Blende vorbeigelenkt und fällt auf die Photokathode (F) eines Sekundärelektronenvervielfachers. Das elektrische Signal wird mittels eines Kathodenverstärkers in einen Oszillographen (G) gegeben. L = Lichtquelle

wenn der Dichtesprung innerhalb des schmalen Lichtbündels geringer wird, als ungefähr 1 % der Dichte der Luft unter Normalbedingungen entspricht. In der Literatur wird eine Anzahl von Variationen dieses Prinzips beschrieben, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Eine Zusammenstellung findet man z. B. bei *Toennies* und *Greene* [10].

Eine grundsätzlich andere Methode verwendet die Messung der Widerstandsänderung sehr dünner Metallfolien (Dicke etwa einige  $\mu$ ), die durch das erhitzte Gas hinter der Stoßfront erwärmt werden. Die Ansprechzeit liegt ebenfalls in der Größenordnung von  $\mu\text{sec}$ . Oberhalb der *Mach*-Zahl 3 können zuverlässige Messungen ausgeführt werden.

Die Bestimmung der Geschwindigkeit der Stoßwelle aus der Druckänderung empfiehlt sich nicht, weil die piezoelektrischen Empfänger vorläufig nur für starke Stoßwellen emp-

findlich genug sind. Außerdem ist die Störanfälligkeit infolge der Wanderung von induzierten Stoßwellen innerhalb des Empfängers ziemlich groß.

Gelegentlich wird auch das erhitzte Gas hinter der Stoßfront dazu benutzt, bis kurz vor den Überschlag aufgeladene Ionisationssonden zum Durchschlag zu bringen, sobald die Stoßwelle an den Elektroden vorbeiläuft. Das Verfahren ist einfach und eignet sich gut für starke Stoßwellen ( $M > 4$ ). Die Zeitauflösung kann auch hier bis auf  $10^{-6}$  sec gebracht werden.

#### d) Verfahren zur Messung von Größen, die mit der chemischen Reaktion zusammenhängen

Da wir fast immer die Zeitabhängigkeit der Meßgröße hinter der Stoßfront bestimmen, müssen wir zuvor eine Bemerkung über die Zeitmessung machen. Grundsätzlich sind bei Bestimmungen der Zeitdifferenz  $\Delta t$  zwischen zwei Werten einer Größe hinter der Stoßfront die Bewegung des Gases an der Meßstelle zu berücksichtigen. Zur Veranschaulichung s. Abb. 6. Hier sind die Spuren der Stoßfront S und der Bewegung von Teilchen hinter der Stoßfront eingetragen. Ein Beobachter am Ort  $x_0$  erhält die Zeitdifferenz  $\Delta\tau$  zwischen Vorbeilaufen der Stoßfront und Eintreffen des Volumenelementes  $a$ . Tatsächlich befindet sich das Volumenelement  $a$

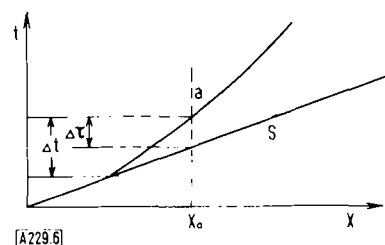


Abb. 6. In einem Ort-Zeit-Diagramm sind die Spuren der einfallenden Stoßwelle S und der hinter der Stoßfront in Bewegung gesetzten Gas- teilchen eingetragen. Die Meßstelle befindet sich am Ort  $x_0$ .

aber schon während der Zeit  $\Delta t$  unter der Einwirkung der Stoßwelle. Diese Zeitspanne ist für unsere reaktions- kinetischen Zwecke maßgebend. Für eine konstante Strömungsgeschwindigkeit  $w$  hinter der Stoßfront leiten wir ab:

$$\Delta t = \Delta\tau \cdot \frac{S}{S-w}$$

$S$  = Geschwindigkeit der Stoßwelle

$w$  = Geschwindigkeit der Strömung hinter der Stoßwelle, relativ zur Wand des Stoßrohres (Ruhender Beobachter)

Mit dem Massenerhaltungssatz

$$S \cdot \rho_0 = (S-w) \rho_s$$

$\rho_0$  = Anfangsdichte

$\rho_s$  = Dichte kurz hinter der Stoßfront

ergibt sich

$$\Delta t = \Delta\tau \cdot \frac{\rho_s}{\rho_0}$$

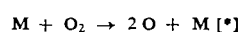
Im allgemeinen müssen wir also den Dichteverlauf zur Auswertung der Meßgröße hinter der Stoßfront kennen. Nur bei Messungen im Gasgemisch hinter der am Rohr- ende reflektierten Stoßwelle  $S_R$  entfällt diese Schwierig- keit, weil die Geschwindigkeit  $w$  der Strömung der Gas- teilchen dort relativ zur Rohrwand null ist.  $\Delta t$  wird gleich  $\Delta\tau$ .

d 1) Messung des Dichteverlaufs,  
Dissoziation von O<sub>2</sub>;  
Interferometrische Verfahren

Die Messung der zeitlichen Änderung des Wertes einer Zustandsvariablen oder einer direkt davon abhängenden anderen Größe (Brechungsindex) läßt im allgemeinen nur Schlüsse auf den Ablauf der Gesamtreaktion zu. Wir erhalten z. B. Angaben über die gesamte Reaktionszeit, oder, in später zu beschreibenden Anordnungen, Angaben über die Induktionszeit der Reaktion. Nur wenn es sich um eine sehr einfache Reaktion mit eindeutig bekanntem Reaktionsmechanismus handelt, lassen sich auch detailliertere Schlüsse über die Größe von Geschwindigkeitskonstanten einzelner Reaktionsschritte ziehen. Beispiele wären Dissoziationsreaktionen nach dem Schema



oder



Wir können in diesen Fällen z. B. mittels eines *Mach-Zehnder*-Interferometers den Verlauf des Brechungsindex hinter der Stoßfront messen. Hieraus läßt sich der Dichteverlauf berechnen, wenn wir die mittlere Molekularpolarisation konstant oder in guter Näherung konstant ansetzen dürfen [\*\*]. Für den Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Dichte gilt bei einer nichtabsorbierten Wellenlänge für Gase (vgl. dazu z. B. *M. Born* [16]):

$$(1) \quad n-1 \approx \frac{\rho}{m} \cdot 2\pi \cdot \sum_i x_i \alpha_i$$

$\alpha_i$  = Molekularpolarisation (cm<sup>3</sup>/Mol)

$x_i$  = Molenbruch

$n$  = Brechungsindex

$m$  = mittlere Molmasse

$\rho$  = Dichte

Auf der anderen Seite können wir bei bekannter Stoßwellengeschwindigkeit aus den Erhaltungssätzen, der Gasgleichung und einem Ansatz über die Bildungsgeschwindigkeit der Teilchenarten den Verlauf der Dichte mit der Zeit berechnen. Man muß das so lange für verschiedene angenommene Bildungsgeschwindigkeiten wiederholen, bis Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung erzielt ist. Wenn man sich nicht auf den Anfang der Reaktion beschränkt oder das zu untersuchende Gas nicht mit großen Mengen eines Inertgases (Ar, N<sub>2</sub>) verdünnt [\*\*\*], ist dieses Verfahren äußerst umständlich und ohne Rechenmaschine schwer ausführbar. Bisher wurde damit nur eine chemische Reaktion untersucht, und zwar haben *Byron* [17] und *Mathews* [18] Messungen der Dissoziationsgeschwindigkeit von O<sub>2</sub> im Temperaturbereich

[\*] Experimente legen den Schluß nahe, daß es sich hierbei um reine Reaktionen II. Ordnung zwischen den Ausgangsstoffen handelt. Kettenmechanismen scheinen nicht aufzutreten.

[\*\*] In einigen Fällen bleibt diese trotz der Reaktion erfahrungsgemäß konstant.

[16] *M. Born*: Optik, Springer, Berlin - Göttingen - Heidelberg 1933.

[\*\*\*] Hier läßt sich das Gleichungssystem soweit vereinfachen, daß analytische Ausdrücke angegeben werden können.

[17] *S. R. Byron*, J. chem. Physics 30, 1380 (1959).

[18] *D. L. Mathews*, Phys. Fluids 2, 170 (1959).

von 3000 bis 4900°K ausgeführt. Die Genauigkeit scheint recht gut zu sein. Die Autoren geben die Geschwindigkeitskonstante etwa bis auf einen Faktor 2 bis 3 an.  $k_{O_2}$  läßt sich in diesem Temperaturbereich darstellen durch

$$k_{O_2} \approx 5 \cdot 10^6 \cdot T^{1/2} \left( \frac{59380}{T} \right)^3 \exp \left( - \frac{118760}{R \cdot T} \right) \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$$

118760 cal/Mol entspricht der Dissoziationsenergie von Sauerstoff. Das Glied  $\left( \frac{59380}{T} \right)^3$  soll die Mitwirkung der Schwingungsenergie der Moleküle bei der Dissoziation berücksichtigen.

Häufiger wurden mit dem *Mach-Zehnder*-Interferometer Messungen der Relaxationszeit von Schwingungen zweiatomiger und mehratomiger Moleküle ausgeführt.

d 2) Messung der Dichte mittels Absorption  
weicher Röntgenstrahlen durch  
zugemischtes Xenon

Die Messung des Dichteverlaufs mittels der Absorption weicher Röntgenstrahlen ( $\lambda \approx 5-20 \text{ \AA}$ ) durch zu gemischte schwere Edelgase wie Xenon, wurde zuerst für Detonationen in Knallgas von *Kistiakowsky* und *Kydd* [19] verwendet (s. Seite 940). Später wurde diese Methode auch für Reaktionen hinter Stoßwellen von *Kistiakowsky* und *Gardiner* [20] sowie *Pink*, *Knight* und *Duff* [21] benutzt.

Das zeitliche Auflösungsvermögen läßt sich etwa bis auf 10<sup>-6</sup> sec bringen. Die Schwierigkeit bei diesem Verfahren liegt in der Herstellung einer genügend intensiven, und über Zeiten von etwa 100 μsec bis ca. 500 μsec gut konstanten Quelle für weiche Röntgenstrahlen. Außerdem kann die Kinetik der untersuchten Reaktionen von den großen Mengen zugesetzten Edelgases (40-95 %) beeinflusst werden. *Pink*, *Knight* und *Duff* haben im Stoßwellenrohr zwischen 3000 und 6000°K die Dissoziationsgeschwindigkeit von Sauerstoff gemessen. Durch andersartige Versuche von *Camac* und *Vaughan* (siehe Seite 929), die mit sehr hoher Zeitauflösung ( $t \approx 5 \cdot 10^{-7}$  bis 10<sup>-6</sup> sec) ausgeführt wurden, konnte es wahrscheinlich gemacht werden, daß in diesem Temperaturbereich die Gleichgewichte der Rotation und Schwingung des O<sub>2</sub>-Moleküls etwa um den Faktor 1000 bis 10 schneller als das Gleichgewicht für die O<sub>2</sub>-Dissoziation eingestellt werden. Deshalb kann die Temperatur hinter der Stoßwelle vor Beginn der Dissoziation hinreichend genau bestimmt werden.

In Tabelle 4 sind die Messungen verschiedener Autoren zusammengefaßt. Es wird hier die Konstante der Rekombination  $k_R$  von O-Atomen angegeben, die mit der Konstante für die Dissoziation  $k_D$  von O<sub>2</sub> nach  $k_R = \frac{k_D}{K_c}$  mit  $K_c = \frac{[O]^2}{[O_2]}$  zusammenhängt.  $K_c$  ist die Gleichgewichtskonstante bei der Meßtemperatur.

Zum Schluß der Tabelle sind Messungen aufgeführt, die nach dem Prinzip der Lichtabsorption von O<sub>2</sub>-Molekülen im

[19] *G. B. Kistiakowsky* u. *P. H. Kydd*, J. chem. Physics 25, 824 (1956).

[20] *G. B. Kistiakowsky* u. *W. C. Gardiner*, J. chem. Physics 35, 1765 (1961).

[21] *J. P. Pink*, *H. T. Knight* u. *R. E. Duff*, J. chem. Physics 34, 1942 (1961).



Tabelle 4. Rekombinationsgeschwindigkeit von O-Atomen

[°K]	Autoren	Methode	Dreierstoßpartner	$k_R$ [ $l^2/mol^2 \cdot sec$ ]
3500	<i>Pink, Knight, Duff</i>	Röntgenstrahlen	O <sub>2</sub> Xe O	4,6·10 <sup>8</sup> 1,3·10 <sup>8</sup> 1,4·10 <sup>9</sup>
3500	<i>Byron</i>	<i>Mach-Zehnder</i>	O <sub>2</sub> Ar O	4,8·10 <sup>8</sup> 4,5·10 <sup>7</sup> 9,9·10 <sup>8</sup>
3500	<i>Matthews</i>	<i>Mach-Zehnder</i>	O <sub>2</sub>	8·10 <sup>8</sup>
3500	<i>Camac, Vaughan</i>	UV-Absorption	O <sub>2</sub> Ar O	1,6·10 <sup>8</sup> 5,2·10 <sup>7</sup> 1,3·10 <sup>9</sup>
3500	<i>Evans, Schexnayder</i>	UV-Absorption	O <sub>2</sub>	1·10 <sup>9</sup>

Gebiet des *Schumann-Runge*-Kontinuums um 1450 Å ausgeführt wurden. Die Methode wird zusammen mit dem Beispiel der Brom-Dissoziation weiter unten beschrieben.

*Kistiakowsky* und *Gardiner* [20] stellten mit der Methode der Absorption weicher Röntgenstrahlen Messungen der Dissoziationsgeschwindigkeit von Wasserstoff im Temperaturbereich von 3000–4500 °K an. Sie benutzen Mischungen von 17 % H<sub>2</sub> in Xe und 47 % H<sub>2</sub> in Xe.

Wir stellen die Ergebnisse zusammen mit älteren Messungen von *Farkas* und *Sachsse* [22] in Tabelle 5 dar. Für die Stoßpartner Xe, Ar ergeben sich nach bekannten Ansätzen: Methode des „Übergangszustandes“

$$k_D = A \cdot T^{-1/2} \exp\left(-\frac{D}{R \cdot T}\right) \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$$

und für H<sub>2</sub>

$$k_D = A \cdot T^{-3/2} \exp\left(-\frac{D}{R \cdot T}\right) \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$$

Tabelle 5. Dissoziationsgeschwindigkeit von H<sub>2</sub>

[°K]	Autoren	Methode	Stoßpartner	$A$ [ $l/Mol \cdot sec$ ]
300	<i>Farkas, Sachsse</i>	Photochem. Dissoziation	H <sub>2</sub> Ar H	1,8·10 <sup>17</sup> 2·10 <sup>14</sup> 2·10 <sup>14</sup>
3000 bis 4500	<i>Kistiakowsky u. Gardiner</i>	Stoßrohr	H <sub>2</sub> Xe H	1,8·10 <sup>17</sup> 1,8·10 <sup>14</sup> 1,2·10 <sup>15</sup>

$D$  ist die Dissoziationsenergie von Wasserstoff beim absoluten Nullpunkt:  $D = 4,477 \text{ eV} = 103,23 \text{ kcal/Mol}$ .

*Kistiakowsky* und *Gardiner* schätzen die Genauigkeit ihrer Messungen von  $k_D$  etwa bis auf den Faktor 2–4 ein.  $k_D$  ändert sich im Temperaturbereich von 300 bis 4500 °K ungefähr um 25 Zehnerpotenzen, und es ist immerhin bemerkenswert, daß mit den verhältnismäßig primitiven Ansätzen der kinetischen Gastheorie dennoch eine hinreichend genaue Wiedergabe der experimentellen Werte zu erreichen ist.

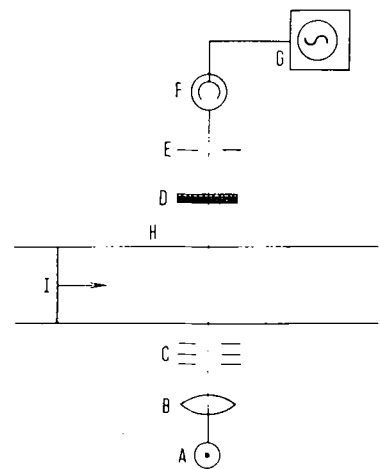
### d 3) Spektroskopische Verfahren

Eine weitere Möglichkeit für reaktionskinetische Untersuchungen an Stoßwellen bietet sich, wenn wir den Konzentrationsverlauf einer oder mehrerer geeigneter Teilchenarten aus der Lichtabsorption in Abhängigkeit von

[22] *L. Farkas u. H. Sachsse*, Z. physik. Chem., Abt. B 27, 111 (1934).

der Zeit bestimmen können. Dafür ist genügend hohe Zeitauflösung der Anordnung zu fordern. In Frage kommen kontinuierliche, Banden- und Linienabsorption. Ganz entscheidend geht hierbei die Kenntnis der Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von Temperatur und Konzentration ein. Bisher ist dies nur für wenige Moleküle und eine Anzahl von Atomen der Fall, wobei Atome im allgemeinen für Messungen ausscheiden, weil deren Linienspektrum meist im Vakuum-UV liegt, was häufig zu große apparative Schwierigkeiten bedingt. Das gilt z. B. für die an sich erwünschte Messung der Konzentration freier H-Atome aus der Absorption der *Lyman*-Serie.

Als Beispiel einer endothermen Reaktion sollen zunächst Messungen der Geschwindigkeit der Dissoziation von Br<sub>2</sub> besprochen werden, die von *Palmer* und *Hornig* [23] unter Ausnutzung der Lichtabsorption von Br<sub>2</sub> im Bereich um 4390 Å ausgeführt wurden. Die Versuchsanordnung ist schematisch in Abb. 7 wiedergegeben.



A 229 7

Abb. 7. Skizze der Anordnung zur Messung der Licht-Absorption von Brom-Molekülen hinter der einfallenden Stoßwelle (I). Die Linse (B) erzeugt ein annähernd paralleles Lichtbündel aus dem durch die drei Spalte (C) ein schmales Bündel von ca. 1 mm Breite ausgesondert wird. Das Interferenz-Filter (D) hat eine Halbwertsbreite von 180 Å und läßt nur Licht um 4390 Å auf die Photozelle (F) (RCA 931 A) gelangen. Der Spalt (E) begrenzt den Raumwinkel der Licht-Emission der Brommoleküle, die einsetzt, sobald diese durch die Stoßwelle (I) erhitzt sind. Die Signale werden durch einen Oszillographen (G) angezeigt.

A: Lichtquelle, H: Glasrohr

Brom hat im Bereich vom UV bis ca. 5100 Å eine kontinuierliche Absorption. Im längerwelligen Gebiet schließt sich ein Bandensystem an. Das Filter sondert ein Wellenlängenintervall um 4390 Å aus. In Abb. 8 (siehe Seite 928) sind Oszillogramme wiedergegeben, die für Stoßwellen in zwei verschiedenen Mischungen erhalten wurden.

In der Mischung mit 10 % Br<sub>2</sub> in Ar ist die Temperaturabnahme durch die Dissoziation von Br<sub>2</sub> hinter der Stoßfront relativ klein. Anders dagegen verhält sich reines Br<sub>2</sub>. Hier ist die Abnahme der Temperatur so stark, daß trotz der beginnenden Dissoziation die Konzentration (Teilchen pro cm<sup>3</sup>) von Br<sub>2</sub> zunimmt. Wir finden deshalb einen Anstieg der Absorption hinter der Stoßfront.

Der Extinktionskoeffizient von Br<sub>2</sub> kann aus der Höhe  $H$  des Ausschlages auf dem Oszillogramm unmittelbar

[23] *H. B. Palmer u. D. F. Hornig*, J. chem. Physics 26, 98 (1957).

nach dem Vorbeilaufen der Stoßfront bestimmt werden. Es darf angenommen werden, daß an dieser Stelle noch kein wesentlicher Anteil des  $\text{Br}_2$  dissoziiert ist, und daß sämtliche Freiheitsgrade der Moleküle im Gleichgewicht sind, d. h. also, Rotation und Schwingung sind

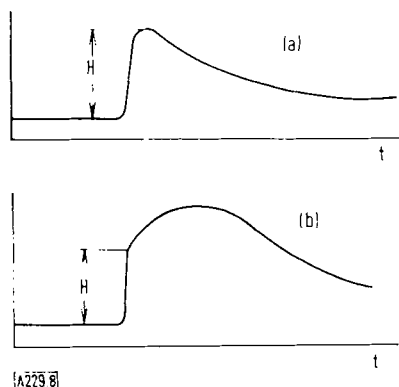


Abb. 8. Zwei Oszillogramme wie sie mit der Versuchsanordnung von Palmer und Hornig erhalten wurden. Aufgetragen ist qualitativ die Änderung der Absorption mit der Zeit durch die  $\text{Br}_2$ -Moleküle beim Durchgang der Stoßwelle durch das Lichtbündel (Abb. 7). Wir finden zunächst einen sprunghaftigen Anstieg der Absorption durch die Verdichtung der Stoßwelle. Die anschließende Änderung ist der Dissoziation des Broms zuzuschreiben. (a) 10 %  $\text{Br}_2$  in Ar; (b) 100 %  $\text{Br}_2$ . Ordinat: % Absorption  
Abszissen: Zeit

angeregt. Für die Anregung der Rotation sind nach Messungen von Hornig [24, 25], Greenspan [26] u. a. für zweiatomige Moleküle etwa 5–10 Stöße erforderlich. Aus Messungen der Schalldispersion (vgl. dazu etwa [27] ist bekannt, daß zur Schwingungsanregung etwa  $10^2$ – $10^3$  Stöße erforderlich sind, während zur Dissoziation bei Versuchstemperatur ca.  $10^5$  Stöße erforderlich sein werden (s. u.). Es gibt also ein ausreichendes Intervall, in dem die obige Annahme erfüllt ist. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse wurde aus der gemessenen Geschwindigkeit der Stoßwelle die Temperatur und mit der Anfangskonzentration von  $\text{Br}_2$  vor der Stoßwelle die Konzentration des  $\text{Br}_2$  vor Einsetzen der Reaktion ermittelt. Aus Messungen mit variiert Geschwindigkeit der Stoßwellen wird dann die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Temperatur und der Konzentration von  $\text{Br}_2$  bestimmt.

Palmer und Hornig werteten nur den Anfang des Kurvenverlaufes auf den Oszillogrammen hinter der Stoßfront aus. Dadurch vereinfachte sich das Auswerteverfahren erheblich. Wir können hier im einzelnen nicht darauf eingehen, geben aber eine Liste der verschiedenen Korrekturen an, die trotz vereinfachender Annahmen gemacht werden mußten.

Es wurden berücksichtigt:

1. Der Einfluß der sinkenden Temperatur hinter der Stoßfront auf den Extinktionskoeffizienten und auf die gesamte Dichte.
2. Der Einfluß der Bewegung des Gases hinter der Stoßfront. Umrechnung von „Labor“-Zeit  $\Delta\tau$  in „wahre“ Zeit  $\Delta t$  (s. Seite 925).

[24] D. F. Hornig u. E. F. Greene, J. chem. Physics 21, 617 (1953).

[25] W. H. Andersen u. D. F. Hornig, Molecular Physics 2, 49 (1959).

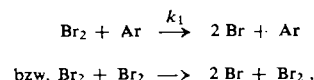
[26] M. Greenspan, J. acoust. Soc. America 22, 568 (1950).

[27] K. F. Herzfeld u. T. A. Litovitz: Dispersion and Absorption of Ultrasonic Waves, Academic Press, New York 1958.

3. Der Einfluß der Eigenemission des Gases auf die Absorption.

Der Einfluß des Dichtegradienten hinter der Stoßfront auf die Ablenkung des durch das Stoßrohr fallenden Lichtbündels (Abb. 7) wurde nicht berücksichtigt. Da der Spalt (2) sehr schmal gemacht worden ist (ca. 1 mm), könnte durch die Ablenkung des Lichtbündels auf die Spaltkanten eine zusätzliche Absorption vorgetäuscht werden. Wahrscheinlich ist der Einfluß bei den Mischungen mit 10 %  $\text{Br}_2$  in Ar klein; er könnte jedoch bei den Versuchen mit reinem  $\text{Br}_2$  merkbar werden.

Die Messungen wurden im Temperaturbereich zwischen 1300 und 2200 °K ausgeführt und ergaben Werte für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktionen



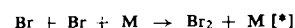
die sich gut an die bei niedrigen Temperaturen bestimmten anschließen. Das Bemerkenswerte ist hier wiederum, daß damit die Konstante  $k_1$  im Bereich von 300 °K bis 2200 °K bekannt ist. Sie ändert darin ihren Betrag um 27 Zehnerpotenzen. Eine gute Wiedergabe der Abhängigkeit von der Temperatur erreicht man durch den Ausdruck:

$$k_1 \approx 2 \cdot 10^7 T^{1/2} \left( \frac{45500}{R \cdot T} \right)^3 \cdot \exp \left( - \frac{45500}{R \cdot T} \right) \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$$

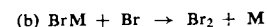
(T zwischen 1000 ° und 2200 °K).

Das Glied  $\left( \frac{45500}{RT} \right)^3$  soll den Beitrag berücksichtigen, den die Freiheitsgrade der Schwingung bei der Reaktion bei höheren Temperaturen liefern. Die Dissoziationsenergie von  $\text{Br}_2$  beträgt 45,5 kcal/Mol.

Für die gegenläufige Reaktion, der Rekombination von Br-Atomen zu  $\text{Br}_2$ -Molekülen, können wir mit großer Wahrscheinlichkeit einen Mechanismus über einen Dreierstoß annehmen [3, 4].



M ist dabei ein Dreierstoßpartner, der ein  $\text{Br}_2$ -Molekül oder irgendein zugemischtes Inertgas sein kann. M nimmt bei der Rekombination wenigstens einen Teil der freiwerdenden Energie auf, so daß das gebildete  $\text{Br}_2$ -Molekül stabil bleibt. Unter Umständen muß aber auch ein Mechanismus der Rekombination nach



berücksichtigt werden. BrM bedeutet eine labile Zwischenverbindung von Br und einem geeigneten Partner. Mechanismen dieser Art wurden zuerst von H. Eyring [28] bei Messungen der Rekombination von Jod vorgeschlagen.

Wir können die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  aus Messungen der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  für die Dissoziation von  $\text{Br}_2$  und der aus thermodynamischen Da-

[\*] Dasselbe gilt für eine Anzahl anderer einfacher Reaktionen wie  $\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$  oder  $\text{J} + \text{J} + \text{M} \rightarrow \text{J}_2 + \text{M}$ .

[28] H. Eyring u. G. V. Rollefson, J. Amer. chem. Soc. 54, 170 (1932).

ten bekannten Gleichgewichtskonstanten  $K_c$  berechnen [\*]. Aus der bekannten Beziehung

$$K_c = \frac{[\text{Br}]^2}{[\text{Br}_2]} = \frac{k_1}{k_2} \quad [\text{Br}] = \text{Konzentration in Mol/l}$$

folgt

$$k_2 = \frac{k_1}{K_c}$$

Für Argon als Dreierstoßpartner geben *Palmer* und *Hornig* Werte für  $T = 1380^\circ\text{K}$ ; von  $k_2 = 5,3 \cdot 10^8 \text{ l}^2/\text{Mol}^2 \cdot \text{sec}$  und für  $T = 1770^\circ\text{K}$  von  $k_2 = 2,9 \cdot 10^8 \text{ l}^2/\text{Mol}^2 \cdot \text{sec}$  an. Wir bemerken nur eine geringe Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  der Rekombination. Das ist aus dem Energieerhaltungssatz zu verstehen. Die Aktivierungsenergie  $E_2$  der Reaktion  $\text{Br} + \text{Br} + \text{M} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{M}$  muß gleich der Differenz der Aktivierungsenergie  $E_1$  für die Hinreaktion  $\text{Br}_2 + \text{M} \rightarrow 2 \text{Br} + \text{M}$  und der Dissoziationsenergie  $D$  sein. In unserem Falle ist aber  $E_1 \approx D$ , also  $E_2 \approx 0$ .

Ob die aus den Ergebnissen abzuleitende geringe Verkleinerung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  mit zunehmender Temperatur ein echter Effekt ist, läßt sich heute noch nicht sicher entscheiden, weil die Meßgenauigkeit im Hinblick auf diese Frage noch nicht hinreicht. Jedenfalls ergaben Versuche von *Britton* und *Davidson* [29] an  $\text{Br}_2$  mit einer ganz ähnlichen Anordnung wie eben beschrieben, praktisch keine Abhängigkeit von der Temperatur für  $k_2$ . Versuche ähnlicher Art an  $\text{J}_2$  von *Britton*, *Davidson*, *Schott* und *Gehmann* [30] deuteten auf eine Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten der Rekombination für  $\text{J}_2$  mit steigender Temperatur. In Tabelle 6 ist ein Teil der Ergebnisse der Stoßwellenuntersuchungen an  $\text{Br}_2$  und  $\text{J}_2$  zusammengestellt.

Tabelle 6. Geschwindigkeit der Rekombination von Br- oder J-Atomen. (Ar als Dreierstoßpartner). Angaben in  $\text{l}^2/\text{Mol}^2 \cdot \text{sec}$

$T [^\circ\text{K}]$	1380	1538	1770	Autoren
$k_2 (\text{Br})$	$5,3 \cdot 10^8$ $3,5 \cdot 10^8$	$3,8 \cdot 10^8$ $3,3 \cdot 10^8$	$2,9 \cdot 10^8$ $3,1 \cdot 10^8$	<i>Hornig</i> u. <i>Palmer</i> <i>Davidson</i> u. <i>Britton</i>
$k_2 (\text{J})$	$4,1 \cdot 10^8$	$3,6 \cdot 10^8$	$3,0 \cdot 10^8$	<i>Davidson</i> et al.

Auf ein ähnliches, optisches Verfahren bei der Messung der Dissoziation von Sauerstoff bei hohen Temperaturen (3000 bis  $9000^\circ\text{K}$ ) wurde bereits auf Seite 926 hingewiesen. *Camac* und *Vaughan* [31] sowie *Evans* und *Schexnayder* [32] verwendeten die Änderung der Lichtabsorption durch Sauerstoffmoleküle hinter der Stoßfront zur Messung der Geschwindigkeit der Dissoziation. Es wird die kontinuierliche Absorption im Bereich um  $1470 \text{ \AA}$  des Sauerstoffmoleküls benutzt. Die Schwierigkeit besteht bei diesem Verfahren hauptsächlich in der Bestimmung des Extinktionskoeffizienten für Sauerstoff in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentrationen. Außerdem muß der Einfluß der Schwingungsrelaxation auf die Temperaturberechnung hinter der Stoßfront vor Beginn der Reaktion berücksichtigt werden. *Camac* und *Vaughan* [31] haben besondere Messungen bei hoher Zeitauflösung ausgeführt, wonach dieser Einfluß unterhalb  $6000^\circ\text{K}$  vernachlässigt werden kann. Dieselben Autoren geben für den Temperaturbereich von  $3500$  bis  $7000^\circ\text{K}$  für die

[\*] Die formal auf diese Weise zu gewinnende Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  braucht für andere Reaktionen nicht immer einem wirklich vorkommenden Reaktionsschritt zu entsprechen.

[29] *D. Britton* u. *N. Davidson*, *J. chem. Physics* 25, 810 (1956).

[30] *D. Britton*, *N. Davidson*, *W. Gehmann* u. *G. Schott*, *J. chem. Physics* 25, 804 (1956).

[31] *M. Camac* u. *A. Vaughan*, *Res. Rep.* 84 (AFBMD-TR-60-22) Avco-Everett Lab. 1959.

[32] *J. S. Evans*, *Technical Rep. R-92*, NASA 1961; *Ch. J. Schexnayder*, *Technical Rep. R. 108*, NASA 1961.

Geschwindigkeitskonstante der Dissoziationen in Gemischen mit 98 % Ar und 2 %  $\text{O}_2$  folgenden Ausdruck an:

$$k_{\text{D}(\text{Ar})} \approx 6 \cdot 10^{13} \left( \frac{118800}{R \cdot T} \right) \cdot \exp \left( - \frac{118800}{R \cdot T} \right) \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$$

Die Autoren glauben bis auf etwa  $\pm 20$  bis 30 % genau gemessen zu haben.

*Evans* und *Schexnayder* [32] stellen ihre Meßergebnisse ohne spezielle Annahme für den Reaktionsprozeß nach  $\lg k_{\text{D}} = \lg A - \frac{B}{T}$  dar.

Für den Bereich von  $5000$  bis  $9000^\circ\text{K}$  ergibt sich:

$$\lg k_{\text{D}(\text{Ar})} = 10,4942 - \frac{1,6313 \cdot 10^4}{T}$$

Wir müssen im Auge behalten, daß diese ermutigenden Ergebnisse nur möglich waren, weil es sich hier, wie bei endothermen Reaktionen häufig, um sehr einfache Reaktionsmechanismen handelt.

### Beispiel einer exothermen Zerfallsreaktion

Ganz erheblich größere Schwierigkeiten treten auf, wenn wir exotherme Reaktionen untersuchen wollen. Hier haben wir mit dem Auftreten von Ketten und Verzweigungsreaktionen zu rechnen, deren quantitativer Mechanismus nur in wenigen Fällen (z. B.  $\text{H}_2 - \text{O}_2$ ,  $\text{H}_2 - \text{Br}_2$ ) als gesichert gelten kann. Wir sind darum häufig nur in der Lage, Angaben über den gesamten Ablauf der Reaktion zu machen.

Bei der Anwendung von Stoßwellen auf exotherm reagierende Gasgemische müssen wir meist das zu untersuchende Gemisch mit großen Mengen Inertgas verdünnen [\*], weil wir sonst wegen der zusätzlichen Energieproduktion durch die Reaktion sich beschleunigende Stoßwellen erhalten, die schließlich in einen Vorgang, den man mit Detonation bezeichnet (siehe dort) übergehen können. Eine in der Methode sehr ähnliche Versuchsanordnung wie die von *Palmer* und *Hornig* wurde kürzlich von *Michel* [33] zur Untersuchung des Zerfalls von Hydrazin aufgebaut.

An die Stelle des Filters der in Abb. 7 gezeichneten Versuchsanordnung wurde ein kleiner Quarz-Spektrograph gesetzt. Auf diese Weise konnte der zeitliche Verlauf der Absorption des Lichtes in einem Wellenlängenbereich um  $2300 \text{ \AA}$  gemessen werden, in dem  $\text{N}_2\text{H}_4$  eine starke kontinuierliche Absorption aufweist. Die Messungen wurden hinter der am Rohrende reflektierten Stoßwelle ausgeführt. Das verwendete Gasgemisch bestand zum größten Teil aus Argon mit 0,03 bis 0,3 Vol.-%  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Sauerstoff wurde sorgfältig ferngehalten. Die Werte von Druck und Temperatur hinter der reflektierten Stoßwelle lagen um  $P_3 = 3 \text{ bis } 7 \text{ atm}$  und  $T_3 = 1000 \text{ bis } 1500^\circ\text{K}$ . Sie wurden aus Messungen der Geschwindigkeit der einfallenden Stoßwelle berechnet. Infolge der sehr geringen Konzentration von Hydrazin können in ausreichender Näherung Druck und Temperatur hinter der Stoßfront über den Bereich der Reaktionszone als konstant angesehen werden.

Aus den Stoßwellenexperimenten von *Michel* läßt sich einfach ein Maß für die Zerfallszeit ableiten. Man vergleicht für verschiedene Bedingungen die Zeiten, die bis zum Zerfall der Hälfte der ursprünglich vorhandenen

[\*] Wir müssen in Kauf nehmen, den Reaktionsmechanismus durch das Inertgas u.U. zu stören. In manchen Fällen ist ein Schluß vom Verhalten verdünnter Gemische auf unverdünnte nur mit Vorsicht zu ziehen.

[33] *K. W. Michel*, Dissertation Universität Göttingen 1962.

N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Moleküle vergehen. Es ergibt sich für konstante Temperatur

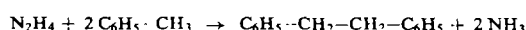
$$\tau_{1/2} \sim [\text{N}_2\text{H}_4]^{1/2}$$

und bezogen auf konstante Hydrazinkonzentration am Beginn der Reaktion:

$$\tau_{1/2} \approx 10^{-12} \cdot \exp\left(\frac{40000}{RT}\right) \text{ sec; } T = 1000-1500^\circ\text{K}$$

Der Zusammenhang von  $\tau_{1/2}$  mit dem Mechanismus des Hydrazinzerfalls kann kompliziert sein. Aus diesen Messungen allein lassen sich Schlüsse schwer ziehen. Die von Michel gemessene „Aktivierungsenergie“ stimmt nicht mit der von Swarc [34] gefundenen überein.

Über den Zerfallsmechanismus des Hydrazins ist bisher wenig bekannt. Swarc [34] hat Messungen der Reaktion



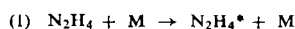
bei niedrigen Drucken ausgeführt. Er bestimmte die Änderung der Hydrazinkonzentration längs der Rohrachse in einem durch ein geheiztes Rohr strömenden Gasgemisch. Er nimmt als ersten Schritt für den Hydrazinzerfall die Reaktion  $\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow 2 \text{NH}_2$  an. Die Aktivierungsenergie dafür wird zu  $E = 60 \text{ kcal/Mol}$  gefunden. Swarc versucht seine Meßergebnisse mit der Annahme eines unimolekularen Zerfalls zu deuten. Neuerdings hat Gilbert [35] die Messungen von Swarc nochmals kritisch bearbeitet und kommt zu dem Schluß, daß in dem niederen Druckbereich, in dem Swarc gemessen hat, die Versuche besser mit einem bimolekularen Zerfallsmechanismus erklärt werden können, wenn man die ungleichmäßige Temperaturverteilung im Gas am Beginn der Einströmung in das heiße Rohr über dem Rohrquerschnitt berücksichtigt. Dieser Einfluß wurde von Swarc vernachlässigt.

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion  $\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow 2 \text{NH}_2$  ergibt sich danach für Drucke unterhalb einer Atmosphäre zu

$$k \approx 10^{16} \cdot \exp\left(-\frac{60000}{RT}\right) \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$$

Vorausgesetzt ist dabei die hinreichend schnelle Weiterreaktion von NH<sub>2</sub> mit Toluol.

Die Zerfallsgeschwindigkeit  $\frac{d[\text{N}_2\text{H}_4]}{dt}$  des Hydrazins wird bei niedrigen Drucken angenähert proportional dem Quadrat des Druckes gefunden, was besser zu der Annahme eines bimolekularen Prozesses paßt. Gilbert nimmt deshalb als einleitende Reaktionen an:



Der Stern soll ein energiereiches Molekül andeuten. Die Energie wird in den Schwingungsfreiheitsgraden gespeichert. Bei niederen Drucken ist für dieses Schema der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Reaktion 1. Das entspricht dem bekannten, von Lindemann [36] und Hinshelwood [37] vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus für einige Zerfalls- oder Umlagerungsreaktionen größerer Moleküle, deren Geschwindigkeit bei hohen Drucken proportional dem Druck (1. Ordnung) und bei niedrigen Drucken proportional dem Quadrat des

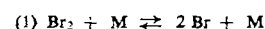
Druckes gefunden wird (2. Ordnung) [\*]. Vgl. dazu auch Rice und Ramsperger [38]; Kassel [39] und Slater [40].

Über die Weiterreaktionen des Radikals NH<sub>2</sub> beim Hydrazinzerfall bestehen bisher nur Vermutungen. Messungen der Flammengeschwindigkeit [\*\*] bei niedrigen Drucken (30 bis 200 mm Hg) und bei 1 atm ergaben praktisch keine Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom Druck. Das deutet auf bestimmende Schritte der Reaktion nach 2. Ordnung. Entsprechend der qualitativen Beziehung für die Flammengeschwindigkeit  $\Lambda \approx \sqrt{\frac{\bar{D}}{\tau_R}}$ , wobei  $\bar{D}$  den mittleren Diffusionskoeffizienten für aktive Teilchen in der Flammenzone und  $\tau_R$  ein Maß der Reaktionszeit bedeuten, finden wir mit  $\bar{D} \sim \frac{1}{P}$  und  $\tau_R \sim \frac{1}{P^2}$  für eine Reaktion zweiter Ordnung  $\Lambda$  unabhängig vom Druck.

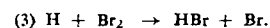
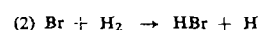
Die von Michel für  $\tau_{1/2}$  gefundene Abhängigkeit von der Temperatur  $T_S$  ergibt eine „Aktivierungsenergie“ von 40 kcal/Mol. Dieser Betrag setzt sich vermutlich aus Anteilen der Einleitungsreaktion (1)  $E \approx 60 \text{ kcal/Mol}$  und solchen für bisher nicht genau bekannte Folgereaktionen zusammen.

Kürzlich wurde das exotherme System Wasserstoff-Brom von Britton und Cole [41] im Stoßwellenrohr untersucht. Von Bodenstein [42, 43] und Mitarbeitern stammen sorgfältige Messungen bei niederen Temperaturen, durch die sowohl Reaktionsmechanismus wie auch die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden konnten. Es ist nun interessant, das quantitative Verhalten der Reaktionsschritte auch bei höheren Temperaturen zu kennen.

Die wesentlichen Reaktionen sind eine Einleitungsreaktion bzw. Rekombinationsreaktion:



und zwei Kettenschritte



Bestimmend für die Geschwindigkeit der Umsetzung ist die Reaktion (2), nachdem im ersten Moment Brom-Atome nach (1) gebildet worden sind. Britton und Cole benutzten in ihren Experimenten stark mit Argon verdünnte Mischungen von Brom und Wasserstoff (etwa 1 % H<sub>2</sub>; 1 % Br<sub>2</sub>; 98 % Ar). Dadurch wurde die Temperaturänderung durch die Reaktion hinter der Stoßfront sehr klein gehalten, was die Auswertung erheblich erleichterte.

Als Meßmethode bietet sich wiederum die optische Bestimmung der Änderung der Bromkonzentration mit der Zeit nach dem von Palmer und Hornig angewendeten Verfahren

[\*] Beispielsweise konnten der Zerfall von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; Azomethan; u. a. und die Umlagerung von cis-Zimtsäuremethylester in die trans-Form u. a. befriedigend nach diesem Schema gedeutet werden.

[38] O. K. Rice u. H. C. Ramsperger, J. Amer. chem. Soc. 49, 1617 (1927); 50, 617 (1928).

[39] L. S. Kassel: Kinetics of Homogeneous Gas Reactions, Chemical Catalog Co., Reinhold, New York 1932.

[40] N. B. Slater, Proc. Cambridge Philos. Soc. 35, 56 (1939).

[\*\*] Der Zerfall von Hydrazin, etwa nach  $\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{H}_2$ , ist eine exotherme Reaktion mit einer Reaktionsenthalpie von 26 kcal/Mol bei 0 °K. Infolgedessen ist eine Flammenerscheinung möglich.

[41] D. Britton u. R. M. Cole, J. physic. Chem. 65, 1302 (1961).

[42] M. Bodenstein u. S. C. Lind, Z. physik. Chem. 57, 168 (1907).

[43] M. Bodenstein u. G. Jung, Z. physik. Chem. 121, 127 (1926).

[34] M. Swarc, Proc. Roy. Soc., Ser. A 198, 267 (1949).

[35] M. Gilbert, Combust. Flame 2, 137 (1958).

[36] F. A. Lindemann, Trans. Faraday Soc. 17, 598 (1922).

[37] C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., Ser. A 113, 230 (1926).

an. In Tabelle 7 sind einige Messungen aus älteren Arbeiten im niederen Temperaturbereich und die Stoßwellenexperimente von Britton und Cole eingetragen.

Tabelle 7. Reaktion zwischen Wasserstoff und Brom

[°K]	Autor	$A$ [l/Mol·sec]	$E_a$ kcal/Mol
500–575	Bodenstein et al.	$5,9 \cdot 10^9$	$18,8 \pm 0,2$
550–600	Bonhoeffer [44] et al.	$2,15 \cdot 10^9$	$18,0 \pm 0,7$
1300–1700	Britton, Cole	$3,54 \cdot 10^9$	$18,3 \pm 1,8$
500–1700	(Mittelwert)	$3,35 \cdot 10^9$	$18,3 \pm 0,1$

Für  $k_2$  wurde die Darstellung  $k_2 = A \cdot T^{1/2} \exp(-\frac{E_a}{R \cdot T})$  gewählt. Die bei hoher Temperatur gemessenen Werte von  $k_2$  schließen sich sehr gut an die bei niedriger Temperatur bestimmten an. Die Meßgenauigkeit reicht aber noch nicht aus, um etwa eine experimentelle Unterscheidung zwischen verschiedenen theoretischen Ansätzen zu treffen, die über die Annahme relativ primitiver Prozesse nach der kinetischen Gastheorie hinausgehen.

#### d 4) Verfahren zur Messung von Induktionszeiten

Ein weiteres Maß, das häufig zur Charakterisierung exothermer Reaktionen verwendet werden kann, ist die Induktionszeit. Sie gibt die Zeitspanne vom Einstellen der Bedingungen hinter der Stoßfront bis zum Einsetzen heftiger Reaktionen an. Diese Definition ist nicht eindeutig, sie hängt von der Empfindlichkeit der Anordnung und auch von der verwendeten Meßgröße etwas ab. Man kann z. B. zur Bestimmung von  $t_i$  oft das Auftreten eines mit dem heftigen Einsetzen der Reaktion gekoppelten Lichtblitzes, die Messung einer bestimmten Konzentration eines Radikals (OH) oder eines bestimmten Gradienten der Dichte verwenden. Es hat sich herausgestellt, daß alle diese Größen am Beginn der Reaktion häufig qualitativ wie in Abb. 9 verlaufen.

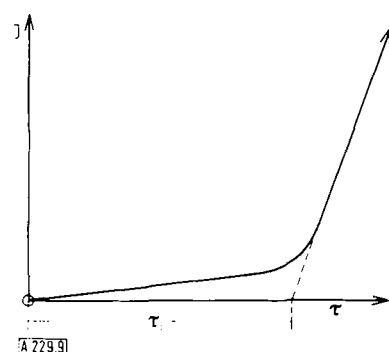


Abb. 9. Anstieg verschiedener Meßgrößen  $J$  mit der Zeit für den Beginn der Reaktion (schematisch).  $J$  = Lichtemission, Dichtegradient oder Absorption

Wegen der verhältnismäßig starken Änderung der Meßgröße im Bereich um  $t_i$  ergeben die verschiedenen Methoden keine allzu großen Unterschiede in den Werten von  $t_i$ . Grob können wir uns das z. B. für eine Reaktion mit Kettenverzweigung so vorstellen: In Zeiten von der Größenordnung  $t_i$  beschleunigt sich die Reaktion durch

[44] K. F. Bonhoeffer, F. Bach u. E. A. Moelwyn-Hughes, Z. physik. Chem. Abt. B 27, 71 (1931).

das Zusammenwirken von Radikalbildungs-, Ketten- und Verzweigungsreaktionen. Man findet einen angenähert exponentiellen Anstieg der Meßgröße mit der Zeit. (Die Temperatur bleibt zunächst, wie man abschätzen kann, für  $t \leq t_i$  annähernd konstant. Danach wirkt zusätzlich die Temperatursteigerung beschleunigend auf die Reaktion.) Wenn die Empfindlichkeitsgrenze der verschiedenen Anordnungen in einem Bereich liegt, in dem schon in Zeitspannen nach  $t_i$ , die klein gegenüber  $t_i$  selbst sind, starke Änderungen der Meßgrößen auftreten (die Zunahme muß ein mehrfaches der kleinsten noch nachweisbaren Meßgröße betragen), wird man keine sehr großen Unterschiede in den Ergebnissen der verschiedenen Verfahren mehr feststellen. Die bisher angewendeten Verfahren haben eine Empfindlichkeit, die ungefähr diesen Verhältnissen entspricht. Wir besprechen als Beispiel die Messung von Induktionszeiten in n-Hexan-Luftgemischen von K. Terao [45]. Die Versuchsanordnung ist in Abb. 10 schematisch dargestellt.

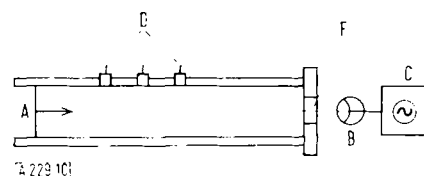


Abb. 10. Versuchsanordnung nach Terao. In den Endflansch des Stoßrohres ist ein Fenster F eingebaut, durch das der mit einsetzender Reaktion gekoppelte Lichtblitz hinter der reflektierten Stoßwelle (A) auf die Photokathode des Sekundärelektronenvervielfachers (B) fällt. Die Geschwindigkeit der einfallenden Stoßwelle wurde mit besonders konstruierten Sonden D gemessen, die auf Druckänderungen ansprechen C = Oszillograph

Die Messungen wurden in der reflektierten Stoßwelle vorgenommen. Der Oszillograph registrierte gleichzeitig die Signale von den Sonden zur Messung der Geschwindigkeit der einfallenden Stoßwelle und das Signal der Photozelle, welche den Lichtblitz nach der Reflexion der Stoßwelle aufnahm

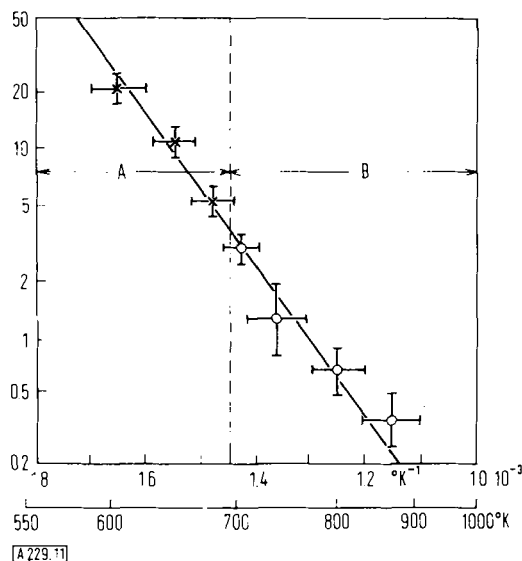


Abb. 11. Abhängigkeit der Induktionszeit von der reziproken absoluten Temperatur  $1/T$  bzw. von der absoluten Temperatur  $T$  für n-Hexan-Luft-Gemische. A Bereich der adiabatischen Verdichtung; B Stoßwellenversuche. Die Strecken an den Meßpunkten bezeichnen den Streubereich Ordinate: Induktionszeit  $\tau_i$  [msec] Abszissen: oben: reziproke absolute Temperatur [ $^{\circ}\text{K}^{-1}$ ] unten: absolute Temperatur [ $^{\circ}\text{K}$ ]

[45] K. Terao, persönliche Mitteilung.

Aus diesen Daten kann die Zeit berechnet werden, die vom Auftreffen der Stoßwelle auf die Stirnfläche und Erscheinen des Lichtblitzes nach Einsetzen der Reaktion in der reflektierten Stoßwelle vergeht. Sie wird als Induktionszeit bezeichnet.

Messungen sind in Abb. 11 eingezeichnet. Interessant sind die ebenfalls eingetragenen Werte für die Induktionszeit bei niedrigeren Temperaturen (600–700 °K), die mit einem anderen Verfahren (adiabatische Kompression) von *Martinengo* und *Wagner* [46] gewonnen wurden. Im Rahmen der Meßgenauigkeit lassen sich die logarithmischen Meßwerte von  $t_i$  über 2 Zehnerpotenzen gut durch eine Gerade verbinden. Wir können etwa schreiben:

$$t_i \approx 10^8 \exp\left(\frac{E}{R \cdot T}\right) \text{ sec} \quad E = 17,4 \text{ kcal/Mol}$$

n-Hexan-Luft-Gemisch mit 1,74 Vol % n-Hexan.  
Temperatur von 600–900 °K.

*E. Schmidt* [47] berichtete über ähnliche Versuche an Gemischen von Kohlenwasserstoffen mit Luft. Daten sind jedoch noch nicht veröffentlicht. *Garvin* und *Plooster* [48] beschäftigten sich mit der Induktionszeit von Brom-Wasserstoffgemischen.

Messungen am System Wasserstoff-Sauerstoff sind von *Steinberg* und *Kaskan* [49] sowie *Schott* und *Kinsey* [50] unternommen worden. Letztere haben als maßgebende Größe zur Bestimmung der Induktionszeit das Erreichen einer bestimmten OH-Konzentration durch Messung des Verlaufs der Absorption im Bandensystem von OH um 3064 Å benutzt. Es ist zu hoffen, mit dieser Methode, bei der die Produktion eines bestimmten Teilchens verfolgt wird, Ergebnisse über Einzelschritte des Reaktionsmechanismus zu bekommen.

#### e) Möglichkeiten der Probenahme hinter einer Stoßwelle

Von *Hertzberg*, *Glick* [51] und *Squire* [52] wurde eine Versuchsanordnung angegeben, bei der man die Strömungsvorgänge im Stoßrohr so einstellen kann, daß das Gas im Stoßrohr eine bestimmte Zeit (in der Größenordnung vom msec) auf der konstanten Temperatur  $T$  gehalten und anschließend durch eine Verdünnungswelle rasch abgekühlt wird. Danach lassen sich Proben entnehmen und auf irgendeine geeignete Weise chemisch analysieren. Man kann reaktionskinetische Schlüsse ziehen, wenn man es so einrichtet, daß die zu untersuchende Reaktion in der Zeit während der das Gasgemisch sich auf der Reaktionstemperatur  $T$  befindet, nicht bis zum Gleichgewicht ablaufen kann.

Besonders geeignet erscheinen für diese Methode Reaktionen mit hoher Aktivierungsenergie, die schon bei relativ geringer Temperaturerniedrigung ihre Geschwindigkeit stark vermindern. Wir geben eine Skizze der Versuchsanordnung in Abb. 12. Die Strömungsvorgänge in diesem Stoßrohr sind qualitativ in Abb. 13 in einem Ort-Zeit-Diagramm eingezeichnet.

[46] *A. Martinengo, H. Gg. Wagner u. D. Zunft*, Z. physik. Chem. N.F. 22, 292 (1959).

[47] *E. Schmidt*, Brennstoff, Wärme, Kraft 10, 295 (1958).

[48] *D. J. Garvin u. M. Plooster*, J. Amer. chem. Soc. 78, 6003 (1956).

[49] *W. E. Kaskan u. M. Steinberg*, 5. Symposium on Combustion, Reinhold, New York 1955, S. 664.

[50] *G. L. Schott u. J. L. Kinsey*, J. chem. Physics 29, 1177 (1958).

[51] *A. Hertzberg u. H. S. Glick*: Fundamental Data obtained from Shock Tube Experiments, AGARDograph 41, Pergamon Press, London 1961).

[52] *A. Hertzberg, H. S. Glick u. W. Squire*, 5. Symposium on Combustion, Reinhold, New York 1955, S. 393.

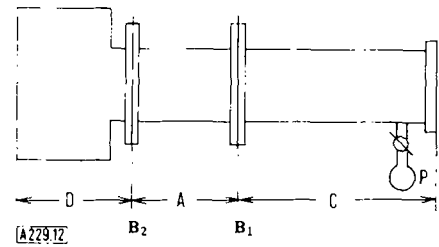


Abb. 12. Versuchsanordnung nach *Hertzberg*, *Glick* und *Squire*.

A und C sind das schon aus der früher beschriebenen Anordnung bekannte Antriebs- und Stoßrohr. Neu hinzu kommt ein großer, vor dem Versuch leergepumpter Behälter D der durch eine zweite Membran  $B_2$  von dem Antriebsrohr A getrennt ist. P bedeutet ein evakuiertes Gefäß mit einem Hahn, in das nach dem Versuch eine Probe für die Analyse des reagierten Gasgemisches aus C eingelassen wird. Kurze Zeit nachdem die Membran  $B_1$  zerstört worden ist, wird die Membran  $B_2$  zum Platzen gebracht. Durch die Strömung in den Behälter D wird eine starke Verdünnungswelle erzeugt, die das Gas hinter der Stoßwelle in C schnell abkühlt.

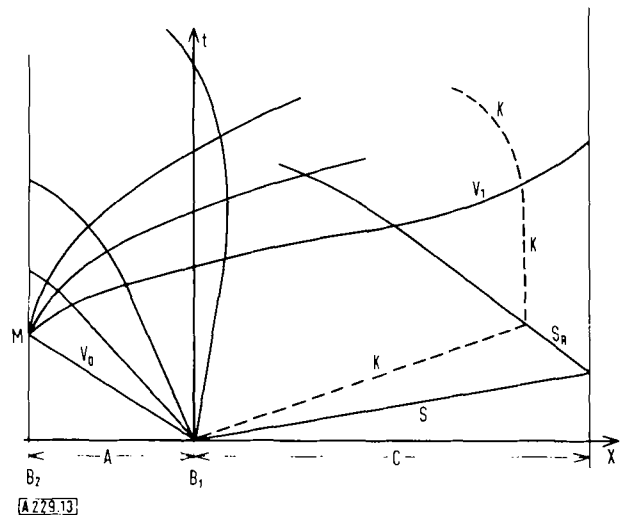


Abb. 13. Qualitatives Ort-Zeit-Diagramm der Strömungsvorgänge in dem Stoßrohr von *Hertzberg* und *Glick*. Durch geeignete Wahl der Anfangsbedingungen läßt sich erreichen, daß die reflektierte Stoßwelle  $S_R$  durch die Kontaktfläche  $K$  hindurchgeht, ohne daß von dieser Stelle eine zweite Stoß- oder Verdünnungswelle in positiver  $x$ -Richtung ausgeht. Weiter ist es möglich, die Gasströmung nach dem Überholen der Kontaktfläche durch die Verdünnungswelle  $V_1$  in Richtung auf den Behälter D festzulegen. Man beachte dazu die Spur der Kontaktfläche  $K$  im oberen Teil der Abbildung. Nach [51]. Bei M: Bersten der Membran  $B_2$ .

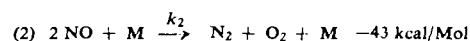
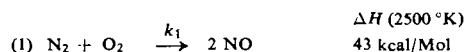
Charakteristisch für diese Anordnung ist die starke Verdünnungswelle  $V_1$ , die durch die Strömung des Gases aus A nach dem Platzen der Membran  $B_2$  in den Behälter D erzeugt wird. Man erreicht dadurch 1. eine im Vergleich zu einem „normalen“ Stoßrohr schnellere Abkühlung des durch die Stoßwellen  $S$  und  $S_R$  komprimierten Gases in C und 2. läßt sich die Bewegungsrichtung des Gases, nachdem die Verdünnungswelle  $V_1$  die Kontaktfläche  $K$  überholt hat, auf den Behälter D hin einstellen. Dadurch wird vermieden, daß an der Stelle der Probenahme am Ende des Stoßrohres, etwa bei  $x_1$ , zu irgendeiner Zeit bis zum vollständigen Druckausgleich Gas aus dem Antriebsrohr A gelangen kann, welches die Analyse des Gasgemisches aus dem Stoßrohr C stören könnte.

Stoßwellen, die in den Behälter D hineinlaufen (z. B.  $S_R$ ), werden darin sehr stark geschwächt und kommen dann (nach der Reflexion an der Behälterrückwand) nicht mehr heraus, weil während der Zeit der Entspannung des Gases von A in D an der Öffnung zwischen A und D die Strömung in guter Näherung Schallgeschwindigkeit annimmt. Störungen mit kleiner Druckänderung breiten sich praktisch mit Schallgeschwindigkeit aus. Stellen im Rohr, an denen die Strömung Schallgeschwindigkeit erreicht, können von kleinen Störungen

gen nicht überwunden werden. Die theoretische Untersuchung der Vorgänge in diesem Stoßrohr ergibt [13, 53, 54], daß das Produkt aus Dichte und Schallgeschwindigkeit auf beiden Seiten der Kontaktfläche gleich sein muß, bevor  $S_R$  die Kontaktfläche erreicht hat, wenn die Stoßwelle  $S_R$  ohne Aussenden von sekundären Störungen durch K hindurchgehen soll. Das läßt sich in vielen Fällen durch Anpassen der Zusammensetzung der Gase im Antriebsrohr A erreichen. Durch diese Maßnahmen bekommt man eine schnelle und ungestörte Abkühlung der Gase nach der Erhitzung durch  $S_R$ . Im „normalen“ Stoßrohr dagegen ist die Geschwindigkeit der Abkühlung geringer und wird auch bei Vermeiden der Wechselwirkung von  $S_R$  mit K durch wiederholte, schwächer werdende Zwischenerhitzungen unterbrochen, weil  $S_R$  am Ende  $x_0$  des Antriebsrohres A reflektiert wird, danach diese Stoßwelle wieder an  $x_1$  usw. (Abb. 3).

Das Verfahren von *Hertzberg*, *Glick* und *Squire* enthält verschiedene Fehlerquellen, die bei der Anwendung der Methode berücksichtigt werden müssen. 1. Zunächst wird das zu untersuchende Gasgemisch durch die einfallende Stoßwelle S vorgeheizt. Eine mögliche beginnende Reaktion des Gasgemisches muß u. U. berücksichtigt werden. 2. Die durch die reflektierten Stoßwellen eingestellte Reaktionstemperatur  $T_3$  wirkt verschieden lange Zeit auf das Gasgemisch ein. Gasteilchen, die sich am Rohrende ( $x_1$ ) befinden, stehen länger unter der Einwirkung von  $T_3$  als Gasteilchen in der Nähe der Kontaktfläche. 3. Schließlich beansprucht die Abkühlung des Gasgemisches durch die Verdünnungswelle  $V_1$  eine endliche Zeit, während der die Zusammensetzung des Gasgemisches noch etwas geändert werden kann. Die Fehlerquellen 1 und 3 wirken sich relativ schwach auf Reaktionen mit starker Temperaturabhängigkeit aus. (Hohe Aktivierungsenergie). Durch die Wahl des Längenverhältnisses von Antriebs- und Stoßrohr und der absoluten Länge des Stoßrohres läßt sich auch der Einfluß der unter 2. genannten Fehlerquelle verringern.

*Hertzberg*, *Glick* und *Squire* untersuchten als erstes Beispiel die Reaktion zwischen Stickstoff und Sauerstoff bei hohen Temperaturen (2000–2800 °K). Die Geschwindigkeit der Umsetzung ist stark temperaturabhängig, so daß die Methode anwendbar erscheint. Die Versuche wurden zunächst unter der wahrscheinlich nicht gut zutreffenden Annahme der folgenden, sehr einfachen Reaktionsschritte ausgewertet:



M war bei den Versuchen Krypton oder Argon. Die Integration der Gleichung für die Bildungsgeschwindigkeit von NO nach diesem Mechanismus:

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_1 [O_2] [N_2] - k_2 [M] [NO]^2$$

liefert einen einfachen Ausdruck:

$$\sqrt{[O_2]_0 [N_2]_0} \cdot K_c [M] \cdot k_2 \Delta t \approx \ln \frac{[NO]_{gl.} + [NO] \Delta t}{[NO]_{gl.} - [NO] \Delta t}$$

$[O_2]_0$  und  $[N_2]_0$  sind hierbei die Anfangskonzentrationen von Sauerstoff und Stickstoff hinter der reflektierten Stoßwelle.  $K_c$  ist die Gleichgewichtskonstante

$$K_c = \frac{[NO]}{[O_2]^{1/2} [N_2]^{1/2}}$$

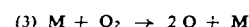
[53] *S. Paterson*, Proc. Roy. Soc. 61, 119 (1948).

[54] *L. G. Napolitano*: Fundamental Data obtained from Shock Tube Experiments, AGARDograph 41, Pergamon Press, London (1961).

$\Delta t$  ist die Zeit, während der das Gemisch auf Reaktionstemperatur war.  $[NO]_{gl}$  ist die Gleichgewichtskonzentration,  $[NO]_{\Delta t}$  die analytisch bestimmte Konzentration. Es wurde bei der Reaktionstemperatur  $[NO]_{gl} \ll [O_2]_0$  und  $k_1 \ll k_2$  berücksichtigt.

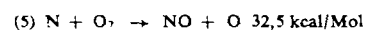
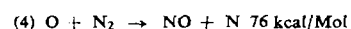
Die Auswertung nach diesem Mechanismus ergab eine Abhängigkeit von  $k_2$  von der Sauerstoffkonzentration,  $k_2 \sim \frac{1}{[O_2]^{1/2}}$ , während die Änderung der Stickstoffkonzentration ohne Einfluß blieb. Die Aktivierungsenergie für  $k_2$  wurde zu  $92 \pm 5$  kcal/Mol bestimmt. Hieraus berechnet sich die Aktivierungsenergie der Reaktion 1 zu  $135 \pm 5$  kcal/Mol. Die Abhängigkeit von  $k_2$  von der Sauerstoffkonzentration deutet darauf hin, daß der angenommene Reaktionsmechanismus nicht richtig ist. Eine erneute Auswertung nach einem zuerst von *Bodenstein* [55] und später von *Zeldovich* [56] vorgeschlagenen Kettenmechanismus ergab bessere Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen.

Die Einleitungsreaktion



erzeugt Sauerstoffatome, die weiterreagieren nach

$\Delta H$  bei 2500 °K



Die Versuchsergebnisse deuten darauf hin, daß die Geschwindigkeit, mit der die Gleichgewichtskonzentration von [O] bzw. [NO] erreicht wird, für die Reaktion (3) größer ist, als für die Bildung von NO [\*]. Unter der dadurch gerechtfertigten Annahme einer während der Bildung von NO annähernd stationären O-Konzentration und der Annahme  $[NO] \ll [O_2]$  läßt sich ein einfacher Ausdruck für die Geschwindigkeit der Bildung von NO am Beginn der Reaktion ableiten.

$$\frac{d[NO]}{dt} \approx \frac{2 K_{O_2}}{[O_2]^{1/2}} \cdot k_4 \cdot [O_2] [N_2] \quad \text{mit } K_{O_2} = \frac{[O]}{[O_2]^{1/2}} \text{ im Gleichgewicht}$$

Setzen wir

$$\frac{2 K_{O_2} \cdot k_4}{[O_2]^{1/2}} = k_1$$

dann bekommen wir mit

$$k_2 \cdot \frac{k_1}{K_{NO}} \quad K_{NO} = \frac{[NO]^2}{[O_2] [N_2]} \quad \text{ebenfalls im Gleichgewicht}$$

die gefundene Abhängigkeit von  $k_2$  mit der Sauerstoffkonzentration

$$k_2 = \frac{2 K_{O_2}}{K_{NO}} \cdot \frac{k_4}{[O_2]^{1/2}} \sim \frac{1}{[O_2]^{1/2}}$$

Die Aktivierungsenergie der Reaktion 4 ergibt sich zu  $74 \pm 5$  kcal/Mol. Die Messungen von *Zeldovich* stimmen mit den hier besprochenen Versuchsergebnissen gut

[55] *M. Bodenstein*, Roczniki Chem. 18, 374 (1938) (Chem. Abstr. 33, 6534 (1939)).

[56] *Y. B. Zeldovich*, Acta Physicochim. U.S.S.R. 21, 577 (1946). Siehe auch *E. Freedmann* u. *J. W. Daiber*, J. chem. Physics 34, 1271 (1961).

[\*] Das läßt sich aus den weiter oben zitierten Messungen der Geschwindigkeit der Dissoziation von Sauerstoff bei hohen Temperaturen abschätzen.

überein. Die Aktivierungsenergie der Reaktion 5 wurde von Kaufmann und Kelso [57] bestimmt.

Hertzberg und Glick untersuchten mit einer ähnlichen Versuchsanordnung die Pyrolyse von Methan und die Reaktion zwischen Kohlenwasserstoffen (Butan, Äthan) und Wasserdampf bei hohen Temperaturen. Wir geben in den Abb. 14 und 15 einen Teil der Versuchsergebnisse wieder.

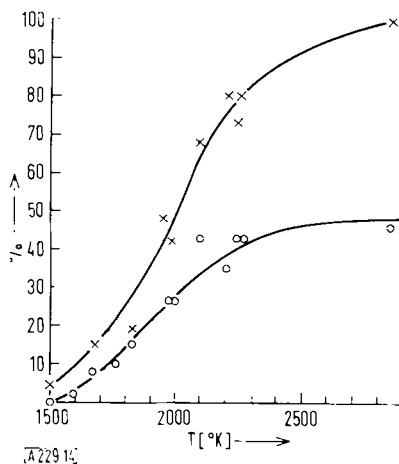


Abb. 14. Methan-Pyrolyse. Bei konstanter Reaktionszeit (etwa 1 msec) sind aufgetragen die Umsätze von Methan in Acetylen und in Äthylen in Abhängigkeit von der Temperatur hinter der reflektierten Stoßwelle SR. [Nach 51].  
x % CH<sub>4</sub> zersetzt  
o % CH<sub>4</sub> umgewandelt in C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

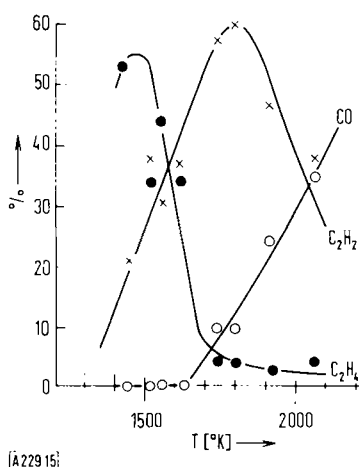


Abb. 15. Reaktion von Butan mit Wasserdampf. Das Ausgangsgemisch hatte eine Zusammensetzung von 1,04 Vol % C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, 16,6 Vol % H<sub>2</sub>O und 82,4 Vol % (Ar + Ne). Bei annähernd konstanter Reaktionszeit (1 msec) sind die Mengen der gebildeten Endprodukte in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur aufgetragen. [Nach 51].

#### f) Messung der Dissoziationsenergie von Stickstoff mittels Stoßwellen

In diesem Abschnitt wollen wir Anwendungen von Stoßwellen besprechen, die nicht unmittelbar in Zusammenhang mit der chemischen Kinetik stehen. Voraussetzung für kinetische Untersuchungen ist die Kenntnis der thermodynamischen Daten der an der Reaktion beteiligten Stoffe. Im allgemeinen ist diese Kenntnis heute ziemlich lückenlos, sofern es sich nicht um instabile Zwischenprodukte, Radikale u. dergl. handelt (z. B.

[57] F. Kaufmann u. J. R. Kelso, J. chem. Physics 21, 751 (1953).

HCO, CH<sub>3</sub>...). Bis vor einigen Jahren war die genaue Dissoziationsenergie des Stickstoffs nicht bekannt, weil wegen des hohen Betrags die üblichen thermischen Methoden versagten und andererseits die Auswertung der Bandenspektren des Stickstoffs die Entscheidung zwischen zwei Werten  $D_0 = 7,37$  oder  $9,76$  eV offen ließ.

Toennies und Greene [58] sowie Christian, Duff und Yarger [59] benutzten zur Bestimmung des Betrages von  $D_0$  Stoßwellen in Stickstoff. Die erforderliche hohe Temperatur von  $T > 4000$  °K für die merkliche Dissoziation in Atome läßt sich mit Stoßwellen leicht herstellen. Die letztgenannten Autoren verwendeten zum Erzeugen der Stoßwelle die Explosion geeigneter Sprengstoffe. Diese Methode wollen wir hier nicht beschreiben, weil sie nur in wenigen Laboratorien ausgeführt werden kann. Wir gehen etwas näher auf die Messungen von Toennies und Greene in einer normalen Anordnung ein. Gemessen wurden die Geschwindigkeiten der einfallenden und der reflektierten Stoßwelle. Die Temperatur hinter der einfallenden Stoßwelle war dabei noch nicht für eine merkliche Dissoziation des Stickstoffs hinreichend. Mit den Meßwerten für die Geschwindigkeit der einfallenden Stoßwelle und mit den beiden in Frage kommenden Dissoziationsenergien wurde jeweils die Geschwindigkeit der reflektierten Stoßwelle berechnet und mit dem Meßwert verglichen. Es ergab sich ausreichende Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung nur für den oberen Wert der Dissoziationsenergie  $D_0 = 9,76$  eV. Abb. 16 gibt eine Skizze der Versuchsanordnung wieder.

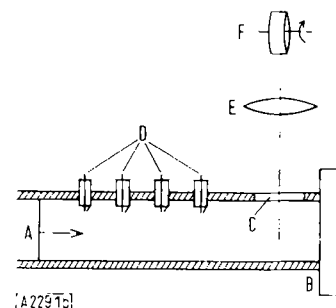


Abb. 16. Versuchsanordnung nach Toennies und Greene. Die Messung der Geschwindigkeit der einfallenden Stoßwelle (A) wurde mit Ionisationssonden (D) ausgeführt (s. Seite 925). Es waren 4 Meßstellen eingebaut, deren Signale mit einem Oszillographen registriert wurden. Das erhitzte Gas hinter der reflektierten Stoßwelle emittierte so stark daß diese mit einer rotierenden Kamera (Trommelkamera, F) photographiert werden konnte. Das Gas im Hochdruckteil war H<sub>2</sub> (bis zu 50 atm), während der Anfangsdruck des Stickstoffs im Stoßrohr 0,5–10 Torr betrug.

B = Endflansch; C = Fenster; E = Linse

Bei der Auswertung der mit der Trommelkamera erhaltenen Aufnahmen ergab sich unmittelbar nach der Reflexion der Stoßwelle am Endflansch eine kurze Periode der Beschleunigung der Stoßwelle, ehe diese konstante Geschwindigkeit erreichte. Toennies und Greene führen dies auf Relaxationseffekte der Schwingungsenergie in den Stickstoffmolekülen hinter der einfallenden Stoßwelle zurück.

Die Meßgenauigkeit der Geschwindigkeit der reflektierten Stoßwelle betrug nur etwa  $\pm 10\%$ . Für die Entscheidung,

[58] J. P. Toennies u. E. F. Greene, J. chem. Physics 26, 655 (1957).

[59] R. H. Christian, R. E. Duff u. F. L. Yarger, J. chem. Physics 23, 2045 (1955).



welcher der beiden Werte der Dissoziationsenergie des Stickstoffs bei der thermischen Dissoziation bestimmend ist, war dies aber völlig hinreichend.

g) Versuche zur Messung der Relaxation der Rotation zweiatomiger Moleküle mittels Stoßwellen

Die Zeit für die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen der Rotation und der Translation zwei- und mehratomiger Moleküle ist in praktisch allen Fällen vergleichbar mit der Zeit für die Einstellung der Gleichgewichtsverteilung der Translation der Moleküle allein. Wir können nach etwa 5–20 Stößen, die die Moleküle im Durchschnitt erfahren müssen, damit rechnen, daß das Gleichgewicht von Translation und Rotation hergestellt ist. Chemische Reaktionen laufen viel langsamer ab, so daß dieser Effekt bei der Berechnung der Temperatur hinter einer Stoßfront vor Beginn der Reaktion nicht berücksichtigt zu werden braucht. (Einen bedeutenden Einfluß kann aber die Relaxation der Schwingung zwei- und mehratomiger Moleküle haben. Die Messung dieser Relaxationszeit läßt sich verhältnismäßig leicht mit Ultraschallwellen kleiner Amplitude und Frequenzen im Bereich von 1 kHz bis etwa 1 MHz ausführen.) Für die Messung der Rotationsrelaxation sind Frequenzen über 10–15 MHz erforderlich, die erst in letzter Zeit für Ultraschallmessungen zugänglich gemacht wurden.

Von *Hornig, Greene und Cowan* [24] stammt ein Verfahren, bei dem mittels der Messung der Lichtreflexion an Stoßfronten Aussagen über die Art des Anstieges der Dichte in der Stoßfront erhalten werden können. Sobald die Rotationsrelaxationszeit merklich länger gegenüber der für die Translation wird, werden wir ein Dichteprofil in der Stoßfront erwarten, wie es in Abb. 17 skizziert ist.

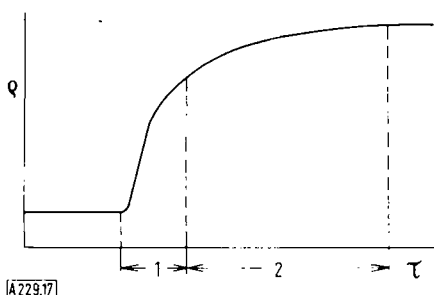


Abb. 17. Qualitativer Verlauf der Dichte in einer Stoßfront mit Relaxation der Rotation. 1: Einstellung der Translation. 2: Einstellung der Rotation.

Für den Grenzfall, bei dem der Bereich 2 gegenüber 1 viel länger ist, wird die Intensität des reflektierten Lichtes praktisch allein durch den Dichtesprung im Bereich 1 gegeben. Wir werden einen Dichtesprung messen, wie er bei einem einatomigen Gas auftritt. Wenn wir nun die Bedingungen in der Stoßfront so ändern, daß die Relaxationszeit der Rotation kürzer, der Bereich 2 also vergleichbar mit 1 wird, dann hängt die Intensität des reflektierten Lichtes zunehmend auch von der Zone 2 ab. Der gemessene Dichtesprung wird dann größer als bei einem einatomigen Gas sein. Dieser Fall gibt uns ein Maß für die Zahl der Stöße, die im Durchschnitt zum

Einstellen des thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen Translationen und Rotation nötig sind. Unter bestimmten Annahmen kann auf die Zahl der Stöße umgerechnet werden, die ein Molekül im Durchschnitt erfahren muß, damit gerade die Energie für ein Rotationsquant übertragen wird. Abb. 18 zeigt eine Skizze der Versuchsanordnung von *Hornig et al.*:

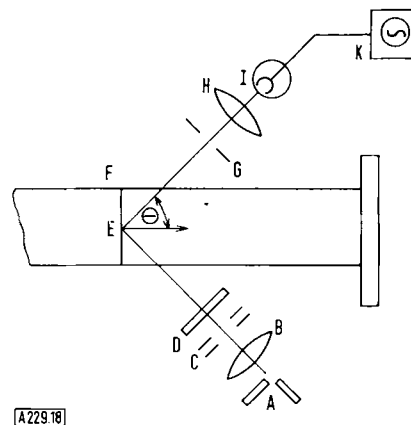


Abb. 18. Versuchsanordnung zur Messung der Lichtreflexion an Stoßfronten. Als Lichtquelle wurde ein Kohlebogen (A) verwendet. In der anschließenden Spalt- (C) und Filter-(D)-Kombination wird ein annähernd paralleles Lichtbündel erzeugt das unter dem Einfallswinkel  $\Theta$  von der Stoßwelle (E) getroffen wird ( $\Theta \approx 60-80^\circ$ ). Eine Photozelle (I) nimmt den Anteil des reflektierten Lichtes auf und gibt das Signal an einen Oszillographen (K) weiter. B = Linse; F = Glasrohr; G = Spalt; H = Linse

Die Änderung des Brechungsindex in der Stoßfront (*Mach*-Zahlen 1 bis 1,5) ist auch bei relativ hohen Ausgangsdrücken ( $P_0 > 1$  atm) ziemlich klein. Das Reflexionsvermögen beträgt nur etwa  $10^{-4}$  bis  $10^{-7}$ . Aus den *Fresnel*schen Formeln läßt sich das leicht für die Annahme einer streng sprunghaften Änderung des Brechungsindex abschätzen. In zweiter Näherung kann man das Reflexionsvermögen  $R$  darstellen als Funktion der endlichen Dicke der Stoßfront.  $R$  wird dann abhängig vom Einfallswinkel  $\Theta$ , der gesamten Änderung des Brechungsindex  $\Delta n$  und der Wellenlänge  $\lambda$  des benutzten Lichtes. Die letztere Abhängigkeit ist eine Folge der vergleichbaren Dicke der Stoßfront mit der Wellenlänge des Lichtes im Sichtbaren. Wir wollen hier nicht weiter die Theorie der Lichtreflexion an Stoßwellen darstellen und verweisen dafür auf die Originalarbeit von *Cowan, Greene und Hornig*. *Hornig* und Mitarbeiter haben Messungen in verschiedenen Gasen ausgeführt, bei denen jeweils bei konstanter *Mach*-Zahl der Einfallswinkel  $\Theta$  ( $60-80^\circ$ ) und die Wellenlänge des benutzten Lichtes zwischen 4500 und 7000 Å variiert wurden. Auf diese Weise läßt sich der Verlauf des Brechungsindex in der Stoßfront etwa auf  $\pm 20\%$  genau bestimmen. Die Meßergebnisse werden zweckmäßig in einer charakteristischen Länge  $L$  dargestellt, die wie folgt definiert ist:

$$L = \frac{\Delta n}{\left(\frac{dn}{dx}\right)_{\max}} ; \Delta n = \text{Änderung des Brechungsindex in der Stoßfront} \\ \left(\frac{dn}{dx}\right)_{\max} = \text{Maximaler Wert des Gradienten des Brechungsindex in der Stoßfront}$$

$L$  wird verglichen mit einem theoretisch berechneten Wert, für den die Annahme vollständig eingestellten Gleichgewichtes zwischen Translation und Rotation gemacht wurde. Die Schwingung bleibt „eingefroren“. Im Bereich kleiner *Mach*-Zahlen (1–1,4) stimmen die Ergebnisse gut mit der Theorie der Stoßfront für schwache Stöße nach *Mott-Smith* [79] und *Wang-Chang* [80] überein. Eine Relaxationszeit für die Rotation, die wesentlich über die der Translation hinausgeht, wurde bisher nicht gemessen. Nach einer früheren Arbeit von *Cowan, Greene und Hornig* [24] schien Stickstoff eine merklich längere Zeit für die Einstellung der Rotation zu brauchen, jedoch wurde in einer neueren Arbeit in einer verbesserten Anordnung von *Andersen und Hornig* [25] kein

Effekt mehr beobachtet [\*]. Die Zahl der Stöße, die erforderlich ist, gerade den Teil  $\frac{1}{e}$  des Endwertes des Brechungsindex für Gleichgewicht zwischen Rotation und Translation herzustellen, wurde etwa zu

$Z^* \approx 1,5-2$  gefunden.

gefunden.

Das gilt für die bisher untersuchten Gase  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $N_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $HCl$ ,  $Cl_2$ . Der Temperaturanstieg in der Stoßwelle lag dabei zwischen 100 und 140 °K. Wasserstoff verhielt sich wegen seiner relativ großen Rotationsquanten gegenüber  $kT$  bei der Versuchstemperatur wie ein Edelgas. Der Übergang der Translationsenergie in Rotation (und Schwingung) erfolgt erst in einer ausgedehnten Zone hinter der Stoßfront, die durch das Verfahren der Lichtreflexion nicht erfaßt werden kann.

Bei Stickstoff ist es nach den Messungen von *Anderson* und *Hornig* nicht ganz auszuschließen, daß innerhalb der Stoßfront nur etwa 93–95 % der erforderlichen Energie für die Rotation übertragen wird, weil auch hier in dem untersuchten Temperaturbereich die Rotationsquanten im Vergleich zu  $kT$  relativ groß sind.

### III. Detonationen

Im folgenden wollen wir auf eine Erscheinung eingehen, die zu Stoßwellen eine gewisse Verwandtschaft hat und die bei genügend schnell ablaufenden, stark exothermen Reaktionen auftritt.

#### a) Eigenschaften von Detonationen

Als stationäre Detonation bezeichnen wir einen Verbrennungsvorgang, der sich mit großer (1–4 km/sec) und zeitunabhängiger Geschwindigkeit in das Frischgas hinein ausbreitet. Die Untersuchungen der letzten Jahre haben ergeben, daß dabei das Frischgas durch eine Stoßwelle komprimiert und aufgeheizt wird und im Anschluß daran in einer verhältnismäßig dünnen Zone bis sehr nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht verbrennt. Die Dicke der Verbrennungszone ist zeitunabhängig, solange wir Detonationen konstanter Geschwindigkeit betrachten, d. h. stationäre Detonationen.

Auf die theoretische Behandlung wollen wir hier verzichten. Eine ausführliche Darstellung findet der Leser z. B. bei *W. Jost* [3], *B. Lewis* und *G. v. Elbe* [6] sowie *B. Zeldovich* und *A. G. Kompanets* [63]. Wir geben hier ohne Ableitung einige Ergebnisse der Theorie wieder. Die Geschwindigkeit von stationären Detonationen läßt sich unter der Annahme sehr schneller chemischer Reaktion, ohne besondere Kenntnis des Mechanismus derselben, allein aus den Erhaltungssätzen von Masse, Impuls und Energie, der Gasgleichung, den thermodyna-

mischen Daten für das verbrannte Gas und einer zusätzlichen, nach *Chapman* und *Jouguet* [3, 6, 63] benannten Bedingung berechnen. Nach der letzteren läuft für eine stationäre Detonation, von der Stelle des vollständig eingestellten chemischen Gleichgewichts [\*] im verbrannten Gas aus gesehen, die Detonationsfront gerade mit der im Verbrannten herrschenden Schallgeschwindigkeit voran. Schwache Störungen, die aus weiter zurückliegenden Bereichen des verbrannten Gases kommen, können dann nicht in die Zone des chemischen Umsatzes eindringen.

In den letzten Jahren wurden hauptsächlich von *Kirkwood* und *Wood* [64] einige Einwendungen bezüglich der Wahl der „richtigen“ Schallgeschwindigkeit gemacht, die für die Stabilisierung der Detonation in der *Chapman-Jouguet*-Ebene wirksam sein soll. Auf Grund formaler Überlegungen kommen sie zu dem Schluß, daß die Schallgeschwindigkeit für vollständig eingefrorenes chemisches Gleichgewicht und eingefrorene Freiheitsgrade der Schwingung und Rotation bestimmend sei.

Abgesehen von der Schwierigkeit, wie man sich die Ausbreitung einer wirklichen Störung in dem reagierten Gas mit einer solchen Schallgeschwindigkeit vorstellen soll, ergaben Experimente von *Wagner* und *Homann* [65] an Detonationen in sehr dünnen Papierrohren, bei denen allenfalls ein solcher Einfluß wegen des sehr schnellen Druckabfalls hinter der Detonationsfront auftreten könnte, keine Abweichungen der Detonationsgeschwindigkeit, die auf die Wirksamkeit der Schallgeschwindigkeit für eingefrorene Gleichgewichte hindeutete. Von *Wagner* [66] stammen in diesem Zusammenhang einige Überlegungen, die sich mit der Stabilisierung von Detonationen durch die Entwicklung der Grenzschicht der Strömung hinter der Detonationsfront befassen. Wir wollen hier nicht näher darauf eingehen, da dies den Rahmen und den Zweck des vorliegenden Artikels überschreiten würde. Wir verweisen auf eine in Kürze erscheinende Arbeit von *Wagner* zu diesem Thema.

Die Vorgänge in der Reaktionszone der Detonation stellen wir qualitativ an Hand eines Druck-Dichte-Diagramms (Abb. 19) dar. Die Kurven a und b sind aus dem passenden umgeformten Energiesatz zu gewinnen, der hier auch *Hugoniot*-Gleichung genannt wird. Die möglichen Zustände, die von  $P_0$ ;  $\rho_0$  durch eine Stoßwelle erreicht werden können, sind durch

$$h_1 - h_0 = \frac{1}{2} (P_1 - P_0) \left( \frac{1}{\rho_0} + \frac{1}{\rho_1} \right) \quad \begin{array}{l} h = \text{Enthalpie pro Gramm Gasgemisch} \\ P = \text{Druck} \\ \rho = \text{Dichte in g/l} \end{array}$$

gegeben. Fügen wir auf der linken Seite noch die Enthalpieänderung durch die chemische Reaktion hinzu, so bekommen wir die *Hugoniot*-Gleichung für die Endwerte von Druck und Dichte nach abgelaufener chemischer Reaktion (Kurve b in Abb. 18).

[\*] Die Annahme des vollständig eingestellten Gleichgewichtes ist eine Vereinfachung, weil das Gleichgewicht erst nach „unendlich“ langer Zeit erreicht werden kann. Die Versuche ergaben jedoch eine sehr gute Übereinstimmung der Messungen der Geschwindigkeit der Detonation mit den theoretisch mit dieser Annahme berechneten Werten.

[64] *J. G. Kirkwood* u. *W. Wood*, *J. appl. Physics* 28, 395 (1957).

[65] *H. Gg. Wagner* u. *K. Homann*, unveröffentlicht.

[66] *H. Gg. Wagner*, unveröffentlicht.

[\*] Messungen von *Greenspan* [26] nach der Methode der Ultraschalldispersion (verwendete Frequenzen bis zu 12 MHz) ergaben für die Zahl der Stöße etwa 4–5, die zur Übertragung von einem  $e$ -tel der Rotationsenergie in Stickstoff erforderlich sind. Ähnliche Resultate wurden von *Zmuda* [60], *Keller* [61] und *Boyer* [62] gefunden.

[60] *A. Zmuda*, *J. acoust. Soc. America* 23, 472 (1951).

[61] *K. H. Keller*, *Physik. Z.* 41, 386 (1940).

[62] *R. Boyer*, *J. acoust. Soc. America* 23, 176 (1951).

[63] *Y. B. Zeldovich* u. *A. G. Kompanets*: *Theory of Detonations*, Academic Press, New York 1960.

Für eine stationäre Detonation erfolgt nach der Theorie die Änderung der Zustandsgrößen  $P$  und  $\rho$  nach der Kompression durch die Stoßwelle auf  $P_1$  längs der geraden Linie (c)

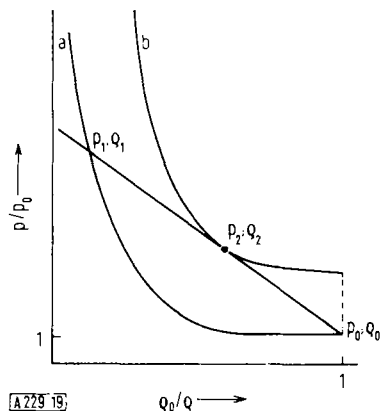


Abb. 19. Vorgänge in der Reaktionszone einer Detonation. In der Abbildung sind die möglichen Druck- und Dichte-Werte eingetragen, die von dem Ausgangszustand des Gases ( $P_0$ ;  $\rho_0$ ) sprunghaft durch eine Stoßwelle ohne chemische Reaktion erreicht werden können. (Kurve a). Die Kurve b gibt die möglichen Endwerte von Druck und Dichte, nachdem die chemische Reaktion bis zum Gleichgewicht abgelaufen ist. Aus diesen werden für die stationäre Detonation durch die Chapman Jouguet Bedingung die mit  $P_1$ ;  $\rho_1$  und  $P_2$ ;  $\rho_2$  bezeichneten ausgesondert.

bis zum Einstellen der Gleichgewichtswerte  $P_2$ ,  $\rho_2$ . Der positive Betrag der Neigung dieser Linie, die von  $P_0$ ;  $\rho_0$  ausgehend die Kurve (b) in  $P_2$ ,  $\rho_2$  berührt, ist proportional dem Quadrat der stationären Geschwindigkeit der Detonation (Rayleigh-Gerade).

$$\frac{P_2 - P_0}{1 - \frac{1}{P_2}} = \rho_0^2 D^2$$

Aus der Abb. 19 können wir uns qualitativ den Verlauf der Zustandsgrößen in der Zone der chemischen Umsetzung mit der Zeit oder dem Ort relativ zur Stoßfront ableiten. Für einen mit der Detonationsfront bewegten Beobachter ergeben sich die in Abb. 20 dargestellten Verhältnisse.

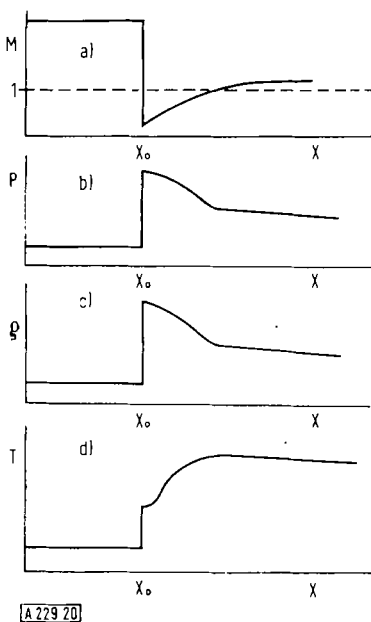


Abb. 20. Ein mitbewegter Beobachter  $X_0$  sieht die Strömung (a) mit der Mach-Zahl  $M > 1$  auf sich zukommen. Hinter der Stoßfront springt die Mach-Zahl unter 1 und erreicht dann mit fortschreitender chemischer Reaktion den Wert 1 in der „Chapman-Jouguet“-Ebene. Als Mach-Zahl wird hier der Quotient aus Geschwindigkeit und örtlicher Schallgeschwindigkeit bezeichnet. In den nächsten Diagrammen (20 b bis d) ist der qualitative Verlauf von Druck, Dichte und Temperatur in der Zone des chemischen Umsatzes gezeigt.

Messungen des Dichteverlaufs in der Reaktionszone werden weiter unten beschrieben. Wir besprechen jetzt die Möglichkeiten der Anwendung von stationären Detonationen auf reaktionskinetische Probleme.

## b) Erzeugung von Detonationen

Detonationen können in vielen Gasgemischen eingeleitet werden, in denen eine stark exotherme Reaktion ablaufen kann. Gezündet wird mit Funken, oder, was sich für eine Anzahl von Gemischen als besser erweist, mit einer Initial-Detonation eines besonders gut detonierenden Gasgemisches (z. B.  $2 \text{ C}_2\text{H}_2 + 3 \text{ O}_2$ ;  $2 \text{ H}_2 + \text{O}_2$ ). Man verwendet hierzu dieselbe Anordnung wie in Abb. 1 gezeigt. Die Initial-Detonation zerschlägt die dünne Membran B und löst im Rohr C die zu untersuchende Detonation aus. Wir müssen allerdings mit längeren Anlaufstrecken rechnen. Je nach den Verhältnissen wird die Detonation erst nach 30 bis 120 Rohrdurchmessern stationär.

Die Dicke der Reaktionszone kommt nur dann in eine für Messungen brauchbare Größe, wenn die Detonation in Frischgas von niedrigem Druck ( $P_0 < 200 \text{ mm Hg}$ ) hineinläuft. Wir finden Längen der Reaktionszone, die in der Größenordnung von 0,5 bis 1 cm liegen und innerhalb deren Messungen ausgeführt werden können. Stationäre Detonationen von Atmosphärendruck aus weisen Reaktionszonen von  $10^{-1}$ – $10^{-2} \text{ cm}$  Dicke auf. Die Temperaturen und Drucke am Ende der Reaktionszone liegen je nach den Anfangsbedingungen etwa bei  $T \approx 3200$  bis  $4000^\circ \text{K}$  und  $P \approx 0,5$  bis 16 at. Wir haben damit eine Möglichkeit, Reaktionen unter ziemlich extremen Bedingungen zu untersuchen. Die bisher angestellten Versuche beschäftigen sich mit der Messung der Dichteänderung, der „Reaktionszeit“, der „Induktionszeit“ und dem Verlauf der OH-Konzentration innerhalb der Reaktionszone von Detonationen in Wasserstoff-Sauerstoff und Kohlenwasserstoff-Sauerstoff-Gemischen.

## c) Messung von Induktionszeiten in Detonationen

Als einfachstes und brauchbarstes Verfahren hat sich die Messung des Gradienten des Brechungsindex mit einer Schlierenanordnung erwiesen.

Die Versuchsanordnung ist ganz ähnlich, wie die in Abb. 5 skizzierte. Man deckt bei diesem Verfahren das Bild des Spaltes genau zur Hälfte durch eine Blende ab. Entsprechend dem in Abb. 21 gezeichneten Dichteverlauf (vgl. dazu S. 940) be-

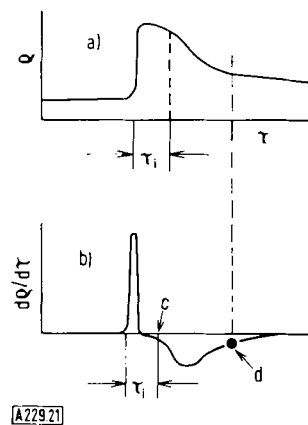


Abb. 21. In der Abb. a ist der qualitative Verlauf der Dichte in der Reaktionszone einer stationären Detonation in Abhängigkeit von der Zeit  $\tau$  für einen ruhenden Beobachter gezeichnet. Darunter ist in 21 b qualitativ die zeitliche Ableitung der Dichte gegen die Zeit  $\tau$  aufgetragen.

kommt man infolge des Dichtegradienten verschiedenen Vorzeichens innerhalb und hinter der Stoßfront eine Lichtablenkung nach entgegengesetzten Richtungen. Die Photozelle registriert einmal eine Zunahme, das andere Mal eine Abnahme der auftreffenden Lichtintensität.

In Abb. 22 sind die von *Just, Luig* und *Wagner* [67] sowie *Just, Pusch* und *Wagner* [68] gemessenen Werte von  $\tau_i$  für  $H_2-O_2$  und n-Hexan- $O_2$ -Detonationen über den Gemischbereich aufgetragen. Der Ausgangsdruck der Frischgase betrug für  $(H_2-O_2)$  110 mm Hg bzw. für n-Hexan- $O_2$  150 mm Hg. Interessant erscheint z. B. die

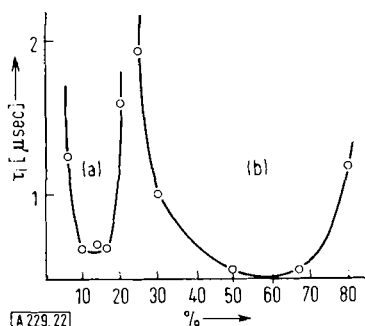


Abb. 22. Messungen der Induktionszeit von  $H_2-O_2$ - (b) und n-Hexan- $O_2$ -Detonationen (a) gegen die Brennstoff-Konzentration. Die Zeitangaben beziehen sich auf den ruhenden Beobachter. Der Ausgangsdruck  $p_0$  der Gemische war 110 mm Hg bzw. 150 mm Hg. Abszisse: % Brennstoff

starke Zunahme von  $\tau_i$  in der Nähe der Detonationsgrenzen. Vermutlich hängt die Lage der Detonationsgrenzen im Gemischbereich eng damit zusammen. Wir bringen in Abb. 23 zum Vergleich Messungen der Detonationsgrenzen von *Schüller* [69], *Wendtland* [70] und *Breton* [71] für verschiedene Gemische. Der Ausgangsdruck betrug 1 atm.

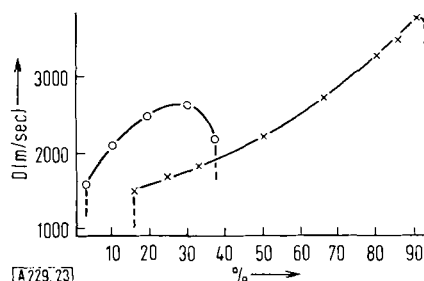


Abb. 23. Geschwindigkeiten von stationären Detonationen verschiedener Gemische in Abhängigkeit von der Brennstoff-Konzentration. An den gestrichelt gezeichneten Grenzen ändert sich das Verhalten unstetig. Außerhalb der Grenzen läuft eine Flamme durch das Versuchsrohr. x  $H_2-O_2$ ; o  $C_3H_8-O_2$   
Abszisse: % Brennstoff

Bei diesen Messungen muß sorgfältig darauf geachtet werden, daß man in der Nähe der Grenzen tatsächlich noch stationäre Detonationen beobachtet. Alle Autoren benützen zur Zündung Initial-Detonationen gut detonierender Gemische. Mit Sicherheit läßt sich der Einfluß der Initialdetonation nur ausschließen, wenn das Versuchsrohr hinreichend lang ist. Im allgemeinen erfordert dies viele Meter lange Rohre. Die

[67] *Th. Just, F. J. Luig u. H. Gg. Wagner*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 403 (1961).

[68] *Th. Just, W. Pusch u. H. Gg. Wagner*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 410 (1961).

[69] *W. Schüller*, Diss., Technische Hochschule Darmstadt 1954.

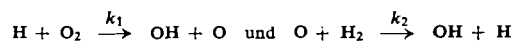
[70] *R. Wendtland*, Z. physik. Chem. 110, 637 (1924); 116, 227 (1925).

[71] *M. J. Breton*, Ann. Off. nat. Comb. liquides 11, 487 (1936).

Messung der Geschwindigkeit ist über längere Strecken auszuführen. Nur so überzeugt man sich von der Stationarität der Detonation.

Innerhalb der Grenzen wird eine stationäre Detonation aufrechterhalten, außerhalb der Grenzen läuft eine Flamme durch das Rohr. Der Übergang von einer zur anderen Erscheinung findet sprunghaft in einem sehr kleinen Konzentrationsbereich statt. Das steile Ansteigen der Induktions- und der Reaktionszeit in der Nähe der Grenzen läßt dort einen nicht mehr zu vernachlässigenden Einfluß der Wärmeleitung an die Rohrwände vermuten, der schließlich so groß wird, daß keine stationäre Detonation mehr aufrecht erhalten werden kann. Abschätzungen aus der gemessenen Abhängigkeit der Induktionszeit von der Temperatur kurz hinter der Stoßfront in der Nähe der Grenzen für Knallgasdetonationen und dem Einfluß der Wärmeabgabe an die Wände von *Just* und *Wagner* [72] ergaben in guter Näherung die Lage der Grenzen im Gemischbereich. Der Einfluß des Rohrdurchmessers, sofern er nicht zu klein ( $\varnothing < 1$  cm) gewählt wird, ist auf die Lage der Grenzen sehr gering.

Im Falle der  $H_2-O_2$ -Reaktion, bei der der Reaktionsmechanismus schon aus zahlreichen früheren Untersuchungen ziemlich gut im Detail bekannt ist, gelang es sogar, die Abhängigkeit der Induktionszeit von der Anfangstemperatur hinter der Stoßfront dazu zu benutzen, Aktivierungsenergien einzelner Reaktionsschritte, nämlich



zu bestimmen.

Das Verfahren, mit dem man die Versuche auswertet, wollen wir hier kurz skizzieren. Ausführlicher ist es angegeben in der Arbeit von *Just, Luig* und *Wagner* [67]. Die Ablenkung um kleine Winkel  $\delta$ , die ein Lichtbündel erfährt, welches in ein Gebiet senkrecht zu einem Gradienten des Brechungsindex einfällt (Abb. 24), ist proportional dem Lichtweg  $A$  und dem Gradienten.

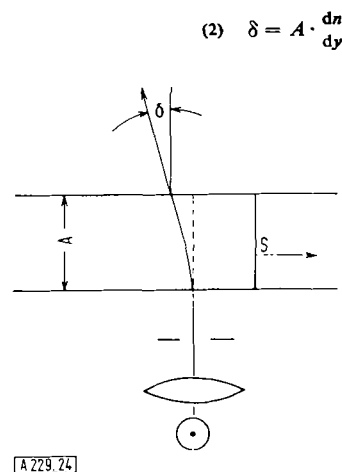


Abb. 24. Ablenkung eines dünnen Lichtbündels durch einen Gradienten des Brechungsindex hinter der Stoßfront  $S$ .  $A$  = innerer Rohrdurchmesser

Für einen mit Detonationsgeschwindigkeit bewegten Beobachter ergibt sich:

$$(3) \quad \frac{dn}{dy} = \frac{dn}{dt} \cdot u(t)$$

$u$  ist dabei die Strömungsgeschwindigkeit des Gases hinter der Stoßfront für einen mitbewegten Beobachter. Der mit der Detonationsfront bewegte Beobachter sieht das Gas mit Detonationsgeschwindigkeit auf sich zukommen und nach der Kompression durch die Stoßwelle mit der Geschwindigkeit

[72] *Th. Just u. H. Gg. Wagner*, unveröffentlicht.

$u$  abströmen. Letztere ist abhängig von den Vorgängen in der anschließenden Reaktionszone, danach von Abkühlungserscheinungen u. a. (siehe Abb. 20).

Die Umrechnung der Zeit  $t$  des mitbewegten in die Meßzeit  $\tau$  für den ruhenden Beobachter geschieht nach Seite 295. Da für reaktionskinetische Vorgänge die Zeit  $t$  maßgebend ist, versuchen wir jetzt den Ausdruck

$$(4) \quad \delta \approx A \cdot \frac{1}{u} \cdot \frac{dn}{dt}$$

in Zusammenhang mit der Dichteänderung zu bringen. Nach Gl. (1) von Seite 926 finden wir angenähert:

$$5) \quad \delta \approx A \cdot \frac{1}{u} \cdot \frac{\sum x_i \alpha_i}{m} \cdot 2\pi \cdot \frac{dp}{dt}$$

Wir haben dabei wegen des geringen Umsatzes zu Beginn der Reaktion die mittlere Molpolarisation  $\sum x_i \alpha_i$  angenähert konstant gesetzt. Das gleiche gilt in guter Näherung für die mittlere Molmasse, weil am Beginn die Teilchenzahl durch die hauptsächlich auftretenden bimolekularen Reaktionen (s. u.) annähernd konstant bleibt. Die Änderung der Dichte hinter der Stoßfront wird durch die Wärmeproduktion der einsetzenden Reaktion verursacht. Nach dem auf Seite 937 Gesagten ist die Änderung der Zustandsgrößen  $P$  und  $\rho$  hinter der Stoßfront bei einer stationären Detonation im  $P, \rho$ -Diagramm (Abb. 19) an eine gerade Linie (Rayleigh-Gerade) gebunden. Wir bekommen nach längerer Rechnung für diesen „Reaktionsweg“ für die Änderung der Dichte mit der Temperatur

$$(6) \quad dp \approx - \frac{mD^2}{2RT_s^2} \cdot \rho_0 \cdot dT$$

$m$  = mittleres Molgewicht  
 $D$  = Detonationsgeschw.  
 $R$  = Gaskonstante  
 $T_s$  = Temperatur hinter der Stoßwelle  
 $\rho_0$  = Anfangsdichte

und für die Änderung der Temperatur mit dem beginnenden Ablauf der chemischen Reaktion erhalten wir:

$$(7) \quad dT \approx \frac{1}{C_p} \sum d(x_i H_i)$$

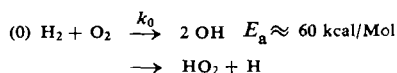
$\bar{C}_p$  = mittlere spezifische Wärme für konstanten Druck pro Mol  
 $x_i$  = Molenbruch  
 $H_i$  = Enthalpie pro Mol

Die Gleichungen (5) bis (7) zusammengefaßt ergeben schließlich

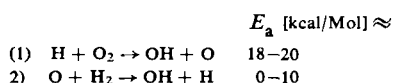
$$(8) \quad \delta \approx A - \frac{1}{u} \cdot 2\pi \sum x_i \alpha_i \cdot \frac{D^2 \cdot \rho_0}{2RT_s^2 \cdot C_p} \cdot \sum \frac{dx_i}{dt} \cdot H_i$$

Wir müssen nun einen Zusammenhang zwischen den  $dx_i/dt$  und dem Reaktionsmechanismus herstellen. Für den Beginn der Knallgasreaktion läßt sich dies bewerkstelligen, weil der Mechanismus für diese Reaktion aus zahlreichen früheren Untersuchungen gut bekannt ist [\*].

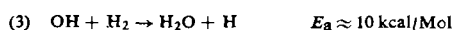
Die am Beginn der Reaktion (in der Gasphase) auftretenden Schritte sind eine Einleitungsreaktion, etwa



zwei Kettenverzweigungsreaktionen:



und ein einfacher Kettenschritt



[\*] Eine ganze Reihe von Ergebnissen stammt aus den Untersuchungen an den Explosionsgrenzen von Knallgas in geschlossenen Gefäßen und von Elementarreaktionen  $\text{H} + \text{O}_2$  bzw.  $\text{O} + \text{H}_2$ . Vergl. dazu z. B. W. Jost [3], B. Lewis und G. v. Elbe [6].

Nehmen wir in erster Näherung für den Beginn der Reaktion Konstanz der Konzentration der Ausgangsprodukte  $[\text{H}_2]$  und  $[\text{O}_2]$  und der Temperatur hinter der Stoßfront der Detonation an, so läßt sich näherungsweise ein Ausdruck für die Bildungsgeschwindigkeit der einzelnen Teilchen  $\text{H}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  usw. ableiten, der die allgemeine Form

$$(9) \quad [N_i(t)] \approx \sum B_{ji} e^{\alpha_i \cdot t} + D_{ji}$$

1 von 1 bis 3

annimmt. Der Exponent  $\alpha_i$  und die Konstanten  $B_{ji}$  und  $D_{ji}$  sind Funktionen der Geschwindigkeitskonstanten  $k_i$  der einzelnen Schritte und der Ausgangskonzentrationen von Wasserstoff und Sauerstoff  $[\text{H}_2]_0$ ;  $[\text{O}_2]_0$ . Die explizite Ausrechnung der Konstanten  $B_{ji}$  und  $D_{ji}$  ist langwierig und kann hier nicht dargestellt werden. Wir finden in erster Näherung für Zeiten  $t < t_i$ , während der die Konzentration der Ausgangsprodukte nur unwesentlich abgenommen hat, für das Glied  $\sum \frac{dx_i}{dt} \cdot H_i$  Proportionalität zu  $k_0 \cdot e^{\alpha_1 \cdot t}$  ( $k_0$  = Geschwindigkeitskonstante der Einleitungsreaktion), wobei:

$$(10) \quad \alpha_1 \approx \frac{k_2 \cdot k_3 \cdot [\text{H}_2]_0}{2(k_2 + k_3)} \left( \sqrt{1 + \frac{8k_1 [\text{O}_2]_0 (k_2 + k_3)}{[\text{H}_2]_0 \cdot k_2 \cdot k_3}} - 1 \right).$$

Bezeichnen wir  $\frac{k_2 \cdot k_3}{k_2 + k_3}$  mit  $k_c$ , so bekommen wir

$$(11) \quad \alpha_1 = \frac{k_c \cdot [\text{H}]_0}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{8k_1 [\text{O}_2]_0}{k_c \cdot [\text{H}_2]_0}} - 1 \right).$$

Wir erhalten schließlich angenähert:

$$(12) \quad \delta \approx K \cdot k_0 \cdot e^{\alpha_1 \cdot t} \sim k_0 e^{\alpha_1 \cdot t}$$

Wie Abschätzungen ergeben, ist die Änderung der Größe  $K$  durch die Änderungen von  $D$ ,  $T_s$ ,  $\rho_0$  usw. klein gegenüber den Änderungen von  $k_0 e^{\alpha_1 t}$  mit den Versuchsbedingungen. Nach Ablauf der Zeit  $t_i$  registrieren wir einen bestimmten Ablenkungswinkel  $\delta_i$ , der proportional der durch die auf Seite 937 beschriebenen Anordnung zu messenden Lichtschwächung ist. Zur Auswertung vergleichen wir die Messungen unter Konstanthalten von  $\delta_i$  [\*]. Dabei brauchen wir den absoluten Betrag von  $\delta$  nicht zu kennen. Wir müssen nur fordern, daß er hinreichend klein ist und damit möglichst gut der angenommenen Näherung der Konstanz der Ausgangsprodukte und der Temperatur entspricht.

Wir erhalten dann aus Gl. (12) mit  $k_0 \sim e^{-\frac{E_0}{R \cdot T_s}}$

$$-\frac{E_0}{R \cdot T_s} + \alpha_1 \cdot t_i \approx \text{const.}$$

Die Auswertung dieser Gleichung mit den Meßwerten von  $t_i$  und den aus der Detonationsgeschwindigkeit  $D$  berechenbaren Werten für  $T_s$  und den Konzentrationen für  $[\text{H}_2]_0$  und  $[\text{O}_2]_0$  hinter der Stoßwelle führt schließlich auf Werte der Summe der Aktivierungsenergie ( $E_1 + E_c$ ) von  $29 \pm 2$  kcal/Mol. Nach anderen Messungen, zusammenfassend zitiert z. B. bei W. Jost [2] sowie B. Lewis und G. v. Elbe [6], beträgt  $E_1 \approx 18-20$  kcal/Mol. Wir erhalten damit für  $E_c \approx 10 \pm 4$  kcal/Mol.

Wir können aus diesen Versuchen nicht genau entscheiden, welcher Reaktion (2 oder 3) dieser Wert zuzuordnen ist. Weitere Versuche, die mit Detonationen unter Zusatz von Stickstoff angestellt wurden [81], lassen bei der Auswertung der dabei erhaltenen Induktionszeiten vermuten, daß  $E_c$  der

[\*] Die exakte Einhaltung dieser Forderung ist nicht sehr kritisch, weil (vergl. dazu Seite 931) nach Einsetzen der heftigen Reaktion nach der Induktionszeit, auch bei größeren Unsicherheiten in  $\delta, t_i$  nur unwesentlich geändert wird, solange wir nur kleine Werte von  $\delta$  betrachten (etwa an der Stelle C in Abb. 21).

Reaktion 3 zugeordnet werden sollte. Der Betrag von  $E_c \approx E_3$  stimmt ganz gut mit andersartigen Messungen von  $E_3$  von *Avramenko* [73] überein.

Eine weitere Möglichkeit, den Beginn der Reaktion zu verfolgen, ergibt sich durch die Messung des Anstieges der OH-Konzentration mit der Zeit, z. B. in Detonationen in Knallgas. Das Radikal OH hat ein gut bekanntes Bandenspektrum und geht bei der Knallgasreaktion und wahrscheinlich auch bei vielen anderen Verbrennungsreaktionen mit  $O_2$  an entscheidender Stelle in den Reaktionsmechanismus ein.

Das OH-Bandenspektrum um 3064 Å ist gut untersucht. Es handelt sich um einen  $2\Pi \rightarrow 2\Sigma$  Übergang (Absorption) mit der Lage der Rotationslinien des (0-0)-Schwingungsübergangs um 3064 Å. Die entsprechenden, schwächeren Linien, z. B. des (1-0)-Überganges liegen um 2800 Å. Aus der sorgfältigen Ausmessung von einzelnen Absorptionslinien mit hochauflösenden Gitterspektalapparaten ist von verschiedenen Autoren [74, 75] die Oszillatorenstärke  $f_c$  des Elektronen-Überganges  $2\Sigma \rightarrow 2\Pi$  bestimmt worden. Damit ist es möglich, von Messungen der Absorption des Lichtes durch das OH-Molekül auf die Konzentration von OH zu schließen.

Versuche dieser Art wurden für die Produktion von OH hinter der Stoßwelle in einer Detonation von *Just* und *Wagner* [76] ausgeführt. Unter Verwenden des gleichen Ansatzes für die Reaktion am Beginn, wie er auf Seite 939 kurz beschrieben wurde, konnte aus Messungen des zeitlichen Verlaufs der OH-Konzentration in Knallgasdetonationen der Betrag der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion 1 bestimmt werden. Es ergab sich

$$k_1 \approx 3 \text{ bis } 8 \cdot 10^6 \text{ l/Mol} \cdot \text{sec} (T = 1540^\circ \text{K}).$$

Die Kombination mit den bei niedrigen Temperaturen schon früher gemessenen Werten führte auf eine Aktivierungsenergie von  $18 \pm 2 \text{ kcal/Mol}$ .

In der gleichen Arbeit wird der Einfluß der Diffusion von aktiven Teilchen (z. B. H-Atomen) aus dem Verbrannten in Richtung auf die Stoßfront für die Einleitung der Reaktion abgeschätzt. Danach ist die Rolle der Diffusion gegenüber der Einleitungsreaktion für das Einsetzen des Kettenverzweigungsmechanismus von untergeordneter Bedeutung. Aus den Messungen der Dauer der Induktionszeit für das erste, in der Anordnung merkbare Auftreten des OH-Radikals, lassen sich Beträge für die Aktivierungsenergie der Einleitungsreaktion  $E_0$  abschätzen.  $E_0$  wird zwischen 50 und 80 kcal/Mol gefunden.

*Semenov* [77] berechnet aus Messungen von *Kovalsky* [78] für  $E_0$  etwa 45–50 kcal/Mol. Auf jeden Fall wird die mögliche Einleitungsreaktion nach  $M + H_2 \rightarrow 2H + M$  mit  $E_0 \approx 103 \text{ kcal/Mol}$  für die Einleitung der Detonation in Knallgas ausgeschlossen.

#### d) Messungen der Reaktionszeit

Die Definition der Reaktionszeit ist ebenfalls nicht ohne Willkür möglich, da chemische Reaktionen ihr Gleichgewicht in Abhängigkeit von der Zeit nur asymptotisch

[73] L. I. Avramenko u. R. W. Lorenzo, J. chem. Physik U.S.S.R. 24, 207 (1950), Chem. Zbl. 1951, 2263.

[74] O. Oldenberg u. F. Rieke, J. chem. Physics 6, 439 (1938).

[75] R. Dwyer u. O. Oldenberg, J. chem. Physics 12, 351 (1944).

[76] Th. Just u. H. Gg. Wagner, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 501 (1960).

[77] N. Semenov, Acta Physicochim. U.S.S.R. 20, 291 (1945).

[78] A. Kovalsky, Physik. Z. Sowjetunion 1, 595 (1932).

erreichen können. Für Vergleichszwecke kann aber eine zwar willkürlich, doch sinnvoll definierte Reaktionszeit sehr nützlich sein. In vielen Fällen wird als Maß für die Reaktionsdauer die Zeitspanne zwischen Vorbeilaufen der Stoßfront der Detonation und dem Erreichen eines bestimmten Bruchteils des Anfangs- oder Endausschlages der Meßgröße auf dem Oszillographenschirm angenommen.

#### Meßverfahren und Ergebnisse

*Kistiakowsky* und *Kydd* [19] verdünnten das detonationsfähige Gemisch (Wasserstoff-Sauerstoff, Methan-Sauerstoff, Kohlenoxyd-Sauerstoff mit Wasserstoffzusätzen) mit einem schweren Edelgas (Krypton) und verfolgten den Verlauf der Dichte in der Reaktionszone mittels der Absorption weicher Röntgenstrahlen durch Krypton. Der Verlauf der Dichte wurde wie in Abb. 25 gefunden.

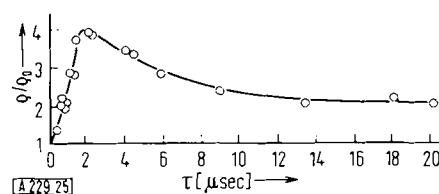


Abb. 25. Quantitativer Verlauf der Dichte in einer Detonationsfront, wie er sich aus den Versuchen von *Kistiakowsky* et al. ergibt. Der Anstieg der Dichte in der Stoßfront und der dazu gehörige Wert  $\rho_s$  wird wegen des unzureichenden Auflösungsvermögens ( $\approx 10^{-6} \text{ sec}$ ) der Apparatur nicht exakt gemessen. Nach [19]

*Kistiakowsky* und Mitarbeiter definieren  $\tau_R$  entweder als die Zeitspanne, die vom Einstellen der Dichte hinter der Stoßfront und dem Erreichen eines Betrages der Dichte von  $\frac{\rho_s + \rho_e}{2} \rightarrow \tau_{50}$  oder  $\frac{\rho_s + 3\rho_e}{4} \rightarrow \tau_{75}$  vergeht.  $\rho_e$  bedeutet die gemessene Enddichte, die längere Zeit konstant bleibt.

$\tau_{50}$  und  $\tau_{75}$  ergeben für die genannten Gemische Werte in der Größenordnung von  $\mu\text{sec}$ . Nachteilig sind die ziemlich großen Mengen von Edelgasen (mindestens 30 %), die zugefügt werden müssen. *Kistiakowsky* und Mitarbeiter nehmen an, daß kein wesentlicher Einfluß auf den Reaktionsmechanismus vorliegt.

*Just*, *Luig* und *Wagner* [67, 76] benutzen ein anderes Verfahren. Hier wurde der Verlauf des Gradienten der Dichte mit der auf Seite 937 beschriebenen Schlieren-Anordnung innerhalb der Reaktionszone gemessen. Als Reaktionszeit wurde die Zeitspanne vom Vorbeilaufen der Stoßwelle der Detonation an der Meßstelle bis zum Erreichen von 10 % des maximalen Ausschlages durch den Dichtegradienten in der Reaktionszone am Ende der Reaktionszone definiert (Punkt d in Abb. 21). Die so gemessenen Werte von  $\tau_R$  haben die gleiche Größenordnung wie die von *Kistiakowsky* gefundenen. Für verschiedene  $H_2$ - $O_2$ -Gemische sind für einen Ausgangsdruck der Frischgase von  $P_0 = 100 \text{ mm Hg}$  in Abb. 26 Beträge von  $\tau_R$  eingezeichnet.

[79] H. M. Mott-Smith, Physic. Rev. 82, 885 (1951).

[80] C. S. Wang-Chang u. G. E. Uhlenbeck, Research Rep. CM-681 (1951), Univ. of Michigan.

[81] Th. Just, D. McLean u. F. J. Luig, Naturwissenschaften 48, 476 (1961).

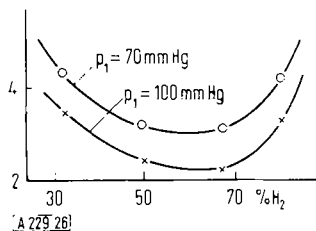


Abb. 26. Nach dem Schlierenverfahren gemessene Reaktionszeiten für verschiedene Knallgasgemische. Der Anfangsdruck der Frischgase betrug jeweils 110 bzw. 70 Torr. (Nach [67])  
Ordinate: Reaktionszeit [ $\mu\text{sec}$ ]

Die Zeitangaben beziehen sich auf das System des ruhenden Beobachters. Entsprechend den Bemerkungen auf Seite 925 müssen wir noch die Bewegung der Gase hinter der Detonationsfront berücksichtigen. Wir schätzen  $t_R$  in erster Näherung ab, indem wir  $\tau_R$  mit einem mittleren Wert des Verhältnisses der Dichte innerhalb der Reaktionszone multiplizieren. Für stöchiometrisches  $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Gemisch erhalten wir

$$t_R \approx 6 \text{ bis } 8 \mu\text{sec}; P_0 = 110 \text{ Torr.}$$

Wir können nicht genau angeben, bis zu welchem Grad der chemische Umsatz zu dieser Zeit fortgeschritten ist. Schätzungen aus dem Verlauf der OH-Konzentration machen es wahrscheinlich, mindestens 90 % des Umsatzes vom Gleichgewichtswert an dieser Stelle anzunehmen.

Die Abhängigkeit der Reaktionszeit vom Druck des Frischgases läßt sich hinreichend genau mit  $\tau_R \sim \frac{1}{P}$  darstellen. Das erscheint nicht unvernünftig, weil bei der Knallgasreaktion überwiegend Reaktionen zweiter Ordnung beteiligt sind. Wir dürfen das Ergebnis aber nicht überschätzen, denn wir haben in der Reaktionszone eine Temperaturänderung etwa um den Faktor 2 (von 1500°K auf 3300°K) und eine Änderung des Verhältnisses der Dichten von etwa  $\frac{\rho_0}{\rho_1} \approx 5,4$  auf  $\frac{\rho_0}{\rho_2} \approx 3$ . Unsere „Reaktions“-Zeit stellt einen Mittelwert über den Ablauf der Reaktion unter sich stark ändernden Bedingungen dar.

#### IV. Möglichkeiten für die technische Anwendung der Ergebnisse und Methoden

Bisher sind Stoßwellen für die industrielle Produktion chemischer Verbindungen nicht angewendet worden. Falls ein Verfahren mit Stoßwellen ausgearbeitet werden sollte, so erscheint es zweckmäßig, periodisch erzeugte Stoßwellen zu benutzen, weil eine stationäre

Stoßwelle, die man in einem Überschallstrom durch geeignete Widerstandskörper bekommen kann, eine Aufheizung des Gases vor der Stoßwelle erfordert. Die Temperatur des ruhenden Gases vor der Entspannung in der Überschalldüse muß in der gleichen Größe liegen, wie die in der Stoßwelle erzeugte. Wir müssen daher mit weitgehenden Vorreaktionen rechnen, die dieses Verfahren unbrauchbar machen.

Eine Apparatur, die periodische Stoßwellen erzeugt, könnte u. U. nach den Versuchen von *Hertzberg*, *Glick* und *Squire* z. B. in der Nähe von Erdgasvorkommen zur Acetylen-Produktion verwendet werden. Es erscheint möglich, als „Treibgas“ dabei geeignete Detonationen bzw. Explosionen von Erdgas mit Luft zu verwenden (s. Abb. 1). Bisher ist ein solcher Prozeß noch nicht durchgerechnet worden, und wir wollen daher an dieser Stelle nicht weiter darauf eingehen.

In den letzten Jahren hat das Verhalten von Flammen bei höheren Temperaturen und auch bei niedrigen Drucken durch die Entwicklung von Strahltriebwerken und Raketenmotoren großes Interesse gewonnen. Die im Vorangehenden besprochenen Methoden und Ergebnisse der Untersuchung mit Stoßwellen und Detonationen können hier Anhaltspunkte geben. Das gilt z. B. für eine Reihe von Problemen wie Zündung, Wiedorzündung von Triebwerken in großen Höhen, Stabilisierung von Flammen hinter Flammenhaltern unter stark veränderlichen Bedingungen der anströmenden Frischgase usw. Die dafür notwendige Kenntnis der Abhängigkeit der Induktionszeit (und evtl. Reaktionszeit) von der Gemischzusammensetzung, der Temperatur und vom Druck ist noch nicht sehr vollständig. Doch ist zu hoffen, daß die besprochenen Verfahren helfen werden, diese Lücken auszufüllen. Weiter wird die Ausnutzung der Verbrennung hinter Stoßwellen für Antriebssysteme für Flugzeuge hoher *Mach*-Zahl ( $M \gg 3-4$ ) seit einiger Zeit hauptsächlich in Amerika untersucht. Solche Triebwerke haben wegen der Verluste in der Stoßfront einen relativ kleinen thermodynamischen Wirkungsgrad, bieten aber den Vorteil, daß sie außerordentlich unkompliziert sind. Es läßt sich z. B. möglicherweise die Verbrennung an der Unterseite eines Überschalltragflügels hinter einer geeigneten Stoßwelle stabilisieren. Auch hierfür ist die erweiterte Kenntnis vom Verhalten von schnellen Verbrennungsreaktionen hinter Stoßwellen und in Detonationen notwendig.

Eingegangen am 27. Februar 1962 [A 229]