

2. W. A. Bone: Oberflächen-Verbrennung.

(Vortrag, gehalten vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft Berlin
am 30. November 1912.)

Wir verdanken die ursprüngliche Entdeckung, daß heiße, metallische Oberflächen die Verbrennung unterstützen, dem Genie Sir Humphrey Davys. Bei seinen klassischen Versuchen über die Entzündung von Gasen fand er im Jahre 1817 — was jetzt allgemein bekannt ist —, daß sich die Bestandteile eines brennbaren Gemisches langsam unterhalb der wirksamen Entzündungstemperatur verbinden. Das veranlaßte ihn zu untersuchen, ob ein Metalldraht durch langsame Verbrennung zweier Gase ohne wirksame Flamme auf Weißglut gebracht werden kann, da die Flammentemperaturen diejenigen übersteigen, bei denen feste Substanzen glühend werden. Er beobachtete zu dem Zweck das Verhalten eines warmen Platin-drahts in einem mit einer Mischung von Leuchtgas und Luft gefüllten Gefäß. Die Mischung war durch einen Überschuß an brennbaren Bestandteilen nicht-explosiv gemacht. Der Draht wurde sofort rotglühend und blieb es, bis fast der ganze Sauerstoff verschwunden war. In späteren Experimenten bewies Davy, daß Wasserstoff zu solchen Oberflächenverbrennungen noch viel geneigter als Äthylen und Kohlenoxyd ist, und daß die Fähigkeit, die Erscheinung hervorzurufen, keineswegs auf die Metalle der Platingruppe beschränkt ist, aber ihnen in besonders hohem Maße eigen ist¹⁾.

Im Jahre 1823 wurde der Gegenstand systematisch von Dulong und Thénard²⁾ und unabhängig von ihnen auch von Döbereiner³⁾ studiert, welche bewiesen, daß alle festen Körper bei genügender Erhitzung die Fähigkeit besitzen, die langsame Verbrennung von Gasen unterhalb ihrer Entzündungstemperaturen einzuleiten, und zwar in verschiedenem Grade je nach ihrem chemischen Charakter und der Feinheit der Verteilung.

Man stellte fest, daß Platinschwamm die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff (Knallgas) bei gewöhnlicher Temperatur hervorbringt; fein verteiltes Silber und Gold wird bei 150° resp. 250° wirksam, während Stücke nicht-metallischer Substanzen wie Holzkohle, Bimsstein, Porzellan oder Glas, bei etwa 350° zu wirken beginnen. Ferner wurde beobachtet, daß die Wirksamkeit von Platin sich verringert, wenn es der Luft ausgesetzt wird, schneller in feuchter

¹⁾ Phil. Trans. Roy. Soc. **107**, 77 [1814].

²⁾ A. ch. **23**, 440; **24**, 380.

³⁾ Schw. **34**, 91; **38**, 321; **39**, 159; **42**, 60; **68**, 465.

als in trockner Luft, und in einer Ammoniakatmosphäre sogar vollkommen verschwindet. Die Aktivität kann jedoch durch Entzündung und nachfolgende Abkühlung unter Luft-Ausschluß wieder hergestellt werden.

Im Jahre 1825 beobachtete William Henry, daß, wenn eine Platinkugel in ein Gemisch gleicher Volumina von Knallgas ($2\text{H}_2 + \text{O}_2$) und Äthylen getaucht wird, nur der Wasserstoff verbrennt¹⁾), und diese wichtige Beobachtung wurde von Graham²⁾ 1829 bestätigt.

Der Vorgang wurde von den ersten Entdeckern auf verschiedene Weise erklärt. Davy selbst nahm eine elektrochemische Ursache an. Er schrieb: »Wenn man annimmt, daß Sauerstoff und Wasserstoff sich negativ und positiv zu einander verhalten, so ergibt sich, daß ihre Elektrizitäten zu ihrer Vereinigung ins Gleichgewicht gebracht oder entladen werden müssen. Das geschieht durch den elektrischen Funken oder durch die Flamme, die ein leitendes Medium zu diesem Zweck darstellt, oder indem man sie auf eine Temperatur bringt, bei welcher sie selbst Leiter werden. Nun sind Platin, Palladium und Iridium sehr schwach positive Körper im Vergleich mit Sauerstoff ... Sie stellen für die Gase das leitende Medium dar, das für den Ausgleich ihrer Elektrizitäten ohne eine hinzutretende Energie notwendig ist, und sammeln die durch diesen Ausgleich hervorgebrachte Wärme an.«

Döbereiner, der entdeckte, daß frisch bereitetes Platinschwarz Sauerstoff aus der Luft absorbiert, und daß es in diesem »oxydierten« Zustand Dampf erzeugt, wenn es in ein Gefäß mit Wasserstoff getaucht wird, nahm an, daß das Metall nur als Sauerstoffüberträger wirkt³⁾). Andererseits behauptet Fusinieri (1825), daß nur das brennbare Gas (Wasserstoff) von der Oberfläche beeinflußt wird, und zwar indem es kondensiert und durch die Berührung mit der Oberfläche außerordentlich aktiv wird⁴⁾.

Die Frage wurde Gegenstand eines berühmten Streites zwischen Faraday und De la Rive im Jahre 1834—1835. De la Rive hielt streng an der Ansicht fest, daß die Oberflächenverbrennung im wesentlichen in einer Anzahl rasch alternierender Oxydationen und Reduktionen des katalytisch wirkenden Materials besteht. Faraday, der zwar nicht leugnete, daß fein verteiltes Platin Sauerstoff absorbiert, behauptete trotzdem mit großem Nachdruck, daß wahre Oberflächen-

¹⁾ Annals of Philosophy 25, 416 [1825].

²⁾ N. Quart. Journ. of Science 6, 354. ³⁾ A. 14, 10 [1835].

⁴⁾ Giorn. di Fisica 7, 133, 371, 443 [1824]; 8, 259 [1825]; 9, 46 [1826].

verbrennung eine Reaktion umfaßt, die von der Wirkungsweise eines oxydierten Drahtes oder einer Metallfolie ganz verschieden ist. Die Funktion des festen Körpers besteht darin, so behauptete er, sowohl den Sauerstoff als das brennende Gas an seiner Oberfläche zu verdichten, so daß auf der Oberflächenschicht hohem Druck vergleichbare Bedingungen geschaffen werden.

Es muß hier bemerkt werden, daß mit Ausnahme von Davys erstem Versuch über das Erglühen eines Platindrahtes in einem nicht-explosiblen Gemisch von Leuchtgas und Luft keiner dieser Forscher mit glühenden Oberflächen experimentiert zu haben scheint. Auch ist mit Ausnahme der berühmten »Döbereinerschen Lampe« irgend ein technisches Resultat durch ihre Bemühungen nicht erzielt worden. Im Jahre 1836 ließ das Interesse an dem Gegenstand nach und erwachte auch im Laufe der nächsten 50 Jahre nicht wieder.

Einen beachtenswerten Versuch einer flammenlosen Verbrennung an einer glühenden Oberfläche anderer Metalle, als der zur Platingruppe gehörigen, zeigte Thomas Fletcher gelegentlich einer Vorlesung an der Manchester Technical School im Jahr 1887¹⁾. Er ließ ein Gemisch von Gas und Luft auf ein großes Knäuel Eisendraht strömen, nachdem der Draht zuvor durch eine Flamme auf die zur Einleitung einer kontinuierlichen Oberflächenverbrennung notwendige Temperatur gebracht worden war. Als die Flamme durch plötzliches Absperren der Gasmischung verlöschte, ging die Verbrennung ohne Flamme aber unter bedeutender Temperaturerhöhung weiter. Fletcher erklärte, daß diese unsichtbare flammenlose Verbrennung nur unter gewissen Bedingungen möglich ist; daß dabei die innige Berührung des brennbaren Gemisches mit einer Substanz bei hoher Temperatur wesentlich ist; ferner, daß es »in Abwesenheit einer festen Substanz unmöglich ist, eine Verbrennung ohne Flamme herbeizuführen«. Soweit mir bekannt, verfolgte er aber den Gegenstand nicht weiter, weder in theoretischer noch in praktischer Hinsicht, und seine Arbeit hatte nur wenig Einfluß auf die Anschauungen und die Praxis seiner Zeit. Das erscheint kaum wunderbar in einem Zeitalter, das vom Geiste Friedrich Siemens beherrscht wurde, dessen Lieblingsbehauptung war, daß heiße Oberflächen durch Förderung der Dissoziation notwendigerweise die Verbrennung hindern müssen. Dieser Satz würde, meine ich, heute keinen Glauben bei den Chemikern mehr finden. Denn wenn eine glühende Oberfläche die Dissoziation des Dampfes beschleunigt, muß sie, einem zuerst von Ostwald ausgesprochenen Prinzip gemäß, not-

¹⁾ Journ. of Gas Lighting, Vol. I, S. 168 [1887].

wendigerweise die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff in gleichem Maße beschleunigen, vorausgesetzt, daß der Katalysator selbst unangegriffen bleibt.

Es wird jetzt von Chemikern allgemein als genügend begründetes Prinzip anerkannt, daß alle heißen Oberflächen einen beschleunigenden Einfluß auf chemische Veränderungen in gasförmigen Systemen ausüben; oder mit anderen Worten, daß, wenn ein gasförmiges System A dazu neigt, in ein anderes System B überzugehen, der Kontakt mit einem festen Körper bei gleicher Temperatur den Prozeß beschleunigt.

Um ein sehr einfaches Beispiel zu wählen: wenn ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff in ihren Verbindungsverhältnissen (elektrolytisches Gas) in einen Raum mit glatten Glaswänden bei einer Temperatur von, sagen wir, 450° eingeschlossen wird, so wird sicherlich eine Neigung zu Wasserdampfbildung vorhanden sein, aber der Umfang der eintretenden Reaktion wird ganz unbedeutend sein. Wenn aber in das System ein poröser, fester Körper gebracht wird bei gleicher Temperatur, so daß eine große Oberfläche dem Gas ausgesetzt ist, wird die Veränderung plötzlich in der Gasschicht, die in direkter Berührung mit der heißen Oberfläche steht, stark beschleunigt werden. Der entstehende Wasserdampf diffundiert hinaus und neue Mengen Wasserstoff und Sauerstoff treten mit der Oberfläche in Berührung. Auf die Weise wird die Verbrennung an der Oberfläche heterogen fortschreiten, bis die Umwandlung des ursprünglichen elektrolytischen Gases in Dampf vollständig geworden ist.

Unter den eben angeführten Bedingungen wird der Betrag der Verbrennung, obgleich er jetzt durchaus meßbar ist, wahrscheinlich nicht genügen, um irgend eine Selbsterhitzung des Gefäßes herbeizuführen. Die Temperatur wird bei 450° bleiben, also weit unter der Entzündungstemperatur der brennbaren Mischung und unter dem Punkt, bei welchem ein fester Körper auch nur beginnende Glut erreichen würde.

Man muß daher zwischen zwei möglichen Bedingungen unterscheiden, unter welchen Verbrennung von Gasen eintreten kann, nämlich 1. homogen — d. h. gleichmäßig durch das ganze System, bei Temperaturen unter dem Entzündungspunkt langsam und ohne Flamme, und bei Temperaturen über dem Entzündungspunkt schnell und mit Flamme; und 2. heterogen — d. h. nur in Schichten in direktem Kontakt mit einer heißen oder glühenden Oberfläche (»Oberflächen-Verbrennung«). Man muß ferner daran denken, daß *ceteris paribus* die heterogene Oberflächenverbrennung ein schnellerer Vorgang ist, als die normale, homogene Verbrennung der gewöhnlichen Flamme.

Meine eigenen Forschungen über Oberflächenverbrennung begannen im Jahre 1902 mit einem systematischen Versuch, die wirk samen Faktoren aufzuklären, die bei der langsamen Verbindung von Wasserstoff und Kohlenoxyd mit Sauerstoff in Berührung mit verschiedenen heißen Oberflächen (Porzellan, Schamotte, Magnesia, Platin, Gold, Silber, Kupfer- und Nickeloxyd usw.) bei Temperaturen unter 500° eine Rolle spielen¹⁾. Zu diesem Zweck wurde ein Apparat (Fig. 1) für die kontinuierliche und gleichmäßige Zirkulation des Reaktionsgemisches über der katalysierenden Fläche, die sich in einer Verbrennungsrohre befand, und auf konstanter Temperatur gehalten wurde, konstruiert. Passende Vorrichtungen wurden für die rasche Fortschaffung des Reaktionsproduktes (H_2O oder CO_2) aus dem System angebracht, und es konnte daher die Menge der entstandenen Verbindung aus dem von Zeit zu Zeit abgelesenen Druck berechnet werden.

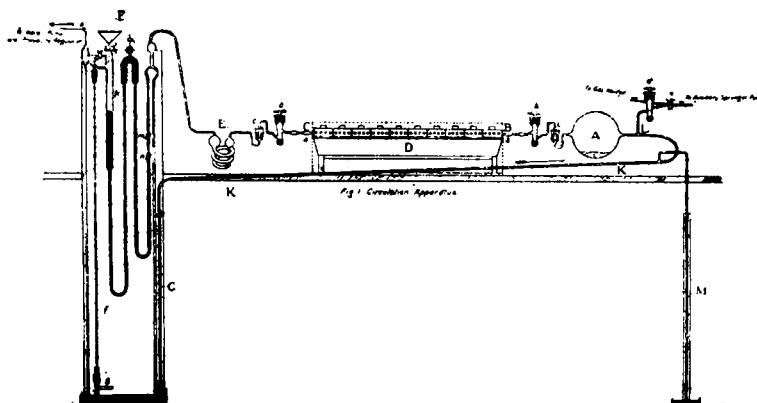


Fig. .

Bei der Deutung der Resultate solcher Geschwindigkeitsmessungen müssen folgende Punkte berücksichtigt werden: 1. die wirkliche Reaktionsgeschwindigkeit an der Oberfläche, 2. die Diffusionsgeschwindigkeiten, 3. die Geschwindigkeiten, mit welchen die reagierenden Gase (oder eines derselben) durch die Oberfläche aktiviert werden und 4. die Veränderungen (falls solche überhaupt stattfinden) in der physikalischen Beschaffenheit der Oberfläche selbst. Die wirkliche Reaktionsgeschwindigkeit an der Oberfläche übersteigt gewöhnlich entweder 2 oder 3 beträchtlich, und der Betrag der im System in der Zeiteinheit betrachteten Veränderungen wird deutlich von demjenigen Faktor

¹⁾ Bone und Wheeler, Phil. Trans. Roy. Soc. 1906, A —67; ferner weitere (unveröffentlichte) Resultate (1905—1912) in Gemeinschaft m G. W. Andrew, A. Forshaw und H. Hartley.

beherrscht, der in seiner Wirkung unter den gegebenen Bedingungen der langsamste ist.

Obgleich gewisse, mit dem inneren Mechanismus des katalytischen Prozesses verbundene Punkte noch nicht völlig aufgeklärt sind, beweisen die Forschungsresultate, die Abhängigkeit in erster Linie von der Kondensation oder Absorption des einen oder des anderen (oder möglicherweise beider) reagierenden Gases an der Oberfläche, wobei sie wahrscheinlich durch Ionisation »aktiv« gemacht werden. Jede rein chemische Erklärung — wie z. B. die Annahme schnell alternierender Oxydationen und Reduktionen an der Oberfläche — stimmt nicht mit den zahlreichen Reaktionsgeschwindigkeits-Messungen, die während der Untersuchung notiert wurden, überein. Ebenfalls sicher ist, daß die Geschwindigkeit der Verbrennung bei diesen niedrigen Temperaturen gewöhnlich nicht von den Diffusionsfaktoren abhängt, wie Nernst¹⁾ angibt, sondern von der Stärke der »Aktivierung« eines der beiden reagierenden Gase (gewöhnlich des brennbaren Gases) an der Oberfläche.

Die katalysierende Kraft einer neuen Oberfläche wächst bei gegebener Temperatur gewöhnlich bis zu einem konstanten Maximum an, wenn man auf einander folgende Mengen der reagierenden, in ihren Verbindungsverhältnissen gemischten Gase darüber zirkulieren läßt. Wenn dieser Zustand erreicht ist, ist die Reaktionsgeschwindigkeit immer direkt proportional dem Druck, vorausgesetzt, daß die Gase in ihren Verbindungsmengen vorhanden sind, und das Verbrennungsprodukt schnell genug aus der Reaktionssphäre entfernt wird. Wenn aber eines der reagierenden Gase im Überschuß vorhanden ist, ist die Verbrennungsgeschwindigkeit für gewöhnlich dem Partialdruck des brennbaren Gases proportional (also des Wasserstoff- od. : Kohlenoxyds), der dann zum bestimmenden Faktor wird. Das Verhalten von Kupferoxyd zu einer Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff mit Überschuß von Sauerstoff und von Nickeloxyd zu Mischungen von Kohlenoxyd mit einem Überschuß von Sauerstoff bilden insofern eine Ausnahme als die beobachteten Beträge in beiden Fällen eher dem Partialdruck des Sauerstoffs als dem des brennbaren Gases proportional sind. Bei Verwendung von Kupferoxyd ist die Bildung eines kondensierten Überzuges von »aktivem« Sauerstoff an der Oberfläche bewiesen, der den Wasserstoff verbrennt, bevor dieser den noch aktiveren chemisch mit dem Kupfer verbundenen Sauerstoff erreicht.

Die katalytische Kraft aller untersuchten metallischen und nicht reduzierbaren Oxyd-Oberflächen wird stark erhöht, wenn man sie

¹⁾ Phys. Chem. 47, 55 [1904].

vorher dem brennbaren Gas aussetzt, das zweifellos durch Berührung mit der Oberfläche **aktiv** gemacht wird. Dieser Anreiz ist gewöhnlich sehr anhaltend, wird aber in den meisten Fällen durch kurze Berührung mit Sauerstoff wieder vernichtet. Obgleich in der Regel Sauerstoff allein keine anreizende Wirkung auf die katalysierende Oberfläche ausübt, ist über gegenteilige Fälle berichtet worden, aber selbst in diesen Ausnahmefällen ist die Wirkung weder so bedeutend noch so andauernd, wie die entsprechende Wirkung des brennbaren Gases.

Zur Veranschaulichung der vorstehenden Angaben folgt hier eine chronologisch geordnete Tabelle über eine Reihe von Experimenten, bei welchen Gemische von Wasserstoff und Sauerstoff in verschiedenen Verhältnissen über poröses Porzellan bei konstanter Temperatur von 430° geleitet worden sind:

I. 14. März 1904 mit elektrolytischem Gas, Oberfläche in
»normalem« Zustand.

Zeit (Stunden)	0	2	4	6	8	10	12	14
Druck des trockenen Gases n mm	411.8	343.8	283.5	230.3	118.5	155.6	126.2	106.0
$k_1 = \left(\frac{1}{t} \log \frac{P_0}{P_2} \right) \times 10^4$	—	395	405	420	424	422	424	422

II. 26. April 1904. Ursprüngliche Mischung: $H_2 + O_2$ (annähernd).

Zeit (Stunden)	0	2	4	6	8	12	24	28	32
Partialdrücke $\left\{ \begin{array}{l} P_{H_2} \\ P_{O_2} \end{array} \right.$	196.0	169.2	150.2	126.5	109.5	82.7	35.1	25.3	16.5
$k_{H_2} \times 10^4$	—	320	289	317	316	312	311	318	335
$k_{O_2} \times 10^4$	—	152	129	136	130	118	91	85	80

Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem H_2 -Druck (p_{H_2})
und langsamer als in I.

III. 20. April 1904. Ursprüngliche Mischung: $3H_2 + O_2$ (annähernd).

Zeit (Stunden)	2	4	6	8	10	12	14	16	18
P_{H_2}	292.5	260.5	230.5	206.2	185.9	167.8	151.8	137.1	123.6
P_{O_2}	94.9	78.9	63.9	51.8	41.7	32.6	24.6	17.3	10.4
$k_{H_2} \times 10^4$	—	253	250	253	246	241	237	235	233
$k_{O_2} \times 10^4$	—	401	429	438	447	464	488	528	600

Reaktionsgeschwindigkeit wieder proportional dem H_2 -Druck
(p_{H_2}) und schneller als in I.

IV. 3. Mai bis 31. Mai 1904 mit $2\text{H}_2 + \text{O}_2$. Veränderungen der katalysierenden Kraft durch langdauernde vorherige Einwirkung von H_2 oder O_2 auf die Oberfläche bei 430° .

$k \times 10^{4.1})$

a)	Oberfläche vorher	H_2	während	24	Stunden	ausgesetzt	515
b)	"	O_2	"	24	"	"	305
c)	"	H_2	"	40	"	"	592
d)	"	O_2	"	48	"	"	373
e)	"	H_2	"	72	"	"	622

Durch spätere Versuche sind gewisse Unterschiede zwischen »homogener« Verbrennung in gewöhnlicher Flamme und »heterogener« Verbrennung in Kontakt mit einer heißen Oberfläche festgestellt worden, von denen ich zwei erwähnen will, da sie von speziellem Interesse vom theoretischen Standpunkt sind. Die kürzlich von mir über die »Flammenverbrennung« angestellten Untersuchungen haben ergeben, daß Methan sich viel energischer mit Sauerstoff verbindet als Wasserstoff; die bezüglichen Affinitäten dieser beiden Gase gegen Sauerstoff verhalten sich unter solchen Bedingungen annähernd wie 20:1. Aber bei der »Oberflächenverbrennung«, z. B. in Kontakt mit heißer Schamotte, kehrt sich diese Regel vollkommen um, zweifellos auf Grund einer »selektiven« Reaktion der Oberfläche, welche ionisierend oder aktivierend auf das brennbares Gas einwirkt. Diese Tatsache wurde einwandfrei durch die Resultate eines Versuches bewiesen, bei welchem ein ursprünglich der Zusammensetzung $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ entsprechendes Gemisch über einer heißen Schamotte-Oberfläche bei 500° zirkulierte, bis fast der ganze Sauerstoff verschwunden war. Die vollständige Umkehr der relativen Beträge bei der Oxydation von Methan und Wasserstoff unter dem Einfluß der heißen Oberfläche im Vergleich mit den bei homogener »Flammen«-verbrennung beobachteten, wird sofort ersichtlich aus den während des Versuches in der folgenden Tabelle zusammengestellten Partialdrucken der drei Bestandteile in Zeitintervallen von 0, 3 und 6 Std.

$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ über Schamotte bei 500° .

Zeit (Stunden)	p_{CH_4} mm	p_{H_2} mm	p_{O_2} mm	des in 3 Stunden verbrannten	
				CH_4	H_2
0	129.7	249.1	128.6	{	12.5 %
3	413.4	109.8	37.1		
6	102.6	50.6	4.7		
				— →	— →

¹⁾ $k \times 10^4$ für die Oberfläche in »normalem« Zustand für diese Versuchsreihe = 430.

Der zweite erwähnte Unterschied bezieht sich auf den Einfluß des Wasserdampfes auf die Verbrennung von Kohlenoxyd. Ich brauche wohl kaum daran zu erinnern, wie deutlich die großartigen Untersuchungen von H. B. Dixon im Jahre 1881 bewiesen, daß die Gegenwart von Wasserdampf die homogene Verbrennung von Kohlenoxyd bedeutend fördert, wenn sie nicht gar notwendig dazu ist; ein Gemisch von Kohlenoxyd und Sauerstoff, das lange Zeit mit Phosphorsäure-anhydrid getrocknet ist, explodiert durch elektrische Funken auf gewöhnlichem Wege im Eudiometer nicht, dagegen macht die Gegenwart der geringsten Spur von Feuchtigkeit das Gemisch sofort explosiv. Aber im Gegensatz hierzu habe ich kürzlich bewiesen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit eines Gemisches von $2\text{CO} + \text{O}_2$ in Berührung mit Schamotte sich bei 500° bei Ausschluß von Wasserdampf verdoppelt, ein Umstand, der wahrscheinlich auf eine ionisierende Wirkung der heißen Oberfläche auf die reagierenden Gase zurückzuführen ist. Diese Wirkung wird in bis jetzt unaufgeklärter Weise durch die Gegenwart von Wasserdampf aufgehoben.

$2\text{CO} + \text{O}_2$ über Schamotte bei 500° .

Feuchte Mischung (bei 15.5° gesättigt)			Getrocknete Mischung (durch flüssige Luft)		
t	p mm	$k \times 10^4$	t	p mm	$k \times 10^4$
0	411.4	—	0	368.5	—
1	328.7	974	1	231.3	2022
$1\frac{1}{2}$	289.3	1025	$1\frac{1}{2}$	187.5	1956
2	256.5	1025	2	153.6	1900
4	164.3	997	$2\frac{1}{4}$	118.4	1793
5	134.0	974			

Die Tatsache, daß die katalytische Verbrennung von einer innigen Berührung der Oberfläche mit den reagierenden Gasen abhängt, kann ferner an zwei sehr deutlichen Mikrophotographien einer Silberdraht-gaze-Oberfläche erläutert werden, die vor und nach einer langen Reihe von Versuchen angefertigt worden sind, wobei Silberdraht-Gaze als katalysierendes Medium für die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff bei 400° verwendet wurde. Das erste Bild (Fig. 2) zeigt den ursprünglichen glatten Zustand der Oberfläche; auf dem zweiten Bild (Fig. 3) ist die aufgerauhte Oberfläche schön zu sehen, welche durch die Narben verursachende Tätigkeit der reagierenden Gase während ihrer Absorption und Aktivierung durch das Metall entstanden ist. Beiläufig bemerkt, haben unsere Versuche auch bewiesen, daß eine derartige Oberfläche durch die katalytische Verbrennung stark negativ elektrisch wird.

Ich behaupte nun, daß wenn heiße Oberflächen die Kraft besitzen, Gasverbrennungen bei Temperaturen unter oder in nächster Nähe der Entzündungspunkte zu unterstützen, dieselbe Kraft, und sogar in noch stärkerem Maße bei höheren Temperaturen, und besonders dann, wenn die Oberfläche selbst glühend wird, auftreten muß. In der Tat bestehen experimentelle Grundlagen für die Annahme, daß nicht nur der fördernde Einfluß der Oberfläche rasch mit der Temperatur wächst, sondern auch, daß die Unterschiede zwischen der katalysierenden Fähigkeit der verschiedenen Oberflächen, die bei tiefen Temperaturen oft bedeutend sind, sich mit steigender Temperatur verringern und bei Weißglut tatsächlich verschwinden. Diese Folgerung ist interessanterweise durch folgenden Versuch von Knietsch bekräftigt worden: bei der Bildung von Schwefelsäureanhydrid (SO_3) aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff besteht nämlich bei 850° nur ein geringer Unterschied zwischen der katalysierenden Fähigkeit von Platin und Porzellanscherben; allerdings ist bei dieser Temperatur der katalytische Effekt von keiner technischen Bedeutung wegen der schnellen Dissoziation von SO_3^1).

Um die Bedeutung dieser Schlußfolgerung erkennen zu können, wird es vorteilhaft sein, wenn wir einen Augenblick überlegen, inwieviel es möglich ist, den Verbrennungsprozeß durch eine gewöhnliche Flamme zu unterstützen. Wir sind geneigt, die gewöhnliche Flammenverbrennung als einen momentanen Prozeß zu betrachten, während sie, in Abschnitten von »Molekularzeiten« betrachtet, ein sehr langsamer Vorgang ist. So wird z. B. bei der Funkenentzündung des elektrolytischen Gases nahe am geschlossenen Ende einer Röhre, die Flamme anfänglich durch Leitung mit einer gleichmäßig geringen Geschwindigkeit von 20 m in der Sekunde fortgepflanzt. Während dieser einleitenden Periode der »Entflammung« ist die Gesamtdauer der chemischen Veränderung in jeder folgenden Gasschicht ungefähr gleich einem Fünftigatel einer Sekunde, ein wenigstens 100 Millionen mal so langer Zeitabschnitt als das Durchschnittsintervall zwischen aufeinander folgenden Molekülzusammenstößen im elektrolytischen Gas bei gewöhnlicher Temperatur.

Nachdem die Flamme eine kurze Strecke in der Röhre entlang gelaufen ist, wird sie rasch unter dem Einfluß der von dem geschlossenen Rohrende reflektierten Druckwellen erregt, bis ein neuer als »Detonation« bekannter Vorgang einsetzt. Bei der Detonation wird die Flamme durch das Gemisch mit adiabatischem Druck und enorm großer und gleichmäßiger Geschwindigkeit fortgepflanzt, die

¹⁾ Z. Ang. 15, 1105 [1902].

für elektrolytisches Gas von Atmosphärendruck bis zu einer Höhe von nicht weniger als 2820 m pro Sekunde ansteigt. Die Verbrennung schreitet nun mit einem Intensitätsmaximum fort, sowohl in Bezug auf die Dauer der chemischen Veränderung als auf die in jeder Schicht des brennenden Gases hervorgebrachten Temperaturen. Vor einigen Jahren fand ich, in Gemeinschaft mit Dr. Bevan Lean, daß die Dauer der chemischen Reaktion in jeder der aufeinanderfolgenden Schichten des elektrolytischen Gases, in welchen »Detonation« stattgefunden hatte, nicht $\frac{1}{5000}$ oder möglicherweise $\frac{1}{10000}$ einer Sekunde überschreitet, das ist ein Intervall kleiner als $\frac{1}{100}$ der entsprechenden Dauer in gewöhnlicher Flamme (»Entflammung«) für dasselbe Gemisch¹⁾.

Zur Veranschaulichung dieser Betrachtung werde ich eine Photographie projizieren lassen, die von Professor Harold B. Dixon in Manchester aufgenommen worden ist. Sie stellt den Verlauf einer Explosion in einem Gemisch von Dicyan und Sauerstoff $\text{C}_2\text{N}_2 + 2\text{O}_2$, dar, von ihrem Beginn an einem einige cm vom geschlossenen Ende einer horizontalen Glasmöhre entfernten Punkt bis zur Erreichung ihrer Maximalstärke und Intensität der Detonation (Fig. 4)²⁾. Die Flamme ist mit einem hochempfindlichen Film photographiert, der sich vertikal mit einer Geschwindigkeit von etwa 50 m pro Sekunde bewegte, und die auf dem Film entstandene Kurve setzte sich daher aus der horizontalen Geschwindigkeit der Flamme und der vertikalen Geschwindigkeit des Films zusammen. Die schwarze Linie auf der Photographie röhrt von einer Kennmarke her, die durch Aufkleben eines schwarzen Papierstreifens auf die Röhre im Abstand von 1 m von ihrem geschlossenen Ende hergestellt wurde. Sie werden beobachten, daß die Flamme im Anfang durch das Explosionsgemisch mit verhältnismäßig geringer gleichförmiger Geschwindigkeit fortgepflanzt worden ist. Ihre Leuchtkraft war während der Anfangsperiode der »Entflammung« (die mit den Bedingungen der gewöhnlichen Flamme übereinstimmt) verhältnismäßig schwach. Aus der Neigung der Kurve ist ersichtlich, daß ihre Geschwindigkeit viel geringer als die der vertikalen Bewegung des Films war. Nachdem sie ungefähr 0.5 m



Fig. 4.

¹⁾ British Assoc. Reports 1892, 685.

²⁾ Phil. Trans. Roy. Soc. 200 A, 343 [1903].

der Röhre durchlaufen hatte, beschleunigte sich ihre Geschwindigkeit und gleichzeitig wuchs die Intensität der Verbrennung, was durch ein Aufleuchten in der Photographie angedeutet ist. Die Verstärkung der Flamme wuchs an, bis bei einem Punkt jenseits der Kennmarke »Detonation« einsetzte. In diesem Moment steigerte sich der Glanz der Flamme plötzlich, und sie schoß vorwärts durch das Gemisch mit einer vielfach größeren (tatsächlich mehr als 50-mal so großen) Geschwindigkeit als die vertikale Geschwindigkeit des Films betrug; im selben Augenblicke wurde eine stark leuchtende Druckwelle (genannt die »Retonationswelle«) rückwärts durch das noch brennende Gas gesandt. Die leuchtende Spur dieser Retonationswelle muß ihrem verstärkenden Einfluß auf die Restverbrennung in einem Gemisch zugeschrieben werden, das schon »entzündet« gewesen war, und es ist aus der Photographie ersichtlich, daß diese Nachverbrennung sich selbst noch fortsetzte, nachdem die Retonationswelle vom geschlossenen Ende der Röhre nach rückwärts reflektiert worden war. Wenn auch diese Photographie nicht direkt in Beziehung zur Frage der Oberflächenverbrennung steht, beweist sie doch zweifellos, daß die in der gewöhnlichen Flamme geltenden Bedingungen derartig sind, daß sie eine große Unterstützung und daher Verstärkung der Verbrennung durch die Wirkung einer glühenden Oberfläche zulassen.

Solche Betrachtungen, wie ich sie hier kurz erklärt habe, führten mich vor einigen Jahren zu folgender Überzeugung: wenn ein explosives Gasgemisch durch die Lücken eines porösen, schwer schmelzbaren, glühenden, festen Körpers unter gewissen Bedingungen, welche ich nachher auseinandersetzen werde, strömt oder hindurchgepreßt wird, so wird eine sehr verstärkte Verbrennung in den Lücken oder Poren des Körpers stattfinden, mit anderen Worten, innerhalb der Grenzschichten zwischen den gasförmigen und festen Phasen, wo diese auch in Kontakt sein mögen. Die durch diese verstärkte Verbrennung hervorgebrachte Wärme würde die Oberfläche im Glühzustand ohne irgend eine Flammenentwicklung erhalten. Und so würde die Annahme einer »flammenlosen glühenden Oberflächenverbrennung« verwirklicht werden, als ein Mittel, um die allgemeine Wirksamkeit von Heizoperationen in allen möglichen Fällen zu erhöhen.

Ferner sind dann noch zwei weitere Punkte, die ich Ihnen gern besonders klar machen möchte. Wenn man sich mit Wechselwirkungen von Gasen bei hoher Temperatur beschäftigen will, so muß man an Größenordnungen denken, die ich »molekulares« Dimensionen nennen will. Unsere gewöhnlichen Einheiten für Zeit, Raum und Maß sind alle zu groß und müssen verlassen werden, wenn wir uns ein wahres Bild vom Mechanismus der Verbrennung machen wollen; wenn

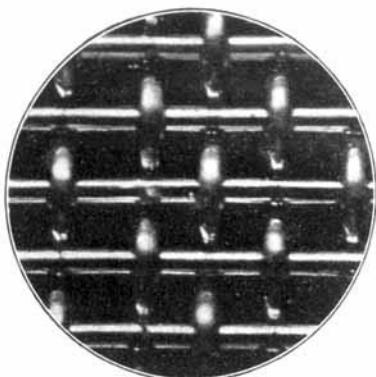


Fig. 2.

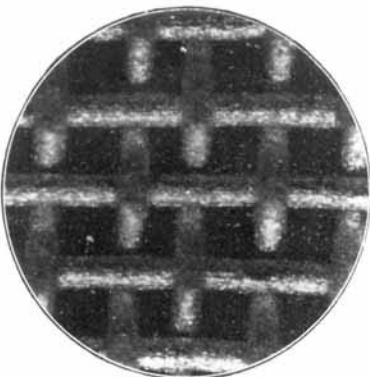


Fig. 3.

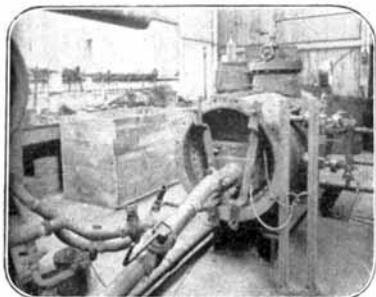


Fig. 9.

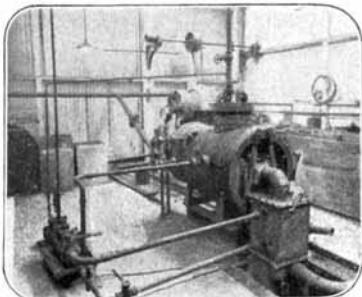


Fig. 10.

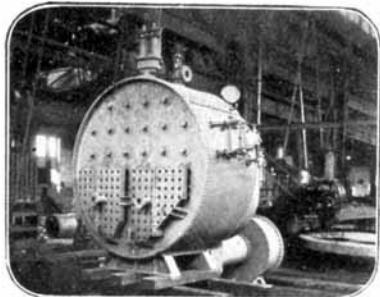


Fig. 11.

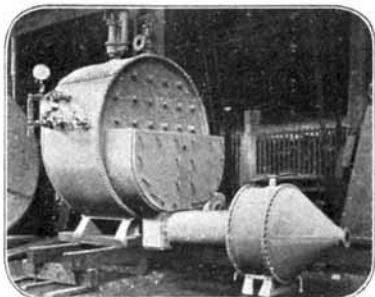


Fig. 12.

ich daher von einer in den Lücken oder Poren einer glühenden festen Substanz stattfindenden Verbrennung spreche, so meine ich selbstverständlich »Porosität« im molekularen Sinne. Ein fester Körper kann dem Auge dicht erscheinen und kann doch in hohem Grade für die Gasmoleküle durchlässig sein; von diesem Standpunkt aus sind nur glasartige Oberflächen (relativ gesprochen) nicht porös für Gase, und selbst Glas wird durch Entglasen porös genug, um eine langsame Oberflächenverbrennung zu induzieren.

In zweiter Linie wollte ich die Tatsache betonen, daß der glühende feste Körper eine besondere Rolle bei dieser Oberflächenverbrennung spielt. Er ist kein bloßer »Zuschauer« bei der wogenden Menge der reagierenden Moleküle, die um ihn herumschwärmen. Im Gegenteil galvanisiert und stachelt er die schlafenden Affinitäten zwischen dem brennbaren Gas und Sauerstoff derart an, daß das pomphafte Menuett der gewöhnlichen Flammenverbrennung dem wilden Rausch des Venusberges Platz macht. Die Art, in welcher die Oberfläche dabei wirkt, ist vielleicht noch ein Gegenstand der Hypothese, aber die Tatsache, daß sie so wirkt, kann nicht länger bestritten werden. Bei einer Diskussion in der British Association im Jahre 1910 behauptete Sir J. J. Thomson, daß an der Verbrennung nicht nur Atome und Moleküle beteiligt sind, sondern auch Elektronen — das sind Körper von viel kleineren Dimensionen, die sich mit sehr großer Geschwindigkeit fortbewegen —, er betonte, daß es in Bezug auf den Einfluß heißer Oberflächen auf die Unterstützung der Verbrennung nicht unwahrscheinlich ist, daß die Emissionen geladener Partikeln von der Oberfläche ein Faktor von höchster Wichtigkeit sind¹⁾. Es ist bekannt, daß glühende Oberflächen bedeutende Ströme von Elektronen mit hoher Geschwindigkeit aussenden, und die Wirksamkeit dieser Oberflächen bei der Förderung der Verbrennung mag schließlich von der Tatsache abhängen, daß sie die Bildung von Schichten elektrisierten Gases hervorrufen, in welchen chemische Veränderungen mit besonders hoher Geschwindigkeit vor sich geben.

Die neuen Verfahren für die glühende Oberflächen-Verbrennung.

Ich will jetzt die theoretische Seite des Gegenstandes verlassen und einige wichtigere Punkte zweier Verfahren für die »glühende Oberflächenverbrennung« besprechen, die kürzlich in Leeds unter meiner Leitung ausgearbeitet worden sind. Bei diesen Prozessen verbrennt ein homogenes explosibles Gemisch von Gas und Luft, in den zur vollständigen Verbrennung geeigneten Verhältnissen, oder mit

¹⁾ Brit. Ass. Reports 1910, 501.

einem geringen Überschuß an Luft, ohne Flamme in Berührung mit einem gekörnten glühenden festen Körper, wobei eine bedeutende Menge potentieller Energie des Gases sich unmittelbar in Strahlen verwandelt. Die Vorteile dieses neuen Systems sind folgende:

1. Die Verbrennung wird durch die glühende Oberfläche sehr verstärkt, und kann, wenn man will, dort konzentriert werden, wo die Wärme gerade gebraucht wird, 2. die Verbrennung ist bei dem geringsten Überschuß an Luft vollkommen, 3. die Erzielung von sehr hohen Temperaturen ist ohne Hilfe kunstvoller »Regenerativvorrichtungen« möglich und 4. die Übertragung von Wärme von der Stelle der Verbrennung zu dem zu erhitzen Gegenstand ist dank des großen Betrages an entwickelter strahlender Energie eine sehr schnelle. Diese Vorteile sind, meiner Meinung nach, in dem neuen System so einheitlich verbunden, daß der resultierende Wärmeeffekt für viele wichtige Zwecke nicht nur überaus sparsam, sondern auch leicht zu kontrollieren ist.

Heizung durch Diaphragma und ihre Verwendung.

Bei dem ersten Verfahren kann das homogene Gemisch von Gas und Luft mit geringem Druck aus einer geeigneten Speisevorrichtung durch ein großes Diaphragma von schwer schmelzbarem Material strömen (vergl. Fig. 5), es wird gezwungen, ohne Flamme an der Austrittsoberfläche, welche in Rotglut erhalten wird, zu verbrennen. Das Diaphragma besteht aus Schamottekörpern, die durch geeignete Mittel zu einem Stück zusammengefügt sind. Die Porosität des Diaphragmas wird nach der besonderen Art des Gases, für welches es bestimmt ist, bemessen. Für unverdünntes Leuchtgas oder Leuchtgas, das eine geringe Menge Wassergas enthält, wird ein so poröses Diaphragma verwendet, daß das Gasgemisch mit einem Druck von 3–5 mm Wassersäule hindurchströmen kann. Das Diaphragma befindet sich in einem geeigneten Behälter, wobei der Raum zwischen der Rückenwand des Behälters und dem Diaphragma einen passenden Füllraum für das Gasgemisch darstellt, das von hinten eingeleitet wird. Ein solches Gemisch kann auf zweierlei Weise erhalten werden;

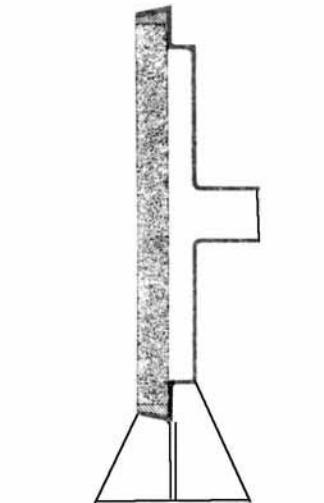


Fig. 5.

nämlich 1. mit Hilfe einer Verbindung durch ein Y-Stück mit getrennten Zuführungen von Gas und Luft bei niedrigem Druck (6 cm Wassersäule ist ausreichend) oder 2. mit Hilfe eines »Injektors« mit einer Gaszuführung bei einem Druck von 1.15 kg pro qcm. In diesem Falle saugt das Gas die zur vollständigen Verbrennung genügende Menge Luft aus der Atmosphäre, wobei die Gas- und Luftpunkten in einfacher Weise reguliert werden.

Um ein Diaphragma in Betrieb zu setzen, läßt man zuerst Gas ausströmen und sich an der Oberfläche entzünden, dann wird allmählich Luft zugelassen, bis das richtige Luftgasgemisch erreicht ist. Die Flamme wird bald nichtleuchtend und kleiner; einen Augenblick später zieht sie sich auf die Oberfläche des Diaphragmas zurück, das plötzlich ein bläuliches Aussehen annimmt; jedoch bald geraten die Körner an der Oberfläche in beginnende Rotglut und zeigen ein seltsam gesprengeltes Bild. Endlich wird die ganze Körnerschicht an der Oberfläche rotglühend und eine beschleunigte »Oberflächenverbrennung« setzt ein. Alle Anzeichen einer Flamme verschwinden, und eine durchweg glühende Oberfläche bleibt zurück — ein wahrhafter Feuerwall, aber ohne Flamme —, der eine lebhafte, strahlende Wärme aussendet, die so lange wie erforderlich aufrecht erhalten werden kann. Wir werden später ein Diaphragma auf dem Tisch in Betrieb setzen (Flächeninhalt: 9.3 qdm) und Sie können dann selbst über die Schnelligkeit des Vorganges, der nur eine oder zwei Minuten vom Beginn bis zur Erreichung voller Rotglut in Anspruch nimmt, und über die Schönheit des hervorgebrachten Strahlungseffektes urteilen. Niemand, meine ich, kann beim Anblick dieses in Betrieb gesetzten Diaphragmas länger an der Tatsache und Stärke einer »Oberflächenverbrennung« zweifeln.

Während das Diaphragma hier vor Ihnen in Tätigkeit ist, kann ich auf einige der wichtigsten Punkte dieser Erscheinung näher eingehen. Erstens, die Verbrennung ist auf eine sehr dünne Schicht (nur einige mm) unter der Oberfläche beschränkt, und in keinem anderen Teil des Apparates wird Wärme entwickelt. Betrachten Sie bitte, daß während die Vorderseite des Diaphragmas intensiv rot ist, die Rückseite des Apparates so kalt ist, daß ich meine Hand darauf legen kann. Zweitens, die Verbrennung des Gases ist eine vollständige, obgleich sie sich nur in so engen Grenzen vollzieht, denn wenn die relativen Mengen von Gas und Luft einmal genau abgemessen sind, entweicht von der Oberfläche keine Spur von unverbrannten Gasen. Drittens, die Temperatur der Diaphragma-Oberfläche kann nach Belieben momentan durch Änderung der Zuführung des Gasgemisches variiert werden, denn praktisch entspricht die Tempe-

raturwandlung dieser Gasstrom-Änderung. Dieser Umstand ist von großer Wichtigkeit bei Vorgängen, wo eine feine Wärmeregulierung erforderlich ist. Die Temperatur eines auf ein Leuchtgas-Luft-Gemisch einwirkenden Diaphragmas hängt, bei gegebener Einströmungsgeschwindigkeit, davon ab, ob die intensive Strahlung seiner Oberfläche verhindert wird oder nicht. Mit einer freistrahlenden Oberfläche kann die Temperatur eines geeigneten Diaphragmas auf ungefähr 850° erhalten werden, entsprechend der Zufuhrgeschwindigkeit des brennbaren Gemisches. Viertens, ein ebenes Diaphragma, wie dieses hier, kann in jeder Lage benutzt werden, d. h. in jeder Neigung zwischen der horizontalen und vertikalen Ebene. Fünftens, die Diaphragmamethode ist für verschiedene brennende Gase anwendbar, Kohlen- oder Koksofengas (entweder unverdünnt oder mit Wassergas gemischt), Naturgas, Petroleum-Luftgas, carburiertes Wassergas können alle vorteilhaft verwendet werden, wo unverminderte Strahlung gefordert wird. Endlich, die Glut hängt keineswegs von der äußeren Atmosphäre ab. Wenn das Diaphragma einmal glühend geworden ist, und das Verhältnis von Luft und Gas im hinteren Mischraum richtig eingestellt wird, behält die Oberfläche ihre Rotglut ungeschmälert selbst in einer Kohlensäureatmosphäre bei.

Ich brauche Ihnen wohl nicht anzuführen, für welche Zwecke die Verwendung der »Diaphragmen-Heizung« angewandt werden kann; es wird genügen, wenn ich Ihnen später eine Verwendungsart von speziellem Interesse für Chemiker vorführe, wobei die Verdampfung und Konzentration von Flüssigkeiten durch die ausgesendete Strahlungsenergie eines in horizontaler Ebene über der Flüssigkeitsoberfläche angebrachten Diaphragmas bewirkt wird. Mit Hilfe eines Diaphragmas, dessen glühende Oberfläche nach unten gekehrt ist, werden wir eine Lösung von Natriumsilicat (Wasserglas) verdampfen, eine Operation, die schwerlich durch die gewöhnlichen Mittel der Erhitzung eines Gefäßes mit Flamme von unten befriedigend ausgeführt werden könnte. Mit der neuen Methode werden jedoch nur die obersten Flüssigkeitsschichten erhitzt. Die Strahlungsenergie des Diaphragmas wird im Augenblick auf die Flüssigkeitsoberfläche übertragen, wo sie absorbiert und für die Verdampfung ausgenutzt wird. Das Natriumsilicat scheidet sich als Haut auf der Flüssigkeitsoberfläche aus, wird dann durch die strahlende Wärme getrocknet, und die Kruste trocknen Natriumsilicats kann von Zeit zu Zeit abgehoben werden.

Glühende Oberflächen-Verbrennung in einer Einbettung von schwer schmelzbarem, gekörntem Material.

Das zweite Verfahren ist für alle Arten gas- oder dampfförmigen Brennmaterials geeignet. Es besteht hauptsächlich darin, daß ein

explosibles Gemisch von Gas oder Dämpfen und Luft in ihren Verbindungsverhältnissen durch eine passende Öffnung mit einer Geschwindigkeit, die größer ist als die Rückschlagsgeschwindigkeit der Flamme, in eine Einbettung von glühendem, schwer schmelzbarem, körnigem Material strömt, welche unmittelbar mit dem zu erhitzenen Körper in Berührung ist oder sich in seiner Nachbarschaft befindet.

Ich kann den Vorgang vielleicht am besten an Hand zweier Diagramme erläutern, die seine Anwendung zur Erwärmung von Schmelz- und Muffelöfen zeigen. Das erste Bild (Fig. 6) zeigt den bei einem Schmelzofen angewendeten Prozeß. Der Schmelzofen ist in schwer schmelzbares, glühendes, gekörntes Material eingebettet. Das Gemisch von Gas und Luft strömt mit hoher Geschwindigkeit durch eine enge Öffnung am Boden des Ofens ein, und sobald es die glühende Schicht berührt, geht die vollständige Verbrennung ohne Flamme in einem Augenblitche vor sich.

Der Sitz der wirksamen Oberflächenverbrennung befindet sich im tiefsten Teil der Einbettung. Die verbrannten Gase teilen ihre Hitze während ihres Aufstiegs durch die oberen Schichten dem Lager mit und erhalten es in hoher Glut. Das nächste Bild (Fig. 7) zeigt eine ähnliche Anordnung für die Erwärmung eines Muffelofens, die keiner näheren Erklärung bedarf.

Es ist klar, daß sich der Prozeß noch für viele andere Feuerungsoperationen verwenden läßt, z. B. für die Heizung von Retorten, Kühlöfen und dergl. Übrigens ist es nicht wesentlich, daß die Schicht des schwer schmelzbaren Materials um das Gefäß oder den Raum, der

erhitzt werden soll, herumgelegt wird, das Material kann ebensogut in Röhren oder dergl. untergebracht werden, die die zu erwärmende Substanz oder das Medium durchqueren. Diese letzte Modifikation ist, wie wir später sehen werden, wichtig für das Schmelzen von Metallen oder Legierungen, welche bei Temperaturen unter 600° schmelzbar sind, und auch für Dampfentwicklung, die in Röhrenkesseln erzeugt wird. Man kann durch diesen Prozeß viel höhere Temperaturen mit

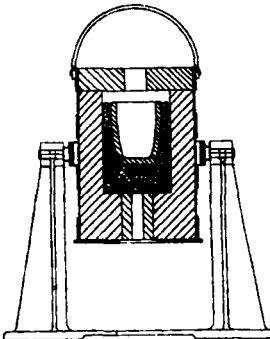


Fig. 6.

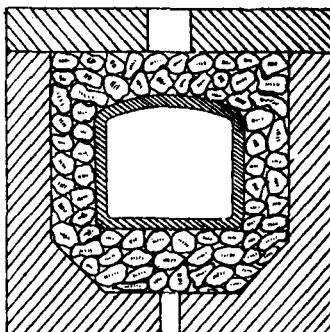


Fig. 7.

einem bestimmten Gas erzielen als durch die gewöhnliche Flammenverbrennung ohne Regenerativsystem. Tatsächlich haben wir gefunden, daß die Grenze der höchsten erreichbaren Temperatur bei jedem Gas von hohem calorimetrischem Effekt (wie Leuchtgas, Wassergas oder Naturgas) viel eher durch die Widerstandsfähigkeit des Materials, aus dem der Heizraum (d. h. der Muffel- oder Schmelzofen) besteht, als durch die erzielbare Verbrennungswirkung bestimmt ist. Wenn ich Ihnen mittheile, daß wir in einem Schmelzofen, der mit Leuchtgas nach diesem System geheizt war, »Seger-Kegel« Nr. 39, geschmolzen haben, der nach der letzten Bestimmung Ihrer Reichsanstalt bei 1880° schmilzt, und daß wir auch Platin leicht schmelzen können, werden Sie den Wert der Methode für die Erreichung hoher Temperaturen in mit Gas geheizten Öfen richtig einschätzen.

Tatsächlich stießen wir in einem Stadium unserer Forschung auf beträchtliche Schwierigkeiten bei der Wahl eines Materials für den Bau von Muffel- und Schmelzöfen, welche den mit Leuchtgas erreichbaren hohen Temperaturen widerstehen können. Es ist uns aber jetzt gelungen, Muffeln zu konstruieren, die Temperaturen bis 1400° oder 1500° aushalten. Es ist auch klar, daß das Lager von glühendem, körnigem Material aus einer Substanz bestehen muß, die bei der Arbeits temperatur nicht als Flußmittel auf die Wände des Schmelzgiegs, der Muffel oder des Ofens wirkt.

Wie ich bereits festgestellt habe, läßt sich die Methode für alle Arten von Gas- und Dampf-Feuerungsmaterial verwenden, aber natürlich wird das erreichbare Temperaturmaximum in jedem einzelnen Falle von dem Volumen und der Wärmekapazität der Produkte für eine gegebene Wärmeentwicklung in dem Lager abhängen. Während so mit Leuchtgas, Wassergas oder Naturgas Temperaturen bis zu wenigstens 2000° erreicht werden können, würde die erreichbare Maximaltemperatur ohne Regeneration für ein Generatorgas von geringer calorimetrischer Wirkung, wie »Mond-Gas«, wahrscheinlich ungefähr 1500° betragen. Mit Recuperativheizung, die in solchem Falle ganz praktisch sein würde, könnte aller Wahrscheinlichkeit nach diese Grenze bedeutend überschritten werden.

Anwendung der Oberflächen-Verbrennung zur Dampf-entwicklung in Röhrenkesseln.

Ich komme nun zu der wichtigen Anwendung des Verfahrens bei der Dampfentwicklung in Röhrenkesseln und zum Schmelzen von Metallen und Legierungen. Zunächst will ich die Dampfentwicklung behandeln und werde mich bemühen, Ihnen die Konstruktion und Ausführung einer neuen Art von Gasfeuerungskesseln, bei welchen das Prinzip der Oberflächenverbrennung benutzt ist, zu erklären.

Es ist bekannt, daß bisher die Gasfeuerung bei Dampfkesseln nicht sehr erfolgreich angewendet worden ist, weder in Bezug auf den Wärmeeffekt noch auf die Verdampfungsgeschwindigkeit. In Deutschland haben Sie eine Anzahl von Gasen, die für die Zwecke der Dampfentwicklung verfügbar sind, z. B. 1. Hochofen-Gas (wovon überall ein großer Überschuß aus den Hochofenbetrieben verfügbar ist). 2. Das Abfallgas, welches bei der Koksherstellung in Nebenproduktöfen erhalten wird. 3. Generatorgas von verschiedener Zusammensetzung, ganz besonders das unter solchen Bedingungen hergestellte, unter denen Ammoniak gewonnen wird. Alle diese Gase haben sich für das System, das ich jetzt beschreiben werde, als geeignet erwiesen. Ein hervorragender englischer Hochofen-Ingenieur hat festgestellt, daß der Effekt des besten Wasserröhren-Kessels mit Hochofengas-Feuerung ungefähr 55 % nicht überschreitet, obgleich er in Ausnahmefällen bis vielleicht 60 % ansteigt. Bei Feuerung mit Abfallgas aus den Nebenproduktöfen ist der Effekt etwa 65—70 %. Aber bei Anwendung des Prinzips der Oberflächenverbrennung auf die Gasfeuerung von Röhrenkesseln mit Abfallgas waren wir imstande, Resultate zu erzielen, die der Übertragung von fast 95 % der durch den reinen Heizwert des Gases dargestellten Energie auf das Wasser im Kessel entsprachen. Ich werde jetzt die Konstruktion und Arbeitsweise eines solchen Kessels erklären.

Das Bild (Fig. 8) stellt einen gewöhnlichen Röhrenkessel von zylindrischem Durchschnitt dar. Er ist von einer Reihe Stahlröhren horizontal durchquert, von denen jede nur 1 m Länge und 7.5 cm Durchmesser hat. Diese Röhren sind ihrer ganzen Länge nach mit Stücken von geeignetem, widerstandsfähigem Material in richtiger Korngröße beschickt. Im vorderen Ende der Röhre, wo die Gasmischung eintritt, ist ein Schamottepflöpfen befestigt, durch den ein kreisrundes Loch von etwa 2 cm Durchmesser gebohrt ist. Dieser Stöpsel dient dem doppelten Zweck, das vordere Ende des Kessels

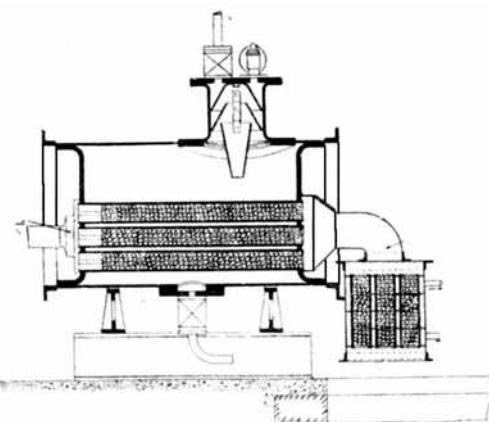


Fig. 8.

kalt zu erhalten und eine geeignete Öffnung zu schaffen, durch die das Gasgemisch mit einer sehr viel größeren Geschwindigkeit als der des Flammenrückschlages eingeleitet werden kann.

An der Stirnplatte des Kessels ist ein Mischraum nach einem besonderen Entwurf befestigt. Er ist nicht im einzelnen auf der Skizze sichtbar. Das aus diesem Raum in die Kesselröhre geleitete Gemisch besteht aus dem brennbaren Gas und etwas mehr Luft, als zur vollständigen Verbrennung erforderlich ist. Das Gemisch strömt durch die Öffnung in den Schamottestöpsel auf das glühende Material in den Röhren entweder durch Druck oder durch Ansaugen. Die Verbrennung der Mischung ist in Berührung mit dem glühenden Material vollendet, bevor es etwa eine Strecke von 15 cm von seinem Eintritt in die Röhre an durchlaufen hat. Das Resultat ist, daß das Innere des Materials in diesem Teil der Röhre auf sehr hoher Temperatur erhalten wird, obgleich die Stellen der wirksamen Berührung zwischen dem heißeren Material und den Wänden der Röhre so schnell durch die Wärmeübertragung auf das Kesselwasser abgekühlt werden, daß sie niemals die Temperatur nur annähernder Rotglut erreichen.

Wenn die Verbrennung beendet ist, hindert der Rest des Materials die verbrannten Gase, die Röhren mit hoher Geschwindigkeit zu durchstreichen, indem er sie zwingt, wiederholt gegen die Röhrenwandungen zu prallen. Die gewöhnliche Geschwindigkeit, in der das Gasgemisch in den Kessel einströmt, entspricht einem stündlichen Verbrauch von etwa 3 cbm Leuchtgas plus dem sechsfachen Volumen an Luft für jede Röhre des Kessels oder einem diesem äquivalenten Volumen (d. h. äquivalent in Bezug auf Wärmekapazität) irgend eines anderen Gasgemisches. In einem Zehnröhrenkessel, mit welchem unsere ursprünglichen Versuche ausgeführt worden sind, betrug dannach der Verbrauch an Leuchtgas etwa 30 cbm in der Stunde plus etwa 170 oder 180 cbm Luft. Das wird Ihnen eine Vorstellung von der außerordentlich großen Geschwindigkeit geben, mit welcher das Gemisch veranlaßt wird, durch die Röhren zu streichen.

Man hat festgestellt, daß die Temperatur der verbrannten Produkte bei ihrem Austritt aus den Kesselröhren niemals mehr als etwa 70° über derjenigen des Kesselwassers ist, die natürlich von dem Druck, unter dem der Dampf erzeugt ist, abhängt. Das ist eine viel niedrigere Temperatur als diejenige, mit welcher die Verbrennungsprodukte gewöhnlich einen Röhrenkessel verlassen. Aber um die Dampfausbeute noch weiter zu steigern, werden die Produkte durch einen kurzen röhrenförmigen Speisewasser-Erhitzer geleitet, der nach demselben Prinzip konstruiert ist, wie der Kessel. Wir waren dadurch imstande, die Temperatur der Abgase, die den Speisewasser-Erhitzer verließen, auf etwas unter 100° zu reduzieren.

Ich werde nun kurz die Konstruktion und Handhabung eines Zehnröhrenkessels beschreiben, mit dem unsere Originalversuche in Leeds ausgeführt worden sind. Die Zuleitungen zu der Vorderseite des Kessels (Fig. 9) bestehen hauptsächlich aus einem Rohr für die Versorgung mit Leuchtgas und einer anderen für die Luftzufuhr. Gas und Luft sind vor ihrem Eintritt in den Speiseapparat, welcher an der vorderen Platte des Kessels angebracht ist, gemischt worden. Das Gasgemisch wird in den Kesselröhren verbrannt, die Produkte entweichen am anderen Ende in einen kleinen Raum und von dort in den Speisewasser-Erhitzer. Der letztere enthält 9 Röhren, von denen jede nur 0.33 m lang ist und einen Durchmesser von 7.5 cm hat. Sie sind mit gekörntem Material gefüllt, um den Wärmeaustausch zu bewirken. Die zweite Ansicht des Kessels (Fig. 10) zeigt das Ende, an welchem die verbrannten Gase austreten.

Die mit dem Kessel erhaltenen Resultate.

Das Gemisch von Gas und Luft wurde in den Speiseapparat des Kessels unter einem Druck von 44 cm Wassersäule eingeleitet. Der Druck ist nötig, um den Widerstand zu überwinden, den die Röhrenbeschickung den durchströmenden Gasen entgegengesetzt. Der Druck der in die Röhren des Speisewasser-Erwärmers eintretenden Abgase betrug 5 cm Wassersäule, so daß der Druck, der notwendig war, um das Gas durch die Verbrennungszone und darauf durch die übrige Länge der Kesselröhren hindurchzuzwingen, etwa 39 cm Wassersäule betrug. Bei Ausführung des Versuches wurde das Wasser bei einem Druck von 8.1 kg pro qcm und bei einer Temperatur von 168° verdampft. Die Temperatur der die Kesselröhren verlassenden Verbrennungsprodukte war 230°. Die Durchschnittstemperatur der den Speisewasser-Erwärmer verlassenden Produkte war 95°. Die Temperatur des in den Speisewasser-Erwärmer eintretenden Wassers war 5.5°, es war vor seinem Eintritt in den Kessel gänzlich auf Kosten der verbrannten Gase auf 58° erwärmt.

Wir wollen jetzt das Wärmegleichgewicht des Kessels während des Versuches betrachten. Die Menge des in den Kessel eingeleiteten Leuchtgases, als trocknes Gas bei 0° und 760 mm ausgedrückt, belief sich auf 28.20 cbm pro Stunde. Der reine Heizwert des Gases war 5001 Cal. (große Calorien) pro cbm, so daß die dem Kessel zugeführte Gesamtwärme als reiner Heizwert des Gases ausgedrückt pro Stunde 141 028 Cal. betrug.

Was die Menge des verdampften Wassers anbetrifft, so beziehen sich die folgenden Figuren auf die Verbindung von Kessel und Speisewassererwärmer, weil die beiden in Wirklichkeit ein Dampfentwicklungs-

system vorstellen. Die Temperatur des Speisewassers war 5.5°, der Dampf wurde unter einem Druck von 8.1 kg pro qcm erzeugt. Die wirkliche Menge des verdampften Wassers war 204.2 kg pro Stunde, oder, als Wasser bei 100° verdampft ausgedrückt, 248.2 kg pro Stunde. Die auf das Wasser ausgeübte Heizwirkung belief sich daher auf 133014 Cal. pro Stunde. Das Verhältnis der dem Wasser zugeführten Wärme zu der absoluten Verbrennungswärme des im Kessel verbrannten Gases betrug daher 0.942.

Es ist einer der hervorragenden Vorzüge des neuen Systems, daß wir imstande sind, das Gas vollständig mit einem minimalen Sauerstoffüberschuß zu verbrennen. Während des besprochenen Versuches belief sich der Anteil von Kohlendioxyd in den Verbrennungsprodukten durchschnittlich auf 10.6%, während der Sauerstoffgehalt nur 1.6% betrug. Durch sorgfältigste Untersuchung der Abgase konnten nicht die leisesten Spuren von CO, H₂ oder CH₄ nachgewiesen werden. Der Restbestandteil des Gases war daher nur Stickstoff. Es war also mit nur 0.5% Sauerstoff in den Abgasen die Verbrennung des Gases in den Röhren eine vollständige, ohne daß eine Spur von brennbarem Gas dabei entwichen wäre.

In den Figuren 11 und 12 ist ein großer, 110-röhiger Dampfkessel mit Speisewasser-Vorwärmer abgebildet, der in Skinningrove Ironworks, Cleveland (Yorks.), England, nach diesem System seit November 1911 in Betrieb ist. Die Dimensionen dieses Kessels sind etwa 3 m im Durchmesser und 1.23 m in der Länge; darin lassen sich pro Stunde 2500 kg Wasser verdampfen.

Das Schmelzen von leichtschmelzbaren Metallen und Legierungen.

Es ist klar, daß das in dem Kessel verkörperte Prinzip großer Ausdehnung fähig ist. So z. B.: 1. Die einleitende Konzentration verdünnter Lösungen und die Erwärmung von Flüssigkeiten überhaupt; 2. die Erwärmung großer Luftvolumina und 3. das Schmelzen von leicht schmelzbaren Metallen und Legierungen.

Leider reicht meine Zeit nicht aus, um im Einzelnen auf diese weiteren Anwendungarten einzugehen. Ich möchte aber noch gern kurz auf die Versuchsresultate über Blei- und Aluminiumschmelzen eingehen. Die Methode ist allgemein auf alle Metalle und Legierungen anwendbar, deren Schmelzpunkt unterhalb ungefähr 600° liegt. Die projizierte Skizze (Fig. 13, S. 31) stellt einen Eisenbehälter dar, der fest eingefäßt und bis zum Rand mit geschmolzenem Blei von einer etwa 50° über seinem Schmelzpunkt liegenden Temperatur angefüllt ist. In dem geschmolzenen Bad befindet sich eine eiserne Röhre von

0.7 m Länge und mit einem inneren Durchmesser von 7.5 cm. Diese Röhre ist wie eine der Kesselröhren mit einem passenden gekörnten schwer schmelzbaren Material angefüllt und mit geeigneten Vorrichtungen für die Einführung des explosiven Gemisches von Gas und Luft, das in der Röhre verbrannt werden soll, versehen. Wenn die Einrichtung erst einmal in Gang gesetzt ist, arbeitet sie tagelang kontinuierlich. Festes Blei wird dem Apparat fortgesetzt zugeführt und das geschmolzene Metall kann durch den im Bild angezeigten Ausguß ablaufen. Der Einfachheit halber habe ich einen kleinen mit einer Verbrennungsrohre versehenen Tank beschrieben und vorgeführt, es sind aber auch Versuche mit Tanks ausgeführt worden, die bis zu 8000 kg und mehr geschmolzenen Metalls aufnahmen, und in denen eine Reihe von Verbrennungsrohren angebracht waren. In einem solchen Apparat können Blei und andere schmelzbare Metalle oder Legierungen nicht nur sehr schnell, sondern auch außerordentlich vorteilhaft geschmolzen werden. Als Beispiel hierfür will ich die Ergebnisse eines mit einem Einröhrenapparat aus geführten Versuches wiedergeben. Man stellt sie am besten folgendermaßen tabellarisch zusammen:

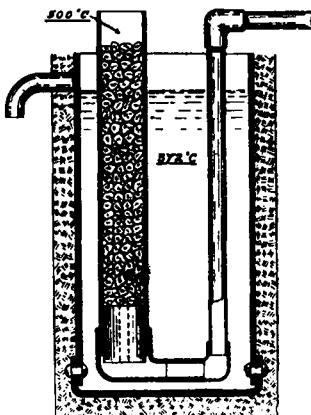


Fig. 13.

Bleischmelzversuch.

Temperatur der Metallecharge	15°
» des abgelassenen Metalls	372°
» der den Apparat verlassenden Gase	500°
pro Stunde geschmolzenes Blei	533.4 kg
» verbranntes Gas	2.831 cbm
absoluter Heizwert des Gases	4975 Cal

bei normaler Temperatur und Druck.

Die zur Metallerwärmung von 15° auf 372°

erforderliche Wärme = $533.4 \times 18.14 = 9674$ Cal.

Absolute Wärme aus dem verbrannten Gas = $4975 \times 2.831 = 14084$ Cal.

$$\text{Quotient } \frac{9674}{14084} = 0.687.$$

Die Versuchsbedingungen waren so eingerichtet, daß die mittlere Temperatur des geschmolzenen Metalls in dem Apparat (durch eine Thermosäule festgestellt) während des ganzen Versuches 372° betrug.

Bleibarren, von denen jeder etwa 13.5 kg wog, wurden in Zwischenräumen von $1\frac{1}{2}$ Minuten hinzugegeben. Das verdrängte geschmolzene Metall lief gleichzeitig in Mulden ab. Viel Sorgfalt wurde darauf verwendet, das Bad durchweg im Schmelzen und in Temperaturgrenzen, die nur wenige Grade vom Mittelwert abwichen, zu erhalten. Es war möglich, bei der Gasverbrennung bei dem absoluten Heizwert von 4975 Cal. pro cbm und einer Geschwindigkeit von 2.831 cbm pro Stunde die Temperatur von 533.4 kg Blei pro Stunde von 15° auf 372° zu steigern, wobei die Temperatur der die Röhre verlassenden Verbrennungsprodukte konstant auf 500° , oder nur 128° über der Temperatur des geschmolzenen Metalles, erhalten wurde. Nach der letzten Bestimmung der spezifischen Wärme von Blei bei Temperaturen bis zu seinem Schmelzpunkt und oberhalb desselben nach Spring, und unter Berücksichtigung des gewöhnlich angenommenen Wertes der latenten Schmelzwärme von Blei, berechne ich, daß die zur Temperatursteigerung von 15° auf 372° auf 1 kg Blei (das Schmelzen inbegriffen) erforderliche Wärme 18.14 Cal. beträgt. Demnach belief sich die während des Experiments dem Blei zugeführte Wärme pro Stunde auf $533.4 \times 18.14 = 9674$ Cal., wogegen der absolute Heizwert des pro Stunde verbrannten Gases 14084 Cal. und der Quotient $\frac{9674}{14084} = 0.687$ betrug. Weil jedoch die absolute Verbrennungswärme des Gases auf der Voraussetzung beruht, daß die Verbrennungsprodukte (ausgenommen Wasserdampf) auf 15° abgekühlt werden, wohingegen die Temperatur des geschmolzenen Metalls bei dem Versuch 372° war, so folgt daraus, daß der große Quotient 0.687 den Vorzügen des Systems nicht vollkommen gerecht wird. Unter »idealen« Bedingungen hätte die Temperatur der die Verbrennungsröhre verlassenden Gase nicht unter 372° reduziert werden können; in Wirklichkeit gelang die Abkühlung jedoch bis zu einer Temperatur, welche 130° höher als diese »ideale« war. Unter Berücksichtigung dieser Umstände berechne ich den thermodynamischen Effekt der Schmelzprozesse auf 80% des theoretisch möglichen.

In ähnlichen Versuchen über das Schmelzen von Aluminium, das bei 15° in den Apparat eingefüllt wurde und als geschmolzenes Metall bei 765° und einer Geschwindigkeit von 60-kg pro Stunde abgestochen wurde, ist ein thermodynamischer Effekt von 55% erreicht worden. Das ist ein Resultat, das meiner Meinung nach beim Arbeiten in größerem Maßstabe noch etwas verbessert werden kann.