

# START

---

CODE DESIGNATIONS  
AND ROLL NUMBER

REEL NO. **LF 105**

GENERAL SUBJECT PAGE

PAPERS AND REPORTS ON VARIOUS FUNDAMENTAL RESEARCH PROBLEMS

- I. PAPERS BY ROBERT BANNINGER AND ASSOCIATES.
- II. PAPERS BY ERNST SCHMIDT AND ASSOCIATES.
- III. PAPERS OF VARIOUS OTHER AUTHORS FROM "IL. INSTITUT FÜR KOLLOID-FORSCHUNG DER LUFTFAHRTFORSCHUNGSANSTALT HERMANN GOERING".
- IV. PAPERS BY HANS STRELM.
- V. PAPERS FROM THE INSTITUTE FOR LIQUID FILMS AND LUBRICANTS RESEARCH AT STRASBURG (SQUACQUED TO GERMAN GOVERNMENT).
- VI. PAPERS BY E. JUSTI.

Source of Documents: Luftfahrtforschungsanstalt Hermann Goering und Institut fuer Treib- und Schmierstoff-Forschung, Goerlicheanstalt.

VII. PAPERS ON HYDROCARBONS BY DR. G. SPENGLER AND ASSOCIATES.

Source of Documents: Dr. G. Spengler at Munich, December 1945.

REEL NO. LF-105

Filed by: JIOA

Date: 31 January 1946

4

INDEX

<u>REEL NO.</u>		<u>FRAME NOS.</u>
LF-105	I. Papers by Gerhard Damkoehler and associates at "Institut fuer Motorenforschung der Luftfahrtforschungsanstalt Hermann Goering".	
	1. Bewegungszustand der an Kontakten adsorbierten Molekuele bei Gueltigkeit des Langmuir-Isotherme. Mobility of molecules adsorbed on catalysts assuming the validity of the Langmuir-isotherm.	1 - 7
	2. Uebertemperatur in Kontaktkoernern. Temperature in catalyst particles exceeding oven temperature.	8 - 21
	3. Guete der Sorptionsverfahren zur Gesteinnung. Efficiency of gase separation by adsorption and desorption.	22 - 35
	4. Stofftrennung durch Adsorption aus einem Hilfgasstrom. Analytic separation of a gas mixture by selective adsorption using a stream of auxiliary gas.	36 - 42
	5. Ueberaettigung bei der spontanen Keimbildung in Wasserdampf. Supersaturation for the spontaneous formation of condensation nuclei in water vapors.	43 - 48
	6. Die Wasserdampfdissoziation. Thermal dissociation of water vapor.	49 - 53
	7. Zusammensetzung dissozierender Verbrennungsgaese und die Berechnung simultaner Gleichgewichte. Composition of dissociating combustion gases and the calculation of simultaneous gas equilibria.	54 - 63
	8. Isentropische Zustandsaenderungen in dissozierenden Gasen und die Methode der Schalldispersion zur Untersuchung sehr schneller homogener Gasreaktionen. Isentropic changes of state in dissociating gases and the method of sound dispersion for investigating very rapid homogenous gas reactions.	64 - 102
	9. Die laminare Grenzschicht beim Stofftransport von und zur laenge angestrichelten ebenen Platte. Parallel flow along plane plates: modification of the boundary layer by transport of mass normal to the plate.	103 - 107

REEL NO.

FRAME NOS.

LP-105

10. Apparatur zur kinetischen Untersuchung sehr schneller homogener Gasreaktionen.  
Apparatus for kinetic investigation of very rapid homogenous gas reactions. 108 - 128
  11. Gasdynamische Beiträge zur Auswertung von Flammenversuchen in Rohrstrucken.  
Aerodynamic contributions to the evaluation of flame experiments in tube galleries. 129 - 149
  12. Der Einfluss der Turbulenz auf die Flammgeschwindigkeit in Gasgemischen.  
Effect of turbulence on the flame velocity in gas mixtures. 150 - 168
  13. Reaktionsprodukte eines im Motor kurzzeitig komprimierten aber nicht gezündeten Benzin-Luft-Gemisches.  
Reaction products of a gasoline air mixture rapidly compressed in a motor, but not ignited. 169 - 198
- II. Papers by Ernst Schmidt and associates at "Institut fuer Motorenforschung der Luftforschungsanstalt Hermann Goering".
1. Die Entstehung von Eisenebel aus den Auspuffgasen von Flugmotoren.  
The formation of vapor trails in the exhaust of airplanes engines. 199 - 220
  2. Das Differenzenverfahren zur Loesung von Differentialgleichungen der nichtstationaeren Waermeleitung, Diffusion und Impulsausbreitung.  
The method of finite differences for solving differential equations of the nonstationary heat conduction, diffusion and momentum transfer. 221 - 229
  3. Das J. -Diagramm, ein neues Hilfsmittel zur Berechnung von Gasturbinenprozessen.  
The diagram of enthalpy vs. air-gas ratio, a new tool for the calculation of gas turbine processes. 230 - 244
  4. Vorreaktionen im Otto-Motor.  
Prereactions in the Otto Motor. 245 - 256
- III. Papers of various authors from "Institut fuer Motorenforschung der Luftforschungsanstalt Hermann Goering".
1. Berechnung der Intensitaetsverteilung im Bilde eines Flammenkegels.  
Calculation of the intensity distribution on the image of a flame cone. 257 - 275

REEL NO.

LF-105

FRAME NOS.

2. Die Eigenschaften stationärer Flammen im Unterdruck.  
The properties of stationary flames at low pressure. 276 - 281
  3. Das Verhältnis von wahrnehmbarer Dicke der Leuchtzone eines Flammenkegels zur wirklichen Leuchtlichtverteilung.  
The ratio of the apparent width of the luminous zone of a flame cone to the intensity distribution normal to the zone. 282 - 286
  4. Verhalten von trockenem Silbermethyl.  
Behavior of dry silvermethyl. 287 - 293
- IV. Papers by Hans Pfrim
1. Beitrag zur Theorie der Wärmeleitung bei periodisch veränderlichen (quasistationären) Temperaturfeldern.  
Contribution to the theory of heatconduction in periodically changing (quasistationary) temperature fields. 295 - 323
  2. Zur Messung schnell wechselnder Temperaturen in der Zylinderwand von Kolbenmaschinen.  
On the measurement of rapidly changing temperatures in the cylinderwalls of piston engines. 324 - 330
  3. Zur Theorie von Auskühlungs- und Anheizungs Vorgängen.  
On the theory of cooling down and heating up processes. 331 - 358
  4. Zur Messung veränderlicher Temperaturen von Gasen und Flüssigkeiten.  
On the measurement of rapidly changing temperatures of gases and liquids. 359 - 366
  5. Probleme zur periodischen Wärmeübertragung mit Bezug auf Kolbenmaschinen.  
Problems of periodic heat transfer with reference to piston engines. 367 - 380
  6. Der Einfluss der Kolbenbeschleunigung auf die Verdichtung von Gasen.  
The effect of piston acceleration on the compression of gas. 381 - 393
- V. Papers from the Institute for liquid fuels and lubricants research at Strasbourg (evacuated to Oberlangenstadt, Bavaria).

REEL NO.

LP-105

FRAME NOS.

1. List of papers received by Mr. Reichel, U.S. Nav. Tec. Miss. Europe. 394 - 397
  2. Letter of Dr. H. Behrens to Dr. G. von Elbe, FIAT, U.S. 398 - 400
  3. Der Enskog'sche Extremalsatz als Grundlage einer phänomenologischen Kinetik und seine Anwendung auf Flammen und Gasentladungen, by H. Behrens. 401 - 416  
The Enskog Principle as the basis of a phenomenological Kinetics and its application to flames and electric gas discharges, by H. Behrens.
  4. Zur Struktur und Verbrennungskinetik von Diffusionsflammen, by H. Behrens. 417 - 420  
On the structure and combustion kinetics of diffusion flames, by H. Behrens.
  5. Stand der kinetischen Theorie der Flammenverbrennung. H. Behrens. 421 - 439  
Status of the kinetic theory of flame combustion; by H. Behrens.
  6. Untersuchungen ueber klopfende Verbrennungen. Heinz Roggenor. 440 - 472  
Investigations on knocking combustions, by Heinz Roggenor.
  7. Auswertungen der Zuendverzugsmessungen an n-Heptan, (stoichiometrisch) W. Jost. 473 - 479  
Evaluation of ignition lag measurement of n-heptane, (stoichiometric), by W. Jost.
- VI. Papers by E. Justi.
1. Zur Thermodynamik realer Gasgemische. On the thermodynamics of mixtures of imperfect gases. 480 - 484
  2. Neue Demonstrationsversuche ueber das Verhalten supraleitender Verbindungen. New lecturerroom experiments on the behavior of supraconducting substances. 485 - 491
  3. Ein Dauerstrom-Elektromagnet. A permanently energised electro magnet. 492 - 499
  4. Photograph of an electron microscope for lecture room demonstration. 500 - 501

VII. Papers on Hydrocarbons by Dr. G. S. ... associates.

- 1. Synthesis of ...  
Synthesis of ...
- 2. Messung der ...  
Determination of the ...
- 3. Kettenlagerung ...  
Formation of ...
- 4. Ueber die selektive ...  
The selective ...

TITLE PAGE

I. Papers by Gerhard Danckwöler and associates at "Institut fuer Motorenforschung der Luftfahrtforschungsanstalt Hermann Goering".

1. Bewegungszustand der an Kontakten adsorbierten Moleküle bei Gültigkeit des Langmuir-Isotherma.  
Mobility of molecules adsorbed on catalysts assuming the validity of the Langmuir-isotherm.

Frame Nos. 1 - 7

000003

110

quage-  
 anlon  
 mehr  
 ntialo  
 -ent-  
 asion  
 o mit  
 anzen  
 ungs-  
 lben.  
 und  
 in er-

1. Zu-

(ent)

(1)

uno,  
 apul-  
 rmo  
 sind.

(7)

oter  
 (1-2)

(8)

000001

Beitrag zur Zeitschrift für physikalische Chemie<sup>1)</sup> (D 88, 117-123, Juni, 117  
 Akademische Verlagsgesellschaft Bester & Ehrler Kom. Ges., Leipzig.

### Bewegungszustand der an Kontakten adsorbierten Moleküle bei Giftigkeit der LANGMUIR-Isothermie<sup>2)</sup>

Von

Gerhard Hunkelöcher und Rudolf Eder,  
 (Eingegangen am 17. 12. 42.)

Auf Grund früherer Arbeiten des einen von uns (Dankungen) wird der Koeffizient  $b_0$  in der LANGMUIR-Isothermie als Funktion der Temperatur  $T$  statistisch hergeleitet.

Für die Adsorption von CO bei 005° K. ergeben sich Zahlenwerte zwischen  $10^{-10}$  und  $10^{-11}$  (unm  $l/g$ )<sup>3)</sup>, je nach den Bewegungsverhältnissen für die adsorbierten Moleküle. Je freier ihre Translations- und Rotationsbewegungen sind, um so größer wird  $b_0$ .

Die von G. M. SLOWAN und G. DUNSON in ihrer Arbeit „Kinetics of catalytic carbon monoxide poisoning on Kupferoxyd“, ausgehenden zwei Abstrichformeln, Allerdings haben SLOWAN und DUNSON gerade die bei heterogener Kontaktadsorption besonders häufigen Sauerstoffmoleküle mit  $10^{-10}$  (unm  $l/g$ )<sup>3)</sup> ermittelt, ohne jedoch die Ursache dieses get. Verhältnisses anzugeben. Möglichkeiten zu erörtern.

Aus den Arbeiten von SLOWAN und DUNSON sowie der zahlenmäßigen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wird nun geschlossen, daß bei heterogener Kontaktadsorption die Moleküle am Katalysator im allgemeinen eine hohe Beweglichkeit besitzen und daß ihre Translations- sowie Rotationsbewegungen nach Vergleich mit

Zur Auswertung von Versuchen an heterogenen Katalysatoren wird vielfach die LANGMUIR-Isothermie herangezogen. Die experimentell bestimmbare Bruttoreaktionsgeschwindigkeit<sup>4)</sup> ergibt sich als Produkt der Geschwindigkeitskonstante in der adsorbierten Phase und der Zahl der adsorbierten/Ausgangsmoleküle. Interessiert man sich für die Geschwindigkeitskonstante in der adsorbierten Phase selbst, so muß man die adsorbierte Menge des Adsorbates  $\theta$  mit Hilfe der LANGMUIR-Isothermie<sup>5)</sup> ermitteln oder durch die letzten Weg benutzen G. M. SLOWAN und G. DUNSON in der eingangs angeführten Arbeit. Sie berechnen den Koeffizienten  $b_0$  in der LANGMUIR-Isothermie

$$\theta = \frac{b_0 p}{1 + b_0 p} \quad (1)$$

<sup>1)</sup> Bemerkung zu der Arbeit von G. M. SLOWAN und G. DUNSON, *J. physik. Chem.* (11) 24 (1942) 231 bis 251. Kinetics of catalytic carbon monoxide poisoning on Kupferoxyd.

000002

118

Gehalt Dampdruck und Dampfdruck

- $(\sigma = \text{bedeckter Bruchteil der Kontaktoberfläche})$
- $\gamma = \text{Adsorptionswärme je g-Mol.}$
- $\mu = \text{Gaskonstante je g-Mol.}$
- $T = \text{absolute Temperatur.}$
- $p = \text{Druck.}$

nach zwei Formeln, einer "statistisch" abgeleiteten

$$b_0 \text{ (statistisch)} = \frac{V_m}{\sigma \cdot r \cdot \sqrt{2 \pi \cdot M \cdot T}}$$

und einer "kinetisch" abgeleiteten

$$b_0 \text{ (kinetisch)} = \frac{V_m}{\sigma \cdot r \cdot \sqrt{2 \pi \cdot M \cdot T}}$$

Darin bedeuten

$V_m = \text{Molvolumen der adsorbierten Moleküle im kondensierten Zustand } (V_m = 34,4 \text{ cm}^3 \text{ für flüssiges CO}).$

$\sigma = \text{Dicke der adsorbierten Phase } (0,45 \cdot 10^{-4} \text{ cm}).$

$r = \text{Schwingungsfrequenz der adsorbierten Moleküle senkrecht zur Oberfläche. } (r = 8 \cdot 10^{12} \cdot s^{-1}).$

Mit diesen Zahlenwerten finden die Autoren bei  $T = 050^\circ \text{ K.}$

$$b_0 \text{ (statistisch)} = 0,4 \cdot 10^{-10} \text{ (cm}^3/\text{cm}^2\text{)} \quad (4)$$

$$b_0 \text{ (kinetisch)} = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ (cm}^3/\text{cm}^2\text{)} \quad (5)$$

Wir möchten nun darauf hinweisen, daß nicht nur der Ausdruck (2), sondern auch der Ausdruck (3) statistisch abgeleitet werden kann und daß beide Ausdrücke nur Sonderfälle, viel allgemeiner Formeln sind, die der eine von uns schon vor Jahren veröffentlicht hat (1). Die obigen  $b_0$ -Werte hängen nämlich einzig und allein davon ab, welche Bewegungsmöglichkeiten den adsorbierten Molekülen zur Verfügung stehen. Wie wir weiter unten sehen werden, entspricht Formel (2) dem Fall (2-7), wo die adsorbierten Moleküle (bei Translationsfreiheitsgrade besitzen und frei rotieren, während der Formel (3) zwei Translationsfreiheitsgrade (tangential zur Oberfläche), eine Schwingung (normal zur Oberfläche) und freie Rotation zugrunde

1) G. Daxböcker, Z. physik. Chem. (B) 23 (1923) 28 bis 68; Eine statistische Ableitung der Adsorptionswärme flüchtiger Gasgemische.

2) G. Daxböcker, Z. physik. Chem. (A) 109 (1923) 139 bis 139; Über die Gleichung der Loschmidtschen Adsorptionsisotherme in Gegenwart von Krümmung zwischen den adsorbierten Teilchen. In dieser Arbeit enthält die der nachfolgenden Gleichung (8) entsprechende Gleichung (6) einen Druckfaktor, der Zähler dieser Gleichung ist ähnlich die Zustandsumme  $\Sigma e^{-\epsilon}$  der adsorbierten Teilchen mit  $\sigma$  statt mit  $\sigma$  bezeichnet. Der Druckfaktor ist jedoch nicht zu erkennen, weil der Boltzmann-Faktor  $kT$  abgepalten ist.

000003

Dampfdruckzustand der an Kontakten adsorbierten Moleküle usw. 119

liegen; Fall (2-7). Natürlich sind auch noch andere Bewegungsmöglichkeiten denkbar. Mit zunehmender Bindungsfestigkeit zwischen adsorbierten Molekülen und Adsorbens wird die Rotation in eine mehr oder minder freie Pendelbewegung übergehen, und die tangential Translationsbewegung kann in eine harmonische Schwingung übergehen. Schließlich muß man auch noch mit Kraftwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen rechnen, so daß eventuell eine Größe mit zutriebsfähigen ist, die dem 2. Virialkoeffizienten bei realen Gasen entspricht. Mit diesen anderen Annahmen über den Bewegungszustand der adsorbierten Moleküle erhält man auch andere Zahlenwerte für  $b_0$ . Sie sind durchweg kleiner als die von Scrawan und Duxson berechneten, woraus sich interessante Schlussfolgerungen ergeben werden.

Lassen wir die Kräfte zwischen den adsorbierten Teilchen zunächst außer acht, so konnte folgende Formel abgeleitet werden):

$$N_0 = \frac{2 \cdot \frac{2 \pi}{h^3} \cdot e^{-\epsilon} \cdot \text{Uter} \cdot N_1}{1 + \frac{2 \pi}{h^3} \cdot e^{-\epsilon} \cdot \text{Uter} \cdot N_1} \quad (6)$$

Darin bedeuten:

$N_0 = \text{Zahl der adsorbierten Moleküle,}$

$N_1 = \text{Zahl der Moleküle im Gasraum,}$

$\epsilon = \text{Adsorptionsenergie je mol,}$

$U = \text{Platzbedarf eines Moleküls in cm}^3,$

$\Sigma e^{-\epsilon} = \text{Zustandsumme eines einzelnen Moleküls in der Gasphase,}$

$\frac{2 \pi}{h^3} = \text{Zustandsumme eines adsorbierten Teilchens nach Abpa-$

lung des Boltzmann-Faktors  $e^{-\epsilon/kT}$  ( $k = \text{Adsorptionswärme je g-Mol.}$ )

Kraftwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen lassen sich mit dem Virialkoeffizienten

$$B = 2 \cdot \pi \cdot \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{U(r)}{kT}\right) r^2 dr \quad (7)$$

berücksichtigen, worin  $U(r)$  die gegenseitige potentielle Energie zweier Teilchen im Abstand  $r$  bedeutet ( $U(r) \rightarrow 0$  für  $r \rightarrow \infty$ ). Dann gilt:)

$$N_0 = \frac{D \cdot \frac{2 \pi}{h^3} \cdot e^{-\epsilon} \cdot \text{Uter} \cdot N_1}{1 + \frac{2 \pi}{h^3} \cdot e^{-\epsilon} \cdot \text{Uter} \cdot N_1 + \frac{B}{kT} \cdot \frac{2 \pi}{h^3} \cdot e^{-\epsilon} \cdot \text{Uter} \cdot N_1} \quad (8)$$

Der immer nur extrapolierte<sup>4)</sup> Sättigungswert der LANGMUIR-Isobermie ist nicht mehr  $Q/\beta$ , sondern  $Q/\beta$  und hängt damit von den Kräften zwischen den adsorbierten Teilchen und der Temperatur ab. Beides ist experimentell gefunden worden (vgl. die angeführte Originalarbeit). Für unendlich starke Moleküle ohne Kraftwirkung nach außen gilt  $\alpha = \beta$ . Bei überwiegenden Absorbierkräften ( $U(r) > 0$ ) wird wie bei realen Gasen  $\beta > \alpha$ , bei überwiegenden Abziehkräften ( $U(r) < 0$ ) wird  $\beta < \alpha$  und entsprechend sogar negativ.

Führen wir die Zahl  $N_0$  der gasförmigen Moleküle auf den Druck  $p$  und das Volumen  $V$  der Gasphase zurück durch

$$N_0 = \frac{Vp}{kT} = \frac{V \cdot \sum_i p_i}{kT} \quad (9)$$

( $k$  = Boltzmannsche Konstante,  $V$  = Loschmidtsche Zahl),

so ergibt sich durch Vergleich von (1) mit (9)

$$b_0 = \frac{\sum_i \frac{V_i}{kT}}{V} \quad (10)$$

und durch Vergleich von (1) mit (8)

$$b_0 = \frac{\sum_i \frac{V_i}{kT}}{V} \quad (11)$$

Wir können uns jedoch im folgenden auf den Ausdruck (10) beschränken, weil für die Reaktionskinetik bei geringer Bewegungsdichte des Kontaktes allein die Zahl  $N_0$  der adsorbierten Teilchen maßgebend ist, und diese wird

$$N_0 \approx \frac{V}{kT} \sum_i \frac{V_i}{kT} e^{-U(r)/kT} N_0 = \frac{V}{kT} \sum_i \frac{V_i}{kT} e^{-U(r)/kT} p \quad (12)$$

Die Unterscheidung zwischen Gleichung (10) und (11) kann aber von Bedeutung sein, wenn man sich nicht mehr im „linearen“ Gebiet der LANGMUIR-Isobermie befindet, sondern in der Nähe des „Sättigungsbereiches“.

Die in (10) enthaltenen Zustandsummen  $\sum_i$  und  $\sum_0$  setzen sich multiplikativ aus den Zustandsummen der einzelnen Bewegungsmöglichkeiten zusammen. Es gilt „bei“ halb klassischer Berechnung (vgl. Fußnote 2 von S. 118) für die

$$\text{eindimensionale Translation (Zeichen = 1):} \quad \sum_i = \frac{1}{h} \int_0^h p \, dp \quad (13)$$

<sup>4)</sup> Direkt haben sich der Sättigungswert der LANGMUIR-Isobermie nicht bestimmen, weil mit zunehmender Bewegung schon vor seiner Erreichung der Aufbau zweier und weiterer Adsorptionsstufen beobachtet werden kann. Man erkennt dies beim Auftragen von  $1/N_0$  gegen  $1/N_0$ .

Bewegungszustand der an Kontakten adsorbierten Moleküle usw. 121

harmonische Schwingung (Zeichen = 4)

$$\sum_i = \frac{kT}{h\nu} \quad (14)$$

Rotation des linearen Moleküls (Zeichen = 2)

$$\sum_i = \frac{8\pi^2 I kT}{h^2} \quad (15)$$

Pendelung mit überwiegender Rotationscharakter (Zeichen = 2)

$$\sum_i = \frac{2\pi^2 I kT}{h^2} \quad (16)$$

Pendelung mit überwiegender Schwingungscharakter (Zeichen = 2)

$$\sum_i = \frac{kT}{h\nu} \quad (17)$$

In diesen Formeln bedeuten:

$I$  = Spielraum der eindimensionalen Translationsbewegung

( $I = 3.95 \cdot 10^{-22}$  cm für CO)

$m$  = Molekülmasse ( $m = 4.65 \cdot 10^{-23}$  bei CO)

$k$  = Boltzmannsche Konstante ( $k = 1.3807 \cdot 10^{-16}$  erg/grad Molekül)

$T$  = absolute Temperatur ( $T = 650^\circ$  K bei Schwarz und Darks und in der nachfolgenden Rechnung)

$h$  = Plancksche Konstante ( $h = 6.626 \cdot 10^{-27}$  erg s)

$\nu$  = Frequenz in  $\text{cm}^{-1}$ , insbesondere bezieht sich

$\nu_0$  auf die Schwingung normal zur Oberfläche ( $\nu_0 \approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$ )

$\nu_1$  auf die Schwingung tangential zur Oberfläche

( $\nu_1 \approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$ )

$\nu_2$  auf die Pendelschwingung ( $\nu_2 \approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$ )

$J$  = Trägheitsmoment ( $J = 13.84 \cdot 10^{-40}$  g cm<sup>2</sup> bei CO)

$\theta$  = einseitiger, maximaler Winkelausschlag des Pendels

( $\theta \approx \frac{\pi}{6} \approx 30^\circ$ )

Die Zustandsumme in der Gasphase wird dann

$$\sum_0 = \frac{1}{h^3} \int_0^h \int_0^h \int_0^h p_x p_y p_z \, dp_x dp_y dp_z \quad (18)$$

Dabei ist die intramolekulare Schwingung des CO vernachlässigt, weil sie noch wenig angeregt ist und weil sie ferner im adsorbierten

<sup>5)</sup> Aus dem Molvolumen  $V_m$  des flüssigen CO von  $34.4$  cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> der Formel  $V_m = \frac{M}{\rho}$  mit  $M = 28$  und  $\rho = 0.922$  folgt



TITLE PAGE

2. Ubertemperatur in Kontaktkoernern.  
Temperature in catalyst particles exceeding oven  
temperature.

Frame Nos. 8 - 21

000010

17

temperatur  
noch redon  
peratur. Nin  
von.

U-Alkohol, drei  
Anfangsge  
ungeschwun  
Abhängigkeit der  
temperatur  
von einstell.  
von Porom-  
Penetrande  
sen in all-  
fall der ein-  
bilden. Von  
bei der, die  
mehr oder  
in Drücken  
heiten von  
ntwickelun-  
kerung der  
esse in den  
a Drücken  
y, mit ein-  
bei Raum-  
atmosphäre  
nerechts in  
Zwischen  
sorptions  
von Freier  
Bifluorom-  
selber Dif-  
sich dem  
gung.

aktion.

1) für

000008

Sonderdruck aus „Zeitschrift für physikalische Chemie“ 109, 10–26, 1913.  
Akademische Verlagsgesellschaft, Brestel & Eder, Kom.-Ges., Leipzig.

### Übertemperatur in Kontaktkörpern:

Von

Gerhard Dinnköhler,

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 27. 5. 13.)

Die höchstmögliche Geschwindigkeit  $z_{max}$  in einem stationär arbeitenden Kontaktkorn ist unabhängig von der elementaren Geschwindigkeit  $z$  sowie dem Kornradius  $R$  und ist allein bestimmt durch die Veranschaulichung  $Q$  der inneren Diffusionskoeffizienten  $D$ , durch  $E$ ,  $W$ ,  $W_0$ , die innere Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ , und die Aktivierungsenthalpie  $Q^*$  der Adsorptionsprozesse. Das innere Kornkernnetz verhält sich hinsichtlich der höchstmöglichen Oberflächentemperatur anders als das Innere eines Kontaktkorns, wo elementare Reaktionsgeschwindigkeit und Öffnungszonen sehr wohl von Bedeutung sind.

Die Berechnung, sind nach der inneren Kontaktkorngröße für den obersten Zweck auszunutzen, ist gleichbedeutend mit der Forderung, im Kontakt Korn möglichst, soherne zu arbeiten, und umgekehrt.

Es werden für fünf Systeme die höchstmöglichen Kontaktkornabmessungen angegeben, und in ähnlichen Fällen nur wenige  $^{\circ}C$  gefunden. Das Kontaktkorn an den aktiven Zentren selbst, tritt ein, wenn die inneren Zentren solche Wärme anfangen aus Gestalt übertragen wird.

Ein arbeitendes Kontaktkorn hat in seinem Innern eines Ober- oder Untertemperatur, je nachdem exotherm oder endotherm Reaktionen in ihm ablaufen. Die Kontakte der Temperaturunterschiede in einem Kontaktkorn kann in zwei Fällen von praktischer Bedeutung sein:

1. wenn die interessierende Reaktion sehr von der Temperatur abhängt und bei welcher Einstellung derselben unerwünschte Neben- und Begleitreaktionen auftreten;

2. wenn das Kontaktkorn mehr an der gerade noch zulässigen Oberflächentemperatur arbeitet, so daß eine Temperaturerhöhung hierfür hinaus zu einem Wegdrehen der aktiven Zentren führt, und damit die Leistungsfähigkeit des Kernes sinkt.

Natürlich wird man die wahre Temperatur eines aktiven Zentrums kaum feststellen können. Denn je aktiver ein solches ist, mit einer um so höherer Bräule wird es mit dem Kontaktkorngerüst verbunden sein. Bei sehr aktiven Zentren hat man unter Umständen nur

### Obertemperatur in Kontaktkornern.

nach einer einzigen elementaren Bindung. Die wahre Aktivitätstemperatur eines Zentrums, wenn man von einer solchen Abschätzung noch reden darf, kann dann durchaus höher sein als die Oberflächentemperatur. Nur über die letztere wollen wir im folgenden Aussagen gewinnen.

Die Temperaturverteilung in einem Kontaktkorn wird durch drei Größen bestimmt: durch die Temperaturgeschwindigkeit der Abspaltung und Reaktionsprodukte, durch die elementare Reaktionsgeschwindigkeit an den aktiven Zentren und durch die Wärmeleitfähigkeit im Kontaktkorn. Das interessanteste ist die letztgenannte Größe, die sich in der Mittelwertbestimmung abstrahieren Kontaktkorn einstellt.

Wir betrachten ein kugelförmiges Kontaktkorn, das von Poren, zylindrischen verschieblichen Litze durchsetzt ist. An einem Porenende beginnt ein oder mehrere Porenzyklen, deren Längswellen im allgemeinen auch neue Orientierungen bewirken. Im Mittel soll ein solches Porenzyklus mit der Durchdringung des Winkels  $\phi$  bilden. Von gleicher Größenordnung ist dann der entsprechende Winkel der Poren begrenzt, welche sich im wesentlichen über das Kontaktkorn hinweg verhilft, kein können (vgl. die unten zitierten Arbeiten von E. Weiss), soll der elementare Umsatz stattfinden. Die entwickelten Reaktionsprodukte werden (vgl. die unten zitierten Arbeiten von E. Weiss) nach dem Kontakttransport über die Gasphase in den Poren kann wohl noch vernachlässigt werden (oder bei hohen Drücken in die nach zu definierende effektiv Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ , mit einbezogen werden). Der Stofftransport in den Poren erfolgt bei unvollständigen Reaktionen, die durch Verdünnung der Gesamtmenge der Gase, des Poren, unterteilt an deren Oberfläche) zwischen beiden soll sich in jedem Augenblick ein stationäres Adsorptionsgleichgewicht eingestellt haben. Je nach dem Verhältnis von freier Weglänge/Porenradius  $r$  und  $r_0$  bei dem ersten Diffusionsstadium unterschieden zwischen gewöhnlicher und Krasswasser Diffusion. Bei nichtraumbedingten Reaktionen überlagert sich dem Diffusionsstrom noch eine reine hydrodynamische Strömung.

Wir führen jetzt die Beziehungen) ein:

$$r = \text{mittlere Porenweite im kugelförmigen Kontaktkorn,}$$

$$R = \text{Kornradius}$$

1) Vgl. Darabedian, Z. physik. Chem. (A) 774 (1925) 229 bis 238.

2) Siehe auch eingehend an Chem. Ing. III, I (1937) 200ff., angeführt.

Z. physik. Chem. Bd. 184, Heft 10.



500013

20

Gerhard Landauer

Ergebnsgleichung  $\Phi$  ist  $U$  sein. Wir können jetzt für die Polynome  $f$  oben effektiven inneren Diffusionskoeffizienten  $D_1$  schreiben,  
 und erhalten

$$D_1 = (D_1 + A_1 f_1) \cdot \xi \cos^2 \Phi + \eta_1 \quad (5)$$

$$M_{\text{eff}} = D_1 \cdot \xi$$

Dieser innere Diffusionskoeffizient würde selbst von  $f$ ,  $\Phi$ ,  $\eta_1$  abhängt und mit  $D_1$  gleichmäßig gemessen hat im Werte bei Aktivierung, Kieselgel, Ton und einer Glasfaser, wobei zwei Methoden angewendet wurden: für kleine Drücke und get. zuzubeherrschende Stoffe die statische Messung der Aktiv. bzw. Desorptionseffektivität; für die bei hohen Drücken Messung der Diffusion durch ein eingedichtetes Korn, das in der Seite von  $\eta_1$  verschoben ist. Diese bzw. Gesamtgleichungen lauten: Bei  $0^\circ \text{C}$  und 1 Atm. ergeben sich  $D_1$ -Werte, die etwa  $1/2$  bis  $1/3$  des Diffusionskoeffizienten  $D_1$  in die unbegrenzten Gasphasen ausweichen. Eine solche Verkleinerung besteht also, der Faktor  $\xi \cos^2 \Phi + \eta_1$  für fälschlich (3). Außerdem konnte Wert zeigen, daß bei 1 Atm. ein wesentlicher Teil von  $D_1$  auf Oberflächendiffusion beruht.

Bei nicht unumkehrbaren Reaktionen tritt in den Porzen noch eine hydrodynamische Strömung auf. Die durch die hydrodynamische Teilchentransport beiträgt, in Kollidierender, konzentrischer Kugelfläche:

$$M_{\text{eff}} = \eta_2 \xi \cos^2 \Phi + \eta_1 \quad (6)$$

$$\eta_2 = \eta_1 \cos \Phi \quad (7)$$

Wenn wir analog zum Diffusionskoeffizienten  $D_1$  eine innere Radialeffektivität einführen,

$$D_1 = (D_1 + A_1 f_1) \cdot \xi \cos^2 \Phi + \eta_1 \quad (8)$$

berücksichtigen wir noch den sekundären Umsatz in  $U$  aus der Korrosion, so ergibt sich bei statischer Adsorption für die Abkühländerung der Polynome  $f$ ,

$$D_1 = (D_1 + A_1 f_1) \cdot \xi \cos^2 \Phi + \eta_1 + \frac{1}{\eta_1} \frac{d}{dt} (\eta_1 \eta_2) \quad (9)$$

Ähnlich nun zu Gleichung (7) die entsprechenden Gleichungen für die anderen Teilchenarten, so haben sich selbstverständlich die Diffusionsbeiträge heraus, und wir erhalten:

$$D_1 = (D_1 + A_1 f_1) \cdot \xi \cos^2 \Phi + \eta_1 \quad (10)$$

$\eta_1$  B. Weiss, Kolloid-Zeit (1934) 107, 108, 206 bis 213; 109 (1935) 100 bis 107. B. Weiss und H. Katschauer, Kolloid-Z. 87 (1931) 108 bis 131. G. O. Thomsen, Z. physik. Chem. (B) 114 (1924) 229 bis 239.

000014

Thermostat in Kontaktkernen

Durch Integration dieser Gleichung kann man die radiale Strömungseffektivität  $\xi$  in der Kontaktkern ( $r=R$ ) auf den sekundären Gesamtumsatz im Korn  $U_2$  zurückführen:

$$\xi = \frac{U_2}{U_1} \frac{1}{\cos^2 \Phi} \quad (11)$$

Damit, aber können wir also einen Korrektur für die jeweiligen  $\xi$  im Korn ableiten, weil, siehe  $0 \leq \eta_1 \leq \eta_2$  ist.

Der sekundäre Wärmeleit durch  $U_2$  oberer konzentrischer Kugelfläche beträgt

$$\xi = \frac{U_2}{U_1} \cos^2 \Phi \cdot A \cdot (1 + \xi) \cos^2 \Phi \cdot \eta_1 \quad (12)$$

oder, wenn wir eine effektive Wärmeleitfähigkeit des Kontaktkerns einführen, schreiben

$$A = A \cdot (1 + \xi) \cos^2 \Phi \cdot \eta_1 \quad (13)$$

$$\xi = \frac{U_2}{U_1} \quad (14)$$

$A$  ist experimentell bisher noch nicht bestimmt worden, so daß wir vorläufig auf Schätzungen angewiesen sind. Da die geometrischen Faktoren in den Ausdrücken (12) und (13) ähnlich sind, wäre

$$\frac{U_2}{U_1} \approx \frac{U_2}{U_1} + A_1 f_1 \quad (15)$$

denkbar, doch ist selbstverständlich ein direkter experimenteller Bestätigung vorzuziehen. Ehemalig zeigen die Bestimmung (17) und (18) dieser Arbeit, die effektive Wärmeleitfähigkeit  $A_1$  eines Korres.Xis die entsprechende Querschnittsfläche  $D_1$  zu beschreiben: (16)  $U_2 = U_1 \cdot \xi$ , bei jeder nicht, möglich, weil sich der Wärmeleit um das Korn herum nicht durch eine "Kluft" unter

in Anbetracht zu Gleichung (7) erhalten wir schließlich die Wärmeleitgleichung der Kontaktkerne, ohne stationäre arbeitenden Kontaktkerne:

$$D_1 = (D_1 + A_1 f_1) \cdot \xi \cos^2 \Phi + \eta_1 \quad (16)$$

Aus (7) und (14) kann man einen einfacher Zusammenhang zwischen Temperatur- und Konzentrationsverlauf im Kontaktkern herstellen:

$$D_1 = (D_1 + A_1 f_1) \cdot \xi \cos^2 \Phi + \eta_1 \quad (17)$$

Über diese einmalige Integration

$$D_1 = (D_1 + A_1 f_1) \cdot \xi \cos^2 \Phi + \eta_1 \quad (18)$$

Diese Beziehungen hätte man auch direkt aus den Transportgleichungen (4), (6) und (12) herleiten können. Nochmalige Integration liefert unter Berücksichtigung von  $\vartheta_a = 0$  für die Übertemperatur in der Kornmitte unter Benützung des Ausdruckes (9):

$$\vartheta_s = \frac{QD_1}{\gamma_1 k} (c_R - c_s) + \frac{r^2 \rho_r \theta}{4 \gamma_1 R^2 \gamma_1} \int_0^R \frac{c_R}{r^2} dr \quad (17)$$

Ist dieser Gleichung verschwindet für raumbeständige Reaktionen ( $\rho = 0$ ) das zweite Glied rechts. Die höchstmögliche Übertemperatur

$$\vartheta_{\max} = \frac{QD_1 c_R}{\gamma_1 k} \quad (18)$$

wird dann erreicht, wenn die Ausgangsstoffe  $i$  so schnell im Korn abregieren, daß von ihnen in der Kornmitte nichts mehr vorhanden ist, also  $c_R = 0$  wird. Dann wird natürlich das Kontaktkorn nicht mehr gleichmäßig für den chemischen Umsatz ausgenutzt, d. h. aber: Die Forderung, auch die innersten Kontaktkornanteile noch möglichst vollständig für den chemischen Umsatz auszunutzen, ist gleichbedeutend mit der Forderung, im Kontaktkorn möglichst isotherm zu arbeiten, und umgekehrt. Die Ausnützung auch der innersten Kontaktkomponenten ist also nicht nur eine Frage des Platzcharakters der Katalysatorfüllung oder einer Frage der Einsparung bei besonders wertvollen Kontaktmaterialien, sondern sie erscheint hiernach vielleicht in noch viel höherem Maße als eine Frage der Isothermie. Aber noch zwei weitere Ergebnisse lassen sich aus Gleichung (18) ablesen: Die höchstmögliche Übertemperatur in einem Kontaktkorn ist unabhängig sowohl von der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit,  $\theta$ , als auch vom Kornradius  $R$ . Beides würde man jetzt gefühlsmäßig zunächst nicht vermuten, insbesondere wenn man bedenkt, daß die Übertemperatur in einem Kontaktkorn sehr wohl von der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Osendurchmesser abhängt<sup>1)</sup>. Man kann

<sup>1)</sup> G. Danckwäber, Beiträge zu Fickers-Jacobs Chem. Ing. III, 1 (1937) 431ff. Kontaktkornen eine gleichzeitige Ausnutzung ihrer inneren Poren und damit ein leistungsmäßig bestmögliches als bei großen Kontaktkörnern, Vgl. dazu ebenda S. 434f. Gl. (b.103). Diese Formel ist falsch durch die acute Arbeit von C. Weaver (Z. physik. Chem. 121 (1945) 117) überholt, vgl. in Gleichung (b.103)

sich das Ergebnis für das Kontaktkorn aber an Hand der schematischen Abb. 1 klar machen, in der für vier verschiedene Absoluttemperaturen  $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$  der ungedämpfte Verlauf der Übertemperatur  $\vartheta$  angegeben ist. Der Konzentrationsverlauf einer Ausgangskomponente  $i$  ist für die vier Fälle gestrichelt eingezeichnet.

$\vartheta_{\max}$  hängt nach Gleichung (18) allein ab von der Wärmefähigkeit  $Q$ , dem Diffusionskoeffizienten  $D_1$ , der Wärmefähigkeit  $k$ , und der Außenkonzentration  $c_R$ .

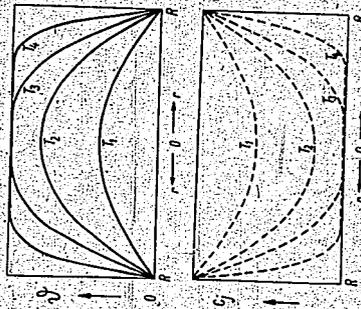


Abb. 1. Temperaturverlauf und Konzentrationsverlauf eines Ausgangsstoffes im Kontaktkorn.

Gleichung (18) dürfte aber nicht nur für raumbeständige, sondern vielleicht auch für raumveränderliche Reaktionen mit  $\rho \neq 0$  gelten, wo zunächst das zweite rechte Glied nicht verschwindet. Steigert man nämlich die mittlere Arbeitstemperatur des Kontaktkornes, so werden irrtümlicherweise der für die nichtstationären Auffüllen von Poren maßgebliche Diffusionskoeffizient  $D_1 = D_1 \rho + D_1 \rho^2$  benutzt wurde, während für das stationäre Verhalten  $D_1$  zu verwenden ist.

34  
000017

Gerhard Dornshöfer

die diffusivsten Ausgasstoffe; immer, wenn er durch einen  
(vgl. Abb. 1). Die Zone, wo  $g_{\text{eff}}$  und damit  $D_{\text{eff}}$   $\rho_{\text{max}}$  wird, schließt  
sich immer vorher an die Kernschicht an, und damit verbindet  
sich in dem rechten Integral von Gleichung (17) diejenige Teil des  
Integralerfoltes, der von Null verschwinden beginnt. In der  
Schicht wird dieser Bereich sogar selbst Null. Nimmt man  $U_{\text{eff}}$   
langsam zu so als das Integral ab, so bleibt schließlich nur das erste  
Glied rechts in Gleichung (17) übrig, und es resultiert Gleichung (18).  
Zu dem gleichen Ergebnis führt die plausiblen Annahme, daß über-  
wiegend  $U_{\text{eff}}$  schließlich nur einen Grenzwert annimmt, kann, während  
das als Faktor auftretende Integral sich beliebig weit der Null nähert,  
und daß andererseits mit steigender Arbeitstemperatur  $\rho_{\text{eff}}$  die Über-  
temperatur  $\theta$  immer nur monoton zunimmt und nicht etwa ein Maxi-  
mum durchläuft. Man kann also durchaus vermuten, daß Gleichung  
(18) auch für zusammenfassende Reaktionen gilt. Ein direkter  
Beweis ist mir allerdings nicht gelungen, und hier dürfte wohl auch  
allen die Experimente die Entscheidung bringen.

Der Ausström (17) bzw. (18) kann dazu dienen, aus der  
gemessenen Übertemperatur  $\theta_{\text{max}}$  und dem experimentell  
bestimmten Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{eff}}$  (wobei die exper-  
imentellen Arbeiten von E. Wenz) die effektive Wärmeleit-  
fähigkeit  $\lambda_{\text{eff}}$  des Kontaktkerne zu bestimmen, oder aber  
umgekehrt, man berechnet sich bei bekanntem  $D_{\text{eff}}$  und  
 $\lambda_{\text{eff}}$  Werte aus  $Q$  und  $g_{\text{eff}}$  die höchstmögliche Übertempe-  
ratur  $\theta_{\text{max}}$ . Die letzte Fragestellung bekommt in dem Ausgedrück-  
ten Bedeutung, wo für  $\lambda_{\text{eff}}$  experimentelle Unterlagen vorhanden sind.  
Man wird sich daher zunächst mit der ersten Aufgabe beschäftigen  
müssen und für verschiedene Kontaktarten die  $\lambda_{\text{eff}}$  Werte ermitteln.  
Zum Schluß wollen wir auch einige Abschätzungen machen, die  
mit Ungenauigkeit allerdings nur sehr roh sein können. In Tabelle 1 sind  
die Wärmeleitfähigkeiten obiger Gase zusammengefaßt sowie von  
festen Stoffen, die in ihrem Aufbau den Kontaktarten ähnlich sind.  
Man erkennt, daß unter den festen Stoffen die die Wärme am schlech-  
testen leitenden Kieselgerüste (in Luft etwas dieselbe Wärmeleitfähig-  
keit besitzt, wie gasförmiger Wasserdampf, der bei fast allen Intradruk-

\*) In gewissen Fällen konnte man natürlich von großen positiven Stößen  
deutlicher gewissermaßen beim (Platzen, Reizen) die Wärmeleitfähigkeit nach be-  
kannten Methoden bestimmen und damit durch Zerlegen dieser Stöße den  
Kontaktart oder die Trägermaterial gewinnen.

000018

20  
Tabelle 1. Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{\text{eff}}$  von gasförmigen und festen Stoffen bei  
100° C.

Ziffer	Stoff	$\lambda_{\text{eff}}$ (in $\frac{\text{cal}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{grad}}$ )	Zitat
1	$\frac{1}{2}$ bei 1 Atm. $\frac{1}{2}$	0,92	Chem. Ing. 1, (1939) 326
2	Luft bei 1 Atm.	0,044	Chem. Ing. 1, (1939) 326
3	$\frac{1}{2}$ bei 1 Atm.	0,013	Chem. Ing. 1, (1939) 326
4	" " " " " " " "	0,004	J. Chem. Ind. W. Lond.
5	Kieselgerüst, 20% Porenbl.	0,108	Wärme- und Kältelehre, Bk. 1946, S. 117-117.
6	Kiesel, Schmelze, "amalgam"	0,16	Chem. Ing. 1, (1939) 326
7	Graphit, 30% Porenvol.	0,01-0,10	Chem. Ing. 1, (1939) 326
8	Graphit, 60% Porenvol.	0,01	Chem. Ing. 1, (1939) 326
9	Graphit, 80% Porenvol.	0,01	Chem. Ing. 1, (1939) 326
10	Quarzglas und andere (über 20%) mit 20% kompakt	0,01	Chem. Ing. 1, (1939) 326
11	Rhon (mit 2% kompakt)	0,01	Chem. Ing. 1, (1939) 326
12	Keramik (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,01	Chem. Ing. 1, (1939) 326

synthetisiert. Aus Ziffer 6 und 7 erkennt man, daß mit steigender  
Übertemperatur die effektive Wärmeleitfähigkeit sinkt und daß  
dieses bei 30% Porenvolumen nur auf ein Drittel der Wärme-  
leitfähigkeit des kompakten Materials zu betragen braucht. Bei Kata-  
lytoren muß man jedoch mit noch höheren Werten rechnen; denn  
einerseits ist bei ihnen die Porenvolumen von 20% keine Selbstheit,  
andererseits muß man bei der Kontaktverteilung möglichenfalls jede  
Störung und damit Irregularität zwischen den einzelnen Kontak-  
tstellen zu vermeiden, während diese letztere Punkte bei gasförmigen  
Stoffen nur eine unkoordinierte Kollision ergibt. Hier muß es indesprimär  
sein, daß  $\rho_{\text{eff}}$ -Kontaktsystem bei der  $\frac{1}{2}$ -Synthese zu tun; es benutzt  
man dabei in der Regel noch Zinkoxyd z. B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das die einzelnen  
 $\rho_{\text{eff}}$ -Katalysatoren (10% im Durchmesser) voneinander trennen soll, damit  
aber auch die Wärmeleitfähigkeit gegenüber kompakteren  $\frac{1}{2}$  herab-  
setzt.

000019

Tab. 2. Abschätzung der inneren Kontakt.

Reaktion	$SO_2 + 1/2 O_2 \rightarrow SO_3$
Druck (Atm.)	280
Temperatur (° abs)	773
Ausgangsgas	$7 SO_2 + 10 O_2 + 83 N_2$
Gleichgewichtszustand	$7 SO_3 + 7 O_2 + 80 N_2$
$\eta/2$ (mol/m <sup>2</sup> )	$SO_2: 10 \cdot 10^{-3}$
$\eta/2$ (mol/m <sup>2</sup> )	$SO_3: 8 \cdot 10^{-3}$
$\eta/2$ (mol/m <sup>2</sup> )	$O_2: 7 \cdot 10^{-3}$
$D_1$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\approx 8 \cdot 10^{-5}$
$D_2$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\approx 2 \cdot 10^{-5}$
Konstante	$\approx 1 \cdot 10^{-4}$
$\eta$ (mol/m <sup>2</sup> s)	$Fe-Al_2O_3-K_2O$
$\eta/\delta$ (mol/mol)	$3 \cdot 10^{-2}$
$\theta_{max} \approx D_1 / (\eta \delta - \eta_1 \delta_1)$	$23 \cdot 10^{-3}$
$\eta_1$	$1 \cdot 10^{-4}$
	$13 \cdot 10^{-3}$
	$0.02^\circ C$

Als ganz rohe Schätzung könnte man bei 500° C für einen metallischen Katalysator mit oxidischen Zuschlägen wohl  $\eta \approx 1 \cdot 10^{-4}$  cal/cm<sup>2</sup> s annehmen, für einen oxydischen oder sulfidischen dagegen  $1/2 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3}$  cal/cm<sup>2</sup> s.

Diese Zahlenwerte wurden in Tabelle 2 benutzt, in der für einige bekannte Synthesereaktionen die möglichen inneren Kontaktkornüberhitzungen abgeschätzt wurden. Sie sind auffallend gering (letzte Zeile der Tabelle 2) und für die SO<sub>2</sub>-Kontaktolythese bzw. Benzinsynthese bei Atmosphärendruck sowie die Hochdrucksynthesen von Glycerin-Glycolen. Der Grund dafür liegt darin, daß in Gleichung (17) stets das Produkt  $D_1(\eta_1 - \eta_2)$  vorkommt, und dieses ist vom Druck unabhängig, wenn sich der innere Diffusionskoeffizient  $D_1$ , genau so wie der Diffusionskoeffizient  $D_2$ , in der unbegrenzten Gasphase umgekehrt proportional dem Druck verhalten würde. Dieses wurde in Tabelle 2 der Einfachheit halber einmal angenommen ( $D_1 = D_2$ ), braucht aber in Wirklichkeit nicht der Fall zu sein, da die Oberflächendiffusion noch mit spielen kann. Dann also müßte man mit höheren Überhitzungstemperaturen rechnen. Ferner könnte man beim SO<sub>2</sub>-Kontaktprozess größere  $\theta_{max}$ -Werte, wenn man nicht von dem instationären Rüstgas mit 83% N<sub>2</sub> ausginge.

<sup>9)</sup> Chem. Ing. III, 4 (1939) 131, Fig. 131. <sup>10)</sup> Die Abweichungen von diesem Gesetz wurden wegen der erheblich größeren Unschärften bei  $D_1$  und  $\eta$  vernachlässigt.

000020

Übertemperatur bei einigen Synthesen.

Kornverfärbung bei einigen Synthesen.	$CO + 2 H_2 \rightarrow CH_3OH$	230
	$4 CO + 9 H_2 \rightarrow C_2H_5 + 4 H_2O$	1000
		773
	$25 N_2 + 76 H_2$	37
	$57 N_2 + 11 N_2 + 32 H_2$	37
	$10 CH_3OH + 30 CO + 60 H_2$	33 CO + 67 H <sub>2</sub>
		CO: 966 · 10 <sup>-3</sup>
		CO: 130 · 10 <sup>-3</sup>
		CO: 13 · 10 <sup>-3</sup>
		84 · 10 <sup>-3</sup>
		81 · 10 <sup>-3</sup>
		81 · 10 <sup>-3</sup>
		3 · 10 <sup>-3</sup>
		23 · 10 <sup>-3</sup>
		1 · 10 <sup>-3</sup>
		13 · 10 <sup>-3</sup>
		0,07 · 0
		10 <sup>3</sup> · 0

sondern von dem unverdünnten stöchiometrischen Gemisch 2 SO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>. Bei der beiden Hochdrucksynthesen sieht man früher, daß wegen der relativ ungünstigen Lage der Gleichgewichte die Differenz  $\eta_2 - \eta_1$  keineswegs mit  $\eta_2$  selbst identisch wird, wie in Gleichung (18) angenommen wurde. Schließlich bestimme man noch höhere Überhitzungen, wenn die effektiven Wärmeleitfähigkeiten  $\lambda$ , unter den angenommenen Werten von 3 · 10<sup>-3</sup> bzw. 1 · 10<sup>-3</sup> liegen. Bei dem SO<sub>2</sub>-Kontaktprozess (Spalte 2) und vielleicht auch bei der NH<sub>3</sub> und Butansynthese (Spalten 3 und 4) wird das noch denkbar, bei der CH<sub>3OH</sub>-Synthese (Spalte 6) jedoch kaum, da  $\lambda$  selbstverständlich nicht unter den Wert für gasförmigen H<sub>2</sub> herabsinken kann. Daß die Butansynthese in der letzten Spalte von Tabelle 2 eine höhere Überhitzung ergibt, beruht hauptsächlich auf der größeren Reaktionswärme und der größeren Ausbeute.

Zusammenfassend können wir aus Tabelle 2 schließen: Die in Kontaktkorn aufretenden Überhitzungstemperaturen sind, soweit es die vermittlungsfähig erfahrungsmittleren Gerüstteile betrifft, im allgemeinen klein. Es müssen schon außerordentlich Verhältnisse vorliegen (wie z. B. besonders starke Oberflächendiffusion, sehr großes Porenvolumen und damit geringe innere Wärmeleitfähigkeit, kein

<sup>11)</sup> Chem. Ing. III, 4 (1939) 140, Fig. 16. <sup>12)</sup> Chem. Ing. III, 1 (1937) 170, die hier angegebenen Gleichgewichtszusammensetzungen erfüllt allerdings die angeführte Formel für die Gleichgewichtskonstante nicht für  $T = 638^\circ$ , sondern 677° abs.

20921

28

Gerhard Darmstädter, Übertemperatur in Kontaktkörnern.

Wasserstoff, möglichst 100%iger Umsatz, besonders hohe Reaktionswärme usw.), wenn Übertemperaturen von 10° C oder mehr auftreten sollen. Zu diesem Ergebnis war auch schon Herr Prof. Dr. CAUR-WAGNER (Darmstadt) gelang, wie er mir gesprächsweise mitteilte.

Allerdings bleibt immer noch die alte Frage offen: Ist die Temperatur oder jetzt besser die Wärmebewegung das einzelnen aktiven Zentrums, an dem sich die Reaktion abspielt, identisch mit der behandelten Gerüsttemperatur oder nicht? Diese Frage ist keineswegs so einfach zu beantworten. Für sie wird wesentlich sein, in welcher Weise das einzelne aktive Zentrum an oder im Kontaktkorngebiet verankert ist. Es wird wohl lohnend, auch dieses Problem einmal atomistische Vorstellungen (wie z. B. Wärmeleitung in einer Atomkette usw.) heranzuziehen mußte.

Die Arbeit ist im Anschluß an laufende Untersuchungen mit Herrn Prof. Dr. CAUR-WAGNER (Edmund-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt) entstanden. Für die die ich ihm herzlich danke.

Braunschweig, Institut für Motorenlehre und Luftfahrt-  
forschungsgesellschaft Hermann Göring

### Güte der Sorptionsverfahren zur Gastrennung

Von Dr. phil. habil. Gerhard Damköhler und Dr. rer. nat. Heinz Theile  
 Aus dem Institut für Motorenforschung der Luftfahrtforschungsanstalt Hermann Göring

#### Inhaltsübersicht

1. Einleitung und Problemstellung.
2. Größen zur Beurteilung der Trennschärfe eines Sorptionsverfahrens.
3. Reversible isotherme Desorption von einem gleichförmig beladenen Adsorbens; Fall I.
4. Irreversible isotherme Desorption unter Knudsenströmung; die Fälle II, mit  $0 < \lambda < 1$ .
5. Das Absorptionsverfahren nach H. Kahl (Verkürzung der Kaltzone während der Desorption) bei Knudsenströmung; Fall III.
6. Das Oberstromverfahren (chromatographisches Verfahren); Fall IV.
7. Schlußfolgerungen und Zusammenfassung.

#### 1. Einleitung und Problemstellung

Gasgemische unter Benützung fester Adsorbentien zu trennen, ist nicht neu. Es sind die verschiedensten Verfahren ausgearbeitet worden, die einerseits im Laboratorium zu präparativen und analytischen Zwecken verwendet werden, andererseits auch Eingang in die Großtechnik gefunden haben. Welches Sorptionsverfahren im Einzelfall das zweckmäßigste ist, richtet sich natürlich nach dem zu trennenden Gemisch: Die Entscheidung ist meist einfach, wenn die Stoffe vom Adsorbens sehr verschieden stark festgehalten werden. Ist das nicht der Fall, so muß man Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren genauer gegeneinander abwägen; doch läßt sich die Güte eines Sorptionsverfahrens gar nicht so leicht von vornherein beurteilen. Wir sind daher diesem Problem etwas nachgegangen. Unsere Überlegungen konnten sich dabei natürlich nur auf gewisse idealisierte Einzelfälle erstrecken, da in den realen Fällen meist so viele Einflüsse miteinander verknüpft sind, daß man Vernachlässigungen treffen muß. Im folgenden sind einige charakteristische Sorptionsverfahren unter vereinfachenden Annahmen genau durchgerechnet und die Ergebnisse in Kurvenbildern sowie Tabellen zusammengestellt.

#### 2. Größen zur Beurteilung der Trennschärfe eines Sorptionsverfahrens

Sämtliche Sorptionsverfahren stimmen darin überein, daß jede Molekel des zu trennenden Gemisches für eine bestimmte Zeit vom Adsorbens festgehalten wird, die leichter adsorbierbaren Komponenten länger als die schwerer adsorbierbaren. Die verschiedenen Stoffe sollen nacheinander im Desorptionsgas erscheinen, wobei der Übergang von einem zum anderen mehr oder minder scharf sein kann. Die Trennschärfe hängt u. a. allg. nicht nur ab von der Art des Adsorbens, auch nicht nur von den benützten Temperatur- und Druckbedingungen (die man am einfachsten nach den Adsorptionisothermen der Reingase auswählt), sondern ausschlaggebend sind außerdem, wie man adsorbiert, wie viel Adsorbens für eine bestimmte zu trennende Gasmenge verwendet wird, und wie man desorbiert.

Ad- und Desorptionsperiode sind bei den heute üblichen Verfahren entweder zeitlich getrennt oder sie überdecken sich. Der erste Fall liegt meist dann vor, wenn ein Gemisch quantitativ in seine Reinkomponenten zerlegt werden soll;

der letzte Fall ist gegeben, wenn aus einem Gasgemisch nur einige leichter adsorbierbare Stoffe abgetrennt werden sollen und nicht eine vollständige Zerlegung der gesamten Ausgangsgasmenge angestrebt wird<sup>1)</sup>. Wir können uns in der folgenden Untersuchung auf den ersten Fall (zeitlich getrennte Ad- und Desorptionsperioden) beschränken, zumal sich der zweite Fall nur als unvollständige Durchführung eines zu besprechenden Verfahrens (Fall IV) herausstellen wird.

Zur Beurteilung der Trennschärfe eines Verfahrens mit zeitlich getrennter Ad- und Desorptionsperiode könnte man grundsätzlich genau so wie in der Destillationstechnik vorgehen: Man zeichnet die Desorptionskurve, bei welcher für ein bestimmtes Ausgangsgemisch die Zusammensetzung des jeweiligen Desorbats gegen die abgezogene Gesamtgasmenge aufgetragen ist. Wir haben diese Darstellungsweise<sup>2)</sup> anfangs ebenfalls versucht, sind dann aber von ihr abgekommen, weil sich ein Vergleich der verschiedensten Sorptionsverfahren auf anderem Wege allgemeiner und einheitlicher durchführen läßt.

Mit den Bezeichnungen

$N_j$  = augenblickliche Molzahl der Teilchenart  $j$  im Sorptionsraum,  
 $N_{j0}$  = anfänglich eingesetzte Molzahl der Teilchenart  $j$ ,

$N$  =  $\sum N_j$  = augenblickliche Gesamtanzahl im Sorptionsraum,

$N_0 = \sum N_{j0}$  = anfängliche Gesamtanzahl im Sorptionsraum,

lassen sich für ein binäres Gemisch mit den Komponenten ① (leicht flüchtige) und ② (schwer flüchtige) folgende dimensionslose Verhältniszahlen bilden:

$a_{12} = \frac{N_{10}}{N_{20}}$  = Molverhältnis der beiden Komponenten im Ausgangsgemisch,

$b_1 = \frac{N_1}{N_{10}}$  = der augenblicklich noch im Sorptionsraum vorhandene Bruchteil der Komponente ①,

$b_2 = \frac{N_2}{N_{20}}$  = der augenblicklich noch im Sorptionsraum vorhandene Bruchteil der Komponente ②,

$c = \frac{N}{N_0}$  = der augenblicklich noch im Sorptionsraum vorhandene Bruchteil der insgesamt eingesetzten Mole.

Das Verhältnis  $c$  läßt sich auf die drei anderen Verhältnisse zurückführen; denn es gilt allgemein und unabhängig von der speziellen Art des Sorptionsverfahrens:

$$c = \frac{N_1 + N_2}{N_{10} + N_{20}} = \frac{b_1 N_{10} + b_2 N_{20}}{N_{10} + N_{20}} = \frac{b_1 a_{12} + b_2}{a_{12} + 1} \quad (1)$$

Die Frage, wieviel Gas muß insgesamt desorbiert werden, damit von der schwerer flüchtigen Komponente ② noch ein bestimmter Bruchteil  $b_2$  im Sorptionsraum verbleibt,

<sup>1)</sup> Z. B. laboratoriumsmäßige Gewinnung von reinem  $\text{CH}_4$ , in dem noch höhere Kohlenwasserstoffe enthalten waren, oder die technisch wichtige Rückgewinnung von Lösungsmitteldämpfen aus Luft usw.

<sup>2)</sup> Sie ist z. B. in der Arbeit von R. Edge u. P. Hartok. *Angew. Chem.* 83, 210 (1940), benutzt.

<sup>3)</sup> Wir werden im folgenden der Kürze wegen häufig von leicht und schwer flüchtigen Komponenten sprechen und verstehen darunter die Reihenfolge, in welcher diese Komponenten vom Adsorbens desorbiert werden; nicht etwa die dem Sättigungsdruck parallel laufende Flüchtigkeit der kondensierten Komponenten. Adsorptionssetzung und Kondensationsanfang können in der ersten Adsorptionschicht, auch entgegen gesetzlich abgetrennt sein; z. B. Stickstoff-Argon oder Propylen-Propan am Nucleol.

kann für ein gegebenes Ausgangsgemisch ( $n_{12}$  = bekannt) sofort beantwortet werden, wenn die gegenseitige Abhängigkeit der noch adsorbierten Bruchteile  $b_1$  und  $b_2$  bekannt ist. Sie ist für jedes Sorptionsverfahren charakteristisch (vgl. Abb. 1) und soll nun für einige idealisierte

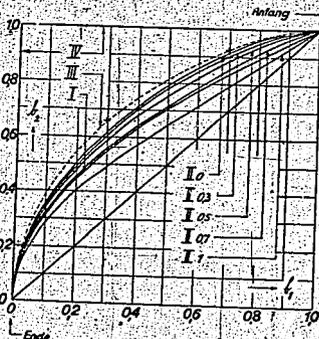


Abb. 1. Beziehung zwischen den noch adsorbierten Bruchteilen  $b_1$  und  $b_2$  bei den verschiedenen Desorptionsverfahren ( $(A_2 + 1) : (A_1 + 1) = 2$ )

Fälle abgeleitet werden. Tritt keine Trennung der Komponenten ein, so bewegt man sich auf der Diagonalen des Quadrates von dem rechten oberen Eckpunkt nach links unten. Bei idealer Trennung nimmt erst der leichter flüchtige Stoff längs der oberen Bildbegrenzung ab, wobei sich die Menge des anderen, schwerer flüchtigen am Adsorbens nicht ändert; dieser wird dann später vollständig rein längs der linken Berandung desorbiert. Alle praktischen Fälle werden also durch einen Kurvenverlauf in dem Gebiet zwischen dem oberen und linken Bildrand einerseits und der Diagonale andererseits dargestellt.

3. Reversible isotherme Desorption

von einem gleichförmig beladenen Adsorbens: Fall 1. Der einfachste Fall, bei dem noch keine besonderen kinetischen Größen maßgebend sind, ist folgender: Von einem gleichförmig beladenen Adsorbens wird so langsam desorbiert, daß in jedem Augenblick Gleichgewicht zwischen adsorbierter Phase und Gasphase besteht und jede Phase für sich auch an allen Stellen des Sorptionsraumes dieselbe Zusammensetzung besitzt.

Bedeutung:  
 $N_g$  = die im Sorptionsraum gasförmig vorhandenen Mole der Teilchenart;  
 $N_a$  = die im Sorptionsraum vorhandenen adsorbierten Mole der Teilchenart;  
 $N_j = N_g + N_a$  (2)

und berücksichtigen wir, daß sich die Adsorptionsisotherme stets auf die Form

$N_a = A_j N_g$  [gewöhnlich mit  $A_j \gg 1$ ] (3) bringen läßt, so gilt für die Abnahme der beiden Komponenten ① und ② während der Desorption

$$\frac{-dN_1}{dN_2} = \frac{N_{g1}}{N_{g2}} = \frac{(1+A_1)N_1}{(1+A_2)N_2} \approx \frac{A_1}{A_2} \frac{N_1}{N_2} \quad (4)$$

dem das abgezogene Gas hat in jedem Augenblick die Zusammensetzung der Gasphase, ist der Druck so tief gewählt, daß man sich für beide Komponenten noch im linearen Bereich

der Adsorptionsisotherme befindet, so sind  $A_1$  und  $A_2$  Konstanten, und man erhält aus (4) durch Integration

$$\ln \frac{N_{10}}{N_{1e}} = \frac{(1+A_1)}{(1+A_2)} \ln \frac{N_{20}}{N_{2e}} \approx \left(\frac{A_1}{A_2}\right) \ln \frac{N_{20}}{N_{2e}} \quad (5)$$

oder mit den eingangs eingeführten „noch adsorbierten Bruchteilen“

$$b_1 = b_2 \left(\frac{1+A_1}{1+A_2}\right) \approx b_2 \left(\frac{A_1}{A_2}\right) \quad (6)$$

Gl. (6) ist in Abb. 1 für den Fall  $\frac{1+A_1}{1+A_2} = 2$  als Kurve I dargestellt. Entsprechend dem senkrechten Einmünden der Kurve I in die Abszissenachse bei  $b_2 = 0$  (vgl. auch Gl. (6)) kann nur von der schwerer flüchtigen Komponente ② der letzte Bruchteil praktisch rein gewonnen werden. Die leichter flüchtige Komponente ① ist hingegen in sämtlichen Fraktionen durch ② verunreinigt. Ein gleiches Verhalten zeigt die offene Verdampfung idealer Flüssigkeitsgemische<sup>1)</sup>. Selbstverständlich läßt sich dieser Desorptionsfall I in der Praxis nur schwer verwirklichen<sup>2)</sup>. Er hat aber doch insofern eine gewisse Bedeutung, als er völlig reversibel verläuft und man vielleicht aus diesem Grunde eine Besonderheit in der Trennschärfe erwarten würde. Daß eine solche offenbar nicht vorliegt, zeigen die anderen Kurven in Abb. 1, die wir im folgenden ableiten werden.

4. Irreversible isotherme Desorption unter Knudsenströmung: Die Fälle II, mit  $0 < \lambda < 1$ .

In einem Rohr befindet sich längs der Strecke  $l$  eine feinkörnige Adsorbenschicht. Sie sei von der einen Seite her mit dem zu trennenden Gasgemisch beladen, d. h. zuvörderst gleichförmig über die ganze Schichtlänge  $l$  hin oder nur längs der Teilstrecke  $\lambda$ , wobei  $\lambda = l/\lambda$  Zahlenwerte zwischen 0 und 1 annehmen möge. Zur Desorption wird das Rohr an der Stelle des ursprünglichen Gaszutritts geschlossen, und am anderen Ende wird scharf abgepumpt. Durch geeignete Wahl der Desorptionstemperatur läßt sich der Gasdruck stets so einstellen, daß die freie Weglänge der Molekeln groß wird gegenüber den Querschnitten der Kanäle zwischen den Adsorbenskörnern. Es stellt sich die sog. Knudsen'sche Strömung ein: jede Teilchenart  $j$  bewegt sich unabhängig von den anderen Teilchenarten auf die Abpumpstelle zu gemäß der Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial n_{jz}}{\partial t} + \frac{\partial n_{jz}}{\partial z} = D_{jk} \frac{\partial^2 n_{jz}}{\partial x^2} \quad (7)$$

Dabei bedeuten

- $t$  = Zeit,
- $x$  = laufende Ortskoordinate in der eindimensional aufgefaßten Adsorbenschicht,
- $n_{jz}$  bzw.  $n_{ja}$  = gasförmige bzw. adsorbierte Mole der Teilchenart  $j$  je Längeneinheit der Adsorbenschicht,
- $n_j = n_{jg} + n_{ja}$ ,
- $D_{jk}$  = Knudsen'scher Diffusionskoeffizient der Teilchenart  $j$ .

Zur Abschätzung von  $D_{jk}$  kann der für die Knudsen'sche Capillarströmung gültige Wert dienen<sup>3)</sup>:

$$(D_{jk})_{\text{Capillare}} = \frac{2r c_j^2}{3} \quad (8)$$

$r$  = Capillarradius,  
 $c_j^2$  = mittlere Molekelgeschwindigkeit der Teilchenart  $j$ .  
 Unter der vorläufigen Annahme<sup>4)</sup>, daß sich das Gleichgewicht zwischen Adsorbenskörnern und anliegender Gasphase jeweils unendlich schnell einstellt, kann man wie in Gl. (3) schreiben:

<sup>1)</sup> Vgl. H. Haasen: Chemie Ing. J. 3, 101 ff. (1933).  
<sup>2)</sup> Vielleicht durch sehr langsames Abpumpen eines den Sorptionsraum nur lose ausfüllenden und dauernd durchgeschüttelten Adsorbens.  
<sup>3)</sup> H. v. Smoluchowski: Ann. Physik. (4) 39, 1259 (1910); P. Clausen: ebenda 7, 510 (1902).  
<sup>4)</sup> Vgl. die Ausführungen am Ende dieses Kapitels auf S. 6. Vgl. auch S. 121 ff.

und erhält aus (7)  $n_0 = A_0 n_1$  (9)

mit den effektiven Diffusionskoeffizienten  $\frac{dn_1}{dt} = D_1 \frac{d^2 n_1}{dx^2}$  (10)

weil meistens  $D_1 = \frac{D_{1K}}{1+A_1} \approx \frac{D_{1K}}{A_1}$  (11)

gilt, Gl. (10) ist zu lösen mit den Anfangs- und Randbedingungen:  $A_1 > 1$  (12)

für  $t=0$  und  $0 < x < L$ :  $n_1 = n_0 = \text{konst.}$  (13)

für  $t > 0$  und  $x=0$  (geschl. Rohrende):  $\frac{dn_1}{dx} = 0$  (14)

für  $t > 0$  und  $x=L$  (Abpumpstelle):  $n_1 = 0$  (16)

Wir betrachten zunächst die Fall II, mit  $\lambda = l/L = 1$ , wo zu Anfang wie im Fall I die gesamte Adsorbensmenge gleichförmig beladen sei.

Die Konzentrationsverteilung zur Zeit  $t$  läßt sich dann durch den Fourier-Ansatz<sup>2)</sup> darstellen:

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(\frac{n\pi x}{2L}) \sin(\frac{n\pi x}{2L})}{n} \exp(-\frac{n^2 \pi^2 D_1 t}{4L^2})$$
 (17)

worin  $\tau_1$  gleichsam eine für die Teilchenart  $\tau_1$  charakteristische dimensionslose Zeit

$\tau_1 = (\frac{\pi}{2L})^2 \cdot D_1 t = \frac{\pi^2}{16} \cdot \frac{4D_1 t}{L^2} = \frac{\pi^2}{16} \cdot \eta$  (18)

bedeutet<sup>3)</sup>. Durch Integration der Gl. (17) über die gesamte Adsorbierlänge  $L$  ergibt sich schließlich für den zur Zeit  $t$  noch im Sorptionsraum vorhandenen Bruchteil

$$b_1 = \int_0^L n_1 dx = \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1 - (-1)^m}{(2m+1)^2} \exp(-\frac{(2m+1)^2 \tau_1}{4})$$
 (19)

Diese Reihe konvergiert sehr schnell, für  $\tau_1 > 0.5$ . Für kleinere  $\tau_1$ -Werte rechnet man zweckmäßiger mit der späteren Reihenentwicklung, (38) (S. 5), deren Einzelglieder aus Fehlerintegralen und deren Ableitungen aufgebaut sind.

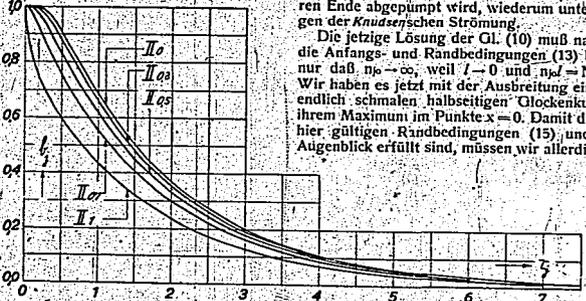


Abb. 2. Der noch adsorbierte Bruchteil  $b_1$  als Funktion der dimensionslosen Zeit  $\eta = \frac{4D_1 t}{L^2}$  beim Abpumpverfahren unter Knudsen'scher Strömung (Fall II). Die den römischen Zahlen beige-schriebenen Indices bedeuten den anfangs belegten Bruchteil  $\lambda$  der Adsorbenschicht.

<sup>2)</sup> Ein ähnliches Diffusionsproblem liegt vor, wenn die Ad- oder Desorptionsgeschwindigkeit in einer Adsorbenspore berechnet werden soll; vgl. G. Danckwörter, Z. physik. Chem. A 174, 222 (1933).  
<sup>3)</sup> Durch Gl. (18) ist  $\tau_1$  gleichzeitig auf die nur bezüglich des Zahlenfaktors anders definierte dimensionslose Zeit  $\eta = \frac{4D_1 t}{L^2}$  zurückgeführt, der wir weiter unten begegnen werden.

In Abb. 2 zeigt die unterste Kurve, wie im Falle II, der noch adsorbierte Bruchteil  $b_1$  allmählich abnimmt. Dabei ist aus Gründen der Vergleichbarkeit mit den noch zu behandelnden Fällen auf der Abszisse nicht  $\tau_1$ , sondern  $\eta = \frac{4D_1 t}{L^2}$  abgetragen. Kennt man in einem zu trennenden Gemisch die  $A_1$ -Werte, so lassen sich nach Gl. (8) und (11) die effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_1$  ablesen und dann nach Gl. (18) zu einem Zeitpunkt  $t$  für jede Teilchenart  $\tau_1$  der charakteristische  $\tau_1$ -Wert angeben. Diese Rechnung würde für ein binäres Gemisch mit  $\frac{D_1}{D_2} = 2 \frac{A_1 + 1}{A_1 + 1}$  durchzuführen und dabei die Kurve II, des Bildes 1 erhalten. Diese Kurve liegt von allen gezeichneten am ungünstigsten, auf jeden Fall ungünstiger als der reversible Desorptionsfall I des vorigen Kapitels. Für die rechts oben liegenden Anfangspunkte ist das übrigens auch mathematisch leicht einzusehen; denn es gilt

im Fall I  $(\frac{db_1}{dt})_{t=0} = -\frac{A_1 + 1}{A_1 + 1} \cdot \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}$  (20)

im Fall II:  $(\frac{db_1}{dt})_{t=0} = \sqrt{\frac{D_1}{D_2}} \approx \sqrt{\frac{A_1 + 1}{A_1 + 1}}$  (21)

wie man aus Gl. (4) bzw. der späteren Gl. (38) ablesen kann.

Eine Trennung kam in dem oben behandelten Desorptionsfall II, dadurch zustande, daß sich die Einzelstoffe auf Grund verschiedener effektiver Diffusionskoeffizienten  $D_1$  [vgl. Gl. (8) und (11)] fortbewegen: Je länger man den Diffusionsweg bis zur Abpumpstelle wählt, um so vollständiger sollten die Konzentrationsprofile auseinanderlaufen<sup>4)</sup> und eine um so größere Trennschärfe sollte man erwarten. Wir wollen daher jetzt das Adsorbens nur noch partiell beladen ( $\lambda = l/L < 1$ ) und über den unbeladenen Adsorbentstell abpumpen. Es soll gleich der voraussichtlich günstigste Fall betrachtet werden, wo nämlich von einer unendlich kurzen Strecke beladen ist ( $l=0$ ) und am anderen Ende abgepumpt wird, wiederum unter den Bedingungen der Knudsen'schen Strömung.

Die jetzige Lösung der Gl. (10) muß natürlich ebenfalls die Anfangs- und Randbedingungen (13) bis (16) erfüllen, nur daß  $n_0 \rightarrow \infty$ , weil  $l=0$  und  $n_1 = N_0 = \text{endlich}$  ist. Wir haben es jetzt mit der Ausbreitung einer zunächst unendlich schmalen halbseitigen Glockenkurve zu tun mit ihrem Maximum im Punkte  $x=0$ . Damit die natürlich auch hier gültigen Randbedingungen (15) und (16) in jedem Augenblick erfüllt sind, müssen wir allerdings die Gesamt-

lösung aus mehreren gleichzeitigen, teils positiven, teils negativen Glockenkurven zusammensetzen, die abwechselnd an den Punkten  $x=L$  und  $x=0$  gespiegelt werden; vgl. die schematische Abb. 3. Durch Spiegelung der Aus-  
<sup>4)</sup> Wobei sie sich allerdings gleichzeitig verflachen!

gangsglockenkurve ( $x=0$ ) an der Abpumpstelle  $x=L$  entsteht bei gleichzeitigem Vorzeichenwechsel die negative Glockenkurve ( $x=2L$ ). Sie liefert zusammen mit der ursprünglichen Glockenkurve ( $x=0$ ) für die Abpumpstelle  $x=L$  gerade die Konzentration null, wie es von der Randbedingung (16) gefordert wird. In ganz analoger Weise kompensieren sich für die Abpumpstelle  $x=L$  die an dieser gespiegelten und jeweils entgegengesetzten Vorzeichen besitzenden Glockenkurven ( $x=-2L$ ) und ( $x=-4L$ ), ( $x=-4L$ ) und ( $x=-6L$ ) usw. Aus Abb. 3 erkennt man weiter, daß durch jeweilige Zusammenfassung zweier gleiches Vorzeichen besitzenden Glockenkurven, die sich am geschlossenen Röhrende  $x=0$  spiegeln, auch die Randbedingung (15) erfüllt werden kann. Die Glockenkurve ( $x=-2L$ ) kompensiert den Einfluß der Glockenkurve ( $x=-2L$ ), Glockenkurve ( $x=4L$ ) den der Glockenkurve ( $x=-4L$ ) usw.

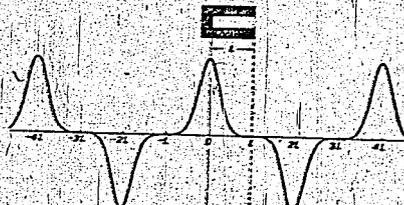


Abb. 3. Das Konzentrationsprofil im Fall I, setzt sich aus Glockenkurven zusammen, die zur Erfüllung der Randbedingungen an den Stellen  $x=0$  und  $x=L$  mit entsprechender Vorzeichenwahl gespiegelt sind.

Bezeichnen wir mit  $C_1(z)$  die erste Ableitung des Fehlerintegrals<sup>21)</sup> von Argument  $z$ , d. h.

$$C_1(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-z^2} \quad (22)$$

so ist die partielle Lösung der Differentialgleichung (16)

$$y_1 = \frac{1}{\sqrt{4Dt}} C_1\left(\frac{x-a}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad (23)$$

wie man sich durch Einsetzen leicht überzeugt. Die Größe  $a$  bestimmt den Ort des Glockenkurvenmaximums längs der  $x$ -Achse. Führen wir dimensionslose Lage- und Zeitkoordinaten ein

$$\xi = \frac{x}{L}, \quad \eta = \frac{4Dt}{L^2} \quad (24)$$

so erhalten wir schließlich als Lösung unseres Problems

$$y_1 = \frac{N_0}{\sqrt{4Dt}} \left[ C_1\left(\frac{\xi}{\sqrt{\eta}}\right) - C_1\left(\frac{\xi-2}{\sqrt{\eta}}\right) - C_1\left(\frac{\xi+2}{\sqrt{\eta}}\right) + C_1\left(\frac{\xi-4}{\sqrt{\eta}}\right) + C_1\left(\frac{\xi+4}{\sqrt{\eta}}\right) - C_1\left(\frac{\xi-6}{\sqrt{\eta}}\right) + C_1\left(\frac{\xi+6}{\sqrt{\eta}}\right) - \dots \right] \quad (25)$$

$\eta$  ist wie oben die jeweils in 1 cm der Adsorbenschicht enthaltene Molzahl der Teilchenart  $j$  und  $N_0$  bedeutet wie auf S. 1 die ursprünglich eingesetzte Molzahl. Der zur Zeit  $t$  von der Adsorbenschicht I insgesamt zurückgehaltene Bruchteil  $y$  ergibt sich durch Integration des Ausdruckes (25) zwischen den Grenzen  $x=0$  und  $x=L$ :

$$y = \int_0^L \frac{N_0 dx}{\sqrt{4Dt}} = 2 \left[ C_1\left(\frac{1}{\sqrt{\eta}}\right) - C_1\left(\frac{3}{\sqrt{\eta}}\right) + C_1\left(\frac{5}{\sqrt{\eta}}\right) - C_1\left(\frac{7}{\sqrt{\eta}}\right) + \dots \right] = \frac{1}{\sqrt{\eta}} C_1\left(\frac{2\eta+1}{\sqrt{\eta}}\right) \quad (26)$$

<sup>21)</sup> Jahnke-Emde: Funktionszettel, Leipzig-Berlin 1933, S. 972.

In dem Klammersymbol rechts bedeutet

$$C_1(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt \quad (27)$$

das Fehlerintegral vom Argument  $z$ . Auf der rechten Seite von (27) kommen in den Argumenten der Fehlerintegrale nur die ungeraden Zahlenfaktoren 1, 3, 5, 7 usw. vor, die Vorzeichen der Fehlerintegrale sind abwechselnd positiv und negativ, und das letzte Fehlerintegral der alternierenden Reihe hat den zusätzlichen Faktor  $\frac{1}{2}$ , so daß sie konvergiert.

In Abb. 2 ist der Verlauf des Ausdruckes (27) als Kurve II, in Abhängigkeit von der dimensionslosen Zeit  $\eta$  dargestellt. Die Kurve II, mündet bemerkenswerterweise horizontal in die Ordinatennachse ein, während an der gleichen Stelle die entsprechende II,-Kurve vertikal verläuft; d. h. während im Fall II, mit dem Beginn des Abpumpens sofort Desorption eintritt, wird diese im Fall II, erst etwa nach der dimensionslosen Zeit  $\eta = 0,2$  merklich. Das aber ergibt jetzt für ein Gemisch mit unterschiedlichen  $\eta$ -Werten der Einzelkomponenten eine bessere Trennschärfe. In Abb. 3 ist als Kurve II, die gegenseitige Abhängigkeit von  $b_1$  und  $b_2$  mit  $\frac{D_1}{D_2} = 2$  für den Fall II, wiedergegeben. Bemerkenswert ist, daß jetzt auch ein geringer Teil der leichter flüchtigen Komponente (2) praktisch rein gewonnen werden kann, während dies bei den bisherigen Fällen I und II, nur für die schwerer flüchtige Komponente (2) zutrifft. Allerdings ist im Fall II, wegen der kleinen Ausgangsbelastung ( $1-0$ ) die Adsorbentmenge sehr groß, verglichen mit der Menge des zu trennenden Gemisches. Man wird also mit Recht fragen: Wie weit darf man das Verhältnis  $z = \eta/L$  erhöhen, ohne daß eine wesentlich ungünstigere Trennung als im Fall II, zu befürchten ist? Dazu müssen wir die Lösung von Gl. (10) unter den allgemeinen Randbedingungen (13) bis (16), jetzt aber mit  $z > 0$ , suchen. Die Lösung läßt sich als Reihenentwicklung nach Fehlerintegralen (28) darstellen, die analog wie in Ausdruck (26) durch aufeinanderfolgende Spiegelung an den Stellen  $x=L$  und  $x=0$  unter geeigneter Wahl des Vorzeichens auseinander hervorgehen (vgl. Abb. 4). Wir benutzen wiederum

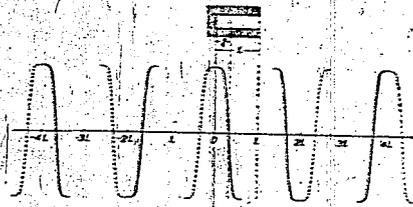


Abb. 2. Die Konzentrationsprofile im Fall II, mit  $0 < \lambda < 1$  setzen sich aus Fehlerintegralen zusammen, die zur Erfüllung der Randbedingungen an den Stellen  $x=0$  und  $x=L$  unter entsprechender Vorzeichenwahl gespiegelt sind.

die Abkürzungen (24) und (25) und erhalten für die Konzentrationsverteilung zur Zeit  $t$  entsprechend der dimensionslosen Zeit

$$\begin{aligned}
 &= -\frac{2m}{\sqrt{\pi}} \left[ -\frac{(\frac{z-1}{\sqrt{\pi}})}{\sqrt{\pi}} \right] = -\frac{2m}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{(\frac{z+1}{\sqrt{\pi}})}{\sqrt{\pi}} \right] \\
 &= -\frac{2m}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{(\frac{z-1}{\sqrt{\pi}})}{\sqrt{\pi}} \right] = -\frac{2m}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{(\frac{z+1}{\sqrt{\pi}})}{\sqrt{\pi}} \right] \\
 &= -\frac{2m}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{(\frac{z-1}{\sqrt{\pi}})}{\sqrt{\pi}} \right] = -\frac{2m}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{(\frac{z+1}{\sqrt{\pi}})}{\sqrt{\pi}} \right] \\
 &= -\frac{2m}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{(\frac{z-1}{\sqrt{\pi}})}{\sqrt{\pi}} \right] = -\frac{2m}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{(\frac{z+1}{\sqrt{\pi}})}{\sqrt{\pi}} \right]
 \end{aligned}$$

oder auch

$$\begin{aligned}
 &= -\frac{2m}{\sqrt{\pi}} \left[ -\frac{(\frac{z-1}{\sqrt{\pi}})}{\sqrt{\pi}} \right] = -\frac{2m}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{(\frac{z+1}{\sqrt{\pi}})}{\sqrt{\pi}} \right] \\
 &= -\frac{2m}{\sqrt{\pi}} \left[ -\frac{(\frac{z-1}{\sqrt{\pi}})}{\sqrt{\pi}} \right] = -\frac{2m}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{(\frac{z+1}{\sqrt{\pi}})}{\sqrt{\pi}} \right] \\
 &= -\frac{2m}{\sqrt{\pi}} \left[ -\frac{(\frac{z-1}{\sqrt{\pi}})}{\sqrt{\pi}} \right] = -\frac{2m}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{(\frac{z+1}{\sqrt{\pi}})}{\sqrt{\pi}} \right]
 \end{aligned}$$

Um die zur Zeit  $t$  noch im Sorptionsraum befindlichen Mole  $N_2$  zu berechnen, könnte man wiederum über die Konzentrationsverteilung längs der Strecke  $l$  integrieren. Dieser Weg, der uns zu den Ausdrücken (19) und (27) führte, ist aber jetzt unzureichend, weil das Integral des Fehlerintegrals eine Funktion ist, die tabellennäßig im *Jahrbuch* nicht erfasst ist. Wir gingen daher einen anderen Weg: Zunächst wird der Diffusionsstrom  $-D \frac{\partial n}{\partial x}$  an der

Abgrenzstelle  $x=l$  berechnet, d. h. die Zahl der Mole, die schrittweise die Adsorbensschicht verlassen. Dann erhält man durch Integration über die verstrichene Zeit  $t$  die desorbierte Gasmenge und durch Subtraktion von der ursprünglich eingesetzten Gasmenge  $N_0$  schließlich die jeweils noch adsorbierte Gasmenge  $N_2$ . Der Diffusionsstrom  $-D \frac{\partial n}{\partial x}$  enthält nämlich die erste Ableitung des Fehlerintegrals, die sich selbstverständlich wiederum integrieren lässt (jetzt über die Zeit) und dabei zu Funktionen führt, die im *Jahrbuch* tabelliert sind.

Wir bekommen aus (30) unter Berücksichtigung der Abkürzung (22)

$$\begin{aligned}
 -D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=l} &= -D \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{n_0}{L} \left( \frac{z-1}{\sqrt{\pi}} \right) \right] = -\frac{D n_0}{L} \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \right] \\
 &= -\frac{D n_0}{L} \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \right] = -\frac{D n_0}{L} \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \right] \\
 &= -\frac{D n_0}{L} \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \right] = -\frac{D n_0}{L} \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \right]
 \end{aligned}$$

oder wegen  $C_1(t) = C_2(t)$

$$-D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=l} = -\frac{D n_0}{L} \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \right] = -\frac{D n_0}{L} \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \right]$$

$$\begin{aligned}
 &= -\frac{D n_0}{L} \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \right] = -\frac{D n_0}{L} \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \right] \\
 &= -\frac{D n_0}{L} \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \right] = -\frac{D n_0}{L} \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \right] \\
 &= -\frac{D n_0}{L} \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \right] = -\frac{D n_0}{L} \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \right]
 \end{aligned}$$

Integrieren wir diese Beziehung über  $t$  und dividieren wir dann mit  $N_0 = n_0 l$  durch, so ergibt sich der bis zur Zeit  $t$  desorbierte Bruchteil, der in unserer früheren Bezeichnung wie  $1-b_2$  ist. Wir erhalten

$$1 - b_2 = \frac{1}{2} \left[ \frac{z-1}{\sqrt{\pi}} \right] = \frac{1}{2} \left[ \frac{z-1}{\sqrt{\pi}} \right]$$

mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned}
 F_1 &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{z-1}{\sqrt{\pi}} \right] = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{z-1}{\sqrt{\pi}} \right] \\
 F_2 &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{z-1}{\sqrt{\pi}} \right] = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{z-1}{\sqrt{\pi}} \right] \\
 &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{z-1}{\sqrt{\pi}} \right] = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{z-1}{\sqrt{\pi}} \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{z-1}{\sqrt{\pi}} \right] = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{z-1}{\sqrt{\pi}} \right] \\
 &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{z-1}{\sqrt{\pi}} \right] = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{z-1}{\sqrt{\pi}} \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F_3 &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{z-1}{\sqrt{\pi}} \right] = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{z-1}{\sqrt{\pi}} \right] \\
 &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{z-1}{\sqrt{\pi}} \right] = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{z-1}{\sqrt{\pi}} \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{z-1}{\sqrt{\pi}} \right] = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{z-1}{\sqrt{\pi}} \right] \\
 &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{z-1}{\sqrt{\pi}} \right] = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{z-1}{\sqrt{\pi}} \right]
 \end{aligned}$$

$$C_1(t) = 1 - \frac{1}{2} \left[ \frac{z-1}{\sqrt{\pi}} \right] = 1 - \frac{1}{2} \left[ \frac{z-1}{\sqrt{\pi}} \right]$$

Ausdruck (34) gilt für jeden Wert  $0 < z < 1$ . Für  $z=1$ , d. h. für den schon oben betrachteten Fall II, ergibt sich

$$\begin{aligned}
 1 - b_2 &= \frac{1}{2} \left[ \frac{z-1}{\sqrt{\pi}} \right] = \frac{1}{2} \left[ \frac{z-1}{\sqrt{\pi}} \right] \\
 &= \frac{1}{2} \left[ \frac{z-1}{\sqrt{\pi}} \right] = \frac{1}{2} \left[ \frac{z-1}{\sqrt{\pi}} \right]
 \end{aligned}$$

Wir darf jetzt gerade für kleine  $z$  schnelle Konvergenz eintritt, während Gl. (19) besonders für große  $z$  geeignet war. Glockenkurve und Fehlerintegral sind nämlich partielle Lösungen für solche Diffusionsprobleme, bei welchen wenigstens die eine Begrenzung erst im Unendlichen liegt. Je weniger die sich verflachende Konzentrationskurve oder eine parabolische Fehlerintegralkurve ansteigt, und um so weniger werden Reststoffe zu den Stellen  $x=0$  und  $x=l$  spawigliche Funktionen benötigt, durch welche die Randbedingungen (15) und (16) in diesen Stellen genau erzwungen werden können.

Der Ausdruck (34) wurde für  $z=0.3, 0.5, 0.7$  und  $1.0$  ausgewertet und dabei die in Abb. 1 und 2 mit II<sub>0</sub>, II<sub>1</sub>, II<sub>2</sub> und II<sub>3</sub> bezeichneten Kurven erhalten. Man sieht, daß die Fälle II<sub>0</sub> und II<sub>1</sub>, dem bisher günstigen Fall II, doch noch recht nahe kommen. Man kann also immerhin bis zu der Adsorbensschicht für die primäre Beladung aussitzen.

Gaszufuhr bei der Adsorption und Gasentnahme während der Desorption haben stets an entgegengesetzten Rohrenden zu erfolgen. Anderenfalls würden beim Desorbieren die Bruchteile  $b_1$  ähnlich schnell wie im Fall II, abnehmen, (vgl. Abb. 2), u. zu gleich im Beginn der Desorptionsperiode, wobei gemäß Gl. (21) eine gute Trennung nicht möglich ist. Besitzt das Adsorptionsgefäß nur eine einzige Ausströmleitung (vgl. Abb. 5), so ist bei der Adsorption nur der unterste Teil abzukühlen, damit sich dort, möglichst weit vor der späteren Abgrenzstelle entfernt, das gewünschte trennende Gemisch abzusammeln kann. Dann wird das Adsorptionsgefäß vollständig zu dem Kältebad eingetaucht und nach Temperaturgleich desorbiert. Die Trennung ist aber  $t$  allg. schlechter als bei einem U-förmigen Adsorptionsgefäß mit getrennten Gaszu- und -abführungen, weil man in diesem Fall schon bei der Aufgabe des Gases eine

000027

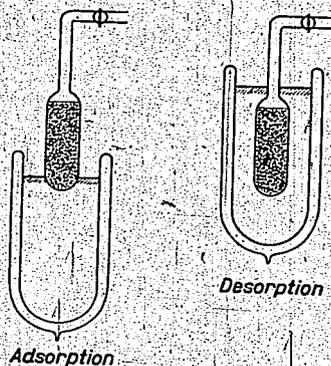


Abb. 5. Gastrennung durch Ad- und Desorption, wenn das Adsorptionsgefäß nur ein einziges Anschlussrohr besitzt.

gewisse Trennung erreichen kann in der Weise, daß die leichter flüchtige Komponente im Adsorbens weiter vordringt als die schwerer flüchtige und damit das Konzentrationsprofil der ersteren beim Beginn der Desorption dem Absaugepunkt näher liegt als das Profil der letzteren<sup>12)</sup>.

Nach Abb. 2 ist die Desorption in den Fällen II, beendet, wenn etwa  $\eta = 8$  erreicht ist, u. zw. unabhängig von dem  $z$ -Wert, der nur die Art der Ausgangsbelastung kennzeichnet.

Aus Gl. (25), (11) und (8) folgt

$$t = \frac{\eta L^2}{4D} = \frac{\eta L^2 (A_1 + 1)}{4D\kappa} \approx \frac{\eta L^2 (A_1 + 1) \cdot 3}{4 \cdot 2r \cdot c} \quad (39)$$

Unter Laboratoriumsbedingungen wäre anzunehmen:

$2r \approx 10^{-3}$  cm = mittlerer Kanaldurchmesser zwischen den Adsorbenskörnern,

$c \approx 3 \cdot 10^4$  cm<sup>3</sup>/s = Molekulgewwindigkeit<sup>13)</sup> (40)

$L \approx 10$  cm ( $A_1 + 1 \approx 10^4$ )  $\eta = 8$ ,

und daraus ergibt sich für die gesamte Desorptionszeit

$$t \approx \frac{8 \cdot 10^4 \cdot 10^4 \cdot 3}{4 \cdot 10^{-3} \cdot 3 \cdot 10^4} = 2 \cdot 10^4 \text{ sek} \quad (41)$$

Das aber ist eine Zeit, wie sie durchaus bei solcher Desorptionsversuchen beobachtet wird, wenn man die Temperatur entsprechend tief wählt.

Die Desorptionszeit  $t$  läßt sich nach Gl. (39) verkürzen durch Erniedrigung von  $A_1$ , d. h. Erhöhung der Temperatur oder durch Verkürzung der Adsorbenschicht  $L$ . Der letztere Weg ist der physikalisch sinnvollere, und wir werden auf ihn im nächsten Kapitel noch zurückkommen<sup>14)</sup>.

In Abb. 1 münden gegen Ende der Desorptionsperiode auch für den allgemeineren Fall II, mit  $\lambda < 1$  sämtliche  $b_1$ - $b_n$  Kurven von oben her, so recht in die Abszissenachse: Im Falle II, ist das aus Grund der Gl. (19) sofort einzusehen, denn es gilt wegen

<sup>12)</sup> Besonders günstig ist es, ein so trennendes Gemisch zunächst zu kondensieren und dabei das bei der fraktionierten Verdampfung entstehende Gas 30085 von G. & 1932, sowie G. Danckwäter, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 74 (1935).

<sup>13)</sup> Temperaturerhöhung vermindert nämlich im allg. die Selektivität der sorptiven Trennung!

$$r_1 = r_2 \frac{D_1}{D_2} \approx r_2 \frac{A_1}{A_2} \quad (42)$$

für  $r_1 \rightarrow \infty$

$$b_1 = \frac{r_2}{r_1} e^{-\eta} = \frac{r_2}{r_1} e^{-\eta} \left(\frac{A_2}{A_1}\right) = b_2 \left(\frac{A_2}{A_1}\right) \left(\frac{r_2}{r_1}\right) \quad (43)$$

Im speziellen Fall  $\frac{A_1}{A_2} = 2$  stellt also Gl. (43) eine Parabel dar. Da sich für große  $\eta$ -Werte nach Abb. 2 alle Fälle II, gleichartig verhalten, sind also auch für  $\lambda < 1$  die in Abb. 1 angegebenen Kurvenverläufe gegen Ende der Desorptionsperiode verständlich.

Wir hätten also im Fall II, allgemein das gleiche Verhalten wie beim Desorptionsfall I, und bei der offenen Verdampfung (vgl. S. 2) zu erwarten, daß nämlich von der schwerer flüchtigen Komponente ② gegen Ende ein kleiner Bruchteil praktisch rein gewonnen werden kann. In Wirklichkeit zeigt sich allerdings bei den Sorptionsverfahren vielfach das Gegenteil. Der Grund liegt wohl hauptsächlich darin, daß die allgemein gebrauchlichen Adsorptionsmittel aktive Zentren sehr verschiedener Adsorptionsstärke besitzen. Die stärksten Zentren sind ihrer Zahl nach praktisch bis zur Sättigung beansprucht; die schwächeren Zentren noch nicht. Man befindet sich im nicht linearen Gebiet der Adsorptionsisotherme, wo der in unsere Gleichung (11) eingehende effektive  $A_1$ -Wert (als Steigung der Adsorptionsisotherme) um so größer wird; je kleiner die jeweilige Belegung ist. Damit aber würde nach Gleichung (11) der die Wanderungsgeschwindigkeit bestimmende Diffusionskoeffizient  $D$  in der Profilfront geringer als weiter hinten<sup>15)</sup>. Insbes. wird die sich langsam verflachende Profilfront der leichter flüchtigen Komponente ① stärker abgebrems als die weiter zurückliegende Profilfront der schwerer flüchtigen Komponente ②, weil die mittlere Belegungsdichte des Adsorbens stets nach der Abpumpstelle hin abnimmt. Je weiter die Desorption fortschreitet, um so größer werden die effektiven  $A_1$ -Werte und um so stärker sinken die Diffusionskoeffizienten  $D$ ; die Desorption wird immer langsamer, u. zw. für beide Komponenten ① und ②. Ihre letzten Anteile werden bei konstant bleibender Desorptionstemperatur unverhältnismäßig fest gehalten, so daß eine Reingewinnung der schwerer flüchtigen Komponente ② oft nicht mehr möglich ist.

Allerdings sind auch noch andere Gründe für unverhältnismäßig späte Desorption der leichter flüchtigen Komponente ① denkbar, z. B. unvollständige Gleichgewichtseinstellung zwischen Gasphase und gewissen, tief in den Körnern liegenden Adsorptionsstellen<sup>16)</sup>, wenn zu schnell abgepumpt wird. Das Nachhinken dieser Stellen gegenüber der Gasphase könnte dann daher rühren, daß entweder die Diffusionswege zu ihnen zu lang sind oder daß die bei der Desorption aufzuwendende Wärme nicht schnell genug zugeleitet wird. Wieviel diese einzelnen Effekte auf die Trennschärfe ausmachen können, ist noch nicht geklärt.

In dem vorliegenden Kapitel wurde die Trennschärfe des „Abpumpverfahrens“ unter der Voraussetzung der Knudsen'schen Strömung zwischen den Adsorbenskörnern behandelt. Bei höheren Drücken kann die Trennschärfe nur schlechter werden, so daß unsere Kurven in Abb. 1 und 2 gleichsam die Bestleistung des Abpumpverfahrens darstellen: während nämlich bei Knudsen'scher Strömung die einzelnen Moleküle nur mit den Adsorbenskörnern zusammenstoßen, aber nicht untereinander, und daher unabhängig voneinander durch die Adsorbenschicht diffundieren, ist dies bei höheren Drücken nicht mehr der Fall. Die Moleküle stoßen auch untereinander zusammen: die

<sup>15)</sup> Vgl. E. Wroble u. E. Pfeifer, Kolloid. Z. 90, 156 (1940).

<sup>16)</sup> G. Danckwäter, Z. physik. Chem. B 51, 14 (1934).



herrschte s. Z. die Vorstellung, daß das in den oberen Adsorbenschichten total desorbierte Gas beim Oberstreifen über die noch kalten unteren Adsorbenschichten gleichsam eine Rektifikation erleidet in der Weise, daß sich die schwerere gasförmige Komponente gegen die leichtere noch adsorbierte Komponente auszutauschen sucht. Dieser Vorstellung hatte sich s. Z. auch der eine von uns angeschlossen<sup>21)</sup> und sie findet sich fast mit den gleichen Worten auch bei *Eulken* in denen *Kühler* u. *Welter*. Trotzdem gibt es Fälle, in denen eine solche Verdrängung der leichter adsorbierten Komponente durch die schwerere gasförmige doch sehr unwahrscheinlich ist: nämlich im linearen Gebiet der Adsorptionisotherme, wo noch genügend unbesetzte Adsorptionszentren vorhanden sind. Gerade in diesem Gebiet läßt sich nun aber die größte Trennschärfe voranschauen, weil hier nur die aktivsten Adsorptionszentren beansprucht werden, für welche sich die Adsorptionswärmen zweier Stoffe am stärksten unterscheiden. Interessieren wir uns also gerade für die bestmögliche Trennschärfe eines Sorptionsverfahrens, so müssen wir uns auf das Gebiet der linearen Adsorptionisotherme beschränken. Wir werden ferner wiederum unter den Bedingungen der *Knudsen* sehen Strömung zwischen den Adsorbenskornern desorbieren, wie durch die Betrachtung am Ende von Kapitel 4 nahegelegt ist. Wird jetzt beim Absenkverfahren während der Desorption die Kaltzone verkürzt, so hat man grundsätzlich mit zwei Eisenrechnungen zu rechnen:

1. Verkürzung der gesamten Desorptionszeit, die praktisch beendet ist, wenn das Adsorbensrohr völlig aus dem Kältebad austaucht.

2. Eine besondere  $b_1 - b_2$ -Kurve in Abb. 1, welche die Ober- oder Unterlegenheit des Absenkverfahrens gegenüber den anderen Sorptionsverfahren (z. B. dem einfachen Abpumpverfahren II) mit konstanter Kaltzone) erweisen würde.

Punkt 1 ist von erheblicher praktischer Bedeutung, wenn für die Trennung nur eine beschränkte Zeit zur Verfügung steht, oder wenn von dem zu trennenden Gemisch sowohl Menge als auch Zusammensetzung weitgehend unbekannt sind; denn ist die Adsorbensmenge der zu trennenden Gasprobe nicht vernünftig angepaßt (z. B. zu große Kaltzonlänge  $L$ ), oder ist die Desorptionstemperatur zu tief gewählt<sup>22)</sup> (zu kleine effektive Diffusionskoeffizienten  $D_j = \frac{D_{jk}}{A_j T_j}$ ), so kann man u. U. nach Gl. (39) untragbar lange Desorptionszeiten bekommen. Diese Schwierigkeit fällt nun aber gerade beim *Kalte* sehen Absenkverfahren weg, denn von einem bestimmten Zeitpunkt an wird die verbliebene Kaltzone  $L$  stets kurz genug geworden sein, um auch eine anfänglich zu tief gewählte Desorptionstemperatur, d. h. einen zu großen  $A_j$ -Wert, kompensieren zu können.

Zur Entscheidung des Punktes 2, ob nämlich das Absenkverfahren günstiger trennt als das einfache Abpumpverfahren mit konstant bleibender Kaltzone, müßte man das Absenkverfahren ganz entsprechend durchrechnen. Das stößt nun allerdings auf erhebliche Schwierigkeiten, insbes. wenn man kontinuierlich absenken wollte. Wir betrachten daher nur das diskontinuierliche Absenken, das wir in vier Schritten vornehmen wollen. Das entspricht nicht ganz der Praxis, wo man mit mindestens doppelt so vielen Schritten arbeitet, aber die umständliche Rechnung zwingt zu dieser Vereinfachung, die ja nur graduelle, nicht aber prinzipielle Abweichungen bedingen kann.

<sup>21)</sup> G. Dornbier, Z. physik. Chem. B 27, 131 (1924).

<sup>22)</sup> Man wird die Desorption zunächst immer bei möglichst tiefen Temperaturen versuchen, weil die Unterschiede in der Adsorbierbarkeit verschiedener Stoffe mit sinkender Temperatur zunehmen.

Das Adsorbens sei anfänglich nur auf einer unendlich kurzen Strecke beladen, weil sich dies auch im Falle II mit  $\lambda = 0$  als besonders günstig erwiesen hatte. Die Dauer der einzelnen Desorptionsabschnitte sei gleich lang gewählt und so bemessen, daß in dem ersten Abschnitt von der schwereren flüchtigen Komponente (2) praktisch noch nichts desorbiert wird. Dafür ergibt Abb. 2 etwa  $\tau_1 = 0,2$ , und  $\tau_2$  die Länge der einzelnen Desorptionsabschnitte würde damit

$$\tau_1 = \frac{0,2 L^2}{4 D_1} = \frac{L^2}{20 D_1} \quad (44)$$

Die leichter flüchtige Komponente (1) habe wie in den bisherigen Beispielen einen doppelt so großen effektiven Diffusionskoeffizienten wie die Komponente (2), so daß am Ende des ersten Desorptionsabschnittes weiterhin gilt

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{4 D_1 \tau_1}{L^2} = \frac{4 \cdot 2 D_2 \tau_1}{L^2} = 0,4 \quad (45)$$

Der Desorptionsvorgang während des Zeitabschnittes 1 läßt sich dann vollständig nach dem vorigen Kapitel behandeln und entspricht dem dortigen Fall II. Nach der Zeit  $\tau_1$  ist von der leichter flüchtigen Komponente noch der Bruchteil  $b_1 = 0,918$  im Sorptionsraum und von der schwerer flüchtigen Komponente der Bruchteil  $b_2 = 0,097$ ; vgl. Tab. 2. Gleichzeitig haben sich die in Abb. 7a und 7b gezeichneten Konzentrationsprofile eingestellt. Jetzt werde das Kältebad unendlich schnell um die Höhe  $L/4$  abgesenkt und das zwischen  $x = 0$  und  $x = L/4$  noch adsorbierte Gas vollständig desorbiert<sup>23)</sup>. Es beginnt der Desorptionsabschnitt 2 mit folgender Anfangsverteilung: Bei  $x = L/4$  befindet sich in Form einer sehr spitzen halbseitigen Glockenkurve die soeben zwischen  $x = 0$  und  $x = L/4$  desorbierte Gasmenge. Den zwischen  $x = L/4$  und  $x = L$  liegenden stetigen Konzentrationsverlauf approximieren wir (um ebenfalls die Formeln des vorigen Kapitels anwenden zu können) durch eine Stufenkurve gleichen Flächeninhaltes, wobei die Stufen an den Stellen  $x = 7L/16, 10L/16, 13L/16$  und  $16L/16$  liegen sollen, entsprechend den Werten  $\lambda = 0,25, 0,5, 0,75$  und  $1,0$  in der neuen Kaltzonstrecke  $3L/4$ . Die Inhalte der auszuheften Flächenstücke wurden in Abb. 7a und 7b durch Auszählen bestimmt und besonders beschriftet. Damit ergibt sich, wie stark ein jedes „rechteckige Approximationsprofil“ im zweiten Desorptionsabschnitt beteiligt ist, und durch Summierung kann man dann in einfacher Weise die am Ende des zweiten Desorptionsabschnittes noch adsorbierten Bruchteile  $b_1$  und  $b_2$  berechnen. Sie betragen entsprechend Tab. 2b)  $b_1 = 0,697$  und  $b_2 = 0,025$ . Die Rechnung läßt sich gleichartig fortsetzen.

Mit den in Abb. 7c und 7d gezeichneten Konzentrationsverteilungen zu Anfang des dritten Desorptionsabschnittes ergeben sich schließlich die Werte der letzten Zeile von Tab. 2. Ihre letzten zwei Spalten sind graphisch auch, noch einmal in Abb. 1 dargestellt, u. zw. als Kreuze, die durch die gestrichelte Kurve II miteinander verbunden sind. Man sieht, daß diese Kurve noch etwas günstiger liegt als der bisherige Bestfall II, des Abpumpverfahrens bei konstant bleibender Kaltzone. Trotzdem möchten wir dem zahlenmäßigen Ergebnis keine allzu große Bedeutung beimessen; denn es wurde unter vereinfachten Annahmen, gewonnen (große Desorptionsschritte, augenblickliche Desorption auf der Strecke  $x = 0$  bis  $x = L/4$  am Ende des ersten Desorptionsabschnittes, Annäherung von glatten Konzentrationsprofilen durch Stufenkurven, usw.). Die Hauptbedeutung des Absenkverfahrens möchten wir daher in seiner automatischen Begrenzung der Desorptionszeit erblicken, wie oben schon hervorgehoben wurde.

<sup>23)</sup> Die überzähligen und eingeklammerten Indizes, z. B. (1) in  $\tau_1$  oder (n) in  $\tau_n$  sollen auf den ersten bzw. n-ten Desorptionsabschnitt hinweisen. Der rechte beschriebene Index bezieht sich auf die entsprechende Gas Komponente, wobei (2) die schwerer flüchtige darstellen möge.  
<sup>24)</sup> Es wird ein unendlich schneller Temperaturprung an der Stelle  $x = L/4$  angenommen.

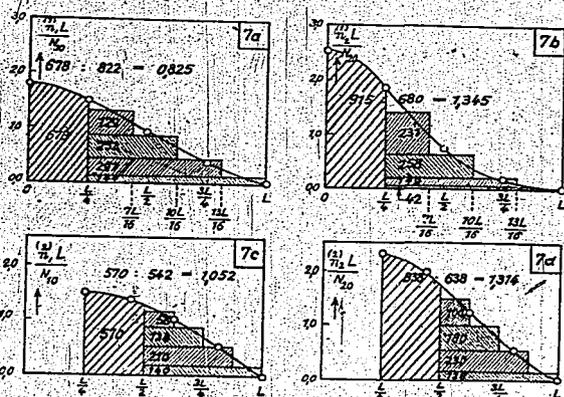


Abb. 7. Konzentrationsprofile beim idealisierten Absenkverfahren (4 Schritte).

Tabelle 2.  
Desorption nach dem Absenkverfahren in Einzelabschnitten mit  $\Delta x = \frac{L}{16}$

Schritt (n)	Kaltzone $\Delta x$	(a) $\frac{n}{N_0}$	(b) $\frac{n}{N_0}$	(a) $\frac{n}{N_0}$	(b) $\frac{n}{N_0}$
1	$\frac{L}{16}$	0,400	0,200	0,948	0,997
2	$\frac{2L}{16}$	0,711	0,355	0,697	0,925
3	$\frac{3L}{16}$	1,000	0,500	0,597	0,897

Quantitativ sind beim Absenkverfahren noch manche Fragen zu klären, wir wollen einige nur andeuten:

1. Ist das schrittweise oder stetige Absenken günstiger?
2. Falls man stetig absenkt, ist dann eine konstante oder eine sich zeitlich verändernde Absenkgeschwindigkeit günstiger?
3. Welche Absenkgeschwindigkeit ist mit der angenommenen örtlichen Gleichgewichtseinstellung noch verträglich?
4. Soll der Temperaturgradient in dem sich verändernden Übergangsbereich zwischen Kalt- und Warmzone schroff oder sanft sein?

Die Beantwortung dieser und ähnlicher Fragen wäre nicht ohne Bedeutung, doch müssen dazu noch umfangreichere vergleichbare Messungen ausgeführt werden.

6. Das Überströmverfahren (Chromatographie). Fall IV.

Bei den bisher behandelten Desorptionsverfahren hatten sich zwar kleine Unterschiede hinsichtlich der Trennschärfe gezeigt, aber in keinem Fall war das eigentliche Endziel erreicht worden: eine gute quantitative Trennung eines Gemisches in seine Einzelkomponenten. Nun gibt es noch ein Sorptionsverfahren, das auch in der Praxis erhebliche Bedeutung besitzt und das sowohl für die Trennung in der flüssigen als auch in der gasförmigen Phase Verwendung gefunden hat, das Überströmverfahren, bei Flüssigkeiten chromatographisches Verfahren genannt. Bei Gasgemischen wurde es bisher vor allem dann benutzt, wenn aus einem Gemisch die leichteste Komponente rein gewonnen werden sollte: z. B. Acetylen aus einem Acetylen-Aceton-Gemisch, He aus einem He-Ne-Gemisch usw.

Das Überströmverfahren beruht darauf, daß jede adsorbierbare Komponente in einem über ein Adsorbens strö-

menden Medium (Trägergas oder -flüssigkeit) eine spezifische Wanderungsgeschwindigkeit  $u$  besitzt, wobei derjenige Stoff am schnellsten wandert, der am schlechtesten adsorbiert wird. Die flüchtigste Komponente kommt also am frühesten am Austrittsende der Adsorptionssäule an und kann dort so lange rein gewonnen werden, bis die nächste Komponente „durchbricht“. Wollen wir ein binäres Gemisch trennen, so geben wir es also zunächst auf die Adsorbenssäule auf, wobei z. B. die beiden in Abb. 8a

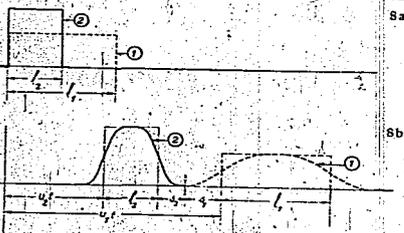


Abb. 8. Konzentrationsprofile beim Überströmverfahren.

gezeichneten rechteckigen Konzentrationsprofile entstehen mögen. Beim weiteren Überleiten des Trägermediums (Gas oder Flüssigkeit) schieben sich dann die beiden Profile auseinander, wobei diese durch Längsaustausch (durch Diffusion, Turbulenz oder „Ausspülverzweigung“<sup>25)</sup>) verflacht und verbreitert werden. In Teilabb. 8b sind schließlich die Stoffe „praktisch“ getrennt.

Bezeichnen wir mit

- $n_j$  = Zahl der gasförmigen Mole der Art j je cm Schichtlänge,
- $A_j n_j$  = Zahl der adsorbierten Mole der Art j je cm Schichtlänge,

<sup>25)</sup> Vgl. E. Wicks, Fußnote 31 auf S. 12: Die einzelnen Gasströme in dem verzweigten Kanalsystem zwischen den Adsorbenskörnern haben unterschiedliche Geschwindigkeiten  $v$ , so daß bei der Wiedervereinigung zweier solcher Teilströme unterschiedliche Konzentrationen zusammentreffen und damit gleichsam eine Vermischung längs der Strömungsrichtung zustande kommt.

$D'$  = effektiver Diffusionskoeffizient längs der Strömungsrichtung  $x$ ,  
 $v$  = mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit zwischen den Adsorbentkörnern,  
 Strömungsgeschwindigkeit im leeren Rohr bei gleichem Querschnitt,  
 $v = \frac{v_0}{\xi}$  von den Körnern frei gelassener Bruchteil des Rohrgeschwindigkeits,

so wird die Bewegung der Teilchenart  $j$  durch folgende Differentialgleichung bestimmt:

$$(1 + A_j) \frac{\partial n_j}{\partial t} = -v \frac{\partial n_j}{\partial x} + D' \frac{\partial^2 n_j}{\partial x^2} \quad (46)$$

Wir kürzen ab

$$u_j = \frac{v}{1 + A_j} \approx \frac{v}{A_j} \quad (= \text{Wanderungsgeschwindigkeit der Komponente } j) \quad (47)$$

$$D_j = \frac{D'}{1 + A_j} \approx \frac{D'}{A_j} \quad (48)$$

und erhalten

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} = -u_j \frac{\partial n_j}{\partial x} + D_j \frac{\partial^2 n_j}{\partial x^2} \quad (49)$$

Als Lösung, die gleichzeitig auch die in Abb. 8a angenommenen rechteckigen Anfangsprofile von der Länge  $l_j$  befriedigt, ergibt sich

$$n_j = \frac{n_{j0}}{2} \left[ \Phi \left( \frac{x - u_j t}{\sqrt{4 D_j t}} \right) + \Phi \left( \frac{x - u_j t - l_j}{\sqrt{4 D_j t}} \right) \right] \quad (50)$$

worin

$$\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\omega^2} d\omega \quad (51)$$

wiederum das Fehlerintegral darstellt. Von der Richtigkeit der Lösung (50) überzeugt man sich am einfachsten durch unmittelbares Einsetzen in Gl. (49). Die Lösung (50) setzt sich aus zwei Fehlerintegralen zusammen, deren Wendepunkte im Abstand der ursprünglichen Rechteckprofilflängen  $l_j$  liegen. Die Wendepunkte wandern mit der konstanten Geschwindigkeit  $u_j$ . Gleichzeitig tritt eine Verflachung und Verbreiterung der Konzentrationsprofile ein, weil die unter dem Fehlerintegral stehenden Argumente  $\frac{x - u_j t}{\sqrt{4 D_j t}}$  bzw.  $\frac{x - u_j t - l_j}{\sqrt{4 D_j t}}$  proportional  $\frac{1}{\sqrt{4 D_j t}}$  sind.

Nach entsprechend länger Laufzeit entartet das Konzentrationsprofil in eine Glockenkurve; dens führen wir die Abkürzung  $y = x - u_j t$  ein, so folgt aus (50)

$$n_j = \frac{n_{j0} l_j}{2 \sqrt{4 D_j t}} \left[ \Phi \left( \frac{y}{\sqrt{4 D_j t}} \right) + \Phi \left( \frac{y - l_j}{\sqrt{4 D_j t}} \right) \right] \rightarrow \frac{n_{j0} l_j}{2 \sqrt{4 D_j t}} \Phi \left( \frac{y - u_j t}{\sqrt{4 D_j t}} \right) \quad (52)$$

worin

$$\Phi_1(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\omega^2} d\omega \quad (53)$$

die erste Ableitung des Fehlerintegrals des Argumentes  $z$  darstellt, das ist nichts anderes als die bekannte Glockenkurve.

Eine praktisch vollständige Trennung der beiden Komponenten ist dann erreicht, wenn entsprechend Bild 8b die Beziehung

$$(u_1 - u_2) t = l_2 + s_2 + s_1 \quad (54)$$

erfüllt ist. Die „Profilverbreiterungen“  $s_1$  und  $s_2$  ergeben sich dabei aus der Forderung, daß links von  $s_1$  bzw. rechts von  $s_2$  praktisch nichts mehr von der Komponente (1) (bzw. der Komponente (2)) vorhanden ist, was hinreichend erfüllt ist, wenn wir

$$\frac{s_1}{\sqrt{4 D_1 t}} = 2 \quad \text{und} \quad \frac{s_2}{\sqrt{4 D_2 t}} = 2 \quad (55)$$

setzen. Dann es gilt für

$$\text{das Fehlerintegral } \Phi_1(2) = 0,99532 \quad (57)$$

$$\text{die Glockenkurve } \Phi_1(2) = 0,0297 \quad (58)$$

10

Setzen wir diese Ausdrücke in (50) oder (53) ein, so werden die Konzentrationsprofile  $n_j$  praktisch null, wie es am Ende der Trennung auch an der Stelle sein muß, wo zwei Konzentrationsprofile zusammenstoßen. Die unter den Konzentrationsprofilen vernachlässigten Flächenstücke (Schwänze) machen unter diesen Umständen maximal  $2,3 \cdot 10^{-3}$  aus. Mit der Abkürzung

$$\frac{A_2 - 1}{A_1 + 1} = \epsilon \quad (59)$$

folgt aus Gl. (55) und (56) für die Trennzeit  $t^*$  die quadratische Gleichung

$$t^* = \frac{l_2(A_2 + 1)}{v(\epsilon - 1)} \frac{4 \sqrt{D'(A_2 + 1)}}{v} \frac{|\sqrt{\epsilon + 1}}{\epsilon - 1} \quad (60)$$

oder mit den Bezeichnungen

$$\frac{l_2(A_2 + 1)}{v(\epsilon - 1)} = a > 0 \quad (61)$$

$$4 \sqrt{D'(A_2 + 1)} \frac{|\sqrt{\epsilon + 1}}{\epsilon - 1} = b > 0 \quad (62)$$

schließlich

$$t^* = a + b \sqrt{t^*} \quad (63)$$

Das letzte Glied rechts beruht auf der durch Längsdiffusion hervorgerufenen Profilverflachung und -verbreiterung. Diese verlängern zwar die Trennzeit  $t^*$ , doch bleibt sie stets endlich; denn die linke Seite von (63) entspricht graphisch einer durch den Nullpunkt gehenden Geraden, die rechte Seite von (63) einer durch den Ordinatenwert  $a$  laufenden Parabel (mit horizontaler Asymptote für  $t^* \rightarrow \infty$ ), und beide Kurven haben immer einen Schnittpunkt. Die Lösung von (63) lautet

$$t^* = \frac{b^2}{2} + a + \frac{b^2}{2} \sqrt{1 + \frac{4a}{b^2}} \quad (64)$$

mit den Grenzfällen für

$$\text{verschwindende Längsdiffusion: } t^* \approx a, \quad (65)$$

$$\text{überwiegende Längsdiffusion: } t^* \approx b^2 + 2a. \quad (66)$$

Die zur Trennung erforderliche Adsorbenschicht hat nach Abb. 7 die Mindestlänge

$$L^* \approx u_1 t^* = \frac{v t^*}{(A_1 + 1)} = \frac{v t^*}{1} \quad (67)$$

In Tab. 3 sind einige Zahlenwerte zusammengestellt, wie man sie für das Überströmverfahren berechnet.

Tab. 3. Trennzeit  $t^*$  und Adsorbentmenge  $L^*$  beim Überströmverfahren für  $\epsilon = 2$ .

Ziffer	$l_2$ (cm)	$A_2 + 1$	$(\frac{v}{cm \cdot s})$	$D'$ (cm <sup>2</sup> /s)	$a$ (s)	$b$ (s <sup>1/2</sup> )	$t^*$ (s)	$L^*$ (cm)
1	1	1	1	0,25	1,10 <sup>10</sup>	2,33 · 10 <sup>10</sup>	2,93 d	50,5
2	1	1	1	1,10 <sup>10</sup>	3,68 · 10 <sup>10</sup>	6,52 · 10 <sup>10</sup>	11,0 d	180,4
3	1	1	1	2,50 · 10 <sup>10</sup>	8,41 · 10 <sup>10</sup>	1,41 · 10 <sup>11</sup>	17,3 d	316,1
4	1	1	1	5,10 <sup>10</sup>	16,6	3,11 · 10 <sup>11</sup>	27,5 d	482,5
5	1	1	1	10 <sup>10</sup>	32,8	6,25 · 10 <sup>11</sup>	42,3 d	717,7
6	1	1	1	0,25	1,10 <sup>10</sup>	1,16 · 10 <sup>10</sup>	4,65 h	322,7
7	1	1	1	1,10 <sup>10</sup>	3,68	2,54 · 10 <sup>10</sup>	1,25 h	597,6
8	1	1	1	2,50 · 10 <sup>10</sup>	8,41	5,63 · 10 <sup>10</sup>	1,19 d	2259
9	1	1	1	5,10 <sup>10</sup>	16,6	1,26 · 10 <sup>11</sup>	1,38 h	271,1
10	1	1	1	10 <sup>10</sup>	32,8	2,43 · 10 <sup>11</sup>	0,57 h	485,4
11	1	1	1	9 · 10 <sup>9</sup>	1,10 <sup>10</sup>	0,200	102 s	5,08
12	1	1	1	1 · 10 <sup>9</sup>	1,10 <sup>10</sup>	9,66	18 s	5,08

Ziffer 1–10 beziehen sich auf ein Trägergas, Ziffer 11 und 12 stellen eine chromatographische Analyse mit einer Trägerflüssigkeit dar. Für den ersten Fall wurden der Einfluß der Adsorbentaktivität ( $A_2$ -Werte), der Strömungsgeschwindigkeit ( $v$ ) und des effektiven Längsdiffusionskoeffizienten  $D'$  etwas näher untersucht, wobei in sämtlichen Ziffern 1–10 dieselbe Ausgangsmenge getrennt werden soll entsprechend  $L_2(A_2 + 1) = \text{konst.}$  Man erkennt:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\omega^2} d\omega = \sqrt{\pi}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \omega e^{-\omega^2} d\omega = 0$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 e^{-\omega^2} d\omega = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

- a) Unter sonst gleichen Bedingungen sind die Trennzeiten  $t^*$  um so länger, je aktiver das Adsorbens ist, d. h. je größer seine  $A_1$ -Werte sind: Unter Ziffer 1-3, rechne  $t^*$  nach Tagen, unter Ziffer 6-8 nach Stunden.
- b) Bei einem guten Adsorbens mit  $A_1 \approx 10^4$  ist für die Trennzeiten im wesentlichen (die durch Längsdiffusion verursachte Verbreiterung der Konzentrationsprofile maßgebend:  $t^* \approx bt + 2a$ ). Bei einem schlechteren Adsorbens mit  $A_1 < 10^4$  macht sich die Profilverbreiterung weniger bemerkbar, und die Trennzeit  $t^*$  ist praktisch allein durch das Auseinanderschieben der ursprünglichen Konzentrationsprofile bestimmt:  $t^* \approx a$ .
- c) Durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit  $v$  lassen sich sowohl die Trennzeit  $t^*$  als auch die erforderliche Adsorbentlänge  $L^*$  verkleinern.
- d) Der effektive Längsdiffusionskoeffizient  $D^*$  hat u. U. einen sehr großen Einfluß auf  $t^*$  und  $L^*$ , u. zw. nehmen beide Größen mit steigendem  $D^*$  zu.

Für die Strömungsgeschwindigkeit  $v$  gibt es im allg. einen Bestwert, den man nicht überschreiten wird. Er kann bestimmt sein

- a) durch den Druckabfall in der Adsorbentsäule,
- b) durch die Forderung nach Abwesenheit irgendwelcher Mischbewegungen, so daß der effektive Diffusionskoeffizient  $D^*$  mit dem reinen Diffusionskoeffizienten  $D$  im ruhenden Medium übereinstimmt (falls Auswertvorgang vernachlässigbar ist),
- c) durch die Forderung der momentanen örtlichen Gleichgewichtseinstellung zwischen adsorbierter und strömender Phase (Implizit in Gl. (49) enthalten).

Wir wollen diese drei Punkte etwas näher betrachten. Der Druckabfall im Adsorbensrohr ist wesentlich durch die Kompressibilität, durch die Strömungsgeschwindigkeit  $v$  und die Schichtlänge  $L^*$  bestimmt. Hat insbes. die Verbreiterung der Konzentrationsprofile keinen Einfluß, wie es z. B. für  $A_1 < 100$  der Fall sein kann, so gilt nach Gl. (65) und (67) näherungsweise

$$t^* = \frac{Q_1(A_1 - 1)}{Q_2(v - 1)} \quad (65) \quad \text{und} \quad QL^* = \frac{Q_1 L^*}{v - 1} \quad (69)$$

Dabei wurde mit dem zunächst noch beliebigen wählbaren Rohrquerschnitt  $Q$  erweitert. Nach diesen Gleichungen läßt die Trennzeit  $t^*$  dieselbe, wenn man nur die sekundäre Trägergasmenge ( $\sim Q_2$ ), die zu trennende Stoffmenge ( $\sim Q_1$ ) und die gesamte Adsorbentmenge ( $\sim QL^*$ ) konstant hält. Man kann jedoch die letztere ohne weiteres in ein kürzeres und dafür dickeres Adsorbensrohr einfüllen, so daß  $L^*$  und  $v$  gleichzeitig verringert werden. Das aber bedeutet eine Absenkung des gesamten Druckabfalls, so daß sich die durch unseren obigen Punkt a) gegebenen Schwierigkeiten meist überwinden lassen.

Wird ein Schnittgut von einer Flüssigkeit durchströmt, so gilt bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten für den Druckabfall<sup>1)</sup>

$$\frac{dp}{dx} \sim v \quad (\text{Darcy'sches Gesetz}), \quad (70)$$

Bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten treten Abweichungen auf, u. zw. vollzieht sich ein allmählicher Übergang in das Gesetz

$$\frac{dp}{dx} \sim v^m \quad \text{mit} \quad 1 < m < 2, \quad (71)$$

sobald die Reynolds'sche Zahl (gebildet aus dem mittleren Korndurchmesser  $d$ , der Strömungsgeschwindigkeit  $v$  in leer gedachten Rohr bei gleichem Durchsatz, und der kinematischen Zähigkeit<sup>2)</sup>)

$$Re = \frac{v \cdot d}{\nu} > 10 - 50 \quad (72)$$

<sup>1)</sup> G. Donkötter, Chemie Ing. III, 1, 45 [1927].

wird. Wirbelartige oder turbulente Mischbewegungen sollten also in einer Flüssigkeit abwesend sein, wenn

$$v < \frac{10 \cdot \nu}{d} \quad (73)$$

oder mit der Näherungsgleichung

$$v \approx 2 \nu \quad (74)$$

wenn

$$v < \frac{20 \cdot \nu}{d} \quad (75)$$

eingehalten wird. Bei einer Trägerflüssigkeit dürfen die Beziehungen (73) ff. stets für das Einsetzen von Mischbewegungen kennzeichnend sein; denn in diesem Fall befindet sich an der Oberfläche des Adsorbenskornes eine reine hydrodynamische (Prandtl'sche) Grenzschicht, bei welcher die Flüssigkeit an der festen Oberfläche haftet und weder eine tangentiale noch eine normale Geschwindigkeitskomponente besitzt. Für ein Trägergas hingegen wird die letztere Komponente bei Sorptionsprozessen von null verschieden sein, u. zw. ist sie bei der Adsorption auf die feste Adsorbensfläche zu gerichtet, bei der Desorption von ihr weg gerichtet. Dies bedingt, daß sich diese „Transportgrenzschichten“ grundsätzlich anders entwickeln als die Prandtl'sche Grenzschicht<sup>3)</sup>, d. h. unterschiedliche Abhängigkeiten von Strömungsbedingungen und Kornabmessungen besitzen, so daß Ungl. (73) und (75) nicht mehr als Kriterium für das Einsetzen von Mischbewegungen angesehen werden können. Ja es ist vielmehr wahrscheinlich, daß bei der Desorptionsgrenzschicht leichter Wirbelhaftigkeit stattfindet als bei der Adsorptionsgrenzschicht, und daß die in der Mitte liegende Prandtl'sche Grenzschicht nur den Fall beschreibt, wo sich Ad- und Desorptionsgeschwindigkeit gerade die Waage halten. Nur für diesen Fall bleibt also Ungl. (73) als Kriterium sinnvoll.

Bei der Chromatographie mit Trägerflüssigkeit arbeitet man stets in mischbewegungsfreier Strömung. Jedenfalls hat sich in unserem Laboratorium die Faustregel<sup>4)</sup> herausgebildet, bei Adsorptionssäulen mit der üblichen  $Al_2O_3$ -Füllung (E-Merk, standardisiert 0,1 cm<sup>3</sup>/s Druckspann) je cm<sup>2</sup> Säulenquerschnitt höchstens 0,1 cm<sup>3</sup>/s Flüssigkeit durchzusetzen. Das entspricht einer Strömungsgeschwindigkeit im leeren Rohr von  $v = 0,1$  cm/s. Da der mittlere Korndurchmesser des  $Al_2O_3$  unter dem Mikroskop etwa zu  $10^{-4}$  cm ausgemessen wurde<sup>5)</sup> und die kinematische Zähigkeit  $\nu$  von Flüssigkeiten etwa  $10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/s beträgt, so folgt für die rechte Seite des Ausdrucks (73) der Zahlenwert

$$\frac{10 \cdot \nu}{d} = \frac{10 \cdot 10^{-2}}{10^{-4}} = 10^4 \text{ km/s.}$$

Damit aber wäre die von

Exaggerat als Grenzwert erkannte Strömungsgeschwindigkeit von  $v = 0,1$  cm/s um drei Zehnerpotenzen geringer, als zum Einsatz von wirbeligen oder turbulenten Mischbewegungen verlangt werden müßte. Wenn man also schon bei etwas größeren  $v$ -Werten eine relativ starke Verwaschung der Konzentrationsprofile beobachtet, so dürfte dafür kaum eine durch Mischbewegungen verstärkte Längsdiffusion verantwortlich sein, sondern ein anderer Grund, wie z. B. unvollständige Gleichgewichtseinstellung zwischen Adsorbens und durchströmender Flüssigkeit. Wir kommen darauf noch weiter unten zurück.

<sup>1)</sup> G. Donkötter, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 58, 673 [1954]; H. Schäfers, Luftfahrtforschung 19, 179 [1942].

<sup>2)</sup> Sie wurde experimentell von Herrn W. Eggertschall gemessen und hat sich dieser immer bewährt. H. Prossner u. H. Schäfers, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 74, 71 [1941], arbeiten mit Flüssigkeitsdichtaluzen von etwa 0,01 cm<sup>3</sup>/s je cm<sup>2</sup> Säulenquerschnitt, wozu sich  $v = 0,01$  cm/s ergibt.

<sup>3)</sup> In einer Probe konnte Herr Eggertschall ablesen:  
 0,5 g mit einem sphärischen Korndurchmesser von: 1,33  $10^{-4}$  cm  
 1,9 g „ „ „ „ 8,30  $10^{-4}$  cm  
 3,5 g „ „ „ „ (2,4-0,6)  $10^{-3}$  cm.

000033

Benutzt man ein Trägergas, so wird man zweckmäßigerweise die Apparatur so dimensionieren, als ob eine Längsdurchmischung vorhanden wäre. Es fragt sich nur, welche Zahlenwerte man für  $D$  in Gl. (46) bzw. in die Endformeln (52) bis (67) einzusetzen hat. E. Wicke<sup>21)</sup> hat zum erstmaligen Versuch, über diese Größen durch Ad- und Desorptionsversuche im Konzentrationsprofil (Fehlerintegralkurven) wurden in seiner  $D$ -Werten entsprechende Daten ermittelt. Es ergaben sich für eine Aktivkohle vom Korndurchmesser  $dk = 0,3$  cm in einem Glasrohr von 0,7 bis 0,9 cm lichter Weite bei einer Reynolds'schen Zahl

$$Re = \frac{v \cdot dk}{\nu} = 11,5 \text{ die Werte}$$

$$\text{bei der Desorption } D_{\text{eff}} = 8,35 \text{ cm}^2/\text{s}, \quad (76)$$

$$\text{bei der Adsorption } D_{\text{eff}} = 1,10 \text{ cm}^2/\text{s}, \quad (77)$$

während der reine Diffusionskoeffizient im ruhenden Gas für das benutzte  $\text{CO}_2$ - $\text{N}_2$ -Gemisch unter den Versuchsbedingungen ( $100^\circ$ ,  $\sim 1$  at)

$$D = 0,22 \text{ cm}^2/\text{s} \quad (78)$$

betrug. E. Wicke weist darauf hin, daß die von ihm gefundenen  $D$ -Werte aus der Oberlagerung verschiedener Effekte folgen, von denen man die „Ausspülverzweigung“ vor allem verantwortlich machen muß. Die erhöhte Geschwindigkeit in weiten Kanälen zwischen den Adsorbentkörnern gegenüber der erniedrigten in engen Kanälen entspricht gegenüber der mittleren Gasgeschwindigkeit einem Vor- und Rücktransport von Substanz. Ähnlich hohe Werte wie die der Ausdrücke (76) und (77) sind auch in Tab. 3 mit aufgenommen. Allerdings waren die Versuchsbedingungen bei Wicke ungünstig, da der Durchmesser der Adsorbentkörner von fast der gleichen Größenordnung wie der Rohrdurchmesser war. Wenn auch die Ausspülverzweigung immer ein störender Faktor bei der chromatographischen Trennung bleibt, so wird man versuchen, durch Rohrfüllungen mit Adsorbentkörnern von geeigneter und möglichst gleicher Größe den Effekt so klein wie möglich zu halten. Mit welchen durch Mischungsvorgänge bedingten effektiven Diffusionskoeffizienten man bei Ausschaltung der Ausspülverzweigung noch rechnen muß, kann man auf folgendem Weg abschätzen:

Der effektive Diffusionskoeffizient  $D$  läßt sich aus physikalischen wie auch aus dimensionsmäßigen Gründen ausdrücken als Produkt:

$$D = \text{lineare Mischungsgeschwindigkeit} \times \text{Mischungsweg} = v \cdot l \quad (79)$$

Dies gilt sowohl für die Prandtl'sche turbulente Austauschgröße  $v$ , als auch für den Austausch durch Wirbelbewegung<sup>22)</sup>. Da nun die mittlere Mischungsgeschwindigkeit  $v$  die Strömungsgeschwindigkeit  $v_0$  kaum überschreiten dürfte und ferner aus geometrischen Gründen der Mischungsweg  $l$  kleiner als der Korndurchmesser  $dk$  sein dürfte, so gilt:

$$v \ll v_0 \quad (80)$$

$$l < dk \quad (81)$$

$$D < v_0 \cdot dk \quad (82)$$

Man erhält für die Gasphase mit  $v_0 = 10$  cm/s und  $dk = 0,3$  cm

$$D < 1 \text{ cm}^2/\text{s}, \quad (83)$$

für die Flüssigkeitschromatographie mit  $v_0 = 0,2$  cm/s und  $dk = 10^{-3}$  cm

$$D < 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}. \quad (84)$$

Dem Wicke'schen Wert von  $D_{\text{eff}} = 8,35$  cm<sup>2</sup>/s entspricht bei einer Strömungsgeschwindigkeit von  $v_0 = 11,5 \cdot 0,22 = 2,5$  cm/s ein Mischungsweg und damit eine mittlere Länge der verschiedenen Kanäle von etwa 1 cm, was durchaus einleuchtend ist.

<sup>21)</sup> E. Wicke, Kolloid. Z. 93, 129 (1940), vgl. insbes. S. 148.

<sup>22)</sup> G. Danckwörter, Chemie Ing. III, 1, 394 ff. (1937).

Für die Gleichgewichtseinstellung zwischen adsorbierter Phase und strömender Phase sind zwei Zeiten maßgebend: einerseits die äußere Diffusionszeit  $t_a$  einer Molekel für den Weg zwischen der äußeren Adsorbentkornoberfläche und den Mitten der Strömungskanäle zwischen den Körnern, andererseits die innere Diffusionszeit  $t_i$ , die eine Molekel benötigt, um aus dem Innern eines Adsorbentkornes in dessen Oberfläche zu gelangen.

Die äußere Diffusionszeit  $t_a$  läßt sich nach der Formel abschätzen:

$$t_a \approx \frac{v^2}{2D} \approx \frac{dk^2}{20D} \quad (85)$$

wenn man für die zu überwindenden Querstrecken in den Strömungskanälen  $y \approx \frac{dk}{3}$  annimmt. Damit folgt für die

Chromatographie mit Trägerflüssigkeit unter den oben benutzten Zahlenwerten ( $dk = 10^{-3}$  cm,  $D_{\text{eff}} = D = 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s) als äußere Diffusionszeit

$$t_a \approx \frac{10^{-6}}{20 \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ ssek.} \quad (86)$$

Fordert man, daß sich in der Zeit  $t_a$  ein strömendes Flüssigkeitselement höchstens um den Korndurchmesser  $dk$  weiterbewegt, so folgt für die lineare Strömungsgeschwindigkeit  $v$  zwischen den Körnern bzw. für  $v$  im leeren Rohr:

$$v \ll \sqrt{\frac{2 \cdot dk}{2t_a}} \approx \frac{10D}{dk} \quad (87)$$

Die Aussage dieser Beziehung deckt sich größtenteils mit der von Ungl. (73) für den Fall der beginnenden Mischbewegung, wo  $D \approx v$  sein muß<sup>23)</sup>. Das ist um so interessanter, als die Ausdrücke (73) und (87) auf ganz verschiedenen Wegen gewonnen wurden, nämlich aus dem Übergang im Druckabfallgesetz bzw. aus Betrachtungen über das mittlere Verschiebungsquadrat.

Für die Chromatographie mit Trägerflüssigkeit wird mit  $D_{\text{eff}} = 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s nach (87)

$$v \ll \frac{10 \cdot 10^{-3}}{10^{-3}} = 10 \text{ cm/s}, \quad (88)$$

und das ist genau der empirische obere Grenzwert für  $v$  von W. Eggers<sup>10a)</sup>.

Die innere Diffusionszeit  $t_i$  ist für jedes Adsorbent charakteristisch. Sie läßt sich experimentell bestimmen, wenn sie mehr als einige Sekunden beträgt<sup>24)</sup>. Um kleine  $t_i$ -Werte zu bekommen, wird man nach möglichst porenlosen Adsorbentien suchen müssen, die natürlich gleichzeitig kleine  $A_1$ -Werte besitzen. Nach Tab. 3 wäre das jedoch noch kein Nachteil, weil für die Trennzeiten  $t'$  kleine  $A_1$ -Werte günstig sind.

Bei Trägerflüssigkeiten sind natürlich poröse Adsorbentien von vornherein unsinnig, weil sich die Poren nur mit Flüssigkeit vollsaugen und dann die innen liegenden Adsorbentzentren praktisch nicht mehr erreicht werden. Eine notwendige Bedingung für die ungefähre Gleichgewichtseinstellung zwischen adsorbierter Phase und strömender Phase ist analog zu (87)

$$v \ll \frac{v_0 \cdot dk}{2l} \quad (89)$$

Bei den handelsüblichen guten Adsorbentien wie Aktivkohle oder Kiesegel (mit  $A_1 \approx 10^4$ ) betragen die inneren Diffusionszeiten  $t_i$  für die Sorption von Gasen wenigstens einige Sekunden, so daß die Strömungsgeschwindigkeit für  $dk = 0,1$  cm höchstens  $v_0 = 0,1$  cm/s werden dürfte. Solche Werte aber sind nach Tab. 3 für Laborversuche nur ausnahmsweise brauchbar, da schon für  $v_0 = 1$  cm/s außer-

<sup>23)</sup> G. Danckwörter, Chemie Ing. III, 1, 399 (1937).

ordentlich lange Trennzeiten  $t^*$  herauskommen. Die handelsüblich guten Adsorptionsmittel sind also für Sorptionsversuche nach dem Überströmverfahren größtenteils ungeeignet, u. zw. sowohl bei einem Trägergas als auch besonders bei einer Trägerflüssigkeit. Will man mit der Geschwindigkeit  $v = 1 \text{ cm/s}$  überströmen, und beträgt die Korngröße  $dk = 0,1 \text{ cm}$ , so ist  $t^* = 0,1 \text{ s}$  zu fordern. Diese kurze innere Diffusionszeit kann aber nur an praktisch porenfreien Adsorbentien erreicht werden, wie sie offenbar die bisher in der Chromatographie üblichen Oxide darstellen. Ähnliche Stoffe wird man also auch für das Überströmverfahren mit Trägergas suchen müssen.

Bei den Formeln, die zur Berechnung der Trenndauer  $t^*$  führten, war angenommen worden, daß am Adsorbens nur eine einzige Art von Adsorptionszentren vorhanden ist. Diese Voraussetzung ist bei den üblichen Adsorbentien meist nicht erfüllt und führt dann immer zu einer Verschlechterung der Trennschärfe; denn die an den aktiven Stellen adsorbierten Teilchen, die sowohl der Art ① als auch der Art ② angehören, wandern langsamer als die an weniger aktiven Stellen adsorbierten Teilchen, so daß die leichte Komponente ① dann auch noch in späten Fraktionen erscheint, wo eigentlich die schwere Komponente ② allein desorbiert werden sollte. Die Forderung, Adsorbentien mit einheitlichen Adsorptionszentren zu verwenden, gilt also ganz allgemein bei sämtlichen Sorptionsverfahren, so daß man gerade diesem Punkt etwas mehr experimentelle Aufmerksamkeit widmen sollte. Die Desorption nach dem Überströmverfahren hat gegenüber dem anderen geschilderten Verfahren den großen Vorteil, daß man bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen jedes Gemisch in seine Reinkomponenten zerlegen kann, u. zw. quantitativ. Bei den anderen Desorptionsverfahren konnte immer nur ein Bruchteil der Komponenten rein gewonnen werden. Der Nachteil des Überströmverfahrens besteht darin, daß zu einer vollständigen Trennung größerer Stoffmengen erhebliche Trennzeiten und erhebliche Apparatdimensionen (L) benötigt werden. Die Trennung mit einer Trägerflüssigkeit ist im Laboratorium in Form der chromatographischen Methode heute allgemein üblich. Bei der Trennung gleicher Stoffmengen in der Gasphase benötigt man im allg. längere Trennzeiten  $t^*$  und längere Adsorbensäulen  $L$ , weil der Einfluß der Längsdiffusion in der Gasphase größer ist als in der Flüssigkeit. Es gibt aber stets einen Zeitpunkt, wo die Trennung der Komponenten vollständig ist. Der Vorteil des Trägergases besteht darin, daß man die Einzelkomponenten eines Gemisches völlig rein erhalten kann, frei von jedem Lösungsmittel, und das kann für manche analytischen Arbeiten von erheblicher Bedeutung sein. Wegen Einzelheiten sei auf die folgende Arbeit verwiesen.

7. **Schlußfolgerungen und Zusammenfassung.**

Unter vereinfachenden Annahmen wurden die bisher angewandten Sorptionsverfahren zur Gaszerlegung auf ihre Trennschärfe hin untersucht. Die zahlenmäßigen Ergebnisse sind in Tabellen und Kurvenblättern zusammengestellt; im einzelnen wurden behandelt:

- Fall I: Die reversible, isotherme Desorption von einem gleichförmig beladenen Adsorbens, gasförmige bzw. adsorbierte Phasen haben im Sorptionsraum überall einheitliche Zusammensetzung.
- Fall II: Die irreversible, isotherme Desorption unter Knudsen'scher Strömung,  $\lambda = L$ , anfangs beladener Bruchteil der Adsorbensäule. Die beladene Strecke  $l$  ist von der Abpumpstelle durch die zunächst unbeladene Diffusionsstrecke  $L-l$  getrennt. Durchgerechnete Fälle  $\lambda = 1,0, \rightarrow 0,7, \rightarrow 0,5, \rightarrow 0,3, \rightarrow 0,0$ .

Fall III: Das Absenckverfahren nach H. Kahl unter Knudsen'scher Strömung; Verkürzung der Kaltzone während der Desorption.

Fall IV: Das Überströmverfahren mit Trägergas und Trägerflüssigkeit (chromatographisches Verfahren).

Die wichtigsten Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Von den untersuchten Sorptionsverfahren ermöglicht nur das Überströmverfahren IV eine quantitative Zerlegung eines Gemisches in seine Einzelkomponenten. In sämtlichen anderen Fällen kann immer nur ein kleiner Bruchteil der Komponenten wirklich rein gewonnen werden, in den Fällen I und II, lediglich von der schwerer flüchtigen Komponente, in den Fällen II, mit  $\lambda < 1$  und III von beiden Komponenten (vgl. Abb. 1). Dabei darf allerdings am Adsorbens nur eine einzige Art gleich starker Adsorptionszentren vorliegen. Anderenfalls kann die schwerer flüchtige Komponente durch „zu spät“ desorbierte Anteile der leichter flüchtigen Komponente verunreinigt sein.
2. Beim Desorptionsverfahren II steigt die Trennschärfe mit sinkendem  $\lambda$ , doch sind die Unterschiede zwischen  $\lambda = 0$  und  $\lambda = 0,5$  noch gering, so daß sich praktisch die halbe Adsorbensäule für die Anfangsbeladung ausnutzen läßt: vgl. Abb. 1. Gaszufuhr bei der Adsorption und Gasentnahme bei der Desorption sollten stets an dem entgegengesetzten Enden des U-förmigen Adsorptionsrohres erfolgen. Besitzt das Adsorptionsgefäß nur ein einziges Anschlußrohr, so ist die besondere Arbeitsweise der Abb. 5 zu benutzen.
3. Die Desorptionszeit beim Abpumpverfahren II unter Knudsen'scher Strömung läßt sich nach Abb. 2 zahlenmäßig abschätzen: Die Desorptionszeit wird erniedrigt durch Erhöhung der Temperatur (u. U. unzweckmäßig!) oder durch Verkürzung der Adsorbenschicht L. Das letztere Prinzip wird in dem Absenckverfahren III von H. Kahl ausgenutzt.
4. Wird bei den kleinen Drücken der Knudsen'schen Strömung abgepumpt (Fälle II und III), so muß die erreichbare Trennschärfe stets größer sein als bei höheren Drücken; denn nur bei Knudsen'scher Strömung können die Einzelkomponenten unabhängig voneinander mit ihren individuellen Eigengeschwindigkeiten der Abpumpstelle zustreben.
5. Die günstigsten Arbeitsbedingungen des Absenckverfahrens III sind noch nicht völlig geklärt. Einige Gesichtspunkte hierzu werden aufgezählt.
6. Beim Überströmverfahren IV sind Trennzeit  $t^*$  und erforderliche Adsorbensäule  $L$  um so kleiner, je kleiner die Aktivität der Adsorptionszentren ( $A_j$ -Werte) ist, je größer die Überströmungsgeschwindigkeit  $v$  ist und je kleiner der effektive Längsdiffusionskoeffizient  $D'$  ist.
7. Für die Überströmungsgeschwindigkeit  $v$  beim Verfahren IV gibt es im allg. einen Bestwert, der je nach dem Einzelfall bestimmt sein kann
  - a) durch den Druckabfall längs der Adsorbensäule,
  - b) durch die Forderung nach Abwesenheit irgendwelcher wirblicher oder turbulenter Mitschwebbewegungen, so daß effektiver Diffusionskoeffizient  $D'$  und eigentlicher Diffusionskoeffizient  $D$  im ruhenden Medium übereinstimmen,
  - c) durch die Forderung der augenblicklichen örtlichen Gleichgewichtseinstellung zwischen strömender und adsorbierter Phase.

Die einzelnen Möglichkeiten werden sowohl für den

000035

Fall des Trägergases als auch für den Fall der Trägerflüssigkeit (Chromatographie) zahlenmäßig behandelt.

S. In der vorliegenden Arbeit wurden nicht behandelt

a) die bei großen Durchsätzen auftretenden örtlichen Unterkühlungen oder Überhitzungen der Adsorbenskörner<sup>24)</sup>,

β) die durch die Abweichung von der Linearität der Adsorptionsisothermie bedingten zusätzlichen Effekte

<sup>24)</sup> Vgl. *E. Wicke, Kolloid. Z.* 66, 189 (1939).

wie Aufsteilung oder Verflachung der Konzentrationsprofile<sup>25)</sup>,

γ) die zahlenmäßige Auswirkung einer unvollständigen Gleichgewichtseinstellung zwischen gasförmiger und adsorbierter Phase<sup>26)</sup>.

Ansätze zur Behandlung dieser Fragen finden sich in den zitierten Arbeiten von *E. Wicke*.

<sup>25)</sup> Vgl. *E. Weyde u. E. Wicke*, ebenda 92, 150 (1940). Die höheren Konzentrationen schleichen sich gleichsam schneller durch die Schicht als die

<sup>26)</sup> Vgl. *E. Wicke*, ebenda 92, 137 ff. (1940).

TITLE PAGE

4. Stofftrennung durch Adsorption aus einem Hilfgasstrom.  
Analytic separation of a gas mixture by selective  
adsorption using a stream of auxiliary gas.

Frame Nos. 36 - 42

### Stofftrennung durch Adsorption aus einem Hilfsgasstrom

Von Dr. phil. habil. Gerhard Domagala und Dr. rer. nat. Heinz Thiele  
Aus dem Institut für Massenforschung der Luftforschungsanstalt Hermann Göring

#### Inhaltsübersicht:

- I. Einleitung
- II. Prinzip des Trennverfahrens und Apparats
- III. Adsorptionsmittel
- IV. Gaseisversuche mit einem reinen Stoff (Methanol)
- V. Gaseisversuche mit Dampfgemischen
- VI. Zusammenfassung

#### I. Einleitung

Für die analytische Stofftrennung bei reaktionsfähigen Untersuchungen (z. B. von Verunreinigungen) ergeben sich vielfach zwei Forderungen:

- 1. Möglichst kleine Stoffmengen zu trennen, wie sie gerade noch zur Identifizierung der einzelnen Komponenten erforderlich sind.
- 2. Bei möglichst tiefer Temperatur zu trennen, damit labile Stoffe nicht weiter reagieren.

Die Desillation bei vermindertem Druck wird der zweiten Forderung vielfach gerecht, wenn nicht gerade untypische Gemische vorliegen. Bei schwierig zu trennenden Gemischen muß jedoch eine Präzisionsanalyse bestrahlt werden, die einen bestimmten Mindestdruck und damit einen bestimmten Betriebsdruck erfordert, die nicht gerade geringe Gasdrücke zwischen zwei Schichten bei sehr der Geländehöhe des Betriebsdruckes. Da dieser für kostengünstige Kolonnen nicht unter 10 cm im Durchmesser ist, ergibt die Desillation die erste der genannten Forderungen sehr häufig nicht. Hingegen ist die Adsorption, Desorptionsanalyse nicht an eine minimale Stoffmenge gebunden, wie aus der vorstehenden Arbeit<sup>1)</sup> hervorgeht, sind keine Substanzen gerade besonders günstig. Dies wurde hier gezeigt, daß das Überwiegen des Stoffgemisches über die Adsorbensmenge im Trägergasstrom immer in einer quantitativen Trennung führt im Gegensatz zu anderen Verfahren, die bei schwer zu trennenden Gemischen gewöhnlich nur einen kleinen Teil eines Stoffes zur Befreiung. Wir haben daher die Brauchbarkeit des Trennverfahrens untersucht an einem gasförmigen Dampfgemisch, gewöhnlich werden konnte. So war die Meinung geäußert worden, daß sich eine so starke Langsamdiffusion ergeben würde. Andererseits konnte die Auffindung eines geeigneten Adsorbens Schwierigkeiten machen. Die im folgenden angeführten Versuche ergeben die Brauchbarkeit des Trennverfahrens und zeigen, wie weit man sich bei kleinen Förderungen der vorstehenden Arbeit für den Trennvorgang nähern muß. Nachdem unsere Versuche schon berichtet waren, erschien eine Untersuchung von G. Howe u. B. Tschudikoff<sup>2)</sup>, die nach der Trennung eines Gemisches dieses im Trägergas über ein Adsorbensmittel. Die Ergebnisse lassen die Zweckmäßigkeit des Verfahrens für manche Aufgaben schon erkennen. Nicht sind die Bedingungen sehr weit von der idealen Versuchsführung entfernt.

<sup>1)</sup> Diese Zeit. S. 11.  
<sup>2)</sup> Naturwiss. 31, 2143, 1942, u. Chem. Technik 14, 67 (1942).  
<sup>3)</sup> Sitzungsgeschichte der Technik, Leipzig 1932, in der letzten Auflage. Hinsichtlich anderer Punkte, die sich bei der Festlegung eines Trennverfahrens durch einen Prozess zeigen.

#### II. Prinzip des Trennverfahrens und Apparats

Das Prinzip des Trennverfahrens ist in der vorstehenden Arbeit am Beispiel 6 ausführlich beschrieben. Es war dort gezeigt worden, daß wenn man einen Gasstrom, der adsorbierbare Teilsubstanz enthält, über eine Adsorbenschicht leitet, der adsorbierbare Stoff langsamer durch die Schicht wandert als das Trägergas. Das Verhältnis seiner Wanderungsgeschwindigkeit zum Trägergasstromes, welches ist proportional dem Faktor  $\frac{1}{1+K}$ , wobei K das

Verhältnis Substanzmenge in der Adsorbenschicht zu der Menge im Gasstrom zwischen der kleinen, bewegten und gleichen Länge der Schichtung, darstellt. Wenn zwei Stoffe verschieden stark adsorbieren, sind die Abstände verschieden und die Geschwindigkeiten um die sie über die Adsorbenschicht wandern, ebenfalls, so daß sie in verschiedenen Zyklen am Ende der Schicht durchdringen.

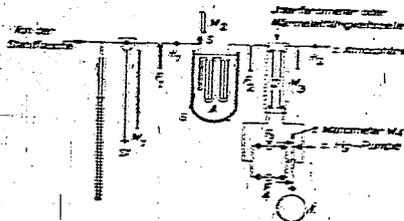


Abb. 1. Anordnung bei den Gaseisversuchen.

Die für unsere Versuche benutzte Apparatur ist in Abb. 1 dargestellt. Der Trägergasstrom wird im Schwimmgasometer bei zwei verschiedenen Drücken gemessen. Die Gas- (N<sub>2</sub>) oder O<sub>2</sub>-menge von kondensierbarem Dampfstromungen in der mit Flüssigkeit gefüllten Falle F. Deren Dampfen kann zur Feinregulierung mit Hilfe verstellbarer Klappen H, gelangt es in das mit Adsorbens gefüllte Rohr oder zur Spritze A. Die Adsorbensschicht befindet sich in einem großen Dewargefäß<sup>3)</sup>, bei Temperatur um +20° wurde das Gas (Methanol) in der Wärme kammer gemessen. Bei dem Aufbruch eines Flüssigkeits (aus dem Trockensack) nachgeben wurde ein Gas-Trägergas auf die Versuchstemperatur zu bringen, was der Spritze A vorzuziehen. Dort wird nach der in warmer Kammer, die durch den Schicht E angefüllt war, in Trägergasstrom verdrängt. Am Schicht Ende ein verstellbares Mikrometer M, insgesamt werden, wenn die Apparatur der Unterdruck benutzt wird. Von dem Adsorbensschicht wird der Gasstrom in der Kammer eines Interferometers I oder einer Wärmeausgleichskammer II gemessen. In dem Ende der Interferometer geschichteten Führungswinkel wurde das Trägergas zur dem nachfolgenden Gegenstand durch Ausstromen treten und streimt dann durch die Versuchskammer des Interferometers oder der Wärmeausgleichskammer in die Abströmleitung bzw. die Luftdruckmessung zur

<sup>3)</sup> Es war eine der Firma Dewar, Gesellschaft der Werke J. Kettnerwerke, Rudolfsweiler a. Tübingen, benutzt und hatte die Abmessungen: innerer Durchmesser 20 cm, innerer Höhe 22 cm.

000037

Olpumpe. Zur Regulierung und Messung des Druckes waren am Ausgang ein Regulierhahn  $H_1$  und ein Manometer  $M_1$  angebracht. Das Fallensystem bestand aus zwei Fallen  $F_1$  und  $F_2$ , von denen jeweils eine in Betrieb war. Nach dem Umschalten auf die andere Falle konnte die erste abgepumpt werden und dann die Substanzmenge nach dem Verdampfen durch Druckmessung mit dem Manometer  $M_1$  bestimmt werden. Dabei wurde entweder das bekannte Volumen des Fallen- und Manometer-raumes allein oder einschließlich des Fallen- und Manometer-raumes benutzt. Die Fallen waren unten spitz ausgezogen. Nach der Mengenbestimmung wurde die Substanz in der Spitze kondensiert, die Falle abgenommen und eine Identifizierung (mit dem Ableschen-Refraktometer vorgenommen); zur Überführung der Flüssigkeit aus der Falle auf das Prisma wurden feine Glas-capillaren benutzt. Auf diese Weise ließ sich der Brechungsindex von 0,01 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit noch genau bestimmen. Das Interferometer und die Wärmeleitfähigkeitszelle dienten zur Aufnahme des „Durchbruches“ der Komponenten hinter dem Adsorbens. Es wurde das tragbare Haber-Loewische Gasinterferometer der Firma Zeiß mit 50 cm Kammerlänge benutzt. Da bei Versuchen mit Unterdruck die optische Messung zu unempfindlich ist, wurde zur Wärmeleitfähigkeitsmessung übergegangen.

Das Wärmeleitfähigkeitsgerät hing mit in dem Temperaturbad des Adsorbens und war aus Glasrohr von ~10 mm lichter Weite geblasen. Die Meßdrähte bestanden aus 150 mm langen, 0,2 mm starken Ni-Drähten mit Pt-Einschmelzungen. In der Brückenhaltung wurden die Widerstände so abgeglichen und die Spannung so eingestellt, daß die ganze Änderung der Wärmeleitfähigkeit beim Substanzdurchbruch am Ausschlag des Spiegelgalvanometers abgelesen werden konnte. Zunächst zeigte das Galvanometer starke Schwankungen infolge von Konvektionen der Badflüssigkeit. Sie ließen sich dadurch beheben, daß die Wärmeleitfähigkeitszellen in einen flüssigkeitsgefüllten Eisen-topf gebracht wurden, der in dem Bad hing. Die Wärmeleitfähigkeitsmessung ließ sich im Wasserstoff-Strom bis zu einem Druck von 20 mm Hg herunter stufenlos benutzen. Dann wurde die Druckempfindlichkeit zu groß; es mußte aber schon vorher darauf geachtet werden, daß der Druckabfall zwischen Meß- und Vergleichszelle konstant blieb und sich nicht infolge Querschnittsverminderung durch Kondensation im Fallensystem  $F_1$  und  $F_2$  vergrößerte. Es wurden aus dem Grund relativ weite Fallen (~30 mm  $\varnothing$ ) verwandt. Eine Olpumpe, die zwar eine recht gute Pumpleistung hatte, mußte gegen eine andere ausgetauscht werden, da sich Unregelmäßigkeiten im Betrieb in starken Galvanometerschwankungen auswirkten.

III. Adsorptionsmittel.

Der für die Durchbruchzeit der Substanz maßgebliche Zahlenwert  $A$  (s.o.) läßt sich aus der Adsorptionsisotherme gewinnen. Die Berechnung sei an dem von uns benutzten Ton erläutert.

Der ungekörnte poröse Ton hatte ein spez. Gewicht von 1,8, die Fällung im Rohr vom gekörnten Ton ein Schützwert von 1,1 g/cm<sup>3</sup>; daraus folgt, daß etwas weniger als die Hälfte der Fällung (~40%) freier Gasraum ist. Man erhält den  $A$ -Wert also für unsere Abschätzung hinreichend genau aus der Isotherme, indem man den Quotienten aus der an 1 g adsorbierten Substanzmenge und der in 1 cm<sup>3</sup> Gasraum beim Gleichgewichtsdruck befindlicher Menge mit 2 multipliziert.

In dem linearen Gebiet der Isotherme ist der  $A$ -Wert von der adsorbierten Menge unabhängig, bei größerer Beladung sinkt er ab.

Zur Aufnahme der Adsorptionsisothermen diente die in Abb. 2 dargestellte Apparatur.

Die Kreuze 1 bis 3 stellen Bodenstein-Ventile dar. In dem mittels Schliß 5 angesetzten Köhlchen I befindet sich die Substanz (in den meisten Fällen Methanol), die spritzartig durch häufiges Abpumpen entragt wurde, bei II die abgewogene Ad-sorbensmenge. Mittels der Schleuse zwischen Hahn 4 und Ventil 2 wurde Methanol-Dampf in das Köhlchensystem gelassen. Sein Volumen sowie das des Köhlchens II waren mit Hilfe des Köhl-chens K von bekanntem Inhalt bestimmt worden, indem die Druckeinstellung einer Wasserstoff-Füllung beim Öffnen des

Hahnes 5 und des Ventils 3 am Mc.Leod abgelesen wurde. Nach der Volumenbestimmung wurde der Kolben dicht am Hahn 3 abgeschmolzen. Die Verwendung von Bodenstein-Ventilen sollte Fehler durch Lösen der Substanz im Hahnnetz vermeiden lassen, eine Vorsichtsmaßregel, die für Kohlenwasserstoffe vor-gesehen war.

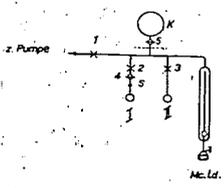


Abb. 2. Apparatur zur Aufnahme der Adsorptionsisothermen. — x — Bodenstein-Ventil, — o — gefetteter Glashahn.

In welcher Größenordnung die  $A$ -Werte sein müssen, überschlägt man folgendermaßen:

Soll ein Stoffpaar mit einer Adsorbenschicht von 300 cm Länge bei einer Trägergasgeschwindigkeit von  $v = 5$  cm s<sup>-1</sup> zwischen den Körnern in 1800 s (= 1 h) getrennt werden, so ist

$$A + 1 = \frac{\text{Strömungsgeschwindigkeit}}{\text{Porositätszahl}} = \frac{5 \cdot 1800}{300} = 30$$

zu fordern; d. h. aber: die gebräuchlichen Adsorptionsmittel wie Aktivkohle und Silicagel kommen für die Analyse organischer Stoffe nicht in Frage, allenfalls noch für die Trennung leichter Gase.

Neben dem richtigen  $A$ -Wert sind noch 4 wichtige Forderungen an ein geeignetes Adsorptionsmittel zu stellen, die schon in der vorausgehenden Arbeit geäußert worden sind. Es war dort der Grenzfall behandelt worden, daß die Belegung des Adsorbens im linearen Gebiet der Adsorptionsisotherme erfolgt, d. h. daß die aktive Oberfläche in der ersten Schicht nur zum kleinen Teil bedeckt ist. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, der zu adsorbierenden Substanz eine hinreichend große Oberfläche (Forderung 1) zur Verfügung zu stellen. Wie weit man bei nicht allzu schwer zu trennenden Stoffen auch mit stärkerer Belegung des Adsorbens arbeiten kann, wird sich weiter unten herausstellen. Die  $A$ -Werte, also das Verhältnis der je Schichtlängeneinheit adsorbierten Menge zur Menge im Gasraum zwischen den Körnern, ist natürlich nicht nur bedingt durch die verfügbare Oberfläche, sondern durch das Produkt aus der Größe der Oberfläche und der Haft-festigkeit der Molekeln an ihr.

Wenn man nun die Forderung einer hinreichenden Oberfläche mit mäßig großen  $A$ -Werten vereinigen will, muß die Haftfestigkeit gering sein (Forderung 2). Die Herabsetzung der Haftfestigkeit gelingt durch Adsorption stark adsorbierbarer Molekeln in erster Schicht, die bei den Trennversuchen praktisch nicht weiter wandern, so daß sie die Analyse nicht stören. Die Adsorption der zu trennenden Substanz erfolgt dann in höheren Belegungsschichten, in denen die Kraftwirkung der Oberfläche zum Teil abgeschirmt ist. Die Adsorption von einer Hilfs-substanz erfüllt uns auch eine weitere, Bedingung für das gute Arbeiten des Verfahrens. Die aktiven Zentren der Adsorbensoberfläche müssen die Molekeln gleich stark binden (Forderung 3). Es ist aber ein allgemeiner Umstand aller Adsorbentien, daß sie verschiedene aktive Zentren besitzen. Durch die eben geschilderte Belegung werden die Unterschiede weitgehend ausgeglichen, wie die Versuche bestätigt haben.

Die letzte Forderung an das Adsorbens ist die schnelle Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Gasphase und adsorbierter Phase (Forderung 4). Die Gleichgewichtseinstellung wird im allgemeinen so schnell, wie wir sich geben, je kleiner die Adsorbentkörner sind. Die Zeitdauer ist durch den Strömungswiderstand einer gewissen Grenze gesetzt. Um die Größenänderungen des Adsorbentkörners von 1 mm kann man kaum gehen. Da die Gleichgewichtseinstellung von der Substanzmenge abhängt, die zu ihrer Erreichung durch die Korneröhre hindurchtreten muß, scheiden sich aus diesen Gründen die sog. großen, d. h. perfekten Adsorbenten für die Trennung im Flüssigstrom aus. Die Strömungsversuche werden zeigen, daß die Gleichgewichtseinstellung bei uns schnell genug erfolgte.

Die Aufnahme von Adsorbentisothermen ließ Ton als geeigneteres Adsorbens erscheinen.

Ausgegangen wurde von Tonen, wie sie in chemischen Laboratorien zum Trocknen fester Substanzen benutzt werden. Die Tonen wurden in einem Breiten Reaktor und in einer Kolonnenapparatur. Das Material wurde durch ein Sieb mit 100 Löchern mit gegeben und der Teil für die Versuche benutzt, der mit einem Sieb von 400 Löchern (mit feinen Körnern) versehen war. Der Teil des Siebs wurde mit einem Sieb mit 200 Löchern versehen. Um die adsorptionsfähigen Zonen zu zerstören, wurde das Material 1,5 h mit 200°C erhitzt. Der so getemperte Ton wurde mit Glycerin beladen. Auch Oblyaldehyd wurde als Hilfsbeladung verwendet. Dieser erwies sich als nicht so günstig, da er mit der Zeit vom Adsorbens herausgewaschen wurde (offenbar wegen der geringeren Zahl polarer Hydroxy-Gruppen), vor allem, wenn durch Überhitzen des Topyertes bei etwa 100°C die Masse wasserfrei gemacht werden sollte.

Die Beladung mit Glycerin erfolgte in der Hauptsache auf folgenden Wege: In einen Kolben werden 400 cm<sup>3</sup> Glycerin gegeben, dann etwa 150 g getempertes Ton. Nach dem Ablassen des Kolbens in eine Hochdruckpumpe wird bei 100°C abgepumpt, der Kolben abgeschmolzen, zur Durchschneidung und über Nacht liegen gelassen. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur (200°C) im Zerkleinerer des Glycerins. Um zu prüfen, ob sich bei diesem Verfahren das Glycerin gleichmäßig verteilt und sich homogenes Adsorbens bildet, wurde ein zweites etwas umständlicheres aber genaueres Verfahren zum Vergleich herangezogen. Die Apparatur ist in Abb. 3 dargestellt. Ein Wasserstoff-Strom wird in dem geschlossenen nach unten herabgeschlossenen Beladungsgefäß B mit Glycerin gesättigt. Ein Nadel-

Apparat wurde geschaltet. 1-Flumen verschoben und verbleibt auch die Glycerin-Beladung. Ständig Unterschiede machten sich jedoch bei den späteren Glycerinbeladungen mehr bemerkbar. Das Temperaturniveau T, ein mit einer dünnen Paraffin-Schicht überzogenes Wassermantel, wurde auf 60°C gehalten. Nach einem Tag wurde schließl. bei Verwendung von 3 l Glycerin bei 200 g getempertem Ton in der Kolonne die F. Glycerin unter Nachzulassen beladen wurde auch die Glycerinbeladung angebracht. Das erste Ton wurde verschleudert und zu dem Kreislauf verwendet. Ton nach dem zweiten Verfahren mit Glycerin beladene Ton zeigte keinen Unterschied bei der Glycerinbeladung, so daß das erste beschriebene Beladungsverfahren wohl meist ausreichend ist.

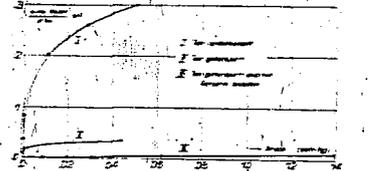


Abb. 4. Adsorbentisothermen von CH<sub>3</sub>OH in Ton (I).

In der Abb. 4 sind die Isothermen für unbeladenen Ton (I), für getemperten Ton (II) und schließlich für getemperten und glycerinbeladenen Ton (III) aufgetragen. Sie sind bei 0 mit Methanol aufgetragen. In Abb. 5 sind

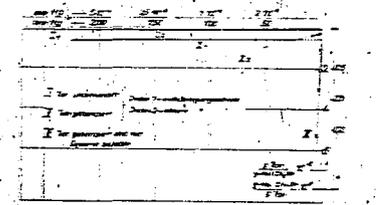


Abb. 5. Adsorbentisothermen von CH<sub>3</sub>OH in Ton in reziproker Destillation (I).

daselbst Adsorbentisothermen in reziproker Destillation wiedergegeben. Sie müssen bekanntlich den Gattungen der Langmuir-Isotherme, d. h. bei Beladung nur einer Zentralfase in einer Schicht, eine Gerade ergeben. Wie zu erwarten, liegen die Punkte einer Isotherme nicht auf einer Geraden, jedoch lassen sich jeweils mehrere Punkte durch eine Gerade verbinden. Die der kleinsten Neigung entspricht der Beladung in erster Schicht, die steileren einer höheren Beladung. Die Gleichungen der Geraden sind in Tab. 1 zusammengestellt. Das druckunabhängige Glied b gibt bekanntermaßen der reziproken Wert der mittleren Beladung in einer Schicht wieder. Darunter sind die aktiven Oberflächen mit einem Molekulargewichtsdruck von 10<sup>-4</sup> cm<sup>3</sup> bezeichnet. Bei kleiner Gleichgewichtsdruck kann man die zweite Gleichung der rechten Seite gegen das erste vernachlässigen. Mit diesem erhält man dann den A-Wert im Oerster geringster Beladung, nach wenn dort

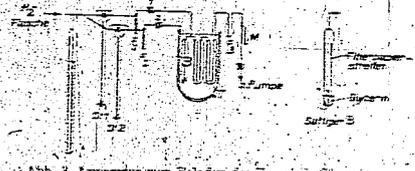


Abb. 3. Apparat zum Beladen des Tons mit Glycerin.

von Tröpfchen wird bei dieser Strömungsgeschwindigkeit, verwendet. Der gasförmige H<sub>2</sub>-Strom wurde durch einen Zerkleinerer auf 100°C verflüssigt und durch die mit getempertem Ton gefüllte Kolonne (nur zwei Zentralfasen) geleitet. Um eine kurze Beladungszeit zu erreichen, wurde bei Umarmend gearbeitet (s. z. B.). Die Geschwindigkeiten und der Druck wurden in den 3 Hufe-Ventilen 1, 2 und 3 eingestellt. Der Druck wurde am Manometer M gemessen und betrug 20-30 mm Hg. Der Druckabfall über dem H-Reaktor dürfte von der gleichen Größenordnung gewesen sein. Damit war natürlich der Glycerin-Partialdruck in den

<sup>1)</sup> Der Glycerin-Gehalt wurde nach der Rücktitration-Methode (H. Meyer, Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen, Berlin 1923, S. 62) bestimmt. Im 20°C wurde 0,02 g Glycerin gemessen.  
<sup>2)</sup> In der Abb. 5 ist jeweils immer nur ein Punkt für eine Gerade eingetragen. Durch die 14 einzelne Isothermen anfolgender Methanol liefert sich nicht mehr Methanole auftragen.

000039

keine Meßpunkte mehr vorliegen. Nach dem auf S. 16 Gesagten erhält man:  $A \approx 2 \cdot \frac{p}{p_a} \cdot 22100 \cdot 760 \cdot 3,4 \cdot 10^4$ , worin,  $a$  den Koeffizienten der Variablen  $1/p$  in den Gleichungen darstellt. Die  $A$ -Werte in der letzten Spalte der Tabelle sind auf diesem Weg ermittelt worden.

Tabelle 1.  
Reziproke Darstellung der Adsorptionsthermen.

Vorbehandlung des Tons	Schicht	Gleichung der Geraden	Oberfläche aus dem 2. Glied in $\frac{cm^2}{g}$	A-Wert aus dem 1. Glied
Ton unbeladend	1	$\frac{1}{p_a} = 1,7 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{1}{p} + 0,05 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$
	2	$\frac{1}{p_a} = 8,1 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{1}{p} + 0,42 \cdot 10^{-4}$		$4 \cdot 10^4$
Ton getempert 24h bei 1100°	1	$\frac{1}{p_a} = 3,7 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{1}{p} + 5,3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^5$
	2	$\frac{1}{p_a} = 1,3 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{1}{p} + 2,6 \cdot 10^{-5}$		$3 \cdot 10^5$
Ton getempert 24h bei 1100° mit Glycerin beladen		$\frac{1}{p_a} = 10^{-4} \cdot \frac{1}{p} + 5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^5$	34

Die Tabelle zeigt, daß durch das Tempern die wirksame Oberfläche herabgesetzt wird. Die Glycerin-Beladung ändert die Oberfläche nicht, setzt aber die Haftfestigkeit ganz erheblich herab. Mit der Annahme, daß im Mittel eine Glycerin-Molekel eine doppelt so große Adsorbensoberfläche beansprucht wie eine Methanol-Molekel, erhält man für die Glycerin-Menge von  $0,05 \text{ cm}^3/150 \text{ g}$  Ton (s. S. 17) eine Bedeckung der Tonoberfläche durch das Glycerin in etwa 4 Schichten. In Tab. 2 sind die Oberflächen- und

Tabelle 2.  
Oberfläche und A-Wert verschiedener Adsorbentien bei 0°.

Adsorbens	Adsorbat	A-Wert bei geringster Beladung	Oberfläche in $\frac{cm^2}{g}$
Aktivkohle (Desorax A II)	Methanol	$10^5$	$10^5$
Koks <sup>1)</sup>	Methanol	$2 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^5$
CaSO <sub>4</sub> <sup>2)</sup>	Cyclohexan	$2 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^5$
Bismutnitrat	Methanol	$> 4 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^5$
Ton a <sup>3)</sup>		$5 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^5$
Ton b <sup>3)</sup>		$2 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^5$
Ton getempert 24h bei 1100°		$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^5$
Ton getempert und glycerin beladend		34	$1 \cdot 10^5$

<sup>1)</sup> Mit HCl ausgekocht und im H<sub>2</sub>-Strom ausgeglüht.  
<sup>2)</sup> Gekörnter Gips bei 200° im Vakuum entwässert.

A-Werte denen einiger anderer Adsorbentien gegenübergestellt.

#### IV. Oberströmversuche mit einem reinen Stoff (Methanol).

Um das Verhalten der Substanz beim Oberströmen über das unvorbehandelte bzw. vorbehandelte Adsorbens zu ermitteln, wurden zunächst Versuche mit einem reinen Stoff gemacht und dazu Methanol gewählt, weil bei 0° (einer bequemen Konstanz zu haltenden Temperatur) sein A-Wert am glycerin-beladenen Ton günstig ist.

Etwas 100 g gekörnter Ton wurden in eine Glaspirale von 2 m Länge und 0,5 cm<sup>2</sup> Querschnitt gefüllt. Durch Klopfen an der Spirale unter ständigem Drehen wurde der Ton möglichst gut gepackt. Nachdem die Spirale an die Apparatur angeblasen war, wurde bei 100° Stickstoff durchgeleitet, um die Feuchtigkeit zu entfernen; es wurde ein fast ständendes Wasserbad untergesetzt und solange geströmt, bis das Interferometer auf 0 ging. Diese Maßnahme wurde nach jedem Füllungswechsel durchgeführt. Die Substanz wurde bei S (vgl. Abb. 1) aus einer Pipette eingefüllt; nachdem das Temperaturbad (0°) eingestellt war. Der Durchbruch wurde am Interferometer beobachtet und von

Zeit zu Zeit die Falle gewechselt (s. S. 16) und die aufgefangene Menge bestimmt.

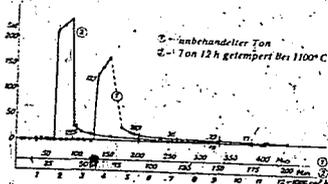


Abb. 6. Oberströmversuche ① und ② bei 0° und Atmosphärendruck: Einfluß des Temperns allein.

Abb. 6 gibt Versuche mit nichtbehandeltem Ton ① und mit bei 1100° getempertem Ton wieder. Die senkrechten Striche an dem Kurvenverlauf in den Abbildungen geben den Wechsel am Fallensystem wieder; die beschriebenen Zahlen die in der jeweiligen Falle gefundene Menge in cm<sup>3</sup> NPT. Der Kurvenverlauf von ② erscheint auf den ersten Blick günstig, jedoch lehrt die Stoffbilanz, daß auch bei dem getemperten Ton eine erhebliche Menge in dem „Schwanz“ stecken geblieben ist; denn von den eingesetzten 44 cm<sup>3</sup> NPT CH<sub>3</sub>OH sind unmittelbar nach dem scharfen Abfall (45 min) erst 22,5 cm<sup>3</sup> NPT desorbiert.

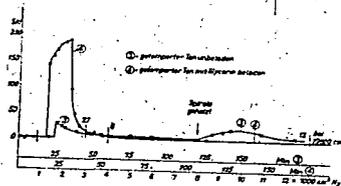


Abb. 7. Oberströmversuche ③ und ④ bei 0° und Atmosphärendruck: Einfluß der Glycerin-Beladung bei getempertem Ton.

Abb. 7 zeigt den Einfluß der Glycerin-Beladung. Daß Kurve ③ im Vergleich zu ① der Abb. 6 so flach aussieht, liegt an der kleinen eingesetzten Menge, die bei dem Versuch in der ersten Abbildung auch erst als Schwanz erschienen ist. Kurvenverlauf und Stoffbilanz bei ④ zeigen, daß der glycerin-beladene Ton die Substanz recht gleichmäßig wieder an das Trägergas abgibt und nur eine sehr kleine Menge als Schwanz langsam desorbiert wird. Ein solcher Durchbruch wäre also für die Stofftrennung durchaus geeignet, wenn der vom Methanol zu trennende Stoff einen späteren Durchbruch als jenes ergibt. Daß eine gute Trennung z. B. von Aethanol möglich ist, wird das nächste Kapitel zeigen.

In der letzten Spalte von Tab. 3 sind die A-Werte aufgeführt, die sich aus dem Verhältnis von Profiländerungsgeschwindigkeit  $u$  und Lineargeschwindigkeit des Trägergases zwischen den Körnern  $v$  ergeben. Als Profiländerungsgeschwindigkeit wird der Quotient aus Rohrlänge und Durchbruchzeit angesehen. Es ist  $A \cdot l = v \cdot u$ . Die so gefundenen A-Werte sind bei den Versuchen 1 bis 3 ohne Glycerin-Beladung wesentlich kleiner als die aus der Adsorptionstherme berechneten (vgl. Tab. 1). Der Grund liegt darin, daß die dort berechneten Werte für ge-

Tabelle 2.  
Oberstromversuche an Ton.

V. Nr.	Adsorbens				Trägergas				Adsorbat		Aufgängerfraktionen											
	Form	Schichtdicke	Porosität	Temperatur	Temperatur	Druck	Druck	Druck	Druck	Druck	Druck	Druck	Druck	Druck	Druck	Druck	Druck	Druck	Druck	Druck	Druck	Druck
1	Schicht	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
2	Schicht	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
3	Schicht	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
4	Schicht	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
5	Schicht	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
6	Schicht	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
7	Schicht	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
8	Schicht	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
9	Schicht	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
10	Schicht	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
11	Schicht	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
12	Schicht	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
13	Schicht	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
14	Schicht	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
15	Schicht	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
16	Schicht	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
17	Schicht	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
18	Schicht	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
19	Schicht	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
20	Schicht	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

1) Es ist wieder, das zeigt aus dem vorigen Versuch im Beginn des Schichtes herauskommt, dass es verstanden war, das Adsorbens zwischen den Schichten zu sein.

2) Der erprobte 11 und 12 sind die einzigen Beispiele, wo die durch den Versuch in den Versuchsgasstrom gelangt sind, die im verschiedenen Thermometer

unge Delegationshöhe gehen, während bei den Schichtungsversuchen 21-25 cm NPT eingesetzt waren und die Gesamtfüllung von rd. 100 g in einer Schicht mit 2-10% Me<sub>2</sub> (1 cm NPT) bilden kann. Mit steigender Belegung sinkt der A-Wert, wie auch ein Vergleich der ersten und zweiten Schicht in Tab. 1 zeigt, ab. Die Hauptmenge der Substanz wird also mit kleiner A-Wert über das Adsorbens gesaugt. Einige wenige Schichten werden aber vom 1-Ton recht festgehalten; die Wanderung einer Menge, die erst der Belegung in erster Schicht entspricht, erfolgt schließlich mit dem A-Wert der Tab. I. Dieses Anzeichen der A-Werte von den Werten der Tab. 3 auf die der Tab. I bedingt den stark ausgeprägten Schwanz in den Versuchen 1) bis 3).

Der Verlauf der Oberstromversuche soll bei dem glycerin-belegten Ton etwas eingehender verfolgt werden. Durch einen Doppelpfeil auf der Abszisse in Abb. 1 ist der Zeitpunkt angedeutet, bei dem die eingesetzte Methanol-Menge im Trägergas restlos verdunstet war und an der Adsorbensmasse saß. Sie ist einfach ins der zu dem Zeitpunkt durchverströmten Trägergasmenge und dem Dampfdruck des Methanols bei 0° berechnet. Die Belastung des Tons beginnt z. Z. 0, wo ein methanol-gesättigter Trägergasstrom auf die Adsorbenschicht trifft. Dabei befindet sich der Anfang der Schicht allmählich, bis die adsorbierbare Menge dem Dampfdruck des Methanols entspricht, wobei man sicher Capillarkondensation annehmen muß. Gleichmäßig dringt das Methanol weiter in die Adsorbenschicht vor, wobei der Konzentrationsabfall am vordersten Ende der belegten Zone recht steil ist, da die höheren Konzentrationen infolge des kleineren A-Wertes

schleuniger wandern als die kleineren 1). Am Ende der Verdampfung ist noch kein Methanol durchgebrochen. Der Durchbruch erfolgt erst nach etwa der doppelten Zeit. Dabei läßt man annehmen, daß die Hauptmenge zu der Hälfte der Teoffüllung stirzt. In einer Schicht bilden 50 g Ton 2 cm NPT Methanol. Da etwa die 14fache Menge eingesetzt war, so fand Belegung in etwa 14 Schichten statt. Aus der Durchbruchzeit erhält man einen A-Wert von 34, also praktisch den aus der Isothermen ermittelten Wert (vgl. in Tab. I die letzte Zeile). Im Gegensatz zu den vorigen Versuchen 1) bis 3) ergibt sich für die Gesamtmenge der Substanz (also die Gesamtheit vieler Schichten) der gleiche A-Wert. Dabei ist ein geschlossener Durchbruch des Stoffes zu erwarten, wie er tatsächlich beobachtet wurde. Die Gleichmäßigkeit der A-Werte läßt vielleicht die Deutung zu, daß man es von der Totaloberfläche aus mit ausgerichteten Doppeln zu tun hat, die in einem mittleren Bereich recht gleichmäßig festgehalten werden.

V. Oberstromversuche mit Dampfgemischen.

Für die Trennversuche besaßen wir zunächst eine 150 cm lange Glasröhre mit einer Füllung von rd. 150 g glycerin-belegtem getempertem Ton. Es wurde ein Gemisch von gleichen Volumanteilen Methanol und Äthanol verwendet. In Abb. 2 sind 3 Trennzeiten bei 0° dargestellt. Geprüft wurden der Einfluß der inneren Strömungsgeschwindigkeit v zwischen den Körnern und der Einfluß des Trägergases. Die etwas größere Fläche bei Kurve 2 ist z T durch die größere eingesetzte Menge bedingt. Dem u U. noch Merkenden Unterschied zwischen

1) Z. Physik, 2. B. 1934, 2. 36, 36 (1934)

000041

den beiden Kurven ist kaum eine Bedeutung beizumessen. Die Reinheitsgrade der aufgefundenen Komponenten sind aus Tab. 3 zu ersehen und durchaus befriedigend. Daraus

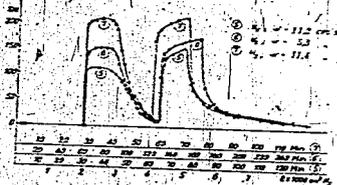


Abb. 8. Oberströmversuche 1 und 2 bei 0° und Atmosphärendruck: Trennung von 0,1 cm<sup>3</sup> flüssigem Methanol-Äthanol-Gemisch (verändert wurden die lineare Strömungsgeschwindigkeit  $v$  zwischen den Körnern und das Trägergas).

ist zu schließen, daß die Sorptionsgeschwindigkeit bei unseren Strömungsgeschwindigkeiten keinen störenden Einfluß ausübt (vgl. auch die Versuche 9 und 10 in Abb. 9, wo  $v = 6,1$  bzw.  $0,8$  cm/s betrug). Diese Annahme wird ferner gestützt durch Kurve 3, die einen Versuch mit Wasserstoff als Trägergas darstellt. Die  $H_2$ -Menge war nur schwer genau auf den Wert von Kurve 3 einzustellen, so daß die Verschiebung der Kurve durch Unterschied im Gasdurchsatz bedingt sein dürfte. Der höhere Ordinatenwert ist durch den gegenüber  $N_2$  kleineren Brechungsindex des  $H_2$  zu erklären. Die recht gute Trennwirkung der Versuche zeigt, daß es bei den nicht sonderlich schwer zu trennenden Stoffen  $CH_3OH$  und  $C_2H_5OH$  möglich ist, unter Belegungsbedingungen zu arbeiten, die von der idealen Forderung, im geradlinigen Isothermengebiet zu bleiben, weit entfernt sind.

Bei der Verwendung von Wasserstoff als Trägergas herrschte über der 450 cm langen Spirale ein Druckabfall von 115 mm Hg. Im Hinblick auf die geplante Unterdruckversuche (s. u.) war dieser Druckabfall zu groß. Wie aus Formel (68) und (69) der vorangehenden Arbeit hervorgeht, ist die Trennwirkung, solange sich keine Längsdiffusion bemerkbar macht, nicht von der Adsorbenschichtlänge, sondern nur von der Adsorbensmenge abhängig. Die Durchbruchzeit hängt dabei nur von der durchgesetzten Gasmenge ab; bei der Beibehaltung des Trägergasdurchsatzes und der Tonmenge könnte man in einem weiten kurzen Rohr den gleichen Versuchverlauf

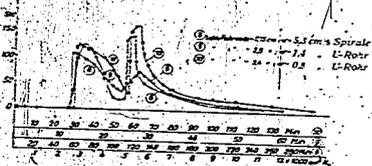


Abb. 9. Oberströmversuche 9 und 10 bei 0° und Atmosphärendruck: Einfluß der Rohrweite auf die Trennung von Methanol-Äthanol-Gemischen bei gleichbleibender Adsorbensmenge (275 g).

20

erwarten wie in einer langen, engen Spirale. Abb. 9 gibt den Einfluß der Rohrweite wieder: Kurve 9 zeigt die Trennwirkung in einer Spirale von 6 m Länge (275 g Ton) bei 7,5 mm lichter Weite, Kurve 10 die Trennung mit gleicher Tonmenge in einem U-Rohr von 28 mm Durchmesser bei einer Schichtlänge von 40 cm. Die U-Röhren wurden immer unter Klopfen möglichst fest gepackt. Für Kurve 10 wurde die gleiche Tonmenge in ein engeres U-Rohr gefüllt, so daß die Schichtlänge 55 cm betrug. Aus dem Kurvenverlauf erkennt man, daß bis zu recht weiten Röhren die Trennwirkung vom Rohrdurchmesser kaum beeinflusst wird. Erst bei zu großer Steigerung des Durchmessers (Versuch 9) treten Störungen auf, die sich in merklicher Verflachung der Kurven auswirken. Die Störungen dürften jedoch wohl weniger durch wirkliche Diffusionserscheinungen als durch ungleichmäßige Strömungsverteilung (z. B. Kanalbildung) bedingt sein.

Ein Ziel vorliegender Arbeit war die Stofftrennung bei möglichst tiefen Temperaturen. Wenn man bei dem Oberströmverfahren die Badtemperatur senkt, so steigen die A-Werte schnell an, zumal die Adsorptionswärmen im allg. größer sind als die Verdampfungswärmen. Um trotz der größeren A-Werte zu verpüfungszeiten zu kommen, muß die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases erhöht werden. Will man dieses Ziel durch erhöhte Gasdurchsätze erreichen, so treten an der Eingangsseite nicht unerhebliche Überdrücke auf, die für die Versuchsführung unangenehm sein können. Prinzipiell schwerwiegend ist jedoch der Umstand, daß bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten und damit geringeren Verweilzeiten die Sorptionsgeschwindigkeit bei der Gleichgewichtseinstellung zwischen Gasphase und Adsorbens nicht mehr mitkommt. Da die Sorption durch Diffusionsprozesse bedingt ist, war es naheliegend, deren Geschwindigkeit durch Druckerniedrigung heraufzusetzen. Da bei konstantem Gasdurchsatz die Lineargeschwindigkeit umgekehrt proportional dem Druck ist, erreicht man gleichzeitig die gewünschte Erhöhung der Trägergasgeschwindigkeit. Die Trennversuche im Unterdruckgebiet sind wieder mit einem Methanol-Äthanol-Gemisch bei -40° durchgeführt und in Abb. 10 wiedergegeben. Zum

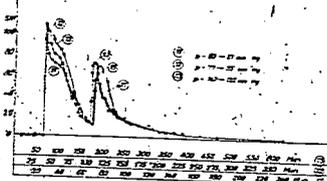


Abb. 10. Oberströmversuche 11, 12 und 13 bei -40° und Unterdruck: Trennung von 0,12 cm<sup>3</sup> flüssigem Methanol-Äthanol-Gemisch.

besseren Vergleich sind die Zeitmaßstäbe so gewählt, daß in der Abbildung die Methanol-Durchbrüche zusammenfallen. Daß der Durchbruch des zweiten Stoffes etwas variiert, dürfte u. a. an Inkonzanz der Versuchsbedingungen liegen. Die Galvanometerausschläge sind für Kurve 12 und 13 mit der entsprechenden Zeitverhältnissen multipliziert, damit die Flächen wieder ein ungefähres Maß für die durchgesetzten Substanzmengen bleiben. Der 0-Punkt der

<sup>1)</sup> E. Wicke, Kolloid. Z. 83, 129 (1940). Der aus den Durchbruchzeiten berechnete A-Wert für die U-Röhre ist kleiner als für die Spirale, was ebenfalls auf ungleiche Strömungsverteilung hinweist.



TITLE PAGE

B. Uebersaetigung bei der spontanen Keimbildung in Wasserdampf.  
Supersaturation for the spontaneous formation of condensation nuclei in water vapors.

Frame Nos. 43 - 48.

Übersättigung bei der spontanen Keimbildung in Wasserdampf<sup>1)</sup>

Von ADOLF SANDER und GERHARD DAMKÖHLER, Braunschweig.

## 1. Problemstellung.

Will man Wasserdampf in der homogenen Phase kondensieren, so ist dazu erfahrungsgemäß eine gewisse Übersättigung erforderlich; d. h. zur Auslösung der Kondensation muß bei vorgegebener Temperatur der Partialdruck des Wasserdampfes über dem Sättigungsdruck liegen. Die Kondensation setzt an sog. Kondensationskeimen ein. Als solche können feste oder flüssige Schwebeteilchen dienen, die entweder in der Gasphase schon von Natur aus vorhanden sind (Staub, Ruß) oder spontan aus den zu kondensierenden Dampfmolekülen selbst gebildet werden. Im folgenden sei nur der letztere Fall betrachtet. Dabei können Gasionen, die die spontane Keimbildung auslösen, oder abwesend sein. Die zur spontanen Keimbildung erforderlichen Übersättigungen sind im allgemeinen erheblich größer als die in Gegenwart von Schwebeteilchen.

Zu Wasserdampf unterhalb  $0^{\circ}$  gehört als kondensierte, thermodynamisch stabile Phase das Eis. Trotzdem muß man nach allen bisherigen Erfahrungen in diesem Temperaturgebiet die spontan gebildeten Primärteilchen vorwiegend als flüssig annehmen; im Einklang mit der Ostwaldschen Stufenregel. Es fragt sich nun, ob dieses auch noch bei beliebig tiefen Temperaturen zutrifft, oder ob nicht vielleicht doch unterhalb einer bestimmten Temperatur auch schon die Keime als Kriställchen entstehen. Diese Frage ist bisher nur theoretisch behandelt worden<sup>2)</sup>, nicht aber experimentell. Zu wurde daher die zur spontanen Keimbildung erforderliche Übersättigung von Wasserdampf in einem möglichst großen Temperaturbereich gemessen, nämlich zwischen  $+35$  und  $-75^{\circ}$ .

## II. Untersuchungsmethode und Apparatur.

Das Arbeitsprinzip war folgendes: Besondere gereinigte Luft von bekanntem Druck, bekannter Temperatur und bekanntem noch unter der Sättigung liegenden Wasserdampfgehalt wird adiabatisch auf einen bestimmten Enddruck entspannt. Dabei tritt Abkühlung ein und, bei entsprechend hohem Entspannungsverhältnis auch Übersättigung. Ist diese groß genug, so beobachtet man Nebelbildung. Die kritische Übersättigung

ist dann erreicht, wenn durch die Entspannung etwa 1 Nebeltropfen je Kubikzentimeter und Sekunde sichtbar wird.

Die Reinigung der Ausgangsluft sowie die Einstellung des Wasserdampfgehaltes geschah nach dem in Fig. 1 wiedergegebenen Schema. In ihm sind auch die verschiedenen benutzten Arbeitsstellen enthalten.

<sup>1)</sup> Aus dem Institut für Motorenforschung der Luftfahrtforschungsanstalt Hermann Göring.

<sup>2)</sup> R. BECKER u. W. DÖRING, Ann. Physik 24, 719 bis 752 (1935). — M. VOLMER, Kinetik der Phasenbildung, S. 200 ff. Dresden-Leipzig 1939.

Die Schwebeteilchen der Ausgangsluft konnten teilweise entfernt werden durch ein Schrottrichter-Bakterienfilter ( $G 5$  auf 3; fiktiver Porendurchmesser nach KUCHOLD =  $1,49 \mu$ ) oder durch eine 200 cm lange Wattenwolle, wobei sich allerdings auch schon eine solche von 10 cm Länge als ausreichend erwiesen hatte. Getrocknet wurde in zwei austauschbaren Ausfrierfällen, die ein 5 cm langes Wattefilter enthielten, und mit flüssigem Säuropf gefüllt wurden. Der Wasserdampfhaltige, durch welchen die gesamte Luft auch nur ein Teilstrom geschickt wurden (für letzteren Fall die zwei Strömungsmanometer), bestand aus zwei hintereinander geschalteten Wasserflaschen mit anschließendem feuchtem Wattefilter, die sämtlich durch einen Hüppler-Thermostaten auf bestimmter Temperatur gehalten waren.

Die endgültige Einstellung des Wasserdampfgehaltes geschah in dem in Fig. 2 gezeichneten Abscheider  $a$ , der auf derselben Temperatur wie die eigentliche Beobachtungskugel  $b$  gehalten wurde. Der den Abscheider  $a$  verlassende und dort völlig gesättigte Gasstrom war dann in der Entspannkugelhülse  $b$  nicht mehr ganz gesättigt, da sich bei der Durchströmung und Füllung benutzten stationären Strömungsleitung und Füllungs von 5 cm/sec in der kapillaren Verbindungsleitung zwischen  $a$  und  $b$  ein Druckgefälle von etwa 10 mm Hg einstellte.

Als *Attothermometer* wurde ein Mathiessen benutzt, das in einem großen Dewar-Gefäß (500 mm Höhe, 250 mm lichte Weite) mit Sichtstreffen untergebracht war. Geköhlt wurde mit flüssigem Sauerstoff, der in ein eintauchendes Glasrohr  $v$  von Zeit zu Zeit eingespritzt wurde. Gerührt wurde mechanisch mit einem elektrisch angetriebenen Propellerrohr  $f$ .

Die Temperaturmessung erfolgte mit einem bei der PTB gezeichneten Hg-Thermometer bzw. mit einem an dieses angeschlossenen selbstregulierten Ni-Tensionsthermometer, das außerdem noch mit einer Zertifikatsausführung verglichen war.

Zur Entspannung des Untersuchungsraumes in der Beobachtungskugel ( $0,71$  l) wurde der Glasball  $e$  (Bohrung 50 mm) schnell gegen einen nichtregulierten großen Vorvakuumpolben (12 l) geöffnet, in dem verschiedene Drucke meßbar eingestellt werden konnten.

In besonderen Versuchen mit einer der Beobachtungskugel gleich großen Entspannkugelhülse ( $0,71$  l) und Vorvakuumpolben (12 l) nicht beobachtet.

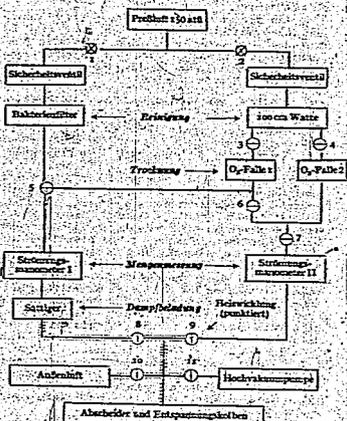
Die Beobachtungskugel war außen mit einem schwarzen Lack (Graphit + Vinylacetylacrylat PC 20) überzogen, um Streulicht abzuhalten. Der Beobachtungslichtstrahl kam über ein Linsensystem von einer

1941  
24. 9. 1941

Bogenlampe erst von unten durch den Sichtstreifen des Dewar-Gefäßes in die Beobachtungskugel *b* und verließ sich in dem Entspannungsbügel *e*. Bei den ersten Versuchen war mit einem kleinen Kinoprojektor gearbeitet worden. Doch erwies sich dessen Licht-

strahlung mit 4 hintereinandergeschalteten Anodenbatterien (je 500 V) verbunden.

Die Beobachtungskugel sowie die gesamte übrige Apparatur konnte mit einem Hochdruckapparat ausgepumpt und dann nach einigem Stehen mit einem Geißler-Rohr auf Dichtigkeit geprüft werden.



Arbeitstagen		
Vorleser I	Tafelrevue II	Klassifizierung der Häufigkeit
		5 6 7
A Bakterienfilter	nicht benutzt	⊕ ⊕ ⊕
B Watte	nicht benutzt	⊕ ⊕ ⊕
C Bakterienfilter	Watte	⊕ ⊕ ⊕
D Watte	Watte	⊕ ⊕ ⊕

Fig. 1. Luftreinigung und Voreinstellung des Wasserdampfgehaltes.

stärke als zu gering, um die gerade bei tiefen Temperaturen nur sehr kleinen Kondensatmengen noch einwandfrei zu erkennen. Die Beobachtung erfolgte von schräg oben durch den Sichtstreifen des Dewar-Gefäßes.

Der *Imperceptibilität des Entspannungsapparates* war entweder der natürliche, oder er war durch Anlegen eines Feldes von etwa 50 Volt/cm in üblicher Weise auf Null gebracht worden. Zu diesem Zwecke waren zwei einander gegenüberliegende innere Elektroden der Beobachtungskugel versetzt und über Pt-Durchschmel-

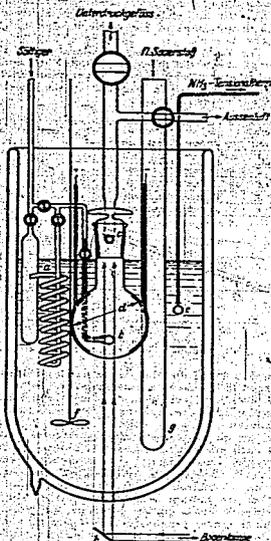


Fig. 2. Apparat.

a = Abscheider, b = Beobachtungskugel, e = Entspannungsbügel, d = Versäuberung, e = Fühler des  $NH_3$ -Tensionsthermometers, f = Rührer, g = Kühlrohr, h = Spiegel.

III. Versuchsergebnisse.

In Fig. 3 sind die gemessenen kritischen Übersättigungen  $p_i/p_{sat}$  als Funktion der absoluten Temperatur  $T$  dargestellt. Dabei bedeutet  $p_{sat}$  den Sättigungsdruck des unterkühlten Wassers, wie er aus den Tafeln von Rohrer<sup>1)</sup> entnommen wurde. Nur bei dem rechts oben liegenden und mit einem Sprung ansteigenden Kurvenast wurde auf den Sättigungsdruck des Eises bezogen, wofür ebenfalls die Zahlen von

<sup>1)</sup> M. Rohrer, Ausführliche Tafeln zur Berechnung der Luftfeuchtigkeit, Leipzig 1941.



stehen, die zu ihrer Bildung einen höheren Wasserdampfpartialdruck benötigen als die bei höherer Temperatur beständige Keimart, wie man durch Vergleich der gestrichelt eingezeichneten Extrapolationskurve mit den wirklichen Messpunkten erkennt. Nach HÄRTEL und DÖRNO, sowie VOLMER sollte in Fig. 3 der Kollek der Übersättigungstemperaturkurve von unten gesehen nicht konvex, sondern konkav sein; aber gerade das konnte innerhalb der verhältnismäßig hohen Messgenauigkeit nicht beobachtet werden.

Bei der theoretischen Behandlung des spontanen Keimbildungsvorganges (in Abwesenheit von Ionen) gehen BECKER und DÖRNO sowie VOLMER von dem gleichen physikalischen Grundgedanken aus: An die Dampfmoleküle lagern sich auf Grund der natürlichen Schwankungen in aufeinanderfolgenden Einzelschritten weitere Dampfmoleküle an. Dabei entstehen Aggregate höherer Molekülzahl, von welchen jedes durch Aufnahme eines weiteren Dampfmoleküls in das nächst höhere Aggregat durch Abgabe eines Dampfmoleküls in das nächst niedere Aggregat übergehen kann. Der Keimbildungsvorgang selbst wird als *stufenlose Kettenabkette* aufgefaßt, so daß jedes Aggregat mit einer bestimmten Häufigkeit vorkommt. Dann läßt sich in prinzipiell einfacher Weise ein Ausdruck für die Keimbildungsgeschwindigkeit ableiten. Für die exakte Auswertung sind allerdings gewisse vereinfachende Annahmen notwendig, und sie wurden von BECKER und DÖRNO, bzw. von VOLMER in etwas verschiedener Weise gemacht. Wir haben ihre Rechnungen nachgeprüft und sind unter denselben physikalischen Voraussetzungen der Theorie, aber auf Grund einer etwas genaueren Rechnung zu einer neuen Formel gekommen. Sie liefert für die Keimbildungsgeschwindigkeit Zahlenwerte, die zwischen die von BECKER und DÖRNO, bzw. von VOLMER hineinfallen. Wir haben also in Abwesenheit von Ionen für die spontane Tropfenkeimbildung folgende theoretische Beziehungen:

BECKER-DÖRNO (s. VOLMER II):

$$J = \frac{Z_1 W_1 O_1}{n_k} \sqrt{\frac{A_1}{3\pi kT}} \exp\left(-\frac{U_1}{kT}\right) \quad (4)$$

VOLMER I:

$$J = \frac{Z_1 W_1 O_1}{2n_k} \sqrt{\frac{A_1}{3\pi kT}} \exp\left(-\frac{U_1}{kT}\right) \quad (5)$$

SAENDER-DAMKÖHLER:

$$J = \frac{Z_1 W_1 O_1}{2n_k} \sqrt{\frac{A_1}{3\pi kT}} \exp\left(-\frac{U_1}{kT}\right) \left[1 - \left(\frac{U_1}{kT}\right)^2\right] \quad (6)$$

Darin bedeuten:

- $Z_1$  = Zahl der sekundlich je Kubikzentimeter gebildeten Keime (s. Zahl der je Kubikzentimeter beobachteten Nuclei).
- $W_1$  = Zahl der Dampfmoleküle je Kubikzentimeter.
- $O_1$  = Zahl der Dampfmoleküle, die bei dem Partialdruck  $p_1$  sekundlich auf 1 cm<sup>2</sup> auftreffen
- $A_1 = \frac{16\pi N_A}{3} \left(\frac{M}{d}\right)^3 \left(\frac{c}{T}\right)^3 \frac{1}{\ln\left(\frac{p_1}{p_{\infty}}\right)}$
- $U_1 = \frac{4}{3} \pi r_0^3 M \rho$
- $N_A$  = Loschmidt'sche Zahl (= 6,0221 · 10<sup>23</sup>)
- $M$  = Gaskonstante je g-Mol (= 8,315 · 10<sup>7</sup> erg/grad)
- $d = M/N_A$  = BOLZMANN'sche Konstante (= 1,3807 · 10<sup>-16</sup> erg/grad)
- $M$  = Molekulargewicht der zu kondensierenden Dampfspezies
- $T$  = absolute Temperatur

$O_1$  = Oberfläche des kugelförmig angenommenen Dampfmoleküls.

$O_2$  = Oberfläche des kugelförmig angenommenen Tropfenkeimes, der mit dem äußeren Wasserdampfpartialdruck  $p_1$  im Gleichgewicht steht.

$n_k$  = Zahl der Dampfmoleküle im Tropfenkeim ( $n_k \approx 100$ )

$A_1$  = Verdampfungswärme je Molekül (bei Wasser  $A_1 \approx 7,4 \cdot 10^{10}$  erg)

$c$  = Oberflächenspannung

$d$  = Moleküldurchmesser

$M$  = Molekulargewicht

$N_A$  = Avogadro'sche Zahl

$\rho$  = Dichte des Tropfenkeimes

$r_0$  = kritischer Keimradius

$U_1$  = freie Energie des Keimes

$U_1 = \sigma O_2 / 3 = \text{Keimbildungsarbeit}$

$A_1$  läßt sich mit der THOMSON'schen Gleichung

$$\frac{dO_1}{dn_1} = kT \ln \frac{p_1}{p_{\infty}} \quad (7)$$

auf die Übersättigung  $p_1/p_{\infty}$  zurückführen, worin  $p_1$  Partialdruck des zu kondensierenden Dampfes und  $T$  die Temperatur  $T$ .

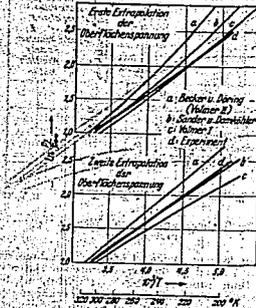


Fig. 4. Theoretische und experimentelle Übersättigungskurven für Wasserdampf.

$p_{\infty}$  = Sättigungsdampfdruck des zu kondensierenden Dampfes bei der Temperatur  $T$ .

$O_1$  und  $O_2$  bedeuten: Mit  $O_1 = O_2 = \sigma n_k^2$

folgt  $A_1 = \frac{16\pi N_A}{3kT} \left(\frac{M}{d}\right)^3 \frac{1}{\ln\left(\frac{p_1}{p_{\infty}}\right)}$

Für kugelförmige Tropfen gilt mit der Kondensationsdichte  $d$

$$O_2 = 36\pi \left(\frac{M}{d}\right)^3 \quad (10)$$

und damit  $A_1 = \frac{16\pi N_A}{3kT} \left(\frac{M}{d}\right)^3 \left(\frac{c}{T}\right)^3 \frac{1}{\ln\left(\frac{p_1}{p_{\infty}}\right)}$

Nach den Gleichungen (10) und (4) bis (6) gehört zu einer bestimmten Übersättigung  $p_1/p_{\infty}$  eine ganz bestimmte Keimbildungsgeschwindigkeit  $J$ . Wird diese  $J$  Teilchen/cm<sup>2</sup>sec. so haben wir die in unseren Messungen beobachtete kritische Übersättigung, die in Fig. 3 eingetragen ist.

In den Fig. 4a und 4b sind die experimentellen Übersättigungen (in Abwesenheit von Ionen) der vor-

legenden Arbeit den theoretisch berechneten Kurven gegenübergestellt. Bei diesen wurden für die Oberflächenspannung des Wassers oberhalb 0° die Zahlenwerte von MOSER<sup>1)</sup> benutzt. Sie liegen unter den bekannten Literaturwerten<sup>2)</sup> am höchsten (vgl. Fig. 5) und dürften auch aus diesem Grunde am richtigsten sein, zumal man durch geringe Verunreinigungen mit kapillaraktiven Stoffen<sup>3)</sup> sehr leicht die Oberflächenspannung erniedrigen, kaum aber erhöhen kann. Unterhalb 0° müßten die Oberflächenspannungswerte extrapoliert werden. Wie aus Fig. 4 zu erkennen ist, zeigt die beste Übereinstimmung mit unseren Meßpunkten unsere neue theoretische Formel, wenigstens oberhalb e<sup>0</sup>. Darunter aber ergibt unsere zunächst willkürlich durchgeführte erste Extrapolation der Oberflächenspannungswerte (Kurveast b in Fig. 5) zu hohe Übersättigungen. Wir sind daher den

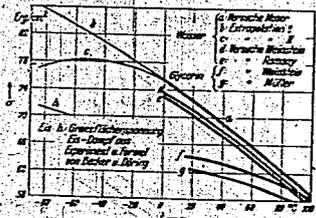


Fig. 5. Oberflächenspannung von Wasser, Glycerin und Eis.

umgekehrten Weg gegangen. Unter der Annahme, daß unsere neue Formel (6) die experimentellen Daten im gesamten Temperaturgebiet bis -62° richtig wieder- gibt, haben wir aus ihnen die Oberflächenspannung des Wassers rückwärts errechnet und so den Kurvenast c in Fig. 5 erhalten. Er ist stark gekrümmt, was aber in Anbetracht der stärker gekrümmten Kurven d und e von RAMSAY und SHIELDS und von WEINSTEIN<sup>4)</sup> für Wasser sowie der Glycerinkurve f und g<sup>5)</sup> (Glycerin Oberflächenspannung des Wassers bei etwa -50° ein Maximum, d. h. nicht weit entfernt von der Stelle, wo der Knick in der Übersättigungstemperaturkurve (vgl. Fig. 3) gefunden wurde.

<sup>1)</sup> MOSER, L. B. *Ex. II*, 148, L. B. I, 199.  
<sup>2)</sup> Vgl. auch RAMSAY und SHIELDS u. WEINSTEIN, L. B. I, 199.  
<sup>3)</sup> Die geringen Unterschiede zwischen Experiment und Theorie oberhalb 0° sind höchstwahrscheinlich reell und dürften darauf beruhen, daß in unserer viskosären Reaktionskette bei zu hohem Wasserdampfdruck die überkeimgroßen Molekülaggregate überhitzt sind, weil die Kondenswärme nicht schnell genug abgeleitet werden kann. Auf diesen Punkt, der in der bisherigen Theorie noch nicht berücksichtigt wurde, soll an anderer Stelle eingegangen werden.  
<sup>4)</sup> L. B. I, 199.  
<sup>5)</sup> L. B. I, 255 und L. B. II, 156.

Für die Geschwindigkeit der Kristallkeimbildung hatten BECKER und DÖRING (l.c.) ebenfalls eine Formel abgeleitet, die auf denselben physikalischen Grundgedanken beruht wie die Formel für die Tropfenkeimbildung. Allerdings war bei der Ableitung der Kristallkeimformel eine wesentlich größere Zahl veranschaulicht der Annahmen notwendig, weil beim Kristallwachsen können und damit ein Aggregat von Molekülen sehr verschiedene Formen annehmen; kann im Gegensatz zum kugelförmigen Tropfen. Die BECKER-DÖRINGsche Formel für die Geschwindigkeit der Kristallkeimbildung in Abwesenheit von Ionen lautet mit unseren obigen Berechnungen:

$$J = 4\pi N_0 Z_1 W_1 O_1 \frac{A_0}{kT} e^{-\frac{A_0}{kT}} \quad (12)$$

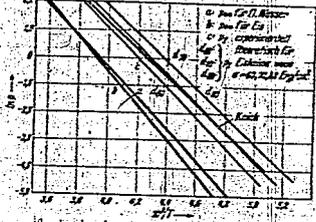


Fig. 6. Sättigungsdrucke (p<sub>s</sub>) und Übersättigungsdrucke (p) des Wasserdampfes.

Darin stellt  $A_0 = \sigma \alpha_0 / \lambda$  die Bildungsarbeit des festen Kristallkeimes dar. Sie hängt sowohl von der heute noch unbekanntem Grenzflächenspannung zwischen fester und gasförmiger Phase ab als auch von der Oberfläche des maßgeblichen Kristallkeimes; dessen Form zwar nach BECKER und DÖRING möglichst gedrungen sein muß, aber doch nicht genau festliegt. Für einen schiefelförmigen Keim, mit dem auch wir nachher rechnen, ergibt sich aus Gleichung (8)

$$C = 6 \cdot \left( \frac{M}{\rho \cdot \lambda} \right)^2 \quad (13)$$

und damit aus Gleichung (9)

$$\frac{A_0}{kT} = \frac{32 N_0}{E_0} \left( \frac{M}{\rho} \right)^2 \left( \frac{\sigma}{\lambda} \right)^2 \frac{1}{\ln \frac{p}{p_s}} \quad (14)$$

Man darf zwar einzelnen Zahlenwerten, die mit den Gleichungen (12) und (14) gewonnen sind, keine allzu große Bedeutung beimessen, wohl aber einen Temperaturegang der kritischen Übersättigung

$$\left( \frac{p}{p_s} \right)_{\text{krit}} \text{ für } J = 1 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

denn Gleichung (12) stellt ja nichts anderes dar als den allgemeinen ARHENIUSschen Ausdruck für eine Reaktionsgeschwindigkeit mit der Aktivierungswärme  $A_0$ , der durchaus plausibel erscheint und von VOLMER auch schon vor der Arbeit von BECKER und DÖRING für die Keimbildung angenommen wurde.

Beitrag zur Kenntnis der Eigenschaften der organischen Verbindungen in Wasserlösungen

Es sind als Funktionen der Temperatur, der Lösungsdruck von unpolaren Wasser-Lösungen und von der Natur des Lösungsmittels... (text continues with scientific details)

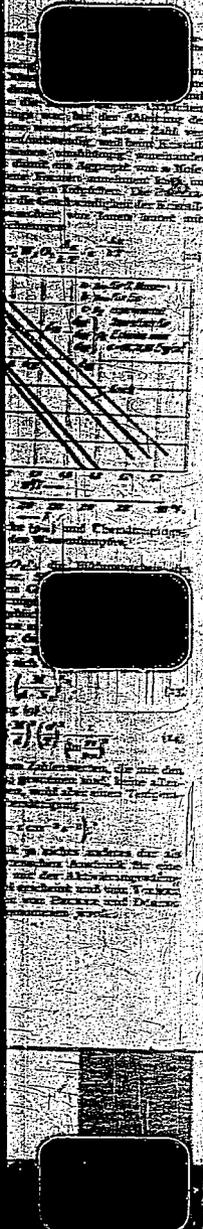
Wie der durch unsere Beobachtungen in Fig. 1... (text continues with scientific details)

Der aus Fig. 1 hervorgehende Temperaturkoeffizient... (text continues with scientific details)

Es ist zu bemerken, dass die Temperaturkoeffizienten... (text continues with scientific details)

Die Temperaturkoeffizienten der Lösungsdruck... (text continues with scientific details)

Die Temperaturkoeffizienten der Lösungsdruck... (text continues with scientific details)





TITLE PAGE

6. Die Wasserdampfdissociation.  
Thermal dissociation of water vapor.

Frame Nos. 49 - 63



Die Wasserdampfdissoziation<sup>1)</sup>

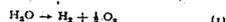
Von GERHARD DAMKÖHLER und RUDOLF EDSE, Braunschweig.

Will man eine chemische Reaktion technisch durchführen, so wird man zunächst immer nach der Lage des Gleichgewichts fragen, an zweiter Stelle nach der Reaktionsgeschwindigkeit. Für die experimentelle Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten stehen die verschiedensten Methoden zur Verfügung! Sie gehen fast alle auf NERNST zurück. Dieser Punkt wird von uns jüngeren Physikochemikern, die die stürmische Entwicklung zu Beginn dieses Jahrhunderts nicht mehr miterlebt haben, nur allzu leicht übersehen. Man denkt bei chemischen Gleichgewichten meist nur an die NERNSTSCHE Näherungsformel bzw. an den dritten Hauptsatz, aus dem ja schließlich die statistische Methode der Gleichgewichtskonstantenberechnung entstanden ist; allerdings erst, nachdem M. PLANCK der Entropie einen definierten Absolutwert zugeschrieben hatte<sup>2)</sup>. Nun hat diese statistische Methode zweifellos auch ihre große Bedeutung, und sie liefert z. B. für das Hochtemperaturgebiet heute die sichersten Gleichgewichtskonstanten. Aber für mehr als dreiatomige Moleküle ist ihre Genauigkeit doch sehr beschränkt. Man ist dann wieder auf experi-

<sup>1)</sup> Aus dem Institut für Motorenforschung der Luftfahrtforschungsanstalt Hermann Göring, Braunschweig.

<sup>2)</sup> In der BOLTZMANNSCHE Beziehung  $S = k \ln W$  ist nach PLANCK die thermodynamische Wahrscheinlichkeit  $W$  die Zahl der unterscheidbaren Mikrozustände, die den Makrozustand des Systems darstellen. Diese PLANCKSCHE Definition ist auch in der späteren BOSE- bzw. FERMI-Statistik erhalten geblieben.

mentelle Methoden angewiesen, insbesondere bei komplizierteren Stoffen, wie sie in der Technik nicht selten sind. Wie experimentell Gleichgewichtskonstanten bestimmt werden können, haben NERNST und seine Schule am eingehendsten bei der H<sub>2</sub>O-Dampfdissoziation gezeigt. Dieses Beispiel ist um so interessanter, als wir die damaligen experimentellen Ergebnisse mit den heute zur Verfügung stehenden genaueren statistischen Auswertungen vergleichen können. In Tabelle 1, die dem NERNSTSCHE Lehrbuch „Theoretische Chemie“ [1] entnommen ist, sind die für die Reaktion



ermittelten Dissoziationsgrade  $\alpha$  zusammengestellt unter Angabe der Untersuchungsmethode und des Beobachters.

Dabei gehen, wie nochmals hervorgehoben werden muß, sämtliche Methoden auf NERNST zurück, auch wenn sie experimentell von anderen Autoren durchgeführt wurden, wie z. B. unter Ziffer 1, 3, 8—10, 11—15. Die berechneten Dissoziationsgrade in Spalte 4 der Tabelle 1 ergaben sich aus der mehrgliedrigen Interpolationsformel von W. SIEGEL, welcher für  $K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$  [mol/l] den Ausdruck erhielt:

$$\lg K_c^{\text{SIEGEL}} = -24,9001 + 1,335 \lg T - 0,0015 \cdot 10^{-4} T^2 + 1,37 \cdot 10^{-10} T^3 - 0,665 \cdot 10^{-10} T^4 + 1,91 \cdot 10^{-10} T^5 - 1,08 \quad (2)$$

Tabelle 1. Dissoziation von H<sub>2</sub>O-Dampf.

Nr.	T° in °C	100 z beob.	100 z ber.	Methode	Beobachter
1	290	(0,46—0,48) · 10 <sup>-2</sup>	0,466 · 10 <sup>-2</sup>	elektromotorische Kraft	G. N. LEWIS, Z. physik. Chem. 55, 465—476 (1904). — J. N. BOBBSIEG, Z. physik. Chem. 65, 84—92 (1908)
2	700	7,6 · 10 <sup>-3</sup>	5,4 · 10 <sup>-3</sup>	Kombination von Gleichgewichten	W. NERNST, Z. Elektrochem. 15, 687 (1909) (berechnet von W. SIEGEL, Ziffer 11—15)
3	1300	0,0027	0,0029	erhitzter Pt-Draht-Kontakt	J. LANGMUIR, J. amer. chem. Soc. 28, 1357—1379 (1906)
4	1397	0,0076	0,0085	Durchströmungsmethode	W. NERNST u. H. v. WARTENBERG, Z. physik. Chem. 56, 534—547 (1909)
5	1480	0,0189	0,0221	erhitzter Pt-Draht-Kontakt	J. LANGMUIR, Ziffer 3
6	1500	0,0197			
7	1561	0,034	0,0369	Durchströmungsmethode	W. NERNST u. H. v. WARTENBERG, Ziffer 4
8	1705	0,102	0,107	halbdurchlässige Pt-Wand	L. LÖWENSTEIN, Z. physik. Chem. 54, 715—726 (1906)
9	2155	1,18	1,18	halbdurchlässige Pt-Wand	H. v. WARTENBERG, Z. physik. Chem. 56, 513—533 (1909)
10	2257	1,77	1,76		
11	2337	2,8	2,7	Explosion in einer Kugelbombe	
12	2597	4,5	4,1	zentrale Zündung	N. BJERRUM, Z. physik. Chem. 79, 513—536 (1914)
13	2684	6,2	6,6	zentrale Zündung	W. SIEGEL, Z. physik. Chem. 87, 941—968 (1914)
14	2731	8,2	7,4	zentrale Zündung	
15	3092	13,0	15,4	zentrale Zündung	



000951

Tabelle 2. Alte und neue Gleichgewichte

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$T^{\circ}\text{Abs}$	500	600	700	800	900	1000
$K_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{alt}}$	$1,994 \cdot 10^{-10}$	$6,597 \cdot 10^{-10}$	$1,430 \cdot 10^{-10}$	$2,500 \cdot 10^{-10}$	$2,764 \cdot 10^{-10}$	$9,090 \cdot 10^{-11}$
$K_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{neu}}$	$1,603 \cdot 10^{-10}$	$5,672 \cdot 10^{-10}$	$1,285 \cdot 10^{-10}$	$2,395 \cdot 10^{-10}$	$2,434 \cdot 10^{-10}$	$8,908 \cdot 10^{-11}$
$\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{neu}}}{K_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{alt}}}$	1,244	1,163	1,117	1,087	1,070	1,051

Erste H<sub>2</sub>O-Dissoziation:

$K_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{neu}}$	500	600	700	800	900	1000
$2,520 \cdot 10^{-10}$	$7,236 \cdot 10^{-10}$	$5,750 \cdot 10^{-10}$	$2,375 \cdot 10^{-10}$	$4,812 \cdot 10^{-10}$	$4,582 \cdot 10^{-10}$	
$4,715 \cdot 10^{-10}$	$2,053 \cdot 10^{-10}$	$2,100 \cdot 10^{-10}$	$1,020 \cdot 10^{-10}$	$2,144 \cdot 10^{-10}$	$2,770 \cdot 10^{-10}$	
$8,500 \cdot 10^{-10}$	$5,836 \cdot 10^{-10}$	$7,074 \cdot 10^{-10}$	$4,433 \cdot 10^{-10}$	$1,141 \cdot 10^{-10}$	$1,074 \cdot 10^{-10}$	
$7,643 \cdot 10^{-10}$	$1,652 \cdot 10^{-10}$	$2,803 \cdot 10^{-10}$	$1,015 \cdot 10^{-10}$	$5,590 \cdot 10^{-10}$	$1,012 \cdot 10^{-10}$	
$3,057 \cdot 10^{-10}$	$4,707 \cdot 10^{-10}$	$1,024 \cdot 10^{-10}$	$2,774 \cdot 10^{-10}$	$2,708 \cdot 10^{-10}$	$1,114 \cdot 10^{-10}$	

Zweite H<sub>2</sub>O-Dissoziation:

$K_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{neu}}$	500	600	700	800	900	1000
$2,520 \cdot 10^{-10}$	$7,236 \cdot 10^{-10}$	$5,750 \cdot 10^{-10}$	$2,375 \cdot 10^{-10}$	$4,812 \cdot 10^{-10}$	$4,582 \cdot 10^{-10}$	
$4,715 \cdot 10^{-10}$	$2,053 \cdot 10^{-10}$	$2,100 \cdot 10^{-10}$	$1,020 \cdot 10^{-10}$	$2,144 \cdot 10^{-10}$	$2,770 \cdot 10^{-10}$	
$8,500 \cdot 10^{-10}$	$5,836 \cdot 10^{-10}$	$7,074 \cdot 10^{-10}$	$4,433 \cdot 10^{-10}$	$1,141 \cdot 10^{-10}$	$1,074 \cdot 10^{-10}$	
$7,643 \cdot 10^{-10}$	$1,652 \cdot 10^{-10}$	$2,803 \cdot 10^{-10}$	$1,015 \cdot 10^{-10}$	$5,590 \cdot 10^{-10}$	$1,012 \cdot 10^{-10}$	
$3,057 \cdot 10^{-10}$	$4,707 \cdot 10^{-10}$	$1,024 \cdot 10^{-10}$	$2,774 \cdot 10^{-10}$	$2,708 \cdot 10^{-10}$	$1,114 \cdot 10^{-10}$	

der Gleichgewichtskonstanten der ersten H<sub>2</sub>O-Dissoziation. Und es war vielleicht eine gute Vorsehung, die ihn davor bewahrte, den Verbrennungsvorgang in der Bombe so zu zergliedern, wie es L. FLAMM und H. MACHE getan haben. Denn dann wäre die Explosionsmethode vielleicht gar nicht geboren worden. Allerdings bleibt damit unserer und späteren Generationen die Aufgabe, nun diese Schwierigkeiten Stück für Stück aus dem Wege zu räumen. Hier ist eine vorläufige Aufgabe die Bestimmung der zweiten H<sub>2</sub>O-Dissoziationskonstante, für welche zwar die in Gli-

Tabelle 3. Dissozierender H<sub>2</sub>O-Dampf bei 1.0 Atm und verschiedenen Temperaturen.

$$K_1 = \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad K_2 = \frac{p_{\text{OH}} \cdot p_{\text{H}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad K_3 = \frac{p_{\text{H}}}{p_{\text{H}_2}}, \quad K_4 = \frac{p_{\text{O}}}{p_{\text{O}_2}}$$

$$p_{\text{H}_2} = 2p_{\text{H}_2} + 2p_{\text{H}} + p_{\text{O}_2} + p_{\text{O}}; \quad p_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2} + 2p_{\text{O}} + p_{\text{O}}; \quad p_{\text{H}_2\text{O}} = 2p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}}$$

$T^{\circ}\text{Abs}$	2200	2400	2600	2800	3000	3200	Remerkung
$K_1$	0,00118	0,00373	0,0098	0,0228	0,0476	0,0903	
$K_2$	0,00147	0,00532	0,0136	0,0308	0,0610	0,119	$\Delta E_0^{\text{H}} = 64 \text{ kcal}$
$K_3$	0,00180	0,00667	0,0153	0,0358	0,0709	0,139	$\Delta E_0^{\text{H}} = 63 \text{ kcal}$
$K_4$	0,00592	0,0167	0,0400	0,0849	0,163	0,291	
$K_5$	0,00255	0,0092	0,0244	0,0570	0,118	0,222	
$p_{\text{H}_2\text{O}}$	0,0674	0,0225	0,0833	0,2413	0,597	0,4249	$\Delta E_0^{\text{H}} = 64 \text{ kcal}$
$p_{\text{H}_2}$	0,06493	0,02145	0,08452	0,2453	0,58508	0,4124	$\Delta E_0^{\text{H}} = 63 \text{ kcal}$
$p_{\text{H}}$	0,0032	0,01045	0,0185	0,02553	0,0301	0,0481	
$p_{\text{O}_2}$	0,0050	0,0173	0,03047	0,05373	0,08373	0,1253	
$p_{\text{O}}$	0,01583	0,03375	0,06147	0,1000	0,1422	0,1748	
$p_{\text{H}_2\text{O}}$	0,01583	0,02679	0,05394	0,09328	0,1422	0,1753	
$p_{\text{H}}$	0,01599	0,03355	0,06304	0,10328	0,1422	0,1756	
$p_{\text{O}_2}$	0,0002	0,00094	0,00332	0,00963	0,02333	0,0487	
$p_{\text{O}}$	0,0002	0,00094	0,00319	0,00920	0,0220	0,0429	
$p_{\text{H}}$	0,00075	0,00307	0,00992	0,0265	0,06146	0,1217	
$p_{\text{H}_2\text{O}}$	0,00075	0,00307	0,0101	0,0265	0,0619	0,1218	
$P = \sum p_i$	1,00068	1,00820	1,00019	0,99959	0,99931	0,9997	
$n_{\text{O}}$	0,00065	0,00209	0,00609	0,01609	0,04015	0,08007	
$n_{\text{H}}$	0,00593	0,02383	0,05473	0,10127	0,16483	0,2513	
$n_{\text{H}_2}$	0,98591	0,97383	0,94425	0,90127	0,83483	0,7513	
$n_{\text{H}_2\text{O}}$	1,07351	1,94776	1,80314	1,80273	1,60986	1,5023	
$n_{\text{H}_2\text{O}}$	1,07351	1,94776	1,80314	1,80273	1,60986	1,4958	
$n_{\text{H}_2\text{O}}$	0,0235	0,0300	0,0085	0,17755	0,29253	0,43473	
$n_{\text{H}_2\text{O}}$	0,0235	0,0300	0,10515	0,17755	0,29102	0,44725	
$n_{\text{H}_2\text{O}}$	0,0143	0,0303	0,0553	0,0925	0,1425	0,2059	(ber.)

000052

konstanten für die H<sub>2</sub>O-Dissoziation  
 $K_{2,200} = \frac{P_{OH}^2}{P_{H_2O}}$

1500	2000	2500	3000	3500	Experiment
<b>H<sub>2</sub>O → H<sub>2</sub> + 1/2 O<sub>2</sub></b>					
2,001 · 10 <sup>-8</sup>	3,077 · 10 <sup>-8</sup>	6,100 · 10 <sup>-8</sup>	1,291 · 10 <sup>-7</sup>	1,753 · 10 <sup>-7</sup>	experimentell ΔE <sup>0</sup> = 57,03 kcal <sup>1</sup>
1,566 · 10 <sup>-8</sup>	2,845 · 10 <sup>-8</sup>	5,883 · 10 <sup>-8</sup>	1,449 · 10 <sup>-7</sup>	1,896 · 10 <sup>-7</sup>	
1,074	1,081	1,037	0,964	0,925	
<b>H<sub>2</sub>O → 1/2 H<sub>2</sub> + OH</b>					
2,187 · 10 <sup>-8</sup>	4,874 · 10 <sup>-8</sup>	1,254 · 10 <sup>-7</sup>	1,093 · 10 <sup>-7</sup>	5,136 · 10 <sup>-8</sup>	ΔE <sup>0</sup> = 62 kcal <sup>1</sup>
1,963 · 10 <sup>-8</sup>	3,759 · 10 <sup>-8</sup>	1,025 · 10 <sup>-7</sup>	9,244 · 10 <sup>-8</sup>	4,448 · 10 <sup>-8</sup>	ΔE <sup>0</sup> = 63 kcal <sup>1</sup>
1,417 · 10 <sup>-8</sup>	3,946 · 10 <sup>-8</sup>	3,384 · 10 <sup>-8</sup>	7,816 · 10 <sup>-8</sup>	3,352 · 10 <sup>-8</sup>	ΔE <sup>0</sup> = 64 kcal <sup>1</sup>
7,958 · 10 <sup>-9</sup>	3,200 · 10 <sup>-8</sup>	6,854 · 10 <sup>-8</sup>	6,609 · 10 <sup>-8</sup>	3,336 · 10 <sup>-8</sup>	ΔE <sup>0</sup> = 65 kcal <sup>1</sup>
5,710 · 10 <sup>-9</sup>	3,781 · 10 <sup>-8</sup>	5,604 · 10 <sup>-8</sup>	5,587 · 10 <sup>-8</sup>	2,889 · 10 <sup>-8</sup>	ΔE <sup>0</sup> = 66 kcal <sup>1</sup>

chung (1) eingehende PLANKSchen thermodynamischen Potentiale hinreichend bekannt sind, nicht aber die Dissoziationsenergie ΔE<sup>0</sup> am absoluten Nullpunkt. Die aus der Literatur ableitbaren Werte schwanken zwischen 62 und 67,4 kcal, wobei die jüngsten Werte die höheren sind. Wir haben uns nun in der letzten Zeit etwas eingehender mit den bisherigen Arbeiten der ΔE<sup>0</sup>-Bestimmung beschäftigt und sind dabei zu der Überzeugung gekommen, daß vielfach falsch ausgewertet wurde. Zum Teil läßt man diese Fehler nachträglich richtigstellen. Dabei gelang es uns durch Neuauswertung der Versuche von O. RIECHMEIER, H. SENFTLEBEN, H. PASTORFF [9] eine untere Grenze ΔE<sup>0</sup> > (63,4 ± 1) kcal abzuleiten, durch Auswertung der bisher unbeachtet gebliebenen H<sub>2</sub>O-Photodissoziation nach R. S. SHARMA [9] (verbunden mit der H<sub>2</sub>O-Zersetzung nach G. L. MATHÉSON und O. MAASS [10]) sowie der H<sub>2</sub>O- und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Verdampfungswärme [11] dagegen einen oberen Grenzwert ΔE<sup>0</sup> < (64,5 ± 0,9) kcal. Zwischen diesen Grenzen liegt ferner der alte Wert von K. F. BOSHOFFER und H. REICHARDT mit 64,0 kcal und der durch Berichtigung der Arbeit von L. AVRAMENKO und V. KONDRATJEW [12] von uns neu berechnete Wert von etwa 64,4 kcal. Außerhalb des von uns für wahrscheinlich gehaltenen Gebietes zwischen (63,4 ± 1) und (64,5 ± 0,9) kcal liegen zur Zeit:

- a) die mit der Explosionsmethode gefundenen Werte 62 kcal [13] und 63 kcal [14], wo aber (wie schon oben hervorgehoben wurde) beide Male unzureichend ausgewertet wurde.
- b) die Werte 69,7 bzw. 56,9 kcal, die sich aus den wenigen von TANAKA und KOANA [15] beobachteten Schwingungsquanten des OH im 11<sup>ter</sup>, bzw. 12<sup>ter</sup> Zustand mit gleicher Wahrscheinlichkeit ergeben. Ohne Grund werden bisher die 69,7 kcal bevorzugt.
- c) eine Auswertung der Versuche von O. RIECHMEIER, H. SENFTLEBEN, H. PASTORFF durch E. WICKER [16], die sicher irrig ist.

d) der aus den Versuchen von R. J. DWYER [17] ableitbare Wert 66,01 kcal<sup>1</sup>, wobei allerdings von diesen Versuchen bisher nur eine kurze Notiz von 1/2 Druckseite veröffentlicht ist, so daß Einzelheiten der Meßmethode und des Auswertungsverfahrens nicht ersichtlich sind.

Ein endgültiger Wert für die Wärmetönung der zweiten Wasserdampfdissoziation wird sich natürlich erst durch eine sorgfältige Neubestimmung gewinnen lassen. Dabei dürfte unter den von uns hier ausgetesteten Methoden nur die Explosionsmethode (verbunden mit einem entsprechend verfeinerten Auswertungsverfahren) in Frage kommen, obwohl sie sicher nicht die empfindlichste ist und von den optischen Methoden (Linienabsorption nach L. AVRAMENKO und V. KONDRATJEW, Gesamtabsorption nach K. F. BOSHOFFER und H. REICHARDT, H<sub>2</sub>O-Dissoziation nach R. S. SHARMA) an Genauigkeit wahrscheinlich übertroffen wird. Die Methode der halbdurchlässigen Wand, die sich nach den schönen Versuchen von H. v. WÄRTENBERG vielleicht zu einer Präzisionsmethode hätte ausgestalten lassen, ist leider für die Bestimmung der zweiten Wasserdampfdissoziation nicht geeignet; denn diese Methode mißt nur den H<sub>2</sub>-Partialdruck, und dieser hängt nach Tabelle 1 von der Dissoziationsenergie ΔE<sup>0</sup> praktisch nicht ab.

Wie stark sich eine Unsicherheit in der Dissoziationswärme auf die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten auswirkt, übersieht man am einfachsten an dem unteren Teil der Tabelle 2, wo mit verschiedenen ΔE<sup>0</sup>-Werten gerechnet wurde. Soll eine Gleichgewichtskonstante bei 1000° abs auf 1% genau bestimmt werden, so darf übrigens nach Gleichung (4) der Fehler ΔΔE<sup>0</sup> in ΔE<sup>0</sup> nur

$$\Delta \Delta E^0 = RT \frac{\Delta K}{K} = 1,956 \cdot 1000 \cdot 0,01 \text{ cal} \approx 0,2 \text{ kcal} (6)$$

betragen, und eine entsprechende Genauigkeit ist 1) Die Technik interessiert sich bei Auswertberechnungen durchaus für so genaue Daten!

300953

375

Die Chem.

auch die den statistisch berechneten ( $\bar{L}_0 - \bar{S}^2$ )  
Werten im Einklang. Es ist also keineswegs eine  
Spezialfalle, wenn man die Definition der  
letztenter Kalorien mit Angabe (vgl. Fußnote 2 auf  
S. 311) und ebenso wird es jetzt verständlich, daß  
man bei kondensierten Molekülen die Gleich-  
gewichtskonstante wohl nie mit der hier zuletzt  
verlangten Genauigkeit wird berechnen können;  
denn Einfüsse wie Asymmetrie der Schwin-  
gungen, Kopplung zwischen Rotation und Schwin-  
gung, gebundene Drehbarkeit und eine Bindung  
bzw. bringen schon Unsicherheiten der obigen  
Größenordnung mit sich. Als um so wertvoller  
werden wir aber dann auch die experimentelle  
Leistung NIKKORS einschätzen, der uns die Mög-  
lichkeit der Gleichgewichtsmessung in unläslicher  
Weise aufzeigt hat.

Literatur.

1. W. NIKKOR, *Theoretische Chemie*, 11. — 15. Aufl.,  
S. 775. Stuttgart, 1929. — 2. K. F. BOHRINGER u.  
H. ZSCHMIDT, *Z. physik. Chem.*, A 139, 75—97  
(1929). — 3. W. SIEGEL, *Z. physik. Chem.*, 87,  
641—668 (1914). — 4. B. HANSEN, *Proc. Roy.  
Soc. London* A 17, 357—415 (1906). — 5. L. FLECK u.  
H. MAYER, *Werk. Ber.*, 128, 22, 57—64 (1917). —  
6. H. MAYER, *Die Physik der Verbrennungsvorgänge*,  
S. 345f., Leipzig, 1914. — 7. G. DANIELSSON, *Z. Elektro-  
chem.*, 43, 62—64, 110—114 (1939). — 7. E. LEWIS  
u. G. V. ELLIS, *J. chem. Phys.*, 2, 261—263, 695—698  
(1934). — 8. O. RUDOLPH, H. SANDER u.  
H. FLECK, *Ann. Physik*, 29, 202—213 (1931). —  
9. E. S. STARBUCK, *Proc. Acad. Sci. U.S.A.*, 1934,  
4, 55—58 (1934/35). — 10. G. L. MACKENZIE u. G. MAAS,  
*J. Amer. chem. Soc.*, 51, 674—687 (1929). — 11. O. MAAS  
u. F. G. HERRERT, *J. Amer. chem. Soc.*, 46, 2693—2700  
(1924). — 12. L. ARKATOV u. V. KONDRASHIN,  
*Acta physicochem. (Moskau)*, 7, 97 (1937). — 13. E.  
WOLF u. M. MAYER, *Z. physik. Chem.*, B 59, 117—135  
(1931). — 14. B. LEWIS u. G. V. ELLIS, *J. chem. Phys.*,  
2, 63—71 (1934). — 15. TOSHIYUKI KAWA u. IYUO KAWABE,  
*Proc. phys. math. Soc. Japan*, 23, 195—200 (1934). — 16.  
E. WICK, *Eng. chem. Analyt.*, 20, 1—48 (1948). — 17.  
R. J. DAVIES, *Physic. Rev.* (2), 57, 914 (1941).

TITLE PAGE

7. Zusammensetzung dissozierender Verbrennungsgase und  
die Berechnung simultaner Gleichgewichte.  
Composition of dissociating combustion gases and  
the calculation of simultaneous gas equilibria.

Frans Nos. 54 - 63

Sonderdruck aus „Zeitschrift für Elektrochemie“ 49, 178—186 (1943).

000054

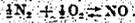
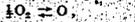
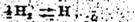
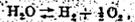
ZUSAMMENSETZUNG DISSOZIIERENDER VERBRENNUNGSGASE UND DIE  
BERECHNUNG SIMULTANER GLEICHGEWICHTE

Von Gerhard Danzländer und Ewald Edse.

(Aus dem Institut für Motorenforschung der Luftfahrtforschungsanstalt Hermann Göring.)

000055

Will man Verbrennungstemperaturen, Wärmehalte, Entropien oder sonstige thermodynamische Funktionen von dissoziierenden Verbrennungsgasen berechnen, so ist zunächst die Gaszusammensetzung zu ermitteln. Sie wird bestimmt durch die folgenden Dissoziationsreaktionen:



Im thermodynamischen Gleichgewicht muß für jede dieser Reaktionen das Massenwirkungsgesetz erfüllt sein, d. h. zwischen den Partialdrücken der einzelnen Komponenten gelten die Beziehungen:

$$K_1 = \frac{p_{\text{CO}} \sqrt{p_{\text{O}_2}}}{p_{\text{CO}_2}} \quad (7) \quad K_2 = \frac{p_{\text{H}_2} \sqrt{p_{\text{O}_2}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (8)$$

$$K_3 = \frac{p_{\text{OH}} \sqrt{p_{\text{H}_2}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (9) \quad K_4 = \frac{p_{\text{H}}}{\sqrt{p_{\text{H}_2}}} \quad (10)$$

$$K_5 = \frac{p_{\text{O}}}{\sqrt{p_{\text{O}_2}}} \quad (11) \quad K_6 = \frac{p_{\text{NO}}}{\sqrt{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{O}_2}}} \quad (12)$$

Die Größen  $K_1$  bis  $K_6$  sind die sogenannten Gleichgewichtskonstanten, die nur noch

000856

von der Temperatur abhängen und verschiedentlich tabelliert sind. Verbrennt man einen Kohlenwasserstoff bei einem bestimmten Sauerstoff- oder Luftverhältnis, so liegen die Verhältnisse der in Grammatomen ausgedrückten C, H, O- und N-Mengen von vornherein fest, d. h.

$$\begin{aligned}
 n_c \cdot n_H : n_o : n_x &= \text{bekannt} & (13) \\
 \text{womit} & \\
 n_c &= P_{CO} + P_{CO_2} & (14) \\
 n_H &= 2P_{H_2O} + 2P_{H_2} + P_{OH} + P_{H} & (15) \\
 n_o &= 2P_{CO_2} + P_{CO} + P_{H_2O} + 2P_{H_2} + P_{OH} & (16) \\
 & \quad + P_{O} + P_{SO_2} \\
 n_x &= 2P_{N_2} + P_{NO} & (17)
 \end{aligned}$$

bedeuten sollen. Der Gesamtdruck  $p$  ist gegeben durch

$$p = P_{CO} + P_{CO_2} + P_{H_2O} + P_{H_2} + P_{OH} + P_{O} + P_{H} + P_{N_2} + P_{NO} + P_{SO_2} \quad (18)$$

Die Zusammensetzung des Verbrennungsgases ist gefunden, wenn die in Gleichung (18) vorkommenden 10 Partialdrücke ermittelt sind. Dazu haben wir 10 Gleichungen: nämlich die 6 Massenwirkungsgesetze (7) bis (12), die 3 voneinander unabhängigen Mengenverhältnisse  $n_c \cdot n_H : n_o : n_x$  (die man aus den Gleichungen (13) bis (17) bilden kann) und schließlich den Gesamtdruck  $p$  nach Gleichung (18). Es bleibt nur noch die Frage, wie löst man am einfachsten dieses System von 10 Gleichungen mit 10 Unbekannten?

Als wir uns vor etwa 3 Jahren dieser Aufgabe gegenüberstellten, haben wir selbstverständlich zunächst einmal das uns erreichbare Schrittmittel durchgeschritten<sup>1)</sup>. Befriedigt hat uns allerdings keines der dort angegebenen Verfahren; denn erstens sind sie im Rechnungsgang nicht immer sehr durchsichtig (insbesondere hinsichtlich der benutzten Eliminationen) und zweitens führen sie ausnahmslos auf algebraische Gleichungen höherer Ordnung, deren Lösung man Hilfsmitteln mit mäßigen mathematischen Vorkenntnissen nicht zuzumuten kann; drittens sind die in den Endgleichungen auftretenden Koeffizienten meist umfangreichere Funktionen der numerisch bekannten Größen, so daß sich schwer kontrollierbare Druckfehler und Rechenfehler einschleichen können. Wir haben daher nach einem neuen Verfahren, das von diesen Mängeln frei ist, Ausschau gehalten und glauben auch ein solches gefunden zu haben<sup>2)</sup>. Der tiefere Grund

für die komplizierte Gestalt der bisherigen Endformeln liegt darin, daß man das vorliegende Gleichungssystem immer auf eine einzige Gleichung mit einer Unbekannten zurückführen wollte, d. h. bei 10 Unbekannten zunächst 9 eliminierte. Die verbleibende komplizierte Gleichung für die letzte Unbekannte konnte dann praktisch nur noch graphisch durch Probieren gelöst werden. War diese Unbekannte gefunden, so ergaben sich die übrigen dadurch, daß man den ganzen Eliminationsprozeß rückwärts durchließ, wobei ebenfalls meist umfangreichere Formeln zu bewältigen waren.

Unser neues Verfahren ist ebenfalls ein Probierverfahren, doch beginnen wir nicht mit einer, sondern mit zwei Ausgangsgrößen. Bei geeigneter Wahl derselben läßt sich dann die einfache Form der einzelnen Gleichgewichtsbedingungen (7) bis (12), in welchen maximal jeweils drei verschiedene Partialdrücke vorkommen, ausnutzen.

Sämtliche Partialdrücke im Verbrennungsgas lassen sich nämlich auf Grund der Gleichgewichtsbedingungen (7) bis (12) und der Mengenbilanzen (13) bis (17) in einfachster Weise berechnen, wenn  $P_{CO}$  und  $P_{CO_2}$  bekannt sind oder, was auf dasselbe hinausläuft, aber aus Dimensionsgründen (siehe weiter unten) noch vorteilhafter ist, wenn  $P_{H_2O}$  und  $P_{CO}$  bekannt sind. Man erkennt das sofort an den Schemata 1 bis 3, wovon jedoch das erste das wichtigste ist, während die zwei letzten nur in Gegenwart von Stickstoff in Betracht kommen. Schema 1 ist z. B. folgendermaßen zu lesen: Aus dem angenommenen

Wert  $P_{CO}$  (einfach eingekreist) erhält man mit  $P_{CO_2}$  Hilfe der Gleichung (7) den Wert  $P_{H_2O}$  und damit auch  $P_{H_2}$  und mit Gleichung (11) den Wert  $P_{OH}$ . Andererseits erhält man aus dem angenommenen Wert für  $P_{H_2O}$  (ebenfalls einfach eingekreist) mit Hilfe der Gleichung (8) und dem bereits ermittelten  $P_{CO}$  den Wert  $P_{H_2}$  und jetzt mit Gleichung (9) und  $P_{H_2}$  den Wert  $P_{H_2O}$  sowie den Wert  $P_{H}$  mit Hilfe der Gleichung (10) und  $P_{H_2}$ . Mit diesen Partialdrücken können wir auf die im Schema angegebene Weise  $n_x$  berechnen und dann mit dem durch die Gaszusammensetzung gegebenen Wert für  $\frac{P_{CO}}{n_x}$  (doppelt eingekreist)  $n_o$  berechnen, und schließlich gelangen wir mit Hilfe der Gleichung (7) zu den Partialdrücken  $P_{CO}$  und  $P_{CO_2}$ . Die Reihenfolge der Einzelausrechnungen wird durch den Verlauf der Pfeile

Verfahren graphischweise erwähnt hatten, doch mehrfach geloben, so kurz zu revidieren, weil ein wirklich elegantes Berechnungsverfahren der Verbrennungsgaszusammensetzung heute noch nicht allgemein bekannt ist und doch ein gewisses Interesse danach besteht. Für diese Anregung zur Veröffentlichung danken wir besonders den Herren Dr. Noeßgerath und Dr. v. Stein.

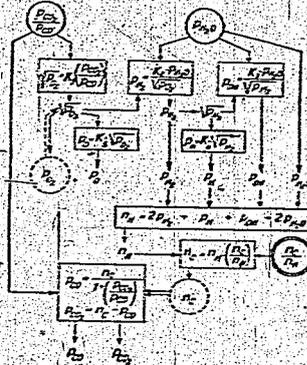
schon nicht mehr für Massenwirkungsgesetz Partialdrücken der die Beziehungen:

$$\begin{aligned}
 P_{CO} &= P_{CO_2} & (8) \\
 P_{H_2O} & & (9) \\
 P_{H_2} & & (10) \\
 P_{H} & & (11) \\
 P_{CO} & & (12)
 \end{aligned}$$

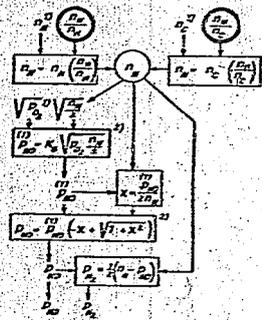
die sogenannten die nur noch

<sup>1)</sup> H. Köhl, VDI-Forschungsbl. 373 (1935) (dort auch Angaben über älteres Schrifttum); Ribaud, Chaleur et Ind. 1935, 235, 203; H. Zelle, Feuerungschemie 20, 145, 376 (1935); Zentr. Elektrochem. 45, 456 (1939); E. Junli, Spezifische Wärmen, Entalpien, Entropien und Dissociation technischer Gase, S. 126ff., Berlin 1938.  
<sup>2)</sup> Wir hatten zunächst unser neues Verfahren nicht veröffentlicht, weil es uns dazu eigentlich zu primär und selbstverständlich erschien war. Allerdings wurden wir dazu in der Folgezeit von Kollegen, welchen wir unser

Schema 1.  
Berechnung von  $p_{CO}$ ,  $P_{CO}$ ,  $P_{H_2O}$ ,  $P_{O_2}$ ,  $P_{H_2}$ ,  $P_{CO_2}$ ,  $P_{H_2O}$ ,  $P_{O_2}$ ,  $P_{H_2}$



Schema 2.  
Berechnung von  $p_{CO}$  und  $P_{H_2}$ ,  
wenn  $n_x$  bzw.  $\frac{dx}{dt}$  oder  $\frac{dx}{dc}$  gegeben sind.



angedeutet. Die zur Berechnung benutzten Formeln sind jeweils rechteckig eingerahmt. Benutzt werden die sechs Gleichgewichtskonstanten  $K_1$  bis  $K_6$  (die nur von der Temperatur abhängen) sowie zwei der drei voneinander unabhängigen Mengenverhältnisse. Davon ist das eine  $\frac{n_{CO}}{n_{H_2}}$  in dem immer notwendigen Schema 1 enthalten, während das andere in den wahlweise anzuwendenden Schemata 2 bzw. 3 vorkommt, nämlich als  $\frac{n_x}{n_y}$  oder  $\frac{dx}{dt}$  in Schema 2, bzw.  $\frac{dx}{dc}$  in Schema 3). Nicht benutzt wurden in den Rechenschemata der Gesamtdruck  $p$  und das Mengenverhältnis  $\frac{n_{CO}}{n_{H_2}}$  (bzw.  $\frac{n_{CO}}{n_{H_2}}$ ). Vielmehr ergeben sich diese Größen nach den Gleichungen (15) und (14) bis (16) eindeutig aus den in den Schemata gefundenen Partialdrücken und sind damit in eindeutiger Weise abhängig von den primär in unserem Rechenschema 1 angenommenen  $p_{CO}^0$  und  $P_{CO}^0$  Werten. Diese

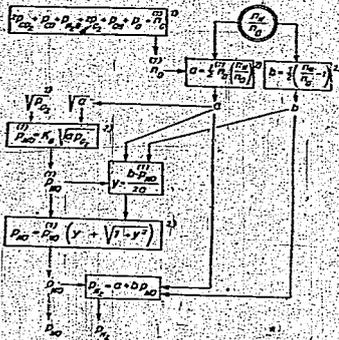
zwei Ausgangsgrößen sind also so lange zu verändern, bis die gewünschten  $p$ - und  $\frac{n_{CO}}{n_{H_2}}$  (bzw.  $\frac{dx}{dt}$  oder  $\frac{dx}{dc}$ ) Werte herauskommen. Das könnte zunächst als eine recht schwierige Aufgabe erscheinen. Aber sie läßt sich graphisch sehr einfach lösen. In dem rechten oberen Teil von Fig. 1 ist die  $p_{CO}^0$ ,  $P_{CO}^0$  Ebene gezeichnet. Jedem Kurvenpunkt entspricht auf Grund unserer Schemata 1 bis 3 und unserer Gleichungen (15) sowie (14) bis (16) ein eindeutiger  $p$ - und  $\frac{n_{CO}}{n_{H_2}}$  Wert. Über der  $p_{CO}^0$ ,  $P_{CO}^0$  Ebene können wir uns also zwei Gebirge errichten denken; ein  $p$ -Gebirge und ein  $\frac{n_{CO}}{n_{H_2}}$ -Gebirge. Wie auf einer Landkarte entsprechen dann einem bestimmten  $p$ -Wert und einem bestimmten  $\frac{n_{CO}}{n_{H_2}}$  Wert jeweils bestimmte „Höhenlinien“ in der  $p_{CO}^0$ ,  $P_{CO}^0$  Ebene. Der Schnitt-

1) Aus  $\frac{n_{CO}}{n_{H_2}}$  bzw.  $\frac{n_{CO}}{n_{H_2}}$  läßt sich stets die in der Verhüttungstechnik übliche Sauerstoffverhältnisszahl (Luftüberschneßzahl) berechnen, die angibt, wievielmal die angewandte Menge des Sauerstoffüberschusses größer ist als die zur stöchiometrischen Verbrennung notwendige Menge.

2)  $dx, dc$  und  $\frac{dx}{dt}$  sind am Schema 1 bekannt.  
3) Aus  $K_4 = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}}{\sqrt{P_{CO_2}} \cdot P_{H_2O}}$  und  $n_{CO} = 2P_{CO} + P_{CO_2}$  folgt  $P_{CO} = K_4 \sqrt{\frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2O}}{P_{CO} \cdot P_{H_2}}}$ . Daraus ergibt sich ohne Vernachlässigung die in der 6. Zeile des obigen Schemata stehende Beziehung, wenn man zur Abkürzung wie in der 4. Zeile  $\frac{n_{CO}}{n_{H_2}} = K_4 \sqrt{\frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2O}}{P_{CO} \cdot P_{H_2}}}$  einführt.

000058

**Schema 3.**  
Berechnung von  $P_{X_0}$  und  $P_{X_1}$ , wenn  $\frac{D_{X_1}}{D_0}$  gegeben ist.



gehafter ist der durch Interpolation ermittelte Verlauf der Höhenlinien. Sie kann rein graphisch ausgeführt werden. Dabei ist es aus Dimensionsgrün-

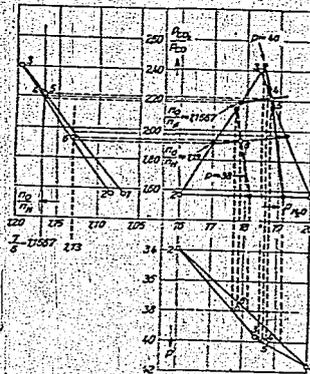


Fig. 1.

Ermittlung der Anfangswerte von  $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$  sowie  $\frac{P_{H_2O}}{P_{CO}}$  für das Abgas  $2CO_2 + 3H_2O$  (stöchiometrische Äthanol- bzw. Äthylververbrennung mit reinem Sauerstoff bei  $3200^\circ$  abs. und 40 Atm.

den naheliegend, daß der Gesamtdruck  $p$  in erster Linie von dem Partialdruck  $p_{H_2O}$  abhängt, das Mengenverhältnis  $\frac{n_{H_2O}}{n_{CO}}$  hingegen hauptsächlich von dem Partialdruckverhältnis  $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$ , denn sowohl in  $\frac{n_{H_2O}}{n_{CO}}$  als auch in  $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$  drückt sich bis zu einem gewissen Grade das angewendete Verhältnis Sauerstoffträger : Brennstoff aus. Man wird also Zwischenwerte für den Gesamtdruck  $p$  in dem in Fig. 1 nach unten geklappten Seitenriß  $p - p_{H_2O}$  interpolieren und Zwischenwerte für das Verhältnis  $\frac{n_{H_2O}}{n_{CO}}$  in dem nach links geklappten Seitenriß  $\frac{n_{H_2O}}{n_{CO}}$  ermitteln.

In der Tat verläuft in Fig. 1 die ermittelte Höhenlinie  $p = 40$  Atm. ungefähr bei konstantem  $p_{H_2O}$  Druck etwa parallel zur  $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$ -Achse, die Höhenlinie  $\frac{n_{H_2O}}{n_{CO}} = 1,1667$  ungefähr bei konstantem  $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$  Verhältnis etwa parallel zur  $p_{H_2O}$ -Achse. Sind in dem Verbrennungsgas keine wasserstoffhaltigen Moleküle vorhanden ( $\frac{P_{H_2O}}{P_{CO}} = P_{H_2O} = P_{O_2}$ )

punkt dieser Höhenlinien ergibt die richtigen Anfangswerte von  $\frac{P_{H_2O}}{P_{CO}}$  und  $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$ . Die Aufgabe besteht also jetzt darin, den Verlauf je einer Höhenlinie unseres  $p$ - bzw.  $\frac{n_{H_2O}}{n_{CO}}$ -Gebirges in der Grundebene zu ermitteln, was genau allerdings nur in der unmittelbaren Umgebung des gesuchten Schnittpunktes notwendig ist. Dort wird man näherungsweise sowohl das  $p$ - als auch das  $\frac{n_{H_2O}}{n_{CO}}$ -Gebirge als schief geneigte Ebenen auffassen können. Den ungefähren Verlauf einer bestimmten Höhenlinie kann man dann durch lineare Interpolation zwischen einigen wenigen Punkten der  $\frac{P_{H_2O}}{P_{CO}}$  Ebene ermitteln, wenn für diese die zugehörigen  $p$ - und  $\frac{n_{H_2O}}{n_{CO}}$ -Werte berechnet sind. Je näher diese Punkte in der  $\frac{P_{H_2O}}{P_{CO}}$  Ebene beieinander liegen, umso

1) Diese Partialdrücke sind aus Schema 1 bekannt.  
2) Aus  $\frac{D_{X_1}}{D_0} = \frac{P_{X_1} + P_{X_0}}{n_{O_2} + P_{X_0}}$  folgt  $P_{X_1} = \frac{1}{2} \cdot \frac{D_{X_1}}{D_0} (n_{O_2} + P_{X_0})$ .  
3)  $\frac{1}{2} \left[ \frac{D_{X_1}}{D_0} - 1 \right] p_0 = a + b P_{X_0}$ . Geht man damit in die Gleichung  $K_2 = \frac{P_{X_0}}{\sqrt{P_{O_2} P_{N_2}}}$  ein, so folgt  $P_{X_0} = K_2 \sqrt{P_{O_2} (a + b P_{X_0})}$ , woraus mit der Abkürzung  $P_{X_0}^{(1)} = K_2 \sqrt{P_{O_2}}$  ohne jede Vernachlässigung der in der 6. Zeile des obigen Schemas stehende Ausdruck folgt.

=  $p_{H_2O} = 0$ ), so beginnt man in Schema 1 mit angenommenen Werten  $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$  und  $n_0$  und wählt dem entsprechend in Fig. 1 die Größe  $n_0$  (statt  $p_{H_2O}$ ) als horizontale Achse der beiden rechten Quadranten und das Verhältnis  $\frac{n_0}{n_{H_2O}}$  (statt  $\frac{n_0}{n_{H_2O}}$ ) als horizontale Achse der linken Quadranten. Bei Verbrennung mit reinem Sauerstoff würde übrigens noch gelten  $n_0 = p - p_{O_2} - p_{H_2O}$ , so daß nur die eine Anfangsgröße  $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$  richtig erraten werden müßte, nämlich so, daß die der Sauerstoffverhältniszahl entsprechende Größe  $\frac{n_0}{n_{H_2O}}$  den gewünschten Zahlenwert annimmt.

Sind in dem Verbrennungsgas keine kohlenstoffhaltigen Gase vorhanden ( $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = 0$ ), so beginnt man in Schema 1 mit  $p_{O_2}$  und  $p_{H_2O}$ . Als vertikale Achsen der beiden oberen Quadranten in Fig. 1 ergibt sich dann zwanglos  $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$ .

Fig. 1 dient zur Ermittlung der Verbrennungszusammensetzung bei 3200°K und 40 Atm., wenn reines Äthanol oder Äthanol mit der stöchiometrischen Menge reinen Sauerstoffes umgesetzt werden zu  $2CO_2 + 3H_2O$ , so daß  $\frac{n_0}{n_{H_2O}} = \frac{7}{6} = 1,1667$  wird.

In diesem Falle kann man auf die Schemata 2 und 3 verzichten, weil Stickstoff nicht vorhanden ist. Man sieht, daß sich in 3 Schritten die richtigen

$\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$  Ausgangswerte und damit die gesamte Gaszusammensetzung bestimmen ließen. Die benutzten Gleichgewichtskonstanten  $K_1$  bis  $K_4$ , sowie die in den einzelnen Schritten gefundenen Zahlenwerte finden sich in Tabelle I. Punkt ①

mit  $p_{H_2O} = 20,000$  und  $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = 1,564$  ergab einen zu hohen Gesamtdruck  $p = 41,607$  und ein zu niedriges Sauerstoffverhältnis  $\frac{n_0}{n_{H_2O}} = 1,0692$ . Bei

Punkt ② wurde daher von dem wesentlich kleineren Partialdruck  $p_{H_2O} = 16,000$  ausgegangen, das Verhältnis  $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = 1,564$  aber nicht geändert<sup>1)</sup>.

Sofort ergibt sich der wesentlich kleinere Gesamtdruck  $p = 33,909$ , während sich das Mengenverhältnis  $\frac{n_0}{n_{H_2O}}$  nur unwesentlich gegenüber Punkt ①

<sup>1)</sup> Das letztere nur aus didaktischen Gründen. Im praktischen Falle wird man gleich  $p_{H_2O}$  und  $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$  verändern; denn dann bekommt man durch Inter- bzw. Extrapolation zwischen Punkt ① und ② in Punkt ③ nicht nur für  $p_{H_2O}$ , sondern auch für  $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$  schon einen recht gutliegenden Anfangswert, so daß man eventuell einen Punkt sparen kann.

Tabelle I.

Verbrennungsgas bei  $T = 3200^\circ K$  und  $p = 40$  Atm. der Äthanol- bzw. Äthanolverbrennung mit Sauerstoff<sup>1)</sup>.

$K_1 = 0,64$   $K_2 = 0,091$   $K_3 = 0,177$   $K_4 = 0,296$   $K_5 = 0,220$

Nr.	1	2	3	4	5	6
$\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$	1,564	1,564	2,398	2,228	2,210	1,830
$\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$	0,487	7,647	9,974	9,914	9,827	9,094
$\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$	6,065	4,889	4,160	4,440	4,474	4,712
$p_{H_2O}$	20,000	16,000	18,400	18,630	18,750	17,350
$p_{O_2}$	1,000	1,000	2,350	2,037	2,020	1,530
$p_{H_2}$	1,820	1,456	1,062	1,191	1,199	1,216
$p_{H_2O}$	2,624	2,347	3,116	3,030	3,028	2,755
$p_{O_2}$	0,220	0,220	0,337	0,314	0,3120	0,2717
$p_{H_2}$	0,891	0,250	0,303	0,3162	0,3176	0,3325
$p$	41,607	33,909	39,732	39,931	40,098	37,561
$\frac{n_0}{n_{H_2O}}$	1,0692	1,0835	1,1017	1,1691	1,1674	1,1368

verändert, beides entspricht unseren obigen Erwartungen. Beim Punkt ③ würde dann der  $p_{H_2O}$ -Druck so angenommen, daß ungefähr der gewünschte Gesamtdruck  $p = 40$  Atm. herauskommen

müßte. Gleichzeitig aber wurde das Verhältnis  $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$  wesentlich erhöht, um endlich das Mengenverhältnis  $\frac{n_0}{n_{H_2O}}$  in die Nähe des gewünschten Wertes

$\frac{n_0}{n_{H_2O}} = 1,1667$  zu bringen. Tatsächlich ist dies beim Übergang ②→③ schon recht gelungen. Mit Punkt ④, dessen ungefähre Lage in der

$\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$ -Ebene durch lineare Interpolation festgestellt wurde, hat man sich den richtigen  $p$ - und  $\frac{n_0}{n_{H_2O}}$ -Werten noch weiter angenähert, und mit Punkt ⑤ sind sie schließlich erreicht. Die angeführten Höhenlinien für  $p = 40$  und  $\frac{n_0}{n_{H_2O}} = 1,1667$

sind in Fig. 1 dick ausgezogen. Sie sind gezeichnet auf Grund der ausgefüllten Hilfspunkte, die auf den dünn ausgezogenen Verbindungsgeraden zwischen den numerierten Rechenpunkten (Kreise) durch lineare Interpolation (vgl. die gestrichelten Projektionsgeraden) gewonnen wurden.

<sup>1)</sup> Die angenommenen Ausgangswerte  $p_{H_2O}$  und  $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$  sowie die resultierenden Größen  $p$  und  $\frac{n_0}{n_{H_2O}}$  sind durch Fettdruck hervorgehoben. — Die letzten Dezimalen der angegebenen Zahlenwerte ergeben sich lediglich aus der Rechnung, haben aber teilweise keine physikalische Bedeutung, da die Genauigkeit der sich ergebenden Partialdrücke von der Genauigkeit der benutzten Gleichgewichtskonstanten abhängt.

<sup>2)</sup> Bemerkenswert ist der hohe Gehalt an OH-Radikalen, der größer ist als der der freien  $O_2$ - bzw.  $H_2$ -Moleküle.

000060

Als weiteres Beispiel ist in Fig. 2 sowie Tabelle 2 die Propan-Luft-Verbrennung behandelt<sup>1)</sup>. Es sollte die Zusammensetzung des Verbrennungsgases bei  $T = 2200^\circ\text{K}$ ,  $p = 40$  at und  $\frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{H}_2}} = \frac{10}{8} = 1,25$  (stöchiometrische Verbrennung<sup>2)</sup> entsprechend der Gleichung  $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 + 20\text{N}_2 \rightarrow 3\text{CO} + 4\text{H}_2\text{O} + 20\text{N}_2$  bestimmt werden. Auch hier

Tabelle 2)  
Verbrennungsgas bei  $T = 2200^\circ\text{K}$  und  $p = 40$  Atm. der Propanverbrennung mit Luft ( $\frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{H}_2}} = 4,00$ )

Nr.	1	2	3	4	5	6
CO <sub>2</sub>	40,200	112,903	20,000	33,200	31,500	73,000
CO	3,8410	4,1280	4,3412	4,2094	4,3100	4,0062
H <sub>2</sub> O	0,0590	0,0380	0,2171	0,1201	0,1249	0,0541
H <sub>2</sub>	5,2000	5,5900	6,0000	5,8460	5,5500	5,3950
NO	0,0615	0,4900	0,0154	0,0420	0,0459	0,2105
N <sub>2</sub>	0,0252	0,0094	0,0651	0,0340	0,0320	0,0140
O <sub>2</sub>	0,0488	0,0802	0,0378	0,0482	0,0401	0,0688
Ar	0,0007	0,0020	0,0004	0,0006	0,0006	0,0013
H <sub>2</sub>	0,0009	0,0006	0,0014	0,0011	0,0011	0,0007
NO	29,3216	29,9724	29,9743	29,5473	29,5476	27,0718
CO	0,0443	0,1333	0,0236	0,0390	0,0405	0,0844
$\sum$	85,9334	40,3070	40,6674	39,9143	40,0090	37,7756
$\frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{H}_2}}$	1,2568	1,3501	1,3334	1,2488	1,2400	1,2097

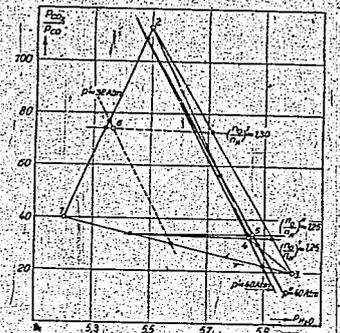


Fig. 2.  
Ermittlung der Anfangswerte von  $\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$  sowie  $\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2}}$  für das Abgas  $3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 20\text{N}_2$  (stöchiometrische Propan-Luftverbrennung) bei  $2200^\circ\text{K}$  abs. und 40 Atm.

wird in etwa 5 Schritten die richtige Gaszusammensetzung gefunden. Bei Benutzung der Punkte  $\textcircled{1}$ ,  $\textcircled{2}$  und  $\textcircled{3}$  erhält man durch lineare Interpolation die Höhenlinien für  $p = 40$  und  $\frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{H}_2}} = 1,25$  in erster Näherung. In der Figur daher mit  $p'$  und  $\left(\frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{H}_2}}\right)'$  bezeichnet. Der Schnittpunkt beider Höhen-

linien liefert dann einen Punkt  $\textcircled{4}$  in erster Näherung. Er wird in den meisten Fällen den gewünschten Werten für  $p$  und  $\frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{H}_2}}$  schon sehr nahekommen.

Für eine zweite Näherung zeichnet man sich nun noch einmal mit diesem Punkt  $\textcircled{4}$  die Höhenlinien, wobei man dann sieht, daß sie nur sehr wenig von denen der ersten Näherung abweichen. Der Schnittpunkt der Höhenlinien der zweiten Näherung  $p''$  und  $\left(\frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{H}_2}}\right)''$  ergibt Punkt  $\textcircled{5}$ , der den geforderten Bedingungen außerordentlich gut entspricht. Nur in ganz vereinzelt Fällen, wo z. B. der Punkt  $\textcircled{4}$  sehr weit herausfällt, wird man noch einen weiteren Punkt durchrechnen müssen.

Daß man zu dem gewünschten Endpunkt nicht in einem einzigen Schritt gelangt, könnte vielleicht als ein noch vorliegender Mangel empfunden werden, der allen Problemlösungen anhaftet. In Wirklichkeit haben wir es aber in dem vorliegenden Falle nicht mit einem Mangel, sondern mit einem Vorteil zu tun: denn wenn man sich schon für die Gaszusammensetzung unter bestimmten Verbrennungsbedingungen, wie vorgegebenen Gesamtdruck und vorgegebener Sauerstoffverhältniszahl interessiert, so möchte man meistens auch wissen, um wieviel sich die Gaszusammensetzung ändert, wenn man etwas von den ursprünglichen gewünschten Verbrennungsbedingungen abweicht<sup>3)</sup>. Und gerade

<sup>1)</sup> Es wurde der Einfachheit halber angenommen  $n_{\text{N}_2} = 4$ .  
<sup>2)</sup> Der Verlauf der Höhenlinien von  $p$  sowie  $\frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{H}_2}}$  wurden hierbei rechnerisch ermittelt, und zwar in der Weise, daß jeweils die Schnittpunkte dieser Höhenlinien mit den Seiten der möglichen Dreiecke  $\textcircled{1}$ ,  $\textcircled{2}$ ,  $\textcircled{3}$  bzw.  $\textcircled{2}$ ,  $\textcircled{3}$ ,  $\textcircled{4}$  aufgesucht und entsprechend verbunden wurden. Dabei wurde lediglich die schon auf S. 181 hervorgehobene Näherung benutzt, daß sich längs einer Dreiecksseite die fraglichen Größen linear verändern, so daß eine einfache lineare Interpolation auf die gewünschten Werte (z. B.  $p = 40$  Atm. und  $\frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{H}_2}} = 1,25$ ) möglich ist.

<sup>3)</sup> Siehe auch Fußnoten 1 und 2 zu Tabelle 1, S. 182.  
<sup>4)</sup> Ein solcher Fall liegt z. B. immer dann vor, wenn es experimentell nicht ganz gelingen ist, eine bestimmte Sauerstoffverhältniszahl einzustellen, etwa deshalb, weil die Stöchiometrie für die zusammenzusetzenden Gase beim eigentlichen Versuch unter etwas anderen Temperatur- oder Druckbedingungen arbeiteten als bei der Eichung.

darauf gibt unser graphisches Verfahren relativ schnell eine Antwort; denn in Fig. 1 lassen sich nämlich auf Grund der Punkte ① bis ⑤ nicht nur die dick eingezeichneten „Höhenlinien“ für  $p = 40$  Atm. und  $\frac{n_0}{n_H} = 1,1667$  ermitteln, sondern in gleicher Näherung z. B. auch die für  $p = 38,00$  Atm. und  $\frac{n_0}{n_H} = 1,13$ . Diese Höhenlinien sind dick gestrichelt eingezeichnet. Ihr Schnittpunkt ⑥ ergibt als neue Anfangsdaten  $p_{H_2O} = 17,850$  und  $P_{CO} = 1,930$ . Gehen wir mit ihnen in das Schema 1 ein, so erhalten wir die in der letzten Spalte der Tabelle 1 angeführten Zahlenwerte. Die resultierenden Werth  $p = 37,861$  und  $\frac{n_0}{n_H} = 1,1308$  weichen nur sehr wenig von den beabsichtigten Werten  $p = 38,00$  und  $\frac{n_0}{n_H} = 1,13$  ab. Die Unterschiede

beruhen auf der graphischen, rein linearen Interpolation und könnten in einem nächsten Schritt noch erheblich verringert werden.

Selbstverständlich läßt sich die Ermittlung von Nachbarknoten auch in Gegenwart von Stickstoff vornehmen; vgl. Fig. 2, wo in dem Nachbarknoten ⑥ die Gaszusammensetzung für  $p = 38,00$  und  $\frac{n_0}{n_H} = 1,30$  ermittelt werden sollte. Die durch graphische lineare Interpolation gewonnenen Anfangswerte  $p_{H_2O} = 5,3650$  und  $P_{CO} = 74,000$  ergaben mit den Schemata 1 und 3 die letzte Spalte der Tabelle 2, in welcher die resultierenden Werte  $p = 37,768$  und  $\frac{n_0}{n_H} = 1,2937$  hinreichend gut mit den gewünschten  $p = 38,00$  und  $\frac{n_0}{n_H} = 1,30$  übereinstimmen.

Bei der Behandlung stickstoffhaltiger Verbrennungsgase sind die Schemata 2 oder 3 zu benutzen, je nachdem, ob man einen stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoff mit einem stickstofffreien Sauerstoffträger verbrennt oder einen stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoff mit einem stickstoffhaltigen Sauerstoffträger. Der letztere Fall liegt z. B. bei der oben behandelten Verbrennung von Propan mit Luft vor; vgl. Fig. 2. Würde man sich nur für einen einzigen Punkt interessieren, d. h. für einen einzigen Gesamtdruck und eine einzige Sauerstoffverhältniszahl, so wäre es natürlich gleichgültig, ob man Schema 2 oder Schema 3 benutzt; dann beide führen hier zum Ziel, da dann sowohl  $\frac{n_H}{n_0}$  als auch  $\frac{n_0}{n_H}$  von vornherein festgelegt sind. Wollte man aber Propan mit einem abweichenden Luftüber- oder -unterschuß verbrennen, so liegt für die ganze Versuchsreihe primär nur  $\frac{n_H}{n_0}$  fest und man würde

sich selbstverständlich für das Schema 3 entscheiden. Gewiß gibt es auch Fälle, wo man in der Wahl, ob Schema 2 oder Schema 3, zweifelhaft sein kann, z. B. wenn man einen stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoff mit Luft oder auch nur einen sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoff mit

Luft verbrennt. Hier ist  $\frac{n_H}{n_0}$  nicht eindeutig durch das in der Luft vorliegende Verhältnis  $\left(\frac{n_H}{n_0}\right)_{Luft} \approx 4$  gegeben, obwohl große Abweichungen nur in besonderen Fällen vorkommen dürften. Zweckmäßigerweise würde man sich hier also für Schema 3 entscheiden, wenn die Hauptmengen des Stickstoffs und Sauerstoffs aus der Luft und nicht aus dem Brennstoff stammen.

Um beim Probiervorgehen in möglichst wenigen Schritten zum Ziele zu gelangen, ist es zweckmäßig, eine erste Abschätzung der  $p_{H_2O}$  sowie  $P_{CO}$  Werte in folgender Weise vorzunehmen: betrachtet sei das Beispiel  $C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$ . Im undissoziierten Zustand besteht das Verbrennungsgas aus 5 Molen vom Gesamtdruck  $p$ . Der Partialdruck des  $H_2O$  im undissoziierten Zustand (große Buchstaben für diese Partialdrücke) wäre dann  $P_{H_2O} = \frac{3}{5}p$  und der des  $CO_2$  entsprechend  $P_{CO_2} = \frac{2}{5}p$ . Der wirkliche Partialdruck  $p_{H_2O}$  (kleines  $p$ ) des Wassers im Gleichgewichtszustand ist nun sicher stets kleiner als  $P_{H_2O}$ , wobei man je nach der Temperatur mit Unterschieden bis zu 20% rechnen kann.

Zur Ermittlung des ungefähren  $P_{CO}$  Wertes betrachten wir die Dissoziation des Kohlendioxid als ungestört nach dem Schema  $CO_2 \rightarrow CO + \frac{1}{2}O_2$  verlaufend und nehmen für diese Reaktion als Gesamtdruck  $P_{CO_2}$  an. Der Dissoziationsgrad der Kohlenensäure sei  $\alpha$ . Dann bekommen wir die Partialdrücke

$$P_{CO} = \frac{1 - \alpha}{1 + \frac{\alpha}{2}} \cdot P_{CO_2} \quad (19)$$

$$P_{CO} = \frac{\alpha}{1 + \frac{\alpha}{2}} \cdot P_{CO_2} \quad (20)$$

und

$$P_{O_2} = \frac{\frac{\alpha}{2}}{1 + \frac{\alpha}{2}} \cdot P_{CO_2} \quad (21)$$

Aus der Gleichgewichtsbedingung (7) für die Kohlendioxiddissoziation folgt damit

$$\frac{\alpha^2 \cdot P_{CO_2}}{(1 - \alpha)^2 \cdot (2 + \alpha)} = K_1^2 \quad (22)$$

00062

Nach  $\alpha$  aufgelöst unter der Annahme  $\alpha < 1$  ergibt sich näherungsweise

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{2K_1}{P_{CO}}} \quad (23)$$

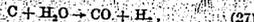
und damit schließlich

$$\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = \sqrt{\frac{P_{CO}}{2K_1}} \quad (24)$$

In unserem obigen Beispiel ist  $K_1 = 0,64$  und  $p = 40$  Atm., also  $P_{CO} = 16$ , und wir erhalten  $P_{CO_2} = 2,7$ . Die Rechnung wurde jedoch absichtlich aus didaktischen Gründen mit dem ungünstigen Wert  $P_{CO} = 1,504$  begonnen.

Will man die Zusammensetzung des Verbrennungsgases nicht für einen bestimmten Gesamtdruck  $p$ , sondern für eine bestimmte Ladungsdichte  $\rho$  ermitteln, so ändert sich an dem Gang der Rechnung gar nichts. Wir brauchen uns lediglich über der Ebene der zu variierenden Ausgangsgrößen  $P_{H_2O}$  und  $P_{CO}$  an Stelle des Gesamtdruckgebirges das Ladungsdichtengebirge errichtet zu denken oder, was noch einfacher ist, ein  $n_C$ - bzw.  $n_H$ -Gebirge.

Ausgangsgrößen zu beginnen, ist jedoch nicht auf die Verbrennungsgasgleichgewichte beschränkt. Es wird sich vielmehr immer dann empfehlen, wenn man die an und für sich einfache Form der Massenwirkungsgesetze voll ausnutzen will. So hat man es z. B. bei der Kohlevergasung mit den Gleichgewichten



zu tun<sup>1)</sup>. Für die Gaszusammensetzung sind maßgebend die Gleichgewichte

$$K_W = \frac{P_{CO} P_{H_2}}{P_{H_2O}} \quad (30) \quad K_D = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \quad (31)$$

$$K_M = \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}} \quad (32)$$

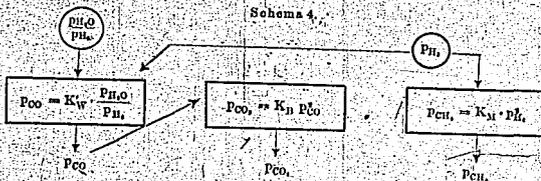
und die Bilanzen

$$n_{H_2} = 2P_{H_2O} + 2P_{H_2} + 4P_{CH_4} \quad (33)$$

$$n_O = P_{H_2O} + 2P_{CO} + P_{CO_2} \quad (34)$$

$$p = P_{H_2O} + P_{H_2} + P_{CH_4} + P_{CO} + P_{CO_2} \quad (35)$$

Für die Berechnung geht man dann von angenommenen Werten für die Partialdrücke  $P_{H_2O}$  und  $P_{CO}$



kennt man nämlich die Ladungsdichte, so kennt man auch auf Grund der chemischen Bruttozusammensetzung die Zahl der Grammatome Kohlenstoff oder Wasserstoff im Kubikzentimeter. Bezeichnen wir diese Konzentrationen mit  $c_C$  bzw.  $c_H$ , so gilt nach dem Gasesetz

$$c_C = \frac{P_{CO} + P_{CO_2}}{RT} = \frac{n_C}{RT} \quad (25)$$

$$c_H = \frac{2P_{H_2O} + P_{H_2} + 4P_{CH_4}}{RT} = \frac{n_H}{RT} \quad (26)$$

$R$  = Gaskonstante = 82,04 cm<sup>3</sup> · Atm. Man kann also das Ladungsdichtengebirge ohne weiteres durch das  $n_C$ - oder  $n_H$ -Gebirge ersetzen. Man spart während des Anreicherungsverfahrens überdies die Berechnung des Gesamtdruckes, der ja in unseren Schemata 1 bis 3 nicht vorkommt.

Das Prinzip unseres neuen Verfahrens, bei der Berechnung simultaner Gleichgewichte nicht mit einer, sondern mit zwei

aus und erhält zwanglos das Schema 4.  $P_{H_2O}$  und  $P_{H_2}$  sind so lange zu variieren, bis der gewünschte Gesamtdruck  $p$  und das gewünschte Verhältnis  $\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$  herauskommen. Dabei ist es aus Dimensionsgründen wieder zweckmäßig, den einen Ausgangspartialdruck durch das Verhältnis  $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$  zu ersetzen.

#### Zusammenfassung.

Es wird ein einfaches Verfahren angegeben, mit welchem sich die Zusammensetzung von dissozierenden Verbrennungsgasen, die C, H, O, N enthalten, ermitteln läßt. Sind die Temperatur, der Gesamtdruck und die Sauerstoffverhältniszahl vorgegeben, so beginnt man das in mehreren Schritten verlaufende Probiervorgehen

<sup>1)</sup> S. Traustel, Feuerungstechnik 60, 225 bis 231 (1942).

nicht mit einer, sondern mit zwei angenommenen Ausgangsgrößen, nämlich mit den Partialdrücken  $p_{H_2O}$  und  $p_{CO}$ , wobei statt des letzteren noch besser das Partialdruckverhältnis  $\frac{p_{CO}}{p_{H_2O}}$  benutzt werden kann. Aus diesen Zahlen lassen sich jeweils alle anderen Partialdrücke in einfacher Weise bestimmen (siehe die Schemas 1 bis 3 auf S. 180, 181). Die Anfangswerte von  $p_{H_2O}$  und  $\frac{p_{CO}}{p_{H_2O}}$  werden so lange variiert, bis gleichzeitig der gewünschte Gesamtdruck und die gewünschte Sauerstoffverhältniszahl herauskommen. Das Aufsuchen der richtigen  $p_{H_2O}$ - und  $\frac{p_{CO}}{p_{H_2O}}$ -Anfangswerte geschieht graphisch und völlig systematisch (vgl. die Figg. 1 und 2).

Das angegebene Rechenschema läßt sich zwanglos auch in den Fällen verwenden, wo im Verbrennungsgas entweder die wasserstoffhaltigen Komponenten fehlen ( $p_{H_2O} = p_{H_2} = p_{CO} = p_{CO_2} = 0$ ) oder die kohlenstoffhaltigen Komponenten ( $p_{CO} = p_{CO_2} = 0$ ).

Die in den ersten Schritten des Näherungsverfahrens berechneten Punkte können sehr gut zur Bestimmung der Gaszusammensetzung in Nachbarnähe herangezogen werden, wo Gesamtdruck und Sauerstoffverhältniszahl um gewisse Beträge

von den ursprünglich verlangten Zahlenwerten abweichen.

Schließlich läßt sich auch der Fall behandeln, wo nicht Temperatur und Gesamtdruck im Verbrennungsgas vorgegeben sind, sondern Temperatur und Ladungsdichte.

Es wird am Beispiel der Kohlevergasung gezeigt, daß das Prinzip des neuen Verfahrens, nämlich die Rechnung mit zwei Ausgangsgrößen zu beginnen, allgemein bei simultanen Gleichgewichten anwendbar ist und sich immer dann empfiehlt, wenn man die einfache Gestalt der Massenwirkungsgesetze ausnutzen will. In jedem einzelnen Gleichgewicht kommen nämlich nur selten mehr als drei verschiedene Partialdrücke vor (jedenfalls kann man das so einrichten), so daß die Kenntnis von zwei Partialdrücken sofort die Berechnung des dritten ermöglicht.

Bei dem neuen Verfahren, das im wesentlichen graphisch arbeitet, wird nur von den einfachsten Rechenoperationen (Addition, Multiplikation, Division, Quadratwurzeln) Gebrauch gemacht, und zwar stets an so einfachen Ausdrücken, daß auch Hilfskräfte mit geringen mathematischen Kenntnissen herangezogen werden können und eine Kontrolle des Rechnungsganges leicht möglich ist.

(Eingegangen am 24. Januar 1943.)

TITLE PAGE

8. Isentropische Zustandsänderungen in dissoziierenden Gasen und die Methode der Schalldispersion zur Untersuchung sehr schneller homogener Gasreaktionen.  
Isentropic changes of state in dissociating gases and the method of sound dispersion for investigating very rapid homogeneous gas reactions.

Frame Nos. 64 - 102

000064

Sonderdruck aus „Zeitschrift für Elektrochemie“ 48, 62-82 (1942).

**ISENTROPISCHE ZUSTANDSÄNDERUNGEN IN  
DISSOZIIERENDEN GASEN UND DIE METHODE  
DER SCHALLDISPERSION ZUR UNTERSUCHUNG  
SEHR SCHNELLER HOMOGENER GASREAKTIONEN.**

Von *Gerhard Damköhler*.

(Aus dem Institut für Motorenforschung der Luftfahrtforschungsanstalt Hermann Göring, Braunschweig.)

## Gliederung:

- I. Einleitung und Fragestellung.
- II. Der differentielle Isotropenexponent  $n$  bei vollständiger Einstellung der chemischen Gleichgewichte.
- III. Die unvollständige Einstellung chemischer Gleichgewichte in der ebenen Schallwelle (Formeln für Schallgeschwindigkeit und Schallabsorption bei Vernachlässigung der Leitungs-, Wärmeleitungs- und Diffusionsinflüsse).
- IV. Beispiele zur Anwendung der neuen Formeln.
  1. Ältere Fälle der reaktionskinetischen Schalldispersion (Einsteiil, Kneser).
  2. Beziehungen zwischen Brutto- und Elementarreaktionen (Prinzip der mikrokinetischen Reversibilität, Sperrhakenhemmung).
  3. Hochtemperatursysteme ( $O_2$  und  $CO_2$ -Dissoziation).
- V. Schalldispersion durch besondere physikalische Einflüsse, wie Reibung, Wärmeleitung und Diffusion.
  1. Reibung und Wärmeleitung in der ebenen, seitlich unbegrenzten Schallwelle (nach Kirchhoff (R-W-Längsdämpfung)).
  2. Reaktionskinetische Schalldispersion und R-W-Längsdämpfung in der ebenen, seitlich unbegrenzten Schallwelle (neue Formel).
  3. Reaktionskinetische Schalldispersion und R-W-Längsdämpfung in der ebenen, seitlich unbegrenzten Schallwelle unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Diffusion (neue Formel und näherungsweise Abschätzung).
  4. Reibung und Wärmeleitung im plattwandigen Rohr nach Kirchhoff (R-W-Querdämpfung).
  5. Gegenüberstellung der Dämpfungskonstanten für reine reaktionskinetische Schalldispersion, für reine R-W-Längsdämpfung und für reine R-W-Querdämpfung.
- VI. Überlagerung von unvollständiger Schwingungsanregung und unvollständiger Einstellung der Dissoziationsgleichgewichte im Schallfeld.
- VII. Die Bedeutung des Helmholtz'schen Resonators für Schalldispersionsmessungen.
- VIII. Zusammenfassung.

## I. Einleitung und Fragestellung.

Will man homogene Gasreaktionen, die sehr schnell oder bei hohen Temperaturen ablaufen, kinetisch untersuchen, so wird man häufig auf das Gebiet der isentropischen Zustandsänderungen in dissoziierenden Gasen geführt. Es ist etwagehend noch nicht theoretisch behandelt worden.

Das ist um so merkwürdiger, als schon vor mehr als 30 Jahren W. Nernst vorgeschlagen hat, sehr schnelle Reaktionen kinetisch durch Messung der Schallgeschwindigkeit bei verschiedenen Frequenzen zu verfolgen<sup>1)</sup>, also eine Methode, bei der

<sup>1)</sup> Vgl. die im Nernst'schen Laboratorium ausgeführte Dissertation von E. Keutzel, Berlin 1910.

man dem Gas künstlich isentropische oder nahezu isentropische Zustandsänderungen aufdrückt und zuseht, ob die für die jeweilige Gleichgewichtseinstellung verantwortlichen Reaktionen der benutzten Schallfrequenz noch folgen können oder nicht; die Schallgeschwindigkeit ist nämlich in diesen beiden Fällen verschieden. Diese Schalldispersionsmethode, bei der man übrigens statt der Schallgeschwindigkeit auch die Schallabsorption in Abhängigkeit von der Frequenz messen kann, ist in der Folgezeit mehrfach angewandt worden, insbesondere nachdem H. O. Kneser<sup>2)</sup> gezeigt hat, daß sich auch der Übergang von Translationsenergie in innere Molekülenergie (vor allem Schwingungsenergie) durch solche Schallversuche kinetisch untersuchen läßt<sup>3)</sup>. Doch ließen sich mit der Schalldispersionsmethode reaktionskinetisch kompliziertere Fälle noch nicht erfassen; denn die bisherigen Auswertungformeln<sup>4)</sup> solcher Schallversuche setzen immer schon die Kenntnis der kinetischen Gesetze (vor allem die der Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten) voraus, und es konnten dann nur noch die zunächst unbestimmt geliebenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ermittelt werden. Es verblieb also noch die Aufgabe, eine Auswertungformel für solche Schallversuche abzuleiten, die frei ist von irgendwelchen einschränkenden Annahmen über die zunächst noch unbekanntesten Reaktionsgeschwindigkeiten.

Aber auch für das Verständnis zahlreicher gasdynamischer Erscheinungen in heißen Verbrennungsgasen ist die Kenntnis der isentropie dissoziierender Gase erforderlich. Man kann solche Erscheinungen sehr gut in Rohrstrecken studieren, wofür einige Beziehungen von G. Damköhler und Adam Schmidt<sup>5)</sup> kürzlich zusammengestellt wurden. In ihnen tritt immer wieder der Isotropenexponent auf, der für nicht dissoziierende Gase mit dem Verhältnis der Wärmekapazitäten  $\frac{C_p}{C_v} = z$  übereinstimmt. Dies gilt jedoch nicht mehr für dissoziierende Gase. Daß

<sup>1)</sup> H. O. Kneser, Ann. Physik 11, 761 (1931).

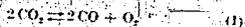
<sup>2)</sup> Man vergleiche auch die auf Seite 128 zitierten Arbeiten aus dem Euekenschen Institut, die hauptsächlich in der Ztschr. physikal. Chem. B seit 1934 veröffentlicht sind.

<sup>3)</sup> Vgl. A. Einstein, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1920, 380 bis 383; H. O. Kneser, Ann. Physik 11, 761 (1931), sowie H. O. Kneser und O. Gähler, Physikal. Ztschr. 37, 677 bis 684 (1936).

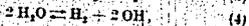
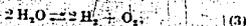
<sup>4)</sup> G. Damköhler und A. Schmidt, Ztschr. Elektrochem. 47, 547 bis 567 (1941).

sich auch in diesem Falle die Isentrope durch die allgemeine Polytropengleichung  $pV^m = \text{konst.}$  ( $p = \text{Druck}$ ,  $V = \text{Volumen}$ ) darstellen läßt, und zwar offenbar auch über größere Druckintervalle hinweg, wurde kürzlich von G. Damköhler und P. Edse an mehreren Beispielen in noch unveröffentlichten Rechnungen gefunden. Entspricht man etwa die Gase der stöchiometrischen CO-Verbrennung ( $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$  als Ausgangsmischung), die sich zunächst auf 40 Atm und 3450° K befinden mögen, isentropisch auf 6 Atm und dann weiter auf 1 Atm<sup>1)</sup>, so werden die Temperaturen 2973 und 2615° K angenommen; die gesamte Molzahl verändert sich dabei von 1,197 über 1,142 nach 1,099 (bezogen auf 1 Mol  $\text{CO} + \frac{1}{2}$  Mol  $\text{O}_2$  als Ausgangsmischung), so daß der Isentropenexponent  $m$  im oberen Druckintervall 1,115, im unteren 1,103 wird. Der  $m$ -Wert ändert sich also in dem schon recht großen Intervall nur um 1%.

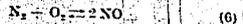
Damit aber können wir uns im folgenden zunächst auf die Behandlung der differentiellen isentropischen Zustandsänderungen in dissoziierenden Gasen beschränken. Allerdings wird von vornherein das Vorliegen mehrerer Dissoziationsgleichgewichte anzunehmen sein, da dieser Fall bei Hochtemperaturreaktionen fast immer gegeben ist. Schon bei der Dissoziation des reinen  $\text{CO}_2$  ist neben



zu berücksichtigen. Bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff kommen drei weitere Gleichgewichte



hinzu, und in Gegenwart von Stickstoff ist auch noch die Reaktion



zu beachten.

In der nachfolgenden Arbeit soll nun ganz allgemein die Frage der differentiellen isentropischen Zustandsänderungen in dissoziierenden Gasen behandelt werden, und zwar einerseits die vollständige Gleichgewichtseinstellung in jedem Augenblick, andererseits die unvollständige Gleichgewichtseinstellung im Schallfeld. Es wird eine allgemein gültige Formel für die reaktionskinetische Auswertung von Schalldispersionsversuchen gefunden. Fast sämtliche physikalischen Einflüsse, die ebenfalls Schalldispersion hervorrufen und damit stören können, werden diskutiert und zahlenmäßig abgeschätzt. Es ergeben sich allgemeine Ge-

<sup>1)</sup> Solche Druckverhältnisse kommen z. B. bei dem dynamischen Abbau von Detonationsköpfen in Rohrstrecken vor.

sichtspunkte für die experimentelle Ausführung von Schallversuchen im Hochtemperaturgebiet. Einzelne Fragestellungen sind aus der vorangestellten Gliederung sowie der Zusammenfassung am Ende der Arbeit zu entnehmen.

## II. Der differentielle Isentropenexponent $m$ bei vollständiger Einstellung der chemischen Gleichgewichte.

Wir betrachten eine bestimmte Menge einer idealen Gas Mischung aus verschiedenen Molekülararten  $j$ , zwischen denen  $n$  thermodynamisch voneinander unabhängige Gleichgewichtsbedingungen bestehen sollen. Ihnen entsprechen  $n$  Bruttoreaktionen, die man jedoch noch bis zu einem gewissen Grade willkürlich auswählen kann. Vgl. S. 65.

Nachfolgend bedeuten:

$T$  = absolute Temperatur (°K).

$V$  = Volumen der betrachteten Gasmenge,

$N_j$  = Zahl der in  $V$  enthaltenen  $g$ -Mole der Molekülarart  $j$ .

$N = \sum N_j$  = Gesamtzahl der in  $V$  enthaltenen  $g$ -Mole.

$M_j$  = Molgewicht der Teilchenart  $j$ .

$\rho = \frac{\sum M_j N_j}{V}$  = Dichte.

$c_j = N_j \cdot V$  =  $g$ -Mole der Art  $j$  in der Volumeneinheit,

$p_j$  = Partialdruck der Teilchenart  $j$ .

$p = \sum p_j$  = Gesamtdruck.

$R$  = Gaskonstante = 1,986 cal/mol grad

= 8,313 · 10<sup>7</sup> erg/mol grad,

$\epsilon_{p_j}$  = Molwärme bei konstantem Druck der Molekülarart  $j$ .

$\epsilon_{v_j} = \epsilon_{p_j} - R$  = Molwärme bei konstantem Volumen der Molekülarart  $j$ .

$H$  = Enthalpie der betrachteten Gasmenge.

$H_j = \left( \frac{\partial H}{\partial N_j} \right)_{p,T}$  = partielle molare Enthalpie der Molekülarart  $j$ .

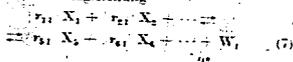
$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,S_j} = \sum N_j \epsilon_{p_j}$  = Wärmekapazität der betrachteten Gasmenge bei konstantem Druck und unveränderten Molzahlen  $N_j$ .

$C_v = \sum N_j \epsilon_{v_j} = C_p - N R$  = Wärmekapazität der betrachteten Gasmenge bei konstantem Volumen und unveränderten Molzahlen  $N_j$ .

$\kappa = C_p/C_v$ .

$m$  = Exponent in der Isentrope  $pV^m = \text{konst.}$

Die Ite der Bruttoreaktionen genüge der stöchiometrischen Umsatzgleichung



trope oder nahezu  
 ange ausdrückt und  
 alle Gleichgewichts-  
 Reaktionen über be-  
 folgen können oder  
 eben ist nämlich im  
 eben. Dies Schall-  
 Ge man übrigen  
 zeit auch die Schall-  
 von der frequenz  
 vers mehrfach ange-  
 nachdem H. O. Kne-  
 ch der Übergang von  
 Molekülenergie (vor-  
 durch solche Schall-  
 nität). Doch haben  
 noch reaktions-  
 noch nicht erforscht  
 umformeln) solcher  
 schon die Kenntnis  
 allem die der Kon-  
 Reaktionsgeschwin-  
 den dann nur noch  
 Reaktionen Reaktions-  
 rittigkeit werden. Es  
 z. B. bei der Dissozi-  
 ation von  $\text{CO}_2$  ist neben  
 (1) auch  
 (2) zu berücksichtigen.  
 Bei der Verbrennung  
 von Kohlenwasserstoffen  
 mit Sauerstoff kommen  
 drei weitere Gleichgewichte  
 (3)  $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}_2$   
 (4)  $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{OH} \cdot$   
 (5)  $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}$   
 hinzu, und in Gegenwart  
 von Stickstoff ist auch  
 noch die Reaktion  
 (6)  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO}$   
 zu beachten.  
 In der nachfolgenden  
 Arbeit soll nun ganz  
 allgemein die Frage der  
 differentiellen isentropischen  
 Zustandsänderungen in  
 dissoziierenden Gasen  
 behandelt werden, und  
 zwar einerseits die voll-  
 ständige Gleichgewicht-  
 einstellung in jedem  
 Augenblick, andererseits  
 die unvollständige Gleich-  
 gewichtseinstellung im  
 Schallfeld. Es wird eine  
 allgemein gültige Formel  
 für die reaktionskinetische  
 Auswertung von Schalldis-  
 persionsversuchen gefun-  
 den. Fast sämtliche physikalischen  
 Einflüsse, die ebenfalls  
 Schalldispersion hervor-  
 rufen und damit stören  
 können, werden diskutiert  
 und zahlenmäßig abge-  
 schätzt. Es ergeben sich  
 allgemeine Gesetze für  
 die experimentelle Aus-  
 führung von Schallversu-  
 chen im Hochtemperatur-  
 gebiet. Einzelne Frage-  
 stellungen sind aus der  
 vorangestellten Gliederung  
 sowie der Zusammenfassung  
 am Ende der Arbeit zu  
 entnehmen.

trope oder nahezu  
 ange ausdrückt und  
 alle Gleichgewichts-  
 Reaktionen über be-  
 folgen können oder  
 eben ist nämlich im  
 eben. Dies Schall-  
 Ge man übrigen  
 zeit auch die Schall-  
 von der frequenz  
 vers mehrfach ange-  
 nachdem H. O. Kne-  
 ch der Übergang von  
 Molekülenergie (vor-  
 durch solche Schall-  
 nität). Doch haben  
 noch reaktions-  
 noch nicht erforscht  
 umformeln) solcher  
 schon die Kenntnis  
 allem die der Kon-  
 Reaktionsgeschwin-  
 den dann nur noch  
 Reaktionen Reaktions-  
 rittigkeit werden. Es  
 z. B. bei der Dissozi-  
 ation von  $\text{CO}_2$  ist neben  
 (1) auch  
 (2) zu berücksichtigen.  
 Bei der Verbrennung  
 von Kohlenwasserstoffen  
 mit Sauerstoff kommen  
 drei weitere Gleichgewichte  
 (3)  $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}_2$   
 (4)  $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{OH} \cdot$   
 (5)  $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}$   
 hinzu, und in Gegenwart  
 von Stickstoff ist auch  
 noch die Reaktion  
 (6)  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO}$   
 zu beachten.  
 In der nachfolgenden  
 Arbeit soll nun ganz  
 allgemein die Frage der  
 differentiellen isentropischen  
 Zustandsänderungen in  
 dissoziierenden Gasen  
 behandelt werden, und  
 zwar einerseits die voll-  
 ständige Gleichgewicht-  
 einstellung in jedem  
 Augenblick, andererseits  
 die unvollständige Gleich-  
 gewichtseinstellung im  
 Schallfeld. Es wird eine  
 allgemein gültige Formel  
 für die reaktionskinetische  
 Auswertung von Schalldis-  
 persionsversuchen gefun-  
 den. Fast sämtliche physikalischen  
 Einflüsse, die ebenfalls  
 Schalldispersion hervor-  
 rufen und damit stören  
 können, werden diskutiert  
 und zahlenmäßig abge-  
 schätzt. Es ergeben sich  
 allgemeine Gesetze für  
 die experimentelle Aus-  
 führung von Schallversu-  
 chen im Hochtemperatur-  
 gebiet. Einzelne Frage-  
 stellungen sind aus der  
 vorangestellten Gliederung  
 sowie der Zusammenfassung  
 am Ende der Arbeit zu  
 entnehmen.

trope oder nahezu  
 ange ausdrückt und  
 alle Gleichgewichts-  
 Reaktionen über be-  
 folgen können oder  
 eben ist nämlich im  
 eben. Dies Schall-  
 Ge man übrigen  
 zeit auch die Schall-  
 von der frequenz  
 vers mehrfach ange-  
 nachdem H. O. Kne-  
 ch der Übergang von  
 Molekülenergie (vor-  
 durch solche Schall-  
 nität). Doch haben  
 noch reaktions-  
 noch nicht erforscht  
 umformeln) solcher  
 schon die Kenntnis  
 allem die der Kon-  
 Reaktionsgeschwin-  
 den dann nur noch  
 Reaktionen Reaktions-  
 rittigkeit werden. Es  
 z. B. bei der Dissozi-  
 ation von  $\text{CO}_2$  ist neben  
 (1) auch  
 (2) zu berücksichtigen.  
 Bei der Verbrennung  
 von Kohlenwasserstoffen  
 mit Sauerstoff kommen  
 drei weitere Gleichgewichte  
 (3)  $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}_2$   
 (4)  $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{OH} \cdot$   
 (5)  $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}$   
 hinzu, und in Gegenwart  
 von Stickstoff ist auch  
 noch die Reaktion  
 (6)  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO}$   
 zu beachten.  
 In der nachfolgenden  
 Arbeit soll nun ganz  
 allgemein die Frage der  
 differentiellen isentropischen  
 Zustandsänderungen in  
 dissoziierenden Gasen  
 behandelt werden, und  
 zwar einerseits die voll-  
 ständige Gleichgewicht-  
 einstellung in jedem  
 Augenblick, andererseits  
 die unvollständige Gleich-  
 gewichtseinstellung im  
 Schallfeld. Es wird eine  
 allgemein gültige Formel  
 für die reaktionskinetische  
 Auswertung von Schalldis-  
 persionsversuchen gefun-  
 den. Fast sämtliche physikalischen  
 Einflüsse, die ebenfalls  
 Schalldispersion hervor-  
 rufen und damit stören  
 können, werden diskutiert  
 und zahlenmäßig abge-  
 schätzt. Es ergeben sich  
 allgemeine Gesetze für  
 die experimentelle Aus-  
 führung von Schallversu-  
 chen im Hochtemperatur-  
 gebiet. Einzelne Frage-  
 stellungen sind aus der  
 vorangestellten Gliederung  
 sowie der Zusammenfassung  
 am Ende der Arbeit zu  
 entnehmen.

mit den Bezeichnungen

$N_j$  = chemisches Symbol für die Molekülarart  $j$ .

$\nu_{ji}$  = Absolutwert der stöchiometrischen Umsatzzahl der Molekülarart  $j$  (erster Index) bei der  $i$ -ten Reaktion (zweiter Index); für die von links nach rechts verlaufende Reaktion sei entsprechend der Eucken'schen Bezeichnungsweise<sup>1)</sup>

$\nu_{ji} > 0$ , wenn dabei die Molekülarart  $j$  verschwindet.

$\nu_{ji} < 0$ , wenn dabei die Molekülarart  $j$  entsteht.

$\nu_{ji} = 0$ , wenn dabei die Molekülarart  $j$  unverändert bleibt.

$$\nu_i = \sum_j \nu_{ji}$$

$W_i = \sum_j \nu_{ji} H_j$  = Wärmetönung bei konstantem Druck von der  $i$ -ten chemischen Reaktion.

Lassen wir in der betrachteten Gasmenge eine durch  $\delta$  gekennzeichnete differentielle isentropische Zustandsänderung ablaufen, so muß einerseits der erste Hauptsatz gewahrt werden, d. h. es gilt

$$\begin{aligned} \nu \delta p = \delta H &= \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, N_j} \delta T - \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, N_j} \delta p \\ &+ \sum_j \left( \frac{\partial H}{\partial N_j} \right)_{T, p} \delta N_j \end{aligned} \quad (8)$$

oder mit der für ideale Gase gültigen Beziehung  $\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, N_j} = 0$  und mit den obigen Bezeichnungen

$$C_p \delta T - \nu \delta p + \sum_j H_j \delta N_j = 0 \quad (9)$$

Andersseits muß für jede der  $n$  voneinander unabhängigen Bruttoreaktionen das Massenwirkungsgesetz erfüllt bleiben, das bei der  $i$ -ten Reaktion die Form annimmt:

$$\sum_j \nu_{ji} \ln p_j = \ln K_i \quad (10)$$

$K_i$  bedeutet die Gleichgewichtskonstante, die nur noch von der Temperatur abhängt. Für die differentielle Zustandsänderung folgen also noch  $n$  weitere Bestimmungsgleichungen:

$$\sum_j \nu_{ji} \frac{\delta p_j}{p_j} = \delta \ln K_i = \frac{W_i}{RT} \delta T \quad (11)$$

Wir ersetzen nun in den Gleichungen (9) und (11) die differentiellen Änderungen  $\delta T$ ,  $\delta p_j$  und  $\delta N_j$  durch die Größen  $\delta V$ ,  $\delta p$  und  $\delta z_m$ , wobei  $\delta z_m$  anzugeben soll, wie oft die  $m$ -te Reaktionsgleichung (7) bei der differentiellen Zustandsänderung von links nach rechts abgelaufen ist. Es gilt:

$$\delta N_j = \sum_m -\nu_{jm} \delta z_m \quad (12)$$

<sup>1)</sup> Die Amerikaner benutzen bei den stöchiometrischen Umsatzzahlen gerade das entgegengesetzte Vorzeichen.

$$\delta N = \sum_m -\nu_m \delta z_m \quad (13)$$

$$\sum_j H_j \delta N_j = - \sum_m W_m \delta z_m \quad (14)$$

Aus

$$pV = NRT \quad (15)$$

folgt

$$\begin{aligned} \frac{\delta T}{T} &= \frac{\delta p}{p} + \frac{\delta V}{V} - \frac{\delta N}{N} = \frac{\delta p}{p} + \frac{\delta V}{V} \\ &- \sum_m \frac{\delta z_m}{N} \end{aligned} \quad (16)$$

und aus

$$p = \frac{p N_j}{N} \quad (17)$$

ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{\delta p_j}{p_j} &= \frac{\delta p}{p} - \frac{\delta N_j}{N} + \frac{\delta N_j}{N_j} \\ &= \frac{\delta p}{p} - \sum_m \left( \nu_{jm} - \nu_{jm} \frac{N_j}{N} \right) \frac{\delta z_m}{N} \end{aligned} \quad (18)$$

Setzen wir diese Ausdrücke in die Gleichungen (9) und (11) ein und berücksichtigen wir dabei noch

$$\frac{C_p}{N R} = \frac{\sum_j N_j C_{p,j}}{\sum_j N_j (C_{p,j} - C_{v,j})} = \frac{\alpha}{\alpha - 1} \quad (19)$$

so folgt als Ausdruck des ersten Hauptsatzes

$$\alpha \frac{\delta V}{V} - \frac{\delta p}{p} - \sum_m \left( \alpha \nu_m - [\alpha - 1] \frac{W_m}{RT} \right) \frac{\delta z_m}{N} = 0 \quad (20)$$

und das Massenwirkungsgesetz der  $i$ -ten Reaktion wird gewahrt durch

$$\begin{aligned} \frac{W_i}{RT} \frac{\delta V}{V} + \left( \frac{W_i}{RT} - \nu_i \right) \frac{\delta p}{p} \\ + \sum_m \left( \frac{W_i}{RT} \nu_m + \sum_j \nu_{ji} \nu_m \frac{N_j}{N} - \nu_i \nu_m \right) \frac{\delta z_m}{N} = 0 \end{aligned} \quad (21)$$

Wir kürzen ab:

$$A_i = \alpha \nu_i - [\alpha - 1] \frac{W_i}{RT} \quad (22)$$

$$B_i = \frac{W_i}{RT} \nu_m + \sum_j \nu_{ji} \nu_m \frac{N_j}{N} - \nu_i \nu_m \quad (23)$$

$$C_i = \frac{W_i}{RT} - \nu_i \quad (24)$$

also

$$\frac{W_i}{RT} = A_i + \alpha C_i \quad (25)$$

und erhalten aus den  $1 + n$  Gleichungen (20) und (21) das Gleichungssystem

$$\frac{\partial p}{\partial V} + A_1 \frac{\partial z_1}{\partial V} + \dots + A_n \frac{\partial z_n}{\partial V} = -\alpha, \quad (13)$$

$$\frac{\partial p}{\partial V} + B_{11} \frac{\partial z_1}{\partial V} + \dots + B_{1n} \frac{\partial z_n}{\partial V} = -(A_1 + \alpha C_1), \quad (14)$$

$$\frac{\partial p}{\partial V} + B_{21} \frac{\partial z_1}{\partial V} + \dots + B_{2n} \frac{\partial z_n}{\partial V} = -(A_2 + \alpha C_2), \quad (15)$$

$$\frac{\partial p}{\partial V} + B_{31} \frac{\partial z_1}{\partial V} + \dots + B_{3n} \frac{\partial z_n}{\partial V} = -(A_3 + \alpha C_3), \quad (16)$$

$$\frac{\partial p}{\partial V} + B_{n1} \frac{\partial z_1}{\partial V} + \dots + B_{nn} \frac{\partial z_n}{\partial V} = -(A_n + \alpha C_n). \quad (17)$$

$$\frac{\partial p}{\partial V} + m \frac{\partial Y}{\partial V} = 0, \quad (18)$$

$$\frac{\partial p}{\partial V} + m \frac{\partial Y}{\partial V} = 0, \quad (19)$$

$$\frac{\partial p}{\partial V} + m \frac{\partial Y}{\partial V} = 0, \quad (20)$$

$$\frac{\partial p}{\partial V} + m \frac{\partial Y}{\partial V} = 0, \quad (21)$$

$$\frac{\partial p}{\partial V} + m \frac{\partial Y}{\partial V} = 0, \quad (22)$$

$$\frac{\partial p}{\partial V} + m \frac{\partial Y}{\partial V} = 0, \quad (23)$$

$$\frac{\partial p}{\partial V} + m \frac{\partial Y}{\partial V} = 0, \quad (24)$$

$$\frac{\partial p}{\partial V} + m \frac{\partial Y}{\partial V} = 0, \quad (25)$$

$$\frac{\partial p}{\partial V} + m \frac{\partial Y}{\partial V} = 0, \quad (26)$$

$$\frac{\partial p}{\partial V} + m \frac{\partial Y}{\partial V} = 0, \quad (27)$$

$$\frac{\partial p}{\partial V} + m \frac{\partial Y}{\partial V} = 0, \quad (28)$$

$$\frac{\partial p}{\partial V} + m \frac{\partial Y}{\partial V} = 0, \quad (29)$$

$$\frac{\partial p}{\partial V} + m \frac{\partial Y}{\partial V} = 0, \quad (30)$$

$$\frac{\partial p}{\partial V} + m \frac{\partial Y}{\partial V} = 0, \quad (31)$$

$$\frac{\partial p}{\partial V} + m \frac{\partial Y}{\partial V} = 0, \quad (32)$$

$$\frac{\partial p}{\partial V} + m \frac{\partial Y}{\partial V} = 0, \quad (33)$$

$$\frac{\partial p}{\partial V} + m \frac{\partial Y}{\partial V} = 0, \quad (34)$$

$$\frac{\partial p}{\partial V} + m \frac{\partial Y}{\partial V} = 0, \quad (35)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial V} + A_1 \frac{\partial z_1}{\partial V} + A_2 \frac{\partial z_2}{\partial V} + \dots + A_n \frac{\partial z_n}{\partial V} &= -\alpha, \\ C_1 \frac{\partial p}{\partial V} + B_{11} \frac{\partial z_1}{\partial V} + B_{12} \frac{\partial z_2}{\partial V} + \dots + B_{1n} \frac{\partial z_n}{\partial V} &= -(A_1 + \alpha C_1), \\ C_2 \frac{\partial p}{\partial V} + B_{21} \frac{\partial z_1}{\partial V} + B_{22} \frac{\partial z_2}{\partial V} + \dots + B_{2n} \frac{\partial z_n}{\partial V} &= -(A_2 + \alpha C_2), \\ &\vdots \\ C_n \frac{\partial p}{\partial V} + B_{n1} \frac{\partial z_1}{\partial V} + B_{n2} \frac{\partial z_2}{\partial V} + \dots + B_{nn} \frac{\partial z_n}{\partial V} &= -(A_n + \alpha C_n). \end{aligned} \quad (26)$$

Aus diesem Gleichungssystem kann man nun aber sofort den Isentropenexponenten  $m$  berechnen, denn aus

$$pV^m = \text{konst.} \quad (27)$$

folgt

$$\frac{\partial p}{\partial V} + m \frac{\partial Y}{\partial V} = 0, \quad (28)$$

und damit

$$m = \frac{-\frac{\partial p}{\partial V}}{\frac{\partial Y}{\partial V}} = \frac{\begin{vmatrix} 0 & A_1 & A_2 & \dots & A_n \\ A_1 & B_{11} & B_{12} & \dots & B_{1n} \\ A_2 & B_{21} & B_{22} & \dots & B_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_n & B_{n1} & B_{n2} & \dots & B_{nn} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & A_1 & A_2 & \dots & A_n \\ C_1 & B_{11} & B_{12} & \dots & B_{1n} \\ C_2 & B_{21} & B_{22} & \dots & B_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_n & B_{n1} & B_{n2} & \dots & B_{nn} \end{vmatrix}} = \frac{D_1}{D_2} \quad (29)$$

Der Isentropenexponent  $m$  in dissoziierenden Gasen ist also zurückgeführt auf das aus den Molwärmen gebildete Verhältnis  $\alpha$ , sowie den Quotienten zweier Determinanten  $D_1$  und  $D_2$ . Die darin vorkommenden dimensionslosen Größen  $A_1, B_{1m}, C_1$  lassen sich sofort angeben, sobald die Zusammensetzung des Gases und die Wärmetönungen der  $n$  Bruttoreaktionen bekannt sind. Um bei der Indizierung keine Fehler zu machen, fertigt man sich am besten auf Grund der  $n$  Bruttoreaktionen eine Übersichtstabelle an, wie wir weiter unten noch sehen werden. Die beiden Determinanten  $D_1$  und  $D_2$  sind weitgehend symmetrisch aufgebaut und enthalten  $l + n$  Zeilen entsprechend dem ersten Hauptstapf und den  $n$  Massenwirkungsgesetzen für die  $n$  thermodynamisch voneinander unabhängigen chemischen Reaktionsmöglichkeiten. Dabei ist es gleichgültig, in welcher Weise dieselben durch Bruttoreaktionen ausgedrückt werden: Denken wir uns nämlich die ursprüngliche Bruttoreaktion (2) durch Addition der  $x$ mal genommenen Reaktion (1) und der  $y$ mal genommenen Reaktion (3) ergibt, so folgt aus (22) bis (24)

$$A_2 = \alpha(xr_1 + yr_3) - [\alpha - 1] \frac{xW_1 + yW_2}{RT} = xA_1 + yA_2, \quad (30)$$

$$C_2 = \frac{xW_1 + yW_2}{RT} - (xr_1 + yr_2) = xC_1 + yC_2, \quad (31)$$

$$B_{2m} = \frac{xW_1 + yW_2}{RT} r_m + \sum (xr_{1j} + yr_{3j}) r_{jm} \frac{N}{N_1} - (xr_1 + yr_2) r_m = xB_{1m} + yB_{2m} \text{ für } \textcircled{2} \neq \textcircled{3}, \quad (32)$$

$$B_{12} = \frac{W_1}{RT} (xr_1 + yr_2) + \sum r_{1j} (xr_{1j} + yr_{3j}) \frac{N}{N_1} - r_1 (xr_1 + yr_2) = xB_{11} + yB_{12} \text{ für } \textcircled{1} \neq \textcircled{2}, \quad (33)$$

$$B_{22} = \frac{xW_1 + yW_2}{RT} (xr_1 + yr_2) + \sum (xr_{1j} + yr_{3j})^2 \frac{N}{N_1} - (xr_1 + yr_2)^2 = x^2 B_{11} + xy B_{12} + y^2 B_{22}. \quad (34)$$

Damit aber folgt für die Nennerdeterminante in (29)

$$D_2 = \begin{vmatrix} 1 & A_1 & A_2 & \dots & A_n \\ C_1 & B_{11} & B_{12} & \dots & B_{1n} \\ C_2 & B_{21} & B_{22} & \dots & B_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_n & B_{n1} & B_{n2} & \dots & B_{nn} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} xC_1 + yC_2 & xB_{11} + yB_{12} \\ xC_1 + yC_2 & xB_{11} + yB_{12} \\ \vdots & \vdots \\ xC_1 + yC_2 & xB_{11} + yB_{12} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & A_1 & A_2 & \dots & A_n \\ xB_{11} + yB_{12} & B_{11} & B_{12} & \dots & B_{1n} \\ x^2 B_{11} + xy B_{12} & xB_{11} + yB_{12} & B_{11} & \dots & B_{1n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ xB_{11} + yB_{12} & xB_{11} + yB_{12} & B_{11} & \dots & B_{1n} \end{vmatrix} \quad (35)$$

000069

Die letzte Determinante bleibt unverändert, wenn wir die mit  $x$  multiplizierte zweite Zeile von der dritten Zeile abziehen. Dann erhält man:

$$\begin{vmatrix} 1 & A_1 & (xA_1 + yA_2) & \dots & A_n \\ C_1 & B_{11} & (xB_{11} + yB_{12}) & \dots & B_{1n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ C_n & B_{n1} & (xB_{n1} + yB_{n2}) & \dots & B_{nn} \end{vmatrix} \quad (36)$$

Ziehen wir jetzt die mit  $x$  multiplizierte zweite Spalte von der dritten Spalte ab, so folgt

$$\begin{vmatrix} 1 & A_1 & yA_2 & \dots & A_n \\ C_1 & B_{11} & yB_{12} & \dots & B_{1n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ C_n & B_{n1} & yB_{n2} & \dots & B_{nn} \end{vmatrix} \quad (37)$$

Nehmen wir die gemeinsamen Faktoren der dritten Zeile und der dritten Spalte vor die Determinante, so wird

$$C_3 = y^2 \Delta_2 \quad (38)$$

In gleicher Weise folgt aber auch für die neue Zählerdeterminante

$$\Delta_1 = y^2 \Delta_1 \quad (39)$$

so daß der Quotient

$$\frac{\Delta_1}{\Delta_2} = \frac{\Delta_1}{\Delta_2} \quad (40)$$

wird. Damit aber ist auch mathematisch nachgewiesen, daß der Ausdruck (29) für den Isotropenexponenten in unabhängig davon ist, wie die  $n$  thermodynamisch voneinander unabhängigen Reaktionsmöglichkeiten durch  $n$  Bruttoreaktionen ausgedrückt werden. Physikalisch konnte man natürlich nichts anderes erwarten.

III. Die unvollständige Einstellung chemischer Gleichgewichte in der ebenen Schallwelle (Vernachlässigung der Einflüsse von Wärmeleitung, Reibung und Diffusion auf die Schalldispersion).

Läßt man eine Schallwelle durch ein Gas hindurchlaufen, so wird dasselbe periodischen Verdichtungen und Entspannungen unterworfen, die in erster Näherung isentropisch verlaufen. Im Falle eines dissoziierenden Gases werden bei hinreichend hohen Schallfrequenzen die chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten nicht mehr zur vollständigen Gleichgewichtseinstellung ausreichen, man kommt in das Gebiet der Schalldispersion. Bei ihrer theoretischen Behandlung, die zum Teil auch eine Aufgabe der Strömungslehre darstellt, sind drei Erhaltungssätze zu beachten: die Erhaltung der Massen (Kontinuitätsgleichungen), die Erhaltung der Energie (1. Hauptsatz der Thermodynamik)

und die Erhaltung des Impulses (Eulersche Gleichung der Hydrodynamik).

Wir greifen eine bestimmte Gasmasse, d. h. ein strömungsfestes Volumen  $V$  heraus von so kleinen Abmessungen, daß in ihm überall derselbe Zustand angenommen werden kann. Er ändert sich zeitlich um differentielle Beträge in folgender Weise:

Kontinuitätsgleichungen:

$$\frac{dN_1}{dt} = - \sum_{m=1}^n r_{1m} \frac{dz_m}{dt} \quad (41)$$

$$\frac{dN}{dt} = - \sum_{m=1}^n r_m \frac{dz_m}{dt} \quad (42)$$

$$1 \frac{dV}{V dt} = \frac{\partial w}{\partial x} \quad (43)$$

$w$  = jeweilige Strömungsgeschwindigkeit in einem raumfesten Punkt, über welchen eine ebene Schallwelle in der positiven oder negativen  $X$ -Richtung hinweglaufen möge.

Energiegleichung:

$$\frac{dE}{dt} = - p \frac{dV}{dt} \quad (44)$$

oder nach Einführung der Enthalpie  $H = E + pV$  und einigen Umrechnungen

$$C_p \frac{dT}{dt} - \sum_{m=1}^n W_m \frac{dz_m}{dt} = 0 \quad (45)$$

Impulsgleichung:

$$\rho \frac{dw}{dt} = - \frac{\partial p}{\partial x} \quad (46)$$

Die Gleichungen (41), (42) und (45) stimmen mit den früheren Gleichungen (12), (13) und (9) überein. (43) bzw. (46) sind die hydrodynamische Kontinuitäts- bzw. Impulsgleichung. In Gleichung (46) ist das Zusatzglied der Reibung vernachlässigt, in Gleichung (44) bzw. (45) das Zusatzglied der Wärmeleitung. Auch der Teilchenaustausch durch Diffusion zwischen benachbarten Gasenelementen ist unberücksichtigt.

Bei hinreichend kleiner Schallintensität führen sämtliche Zustandsgrößen Sinusschwingungen um entsprechende Mittelwerte aus, die durch den Index Null gekennzeichnet seien. Sie stimmen in erster Näherung mit den entsprechenden Gleichgewichtswerten des unbeschalteten Mediums überein<sup>1)</sup>. Wir können also ansetzen:

<sup>1)</sup> Vgl. Fußnote J. von Seite 120.  
<sup>2)</sup> Der Unterschied zwischen dem Druckmittelwert  $p_0$  in der Schallwelle und dem Druck im schallfreien Medium ist  $\epsilon$ .  $\epsilon$  ist von der Größenordnung des Schalldruckes. Dieser ist proportional der Energiedichte in der Schallwelle und damit proportional dem Quadrat der Schallamplitude. Der genannte Druckunterschied kann also bei hinreichend geringen Schallamplituden als klein-Größe zweiter Ordnung vernachlässigt werden.

$$\begin{aligned}
 p &= p_0 + \delta p & \delta p &= \text{Re} \{ p e^{i(x+ht)} \} \\
 V &= V_0 + \delta V & \delta V &= \text{Re} \{ v e^{i(x+ht)} \} \\
 T &= T_0 + \delta T & \delta T &= \text{Re} \{ T e^{i(x+ht)} \} \\
 \rho &= \rho_0 + \delta \rho & \delta \rho &= \text{Re} \{ \rho e^{i(x+ht)} \} \\
 N_1 &= N_{10} + \delta N_1 & \delta N_1 &= \text{Re} \{ N_1 e^{i(x+ht)} \} \\
 N &= N_0 + \delta N & \delta N &= \text{Re} \{ N e^{i(x+ht)} \} \\
 c_j &= c_{j0} + \delta c_j & \delta c_j &= \text{Re} \{ c_j e^{i(x+ht)} \} \\
 & & \delta w &= \text{Re} \{ w e^{i(x+ht)} \}
 \end{aligned}
 \tag{47}$$

Re { } bedeutet dabei Realteil von { }. Die deutschen Buchstaben sind komplexe Zahlenwerte, die die Phasenwinkel zwischen den einzelnen Größen berücksichtigen und unabhängig von x und t sein sollen. g ist komplex und h ist rein imaginär. Sie hängen mit der Frequenz f, der Schallgeschwindigkeit a und der Dämpfungskonstante  $\gamma$  für die Schallamplitude folgendermaßen zusammen:

$$g x + h t = 2 \pi f t \left( 1 + \frac{x}{a} \right) - \gamma x. \tag{48}$$

oder

$$a = \frac{2 \pi f}{\text{Im} \{ g \}} \tag{49}$$

und

$$\gamma = \text{Re} \{ g \}. \tag{50}$$

Für die substanzielle Änderung (d. h. der zeitlichen Änderung beim Fortschreiten mit der Strömung längs der Bahnkurve)  $\frac{dF}{dt}$  irgendeiner beliebigen Größe F in den Gleichungen (41) bis (46) kann man auch schreiben

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + w \frac{\partial F}{\partial x} \tag{51}$$

wobei  $\frac{\partial F}{\partial t}$  bzw.  $\frac{\partial F}{\partial x}$  die partiellen Differentialkoeffizienten in einem Punkt des raumfesten Koordinatensystems bedeuten, relativ zu welchem die Gasteilchen mit der Geschwindigkeit w periodisch hin- und herströmen. In Gleichung (51) verschwindet das zweite Glied rechts bei geringer werdender Schallintensität schneller als das erste Glied rechts; denn jenes ist proportional der zweiten Potenz, dieses aber proportional der ersten Potenz der Schallamplitude. Damit aber können wir überall die Operation  $\frac{d}{dt}$  durch  $\frac{\partial}{\partial t}$  ersetzen und unmittelbar auf die Ausdrücke (47) anwenden.

Die Größe  $\frac{dz_m}{dt}$  in den Ausgangsgleichungen (41), (42) und (45) gibt an, wie oft in der herausgegriffenen Gasmenge vom Volumen V die m-te Bruttoreaktion je Zeiteinheit abläuft.  $\frac{dz_m}{dt}$  ist also

proportional der m-ten Bruttoreaktionsgeschwindigkeit. Sie wird natürlich noch von den Geschwindigkeiten einzelner Elementarreaktionen abhängen, aber diese gehen nicht einzeln in die noch abzuleitende Endformel für die Schalldispersion ein, da sie ja auch in den Ausgangsgleichungen (41) bis (46) nicht einzeln enthalten sind. Aus Schalldispersionsmessungen lassen sich also primär nur die Geschwindigkeiten der Bruttoreaktionen ermitteln, nicht etwa die der Elementarreaktionen.

Wir betrachten wiederum die l-te Bruttoreaktion

$$v_{1l} X_1 + v_{2l} X_2 + \dots + v_{rl} X_r = v_{ll} X_l + v_{ll} X_l + \dots + W_l. \tag{7}$$

und bezeichnen mit

$\bar{U}_l$  ihre Häufigkeit von links nach rechts je Zeit- und Volumeneinheit in einem beliebigen Augenblick;

$\bar{U}_l$  ihre Häufigkeit von rechts nach links je Zeit- und Volumeneinheit in einem beliebigen Augenblick;

$U_l$  ihre entsprechende Häufigkeit von rechts nach links sowie von links nach rechts im Gleichgewichtszustand (Zustand im unbeschallten Medium = Mittelwert der Zustände im beschallten Medium), wo  $\bar{U}_l = \bar{U}_l = U_l$  wird.

Für  $\frac{dz_l}{dt}$  ergibt sich dann

$$\frac{dz_l}{dt} = v(\bar{U}_l - \bar{U}_l). \tag{52}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeiten  $\bar{U}_l$  und  $\bar{U}_l$  hängen von der jeweiligen Temperatur T und den verschiedenen Konzentrationen  $c_j$  ab. Da durch die Schallwelle nur sehr geringe Zustandsänderungen dem Gase aufgedrückt werden sollen, unterscheiden sich die Größen  $\bar{U}_l$  bzw.  $\bar{U}_l$  nur wenig von der Reaktionsgeschwindigkeit  $U_l$  im schallfreien Gleichgewichtszustand. Wir können die ersten Glieder einer Taylor-Entwicklung ansetzen, wobei man allerdings einen kleinen Kunstgriff anwenden muß, um später zu allgemeingültigen und von speziellen Voraussetzungen freien Formeln zu gelangen: Man geht nicht von  $\bar{U}_l$ , sondern von  $\ln \bar{U}_l$  aus:

$$\ln \bar{U}_l + \ln \bar{U}_l = \frac{\partial \ln \bar{U}_l}{\partial T} \delta T + \sum_j \frac{\partial \ln \bar{U}_l}{\partial c_j} \delta c_j$$

oder

$$\ln \frac{\bar{U}_l}{\bar{U}_l} = \frac{\partial \ln \bar{U}_l}{\partial T} \delta T + \sum_j \frac{\partial \ln \bar{U}_l}{\partial c_j} \delta c_j \tag{53}$$

$$= \ln \left( 1 + \frac{\bar{U}_l - \bar{U}_l}{\bar{U}_l} \right) \approx \frac{\bar{U}_l - \bar{U}_l}{\bar{U}_l}$$

und analog für die Rückreaktion:

$$\ln \frac{\bar{U}_1}{\bar{U}_2} = \frac{\partial \ln \bar{U}_1}{\partial T} \delta T + \sum_j \frac{\partial \ln \bar{U}_1}{\partial c_j} \delta c_j$$

$$= \ln \left( 1 + \frac{\bar{U}_1 - \bar{U}_2}{\bar{U}_1} \right) \approx \frac{\bar{U}_1 - \bar{U}_2}{\bar{U}_1} \quad (54)$$

In der Nähe des Gleichgewichtszustandes sind die Geschwindigkeiten  $\bar{U}_1$  und  $\bar{U}_2$  für die Lte Hin- und Rückreaktion nicht mehr völlig unabhängig voneinander, sondern sie müssen mathematisch eine solche Form besitzen, daß im Gleichgewichtszustand selbst, wo  $\bar{U}_1$  und  $\bar{U}_2$  einander gleich werden, gerade das Massenwirkungsgesetz herauskommt, d. h. also für unsere Reaktion (7):

$$\frac{c_1^{v_{11}} \cdot c_2^{v_{12}} \cdot \dots}{c_3^{v_{21}} \cdot c_4^{v_{22}} \cdot \dots} = \text{konst.} \quad (55)$$

Das ist aber nur möglich, wenn wir ansetzen:

$$\bar{U}_1 = k_1 \cdot c_1^{v_{11}} \cdot c_2^{v_{12}} \cdot \dots \cdot F(T, c_1, c_2, \dots, c_j) \quad (56)$$

und

$$\bar{U}_2 = k_2 \cdot c_3^{v_{21}} \cdot c_4^{v_{22}} \cdot \dots \cdot F(T, c_1, c_2, \dots, c_j) \quad (57)$$

In beiden Gleichungen steht rechts dieselbe Funktion  $F(T, c_1, c_2, \dots, c_j)$  als Faktor, die jedoch sonst in ganz freier Weise von der Temperatur  $T$  und den Konzentrationen  $c_j$  abhängen kann. Es ist unschwer einzusehen, daß man mit den Ausdrücken (56) und (57) alle beliebigen reaktionskinetischen Gesetze für die Hin- und Rückreaktion darstellen kann, die ja nur der einen einschränkenden Bedingung unterworfen sein müssen, im Gleichgewicht auf Gl. (55) zu führen. Die Größen  $k_1$  und  $k_2$  in Gl. (56) bzw. (57) sind Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, die nur noch von der Temperatur abhängen, entsprechend der Arrheniusschen Gleichung

$$\frac{\partial \ln k_1}{\partial T} = \frac{q_1}{RT^2} \quad (58)$$

bzw.

$$\frac{\partial \ln k_2}{\partial T} = \frac{q_2}{RT^2} \quad (59)$$

worin  $q_1$  bzw.  $q_2$  die Aktivierungswärmen für Hin- und Rückreaktion bedeuten. Setzen wir die Ausdrücke (56) bis (59) in die Gleichungen (53) und (54) ein, und subtrahieren wir dann die beiden letzten voneinander, so ergibt sich nach kurzer Rechnung

$$\frac{\bar{U}_1 - \bar{U}_2}{\bar{U}_1} = \frac{q_1 - q_2}{RT} \ln T + \sum_j v_{1j} \delta \ln c_j \quad (60)$$

Der hier zunächst noch völlig offene Faktor  $F(T, c_1, c_2, \dots, c_j)$  in den Ausdrücken (56) und

(57) ist durch die Subtraktion herausgefallen! Die stöchiometrischen Umsatzzahlen in Gl. (60) haben wiederum entsprechend der Euckenschen Bezeichnungswiese die auf Seite 64 angegebenen Vorzeichen. In Gl. (60) kommt die Differenz der Aktivierungswärmen  $q_1 - q_2$  vor, die sich bekanntlich auf die Wärmetönung  $W_1$  zurückführen läßt. Aus der kinetischen Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{k_1 c_1^{v_{11}} c_2^{v_{12}} \dots}{k_2 c_3^{v_{21}} c_4^{v_{22}} \dots} = 1 \quad (61)$$

oder  $\ln k_1 - \ln k_2 = - \sum_j v_{1j} \ln c_j$

und der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung

$$\ln K_1 = \sum_j v_{1j} \ln p_j$$

$$= \sum_j v_{1j} [\ln c_j + \ln R + \ln T] \quad (62)$$

folgt nämlich

$$\ln k_1 - \ln k_2 = - \ln K_1 + v_1 \ln R + v_2 \ln T \quad (63)$$

oder durch Differentiation nach der Temperatur  $T$  unter Beachtung von (58), (59) und (11)

$$\frac{q_1 - q_2}{RT} = - \left[ \frac{W_1}{RT} - v_1 \right] \quad (64)$$

Berücksichtigen wir schließlich

$$\delta \ln c_j = - \frac{\delta \ln V}{V} + \frac{\delta N_j}{N_j} = - \frac{\delta V}{V} + \sum_m \frac{v_{jm} \delta z_m}{N_j} \quad (65)$$

und die frühere Beziehung

$$\delta \ln T = \frac{\delta V}{V} + \frac{\delta p}{p} + \sum_m v_m \frac{\delta z_m}{N} \quad (16)$$

so folgt aus Gl. (60) nach kurzer Rechnung:

$$\frac{\bar{U}_1 - \bar{U}_2}{\bar{U}_1} + \left( \frac{W_1}{RT} \right) \frac{\delta V}{V} + \left( \frac{W_1}{RT} - v_1 \right) \frac{\delta p}{p} + \sum_j \left( \frac{W_j}{RT} v_{1j} + \sum_m v_{1j} v_{jm} \frac{N}{N_j} - v_1 v_m \right) \frac{\delta z_m}{N} = 0 \quad (66)$$

Die Gleichungen (66), von welchen so viele existieren als thermodynamisch voneinander unabhängige Bruttoreaktionen vorhanden sind, entsprechen völlig den  $n$  früheren Gleichungen (21), wie man durch Vergleich der Klammerfaktoren erkennt. Allerdings kommen in der letzten Gleichung (66) jetzt auch noch die Reaktionsgeschwindigkeiten  $\bar{U}_1$ ,  $\bar{U}_2$  und  $\bar{U}_j$  der  $l$ -ten Bruttoreaktion vor, wie es ja im Sollaldispersionsgebiet auch sein

<sup>1)</sup> An dieser Stelle ist leicht einzusehen, warum wir oben die Taylor-Entwicklung nicht für  $\bar{U}_1$ , sondern für  $\ln \bar{U}_1$  angesetzt haben.

muß. Die Gleichungen (66) gehen für sehr geringe Schallfrequenzen  $f$  oder sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeiten  $U_i$  in die früheren Gleichungen (21) über; denn nach Gl. (52) ergibt sich unter Benützung der Gleichungen (47) und (48)

$$\frac{U_i}{U_i} = \frac{1}{U_i V} \frac{dz_i}{dt} = \frac{2\pi f i N}{U_i V} \frac{z_i}{N} e^{i\omega t + \dots} \quad (67)$$

also ein Ausdruck, der proportional ist der Schallfrequenz  $f$  und umgekehrt proportional der Reaktionsgeschwindigkeit  $U_i$  im Gleichgewicht.

Führen wir die dimensionslosen Größen

$$\tilde{r}_i = \frac{2\pi f i N}{U_i V} = \frac{2\pi f}{U_i} \frac{c_i}{N} \quad (68)$$

ein und benutzen wir wiederum die früheren Abkürzungen

$$A_i = z_i r_i - [z - 1] \frac{W_i}{RT} \quad (22)$$

$$B_{im} = \frac{W_i}{RT} r_m + \sum_j r_{ij} r_{im} \frac{N_j}{N} - r_i r_m \quad (23)$$

$$C_i = \frac{W_i}{RT} - r_i \quad (24)$$

sowie die Gleichungen (47), so ergibt sich aus Gl. (45), die zu der früheren Gl. (20) führt, und den Gleichungen (66) nach kurzer Rechnung das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} & \frac{v}{V} + \frac{v}{p} + A_1 \frac{\delta_1}{N} + A_2 \frac{\delta_2}{N} + \dots + A_n \frac{\delta_n}{N} = 0 \\ & (A_1 + z C_1) \frac{v}{V} + C_1 \frac{v}{p} + (B_{11} + i\tilde{\varphi}_{11}) \frac{\delta_1}{N} + B_{12} \frac{\delta_2}{N} + \dots + B_{1n} \frac{\delta_n}{N} = 0 \\ & (A_2 + z C_2) \frac{v}{V} + C_2 \frac{v}{p} + B_{21} \frac{\delta_1}{N} + (B_{22} + i\tilde{\varphi}_{22}) \frac{\delta_2}{N} + \dots + B_{2n} \frac{\delta_n}{N} = 0 \\ & (A_n + z C_n) \frac{v}{V} + C_n \frac{v}{p} + B_{n1} \frac{\delta_1}{N} + B_{n2} \frac{\delta_2}{N} + \dots + (B_{nn} + i\tilde{\varphi}_{nn}) \frac{\delta_n}{N} = 0 \end{aligned} \quad (69)$$

Daraus folgt für das Verhältnis der relativen Druckänderungen zur relativen Dichte- bzw. Volumenänderung in der Schallwelle

$$\frac{p \cdot \delta}{p \cdot v} = \frac{-p \cdot v}{p \cdot v} = z + \frac{1}{\Delta_1} = z + \frac{\Delta_1'}{\Delta_1} = z + m e^{i\omega t} \quad (70)$$

0	$A_1$	$A_2$	...	$A_n$
$A_1$	$(B_{11} + i\tilde{\varphi}_{11})$	$B_{12}$	...	$B_{1n}$
$A_2$	$B_{21}$	$(B_{22} + i\tilde{\varphi}_{22})$	...	$B_{2n}$
$A_n$	$B_{n1}$	...	$(B_{nn} + i\tilde{\varphi}_{nn})$	
1	$A_1$	$A_2$	...	$A_n$
$C_1$	$(B_{11} + i\tilde{\varphi}_{11})$	$B_{12}$	...	$B_{1n}$
$C_2$	$B_{21}$	$(B_{22} + i\tilde{\varphi}_{22})$	...	$B_{2n}$
$C_n$	$B_{n1}$	...	$(B_{nn} + i\tilde{\varphi}_{nn})$	

Gl. (70) geht in die frühere Gl. (20) über, wenn der Phasenwinkel<sup>1)</sup>  $\varphi$  im rechten Ausdruck  $m e^{i\omega t}$  verschwindet, d. h. wenn in den Determinanten  $\Delta_1'$  und  $\Delta_1$  die imaginären Glieder  $i\tilde{\varphi}_{ij}$  verschwinden. Nach Gl. (68) ist dies bei hinreichend geringen Schallfrequenzen  $f$  oder hinreichend hohen Reaktionsgeschwindigkeiten  $U_i$  der Fall. Damit haben wir also unsere frühere Gleichung (20) auch auf rein kinetischem Wege abgeleitet.

Die Determinanten  $\Delta_1'$  bzw.  $\Delta_1$  gehen aus den Determinanten  $\Delta_1$  bzw.  $\Delta_1$  der Gl. (20) hervor, indem man in diesen die  $B_{im}$ -Werte durch Werte ersetzt, die der Gleichung

$$\|B_{im} = B_{im} + i\varphi_{im} \quad (71)$$

mit den Nebenbedingungen

$$\varphi_{im} = \begin{cases} 2\pi f N & \text{für } i = m \\ 0 & \text{für } i \neq m \end{cases} \quad (72)$$

genügen.

Das durch den Ausdruck (70) gegebene Verhältnis  $\frac{p \cdot \delta}{p \cdot v}$  kann man auch aus den rein hydrodynamischen

<sup>1)</sup> Der Phasenwinkel  $\varphi$  gibt an, um wieviel in der Schallwelle die Druckänderung  $\delta p$  der jeweiligen Dichte- bzw. Volumenänderung  $\delta \rho$  bzw.  $\delta V$  voraussetzt.

mischen Gleichungen (43) und (46) bilden, wenn wir die Ausdrücke (47) einführen und  $\frac{d}{dt}$  wie bis-

her durch  $\frac{\partial}{\partial t}$  ersetzen. Aus (43) folgt nämlich

$$h \frac{\partial v}{\partial x} = -h \frac{\partial \tau}{\partial t} = g v. \quad (73)$$

und aus (46)

$$\rho h v = -g p. \quad (74)$$

also durch Multiplikation der beiden letzten Gleichungen:

$$h^2 \tau = g^2 v \quad \text{oder schließlich} \quad g = \frac{\mp h}{\sqrt{\frac{\rho g}{p} \frac{p}{\rho}}} \quad (75)$$

Führt man in Gl. (75) den Ausdruck (70) ein und setzen wir unter Benutzung des mittleren Molekulargewichtes  $\bar{M}$

$$\frac{p}{\rho} = \frac{pV}{NM} = \frac{RT}{M} \quad (76)$$

so folgt

$$g = \frac{\mp h}{\sqrt{\frac{M}{m} \frac{RT}{M} \cos^2 \frac{\varphi}{2}}} = \frac{\mp 2\pi f l}{\sqrt{\frac{M}{m} \frac{RT}{M}}} \left( \cos \frac{\varphi}{2} - i \sin \frac{\varphi}{2} \right) \\ = \mp \left( \frac{2\pi f l}{a} + \gamma \right). \quad (77)$$

Damit aber ist die Schallgeschwindigkeit  $a$  und die Dämpfungskonstante  $\gamma$  auf die aus Gl. (70) berechenbaren Größen  $m$  und  $\varphi$  zurückgeführt.

Es gilt nämlich

$$a = \sqrt{\frac{m RT}{M} \cos^2 \frac{\varphi}{2}} \approx \sqrt{\frac{m RT}{M}} \left( 1 + \frac{\varphi^2}{8} \right). \quad (78)$$

$$\gamma = 2\pi f l \sqrt{\frac{M}{m} \frac{RT}{M} \sin^2 \frac{\varphi}{2}} \approx \pi f l \sqrt{\frac{M}{m} \frac{RT}{M}} \varphi \left( 1 - \frac{\varphi^2}{24} \right). \quad (79)$$

Die Dämpfung der Schallamplitude je Wellenlänge  $l = \frac{a}{f}$  ist gegeben durch

$$\|\gamma l\| = 2\pi l g \frac{\varphi}{2} \approx \pi \varphi \left( 1 + \frac{\varphi^2}{12} \right). \quad (80)$$

Da physikalisch gesehen die Dämpfungskonstante  $\gamma$  in dem Ansatz (48) nur positiv sein kann, so folgt aus (79), daß auch der Phasenwinkel  $\varphi$ , der ja immer nur einige wenige Grade beträgt (vgl. weiter unten), positiv ist. Damit aber gilt nach Gl. (70) die jeweilige Druckänderung  $\delta p$  der jeweiligen Volumen- bzw. Dichteänderung  $\delta V$  bzw.  $\delta \rho$  voraus. Daß man nun so bei den periodischen Zustandsänderungen im  $pV$ -Diagramm einen zur Energieabsorption führenden geschlossenen Linienzug erhält, wurde übrigens schon von H. O. Kneser<sup>1)</sup> in anschaulicher Weise gezeigt.

<sup>1)</sup> H. O. Kneser, Zschr. techn. Physik 16, 213 bis 219 (1935).

Die Gleichungen (70) und (78) bzw. (79) kann man nun folgendermaßen für die Aufklärung kinetischer Zusammenhänge in mehrfach dissoziierenden Gasen nutzbar machen: Bei festgehaltener Gaszusammensetzung, festgehaltenen Druck und festgehaltener Temperatur nimmt man für die  $n$  Reaktionsgeschwindigkeiten  $U_i$  bestimmte Zahlenwerte an, errechnet sich mit Gl. (70) für verschiedene Schallfrequenzen  $f$  die  $m$ - und  $\varphi$ -Werte, und daraus mit (78) bzw. (79) die Schallgeschwindigkeit  $a$  oder die Dämpfungskonstante  $\gamma$ . Dann bestimmt man in einer Meßreihe für die gleiche Gaszusammensetzung, den gleichen Druck und die gleiche Temperatur die Schallgeschwindigkeit oder die Schallabsorption als Funktion der Frequenz. Schließlich vergleicht man die experimentelle  $a$ - bzw.  $\gamma$ -f-Kurve mit den theoretischen Kurven und sieht zu, welcher Satz der angenommenen  $U_i$ -Werte am besten den versuchsmäßigen Kurvenverlauf wiedergibt. Kennt man insbesondere von den  $n$  Reaktionsgeschwindigkeiten dem Zahlenwerte nach  $n-1$  (aus irgendwelchen anderen Überlegungen heraus), so läßt sich die letzte noch unbekannt Reaktionsgeschwindigkeit  $U_n$  für die gewählten Versuchsbedingungen exakt zahlenmäßig angeben. Durch systematische Veränderung der letzteren in verschiedenen Meßreihen, bei welchen wiederum jeweils der gesamte Frequenzbereich überstrichen wird, kann man schließlich die funktionelle Abhängigkeit der letzten Reaktionsgeschwindigkeit  $U_n$  von den Konzentrationen  $c_i$  und der Temperatur  $T$  ermitteln, vorausgesetzt, daß für die übrigen  $n-1$  Reaktionen diese Abhängigkeiten schon bekannt sind<sup>2)</sup>. Für  $U_n$  ist also von vornherein kein spezielles reaktionskinetisches Gesetz angenommen, sondern dieses kann ganz beliebig sein und ergibt sich zwangsläufig durch Vergleich der experimentellen und der theoretischen Kurven. Damit aber unterscheidet sich das vorliegende neue Auswertungsverfahren von Schalldispersionsversuchen grundsätzlich von den bisherigen Auswertungsverfahren, da diese über die kinetischen Gesetze sämtlicher Einzelreaktionen besondere Annahmen machen, während jetzt nur die Geschwindigkeiten von  $n-1$  Bruttoreaktionen zahlenmäßig bekannt sein müssen. Wir werden das gleich noch besser erkennen.

#### IV. Beispiele zur Anwendung der neuen Formeln.

##### 1. Ältere Fälle der reaktionskinetischen Schalldispersion.

Bevor wir die neu abgeleiteten Gleichungen auf die besonders interessierenden Fragen der Hochtemperaturdissoziation anwenden, soll gezeigt werden, daß selbstverständlich auch die schon bisher

<sup>2)</sup> Auch das ist überflüssig, wenn die Schalldispersion „hauptsächlich“ nur von einer einzigen Bruttoreaktion hervorgerufen wird. Vgl. das spätere Beispiel der  $\text{CO}_2$ -Dissoziation auf Seite 77.

von anderen Autoren behandelten Fälle der Schalldispersion mit den neuen Formeln richtig beschrieben werden. Dabei wollen wir uns beschränken auf die unvollständige Einstellung eines einzelnen Dissoziationsgleichgewichtes, die erstmals von A. Einstein<sup>1)</sup> durchgerechnet wurde, und ferner auf die unvollständige Einstellung eines einzelnen Energietertes (Schwingungstermes) in einem Molekül, die von H. O. Kneser<sup>2)</sup> untersucht wurde.

$$X_1 = 2X_2 = W_2 \quad (81)$$

Wir wollen sie durch den „Reaktionsindex“  $\alpha$  bezeichnen.

Für die doppelt indizierten stöchiometrischen Umsatzzahlen ergibt sich

$$\nu_1 = 1, \nu_2 = -2 \quad (82)$$

Einstein benutzt nicht wie wir die Wärmekapazität  $W$ , bei konstantem Druck, sondern die Dissoziationswärme  $D$  bei konstantem Volumen, so daß man bekommt

$$W_1 = -(D - \alpha T). \quad (83)$$

Damit folgt für die Konstanten (22) bis (24):

$$A_1 = \alpha r_1 - (\alpha - 1) \frac{W_1}{RT} = \alpha r_1 + (\alpha - 1) \left( \frac{D}{RT} - 1 \right) = (\alpha - 1) \frac{D}{RT} - 1. \quad (84)$$

$$B_{11} = \frac{W_1}{RT} r_1 + \sum \nu_i^2 \frac{N_i}{N} - r_1^2 = \frac{D}{RT} - 1 + \left( \frac{N_1}{N_1} + \frac{4N_2}{N_2} \right) - 1 = \frac{D}{RT} - 1 + \frac{4N_2}{N_2} = \frac{D}{RT} - 1 + \frac{4N_2}{N_2}. \quad (85)$$

$$C_1 = \frac{W_1}{RT} r_1 - r_1 = - \left( \frac{D}{RT} - 1 \right) + 1 = - \frac{D}{RT}. \quad (86)$$

Für die Dissoziation nimmt Einstein eine Reaktion 1. Ordnung, für die Rekombination eine solche zweiter Ordnung an. Das bedeutet in Gl. (68):

<sup>1)</sup> A) Einstein, Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. Berlin 1920, 289 bis 295.

<sup>2)</sup> H. O. Kneser, Ann. Physik II, 761 (1931).

<sup>3)</sup> Die Teilbarkeit wird durch den ersten, die Reaktion durch den zweiten Index gekennzeichnet.

$$C_1 = k_1 c_1 = k_1 c_1^2$$

$$\nu_{11} = \frac{\alpha N}{k_1 N_1} \quad \text{mit } \alpha = 2\alpha f. \quad (87)$$

Damit folgt aus Gl. (70):

$$\frac{p}{p_0} = \frac{p}{p_0} \left[ \frac{1}{1 + \frac{\alpha N}{k_1 N_1}} + \frac{1}{1 + \frac{\alpha N}{k_1 N_1}} - \frac{1}{1 + \frac{\alpha N}{k_1 N_1}} \right]$$

$$= \frac{p}{p_0} \left[ \frac{1}{1 + \frac{\alpha N}{k_1 N_1}} + \frac{1}{1 + \frac{\alpha N}{k_1 N_1}} - \frac{1}{1 + \frac{\alpha N}{k_1 N_1}} \right] \quad (88)$$

$$\frac{p}{p_0} = \frac{p}{p_0} \left[ \frac{1}{1 + \frac{\alpha N}{k_1 N_1}} + \frac{1}{1 + \frac{\alpha N}{k_1 N_1}} - \frac{1}{1 + \frac{\alpha N}{k_1 N_1}} \right] \quad (89)$$

$$\frac{p}{p_0} = \frac{p}{p_0} \left[ \frac{1}{1 + \frac{\alpha N}{k_1 N_1}} + \frac{1}{1 + \frac{\alpha N}{k_1 N_1}} - \frac{1}{1 + \frac{\alpha N}{k_1 N_1}} \right] \quad (90)$$

Beachten wir, daß nach Seite 63 die Beziehung  $\frac{p}{p_0} = \frac{C_1}{N}$  gilt, so ergibt sich schließlich

$$\frac{p}{p_0} = \frac{p}{p_0} \left[ \frac{1}{1 + \frac{\alpha N}{k_1 N_1}} + \frac{1}{1 + \frac{\alpha N}{k_1 N_1}} - \frac{1}{1 + \frac{\alpha N}{k_1 N_1}} \right] \quad (91)$$

Diese Gleichung ist völlig identisch mit dem Ausdruck (19) der Einsteinschen Arbeit (l. c.) wenn man beachtet, daß dort statt der Klammer  $\left(1 - \frac{4N_2}{N_2}\right)$  irrtümlicherweise  $\left(1 - \frac{4N_1}{N_2}\right)$  geschrieben ist<sup>3)</sup>.

Schon hier bemerkt man, daß der Ausdruck (91) für die doch noch sehr einfache Dissoziationsgleichung (81) schon recht kompliziert ist. Insbesondere kann man ihm nicht ansehen, wie er etwa beim Vorliegen mehrerer Dissoziationsgleichgewichte zu verallgemeinern ist. Demgegenüber sind die neuen Ausdrücke (29) und (70) der vorliegenden Arbeit außerordentlich symmetrisch und auch physikalisch anschaulich aufgebaut.

H. O. Kneser<sup>3)</sup> betrachtet ein Gas, dessen Moleküle einen einzigen inneren Energietern besitzen sollen, der im Schallfeld vollständig an-

<sup>1)</sup> In den späteren Arbeiten von W. J. Richards und J. A. Reed [Journ. chem. Phys. 1, 114 (1933)], sowie von H. O. Kneser und O. Gasler [Physikal. Zentr. 37, 677 bis 684 (1936)] findet sich jedoch der richtige Klammerausdruck  $\left(1 - \frac{4N_2}{N_2}\right)$ .

<sup>2)</sup> H. O. Kneser, Ann. Physik II, 761 (1931).

geragt wird. Um diesen Fall mit den Formeln der vorliegenden Arbeit behandeln zu können, denken wir uns das Gas aus zwei Molekulararten  $X_1$  und  $X_2$  aufgebaut; die erstere soll in dem betreffenden Energieterm nicht angeregt sein, während die letztere seine Anregungsenergie  $\epsilon$  je Mol besitzen möge. Die Anregung selbst läßt sich dann als eine chemische Reaktion<sup>1)</sup> auffassen

$$X_1 \rightarrow X_2 \quad (92)$$

die ohne Änderung der Gesamtanzahl der Moleküle mit der Wärmetönung

$$W_1 = -\epsilon \quad (93)$$

Die stöchiometrischen Umsatzzahlen werden dann

$$r_{11} = 1 \quad r_{12} = -1 \quad r_{13} = \sum r_{1i} = 0 \quad (94)$$

Bei der Berechnung von  $\alpha$  darf jetzt natürlich nur der Anteil  $C_a$  der Molwärme  $C_v$  benutzt werden, der unabhängig von der Schallfrequenz immer voll angeregt ist (wie z. B. Translations- und Rotationsenergie) und den sogenannten äußeren Freiheitsgraden (daher der Index  $a$ ) entspricht; Also

$$\alpha = \frac{C_a + \mathfrak{R}}{C_v} \quad (95)$$

Das Verhältnis der innerlich angeregten zu den unangeregten Teilchen ist durch das Boltzmannsche Gesetz gegeben

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{\frac{\epsilon}{\mathfrak{R}T}} \quad \text{und damit} \quad \frac{N}{N_1} = 1 + e^{\frac{\epsilon}{\mathfrak{R}T}}$$

$$\text{sowie} \quad \frac{N}{N_2} = 1 + e^{\frac{\epsilon}{\mathfrak{R}T}} \quad (96)$$

Bei vollständiger Gleichgewichtseinstellung lautet der durch den inneren Energieterm bedingte Anteil  $C_i$  der Molwärme  $C_v$ :

$$C_i = \mathfrak{R} \left( \frac{\epsilon}{\mathfrak{R}T} \right)^2 \frac{1 + \frac{\epsilon}{\mathfrak{R}T}}{1 + e^{\frac{\epsilon}{\mathfrak{R}T}}} \quad (97)$$

$C_i$  entspricht der Wärmekapazität eines „Schottky-Buckels“<sup>2)</sup> von der Anregungsenergie  $\epsilon$ . Damit folgt:

$$\frac{N}{N_1} + \frac{N}{N_2} = e^{\frac{\epsilon}{\mathfrak{R}T}} + 2 + e^{\frac{\epsilon}{\mathfrak{R}T}} = \frac{1 + \frac{\epsilon}{\mathfrak{R}T}}{e^{\frac{\epsilon}{\mathfrak{R}T}}} \quad (98)$$

$$= \frac{\mathfrak{R}}{C_v} \left( \frac{\epsilon}{\mathfrak{R}T} \right)^2$$

Die Konstanten (22) bis (24) werden damit

$$A_1 = \alpha r_1 - (\alpha - 1) \frac{W_1}{\mathfrak{R}T} = \frac{\mathfrak{R}}{C_v} \left( \frac{\epsilon}{\mathfrak{R}T} \right) \quad (99)$$

$$B_{11} = \frac{W_1}{\mathfrak{R}T} r_1 + \sum r_{1i} \frac{N_i}{N_1} - r_1^2 = \frac{N}{N_1} + \frac{N}{N_2} = \frac{\mathfrak{R}}{C_v} \left( \frac{\epsilon}{\mathfrak{R}T} \right)^2 \quad (100)$$

$$C_1 = \frac{W_1}{\mathfrak{R}T} - v_1 = -\frac{\epsilon}{\mathfrak{R}T} \quad (101)$$

Sowohl die Anregung als auch die Abregung des inneren Molekültermes nimmt Kneser als bimolekulare Reaktion an, d. h.

$$U_1 = k \frac{N_1 N_2}{V^2} = k' \frac{N_2 N_1}{V^2} \quad (102)$$

Führt man die von Kneser benutzte mittlere Einstellungsdauer

$$\beta = \frac{V}{N(k+k')}$$

ein und berücksichtigt man, daß nach (96) und

$$(102) \quad \frac{k}{k'} = e^{\frac{\epsilon}{\mathfrak{R}T}} \text{ gilt, so folgt für unseren obigen}$$

Ausdruck (68) nach kurzer Rechnung

$$\tau_{11} = 2\pi f \beta \left( 1 + e^{\frac{\epsilon}{\mathfrak{R}T}} \right) = 2\pi f \beta \cdot \frac{\mathfrak{R}}{C_v} \left( \frac{\epsilon}{\mathfrak{R}T} \right)^2 \quad (103)$$

Setzen wir die Ausdrücke (99) bis (101) und (103) in Gl. (70) ein, so folgt

$$\frac{v}{\tau} = \frac{p}{\rho} \left( m e^{\alpha \tau} \right) = \frac{p}{\rho} \left\{ 1 + \frac{\mathfrak{R}}{C_v} (1 + i \cdot 2\pi f \beta) \right\} \quad (104a)$$

oder unter Benutzung der Gl. (78) bis (80)

$$a \approx \sqrt{\frac{m \mathfrak{R}T}{M}} \approx \sqrt{\frac{\mathfrak{R}T}{M} \left( 1 + \frac{\mathfrak{R}}{C_v} + \frac{C_a}{C_v} (2\pi f \beta)^2 \right)}$$

$$\gamma \approx \frac{\pi f \varphi}{a} \approx \frac{\mathfrak{R} C_v \cdot 2\pi^2 f^2 \beta}{a [C_v (C_v + \mathfrak{R}) + C_a (C_a + \mathfrak{R}) (2\pi f \beta)^2]} \quad (104c)$$

$$\gamma l \approx \pi \varphi \approx \frac{\mathfrak{R} C_v \cdot 2\pi^2 f \beta}{C_v (C_v + \mathfrak{R}) + C_a (C_a + \mathfrak{R}) (2\pi f \beta)^2} \quad (104d)$$

Diese Gleichungen aber sind völlig identisch mit den von Kneser gefundenen. Gl. (104d) stellt als Funktion der Frequenz  $f$  eine Glockenkurve dar, deren Maximum bei

$$f_{\text{m}} = \frac{1}{2\pi \beta} \sqrt{\frac{C_v (C_v + \mathfrak{R})}{C_a (C_a + \mathfrak{R})}} \quad (104e)$$

<sup>1)</sup> Ihr sei als einziger Reaktion wiederum der Reaktionsindex 1 zugeschrieben.

<sup>2)</sup> Vgl. Eucken, Chem. Ing.-III. 1. 104 (1937).



**Tabella I.**  
**Umätze und Gleichgewichts-Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen drei verschiedenen Anrungsstufen oder tautomeren Formen desselben chemischen Stoffes.**

Fall	Schema	Bruttoreaktionen		$\delta N_i$ als Funktion der elastischen $\delta z_i$	$U_i$ als Funktion der einzelnen $u_m$ bzw. $\bar{u}_m$
		Gleichung	Index		
I		$X_1 \rightleftharpoons X_2$	1	$\delta N_1 = -\delta z_1 - \delta z_2$ $\delta N_2 = \delta z_1$ $\delta N_3 = \delta z_2$	$U_1 = \bar{u}_1 + \bar{u}_2 = \bar{u}_1 + \bar{u}_3$ $U_2 = \bar{u}_2 + \bar{u}_3 = \bar{u}_1 + \bar{u}_3$
		$X_1 \rightleftharpoons X_3$	2		
II		$X_1 \rightleftharpoons X_2$	1	$\delta N_1 = +\delta z_1$ $\delta N_2 = \delta z_1 - \delta z_2$ $\delta N_3 = \delta z_2$	$\bar{U}_1 = \bar{u}_1 + \bar{u}_2 = \bar{u}_1 + \bar{u}_3$ $\bar{U}_2 = \bar{u}_2 + \bar{u}_3 = \bar{u}_1 + \bar{u}_3$
		$X_2 \rightleftharpoons X_3$	2		
III		$X_2 \rightleftharpoons X_3$	3	$\delta N_1 = -\delta z_2$ $\delta N_2 = -\delta z_2$ $\delta N_3 = \delta z_2 + \delta z_3$	$U_2 = \bar{u}_2 + \bar{u}_3 = \bar{u}_2 + \bar{u}_1$ $U_3 = \bar{u}_2 + \bar{u}_1 = \bar{u}_2 + \bar{u}_1$
		$X_1 \rightleftharpoons X_3$	2		
Folgerungen:				$\delta z_1 = -\delta z_2$ $\delta z_2 = \delta z_3$ $\delta z_3 = \delta z_2$	$U_1 = U_3$ $U_2 = U_3$ $\bar{U}_1 = \bar{U}_2$

In dem rechten Teil der Tabella I stehen 6 Gleichungen, mit denen für den Gleichgewichtsfall die Geschwindigkeiten  $u_i$  bzw.  $\bar{u}_i$  der Elementarreaktionen auf die Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten  $U_m$  zurückgeführt werden. Da im ganzen nur 6 Elementarreaktionsgeschwindigkeiten (Hin- und Rückreaktion besonders gerechnet) existieren, könnte man daran denken, sie einzeln aus den  $U_m$ -Werten zu berechnen. Damit ließe sich durch vielleicht das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität prüfen, das im Gleichgewichtsfall fordert, daß die Geschwindigkeiten der elementären Hinreaktionen mit den Geschwindigkeiten der entsprechenden elementären Rückreaktionen übereinstimmen. Dieses ist aber zunächst eine reine Annahme, die nicht unbedingt zur Aufrechterhaltung eines Gleichgewichtszustandes erfüllt zu sein braucht und die nur für die hin- und rücklaufenden Bruttoreaktionen selbstverständlich ist<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Wollte man nämlich das Gesetz der mikroskopischen Reversibilität als allgemeines gültiges Naturgesetz anerkennen, so wäre das gleichbedeutend damit, daß man für das molekulare Geschehen eine Hemmungart leugnet, die im makroskopischen Geschehen nicht nur sehr häufig auftritt, sondern sich dort sogar vielfach als sehr zweckmäßig erweist. Ich denke an die „Sperrhakenhemmung“, die z. B. bei Drehtüren zur Regelung des Verkehrs (Eisenbahnstraße) verwendet wird und die man auch in der unbewußten Natur (z. B. bei den künstvoll gebauten Füllen gewisser flechtressender Pflanzen) beobachten kann. Natürlich könnte man eine solche Sperrhakenhemmung im molekularen Geschehen nicht durch eine festliegende Potentialfläche beschreiben, wie sie z. B. von H. Eyring und M. Polanyi [Ztschr. physikal. Chem. B 12, 270 (1931)] zur theoretischen Erklärung der Aktivierungswärmen herangezogen wurde.

Leider sind nun aber die sechs Gleichungen im rechten Teil der Tabella I für die  $u_i$  bzw.  $\bar{u}_i$  nicht voneinander unabhängig. Schreibt man sie nämlich in etwas übersichtlicher Form

$$\begin{array}{r}
 U_1 = u_1 + u_2 + u_3 \\
 U_2 = u_2 + u_3 + u_1 \\
 U_3 = u_3 + u_1 + u_2
 \end{array} \quad (10a)$$

so ergeben sich die einzelnen  $u_i$  bzw.  $\bar{u}_i$  als Quotient zweier Determinanten, die trotz beide den Wert Null besitzen. Die Nennerdeterminante wird z. B.

$$\begin{vmatrix}
 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & + \\
 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & - \\
 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & + \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & - \\
 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & - \\
 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & +
 \end{vmatrix} \quad (10b)$$

Sie bleibt unverändert, wenn man zu ihrer ersten Zeile die mit den rechts angegebenen Vorzeichen multiplizierten anderen Zeilen addiert. Daraus bekommt die erste Zeile der neuen Determinante lauter Nullen, so daß sie verschwindet. Für die entsprechenden Zählerdeterminanten ist der Beweis ganz analog.

Wollen wir also für den Gleichgewichtfall die Geschwindigkeiten  $u_i$  bzw.  $\bar{u}_i$  der Elementarreaktionen aus den als bekannt anzunehmenden Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten  $U_i$  berechnen, so sind wohl gewisse zusätzliche Annahmen zu machen. Man könnte z. B. das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität voraussetzen als richtig betrachten und bekäme dann allgemein

$$u_i = v_i = u_i \quad (110)$$

und damit aus Gl. (108)

$$u_1 = \frac{1}{2}(U_1 - U_2 + \bar{U}_1) \quad (111)$$

$$u_2 = \frac{1}{2}(-U_1 + U_2 + \bar{U}_1) \quad (112)$$

$$u_3 = \frac{1}{2}(U_1 + U_2 - \bar{U}_1) \quad (113)$$

Wäre insbesondere

$$U_1 = U_2 = \bar{U}_1 = U \quad (114)$$

so ergäbe sich also bei Gültigkeit des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität

$$u_1 = v_1 = u_2 = v_2 = u_3 = v_3 = \frac{1}{2}U \quad (115)$$

Bei vollständiger Sperrhakenbenennung hingegen würde folgen, wie man unter Benennung der links in Tabelle 1 angegebenen Schemata ohne weiteres einseht:

$$u_1 = v_1 = u_2 = 0 \quad (116)$$

und

$$u_3 = v_3 = u_4 = U$$

oder

$$u_1 = v_1 = u_2 = U \quad \text{und} \quad u_3 = v_3 = u_4 = 0 \quad (117)$$

Auf welchem Wege, dem mikroskopisch reversiblen oder dem durch Sperrhakenbenennung bedingten cyclischen, sich also das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den drei Formen  $X_1$ ,  $X_2$  und  $X_3$  aufrechterhält, bleibt völlig offen, und es besteht bis heute noch keine experimentelle Möglichkeit, hier eine einwandfreie Entscheidung zu treffen. Trotzdem wird man in sehr vielen Fällen das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität, ohne weiteres anzunehmen müssen, insbesondere dann, wenn auch aus molekular-theoretischen Gründen die Beschreibung der etwaigen Hemmungen durch Potentialberge im Eyring-Polanyi'schen Sinne nahegelegt ist. Unter diesen Umständen kann man also am Schallkopfzustandsmessungen für den Gleichgewichtfall nicht nur die Geschwindigkeiten  $U_i$  der Bruttoreaktionen, sondern auch die Geschwindigkeiten  $u_i$  der Elementarreaktionen ermitteln. Das angegebene Verfahren, das hier nur für ein spezielles reaktionskinetisches System durchgeführt wurde, läßt sich unschwer auf andere Fälle verallgemeinern.

### 3. Hochtemperatursysteme ( $O_2$ und $CO_2$ -Dissociation).

Wir kommen nun zu dem eigentlichen Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit: Der kinetischen Untersuchung sehr schneller homogener Gasreaktionen im Hochtemperaturgebiet, wo Dissociationseinflüsse anzuschlagend werden. Hier sei die Anwendung der neuen Formeln an zwei Beispielen skizziert: Der Dissociation des reinen  $O_2$  und des reinen  $CO_2$ .

Bei der Dissociation des reinen  $O_2$ , die wir bei  $T = 2600^\circ K$  und 1 Atm betrachten wollen, haben wir es nur mit einer einzigen Reaktion zu tun, der wir wiederum den Reaktionsindex 1 belegen. Es gilt

$$O_2 = 2O \quad (118)$$

$$W_1 = -121,61 \text{ kcal} \quad (119)$$

$$\frac{p_0}{p} = 0,6243 \text{ Atm}^{-1} \quad (120)$$

$$\frac{W_1}{RT} = -23,56 \quad (121)$$

Tabelle 1

Index	$\nu_i$	$N_i$	$\nu_i$	$C_{\nu_i}$
$O_2$	1	0,5769	1,025	1
O	2	0,0240	41,66	-2
$p = 1,0000 \quad r_1 = -1$				

$$\frac{\sum \nu_i N_i C_{\nu_i}}{N} = 9,235 \text{ bis } 8,925$$

$$x = 1,274 \text{ bis } 1,286 \quad (122)$$

$$A_1 = x r_1 - [x - 1] \frac{W_1}{RT}$$

$$= \begin{cases} -1,274 + 0,274 \cdot 23,56 = 3,182 & (123a) \\ -1,286 + 0,286 \cdot 23,56 = 3,452 & (123b) \end{cases}$$

$$B_{11} = \frac{W_1}{RT r_1} + \sum \nu_i \frac{N_i}{N} - r_1$$

$$= 23,56 - 1 - 1,025 + 4 \cdot 41,66 - 1 = 190,23 \quad (124)$$

$$C_1 = \frac{W_1}{RT} - r_1 = -23,56 + 1 = -22,56 \quad (125)$$

Geht man mit diesen Zahlenwerten in die Gl. (29) ein, so ergibt sich für das differentielle Isentropenexponenten:

$$m = x \frac{0 \cdot A_1}{A_1 B_{11}} = \frac{1,274 - 0,6874}{1,286 - 0,6949} = 1,1866 \quad (126a)$$

$$m = x \frac{1 \cdot A_1}{C_1 B_{11}} = \frac{1,286 - 0,6949}{-22,56 - 190,23} = 1,1911 \quad (126b)$$

1) Beide Werte stammen von Johnston und Walker. Der höhere Wert aus der Arbeit Journ. Amer. Chem. Soc. 57, 682 bis 684 (1935), der tiefere Wert aus Journ. Amer. Chem. Soc. 54, 172, 187 (1932). Es wird hier absichtlich mit den beiden sich ziemlich unterscheidenden Werten gerechnet, um die Anweisung eines solchen Unsicherheitsmaßes zu verdeutlichen. Der höhere  $C_1$ -Wert dürfte der richtigere sein, da bei ihm das  $^{16}O$ -Niveau (7881,6 cm<sup>-1</sup>) des  $O_2$  mit berücksichtigt ist.

Obwohl in dem vorliegenden Beispiel nur etwa 1,2% des O<sub>2</sub> dissoziiert sind, ist der Unterschied zwischen dem Isentropenexponenten  $\gamma$  und dem Verhältnis der spezifischen Wärmen  $\alpha$ , doch schon recht beträchtlich, nämlich  $0,091 \pm 0,004$ , d. h. 7,1% des  $\alpha$ -Wertes.

Wir wollen jetzt abschätzen, in welchem Frequenzbereich durch die O<sub>2</sub>-Dissoziation Schalldispersion zu erwarten ist und welche Werte der Schallgeschwindigkeit bzw. der Schallabsorption dabei in Frage kommen. Die Abregung der Schwingungswärmen soll zunächst dem Schallfrequenz vollständig folgen, d. h. wir wollen von dem Knieschen Fall der Schalldispersion vorläufig absehen.

In Gl. (70) benötigen wir jetzt als neue Konstante noch  $\nu_{11}$ , d. h. wir müssen zunächst die Reaktionsgeschwindigkeit  $U_1$  abschätzen:

$3 \cdot 10^9 \approx$  Zahl der Zweierstöße, die ein O-Atom bei 273° K und 1 Atm sekundlich von anderen Teilchen erfährt.

$2 \cdot 10^9 \cdot \frac{273}{2900} \approx 1 \cdot 10^8 \approx$  Zahl der Zweierstöße, die ein O-Atom bei 2900° K und 1 Atm Gesamtdruck sekundlich von anderen Teilchen erfährt.

$0,024 \cdot 10^9 \approx$  Zahl der Zweierstöße, die ein O-Atom bei 2900° K und 1 Atm Gesamtdruck sekundlich mit anderen O-Atomen erfährt.

$0,024 \cdot 10^9 \cdot \frac{10^{-21}}{10^{-23}} \approx 2,4 \cdot 10^8 \approx$  Zahl der Zusammenstöße, die ein O-Atom bei 2900° K und 1 Atm Gesamtdruck sekundlich mit anderen O-Atomen in Gegenwart eines dritten Teilchens erfährt, wenn der Stoffkomplex der zwei O-Atome eine Lebensdauer von  $10^{-21}$  sek. besitzt.

In jeder der zuletzt genannten Dreierstöße für eine Rekombination der O-Atome günstig, so folgt aus Gl. (68):

$$\nu_{11} = \frac{2 \cdot 2,4 \cdot 10^8}{2,4 \cdot 10^8 \cdot 0,024} \approx 0,315 f \quad (127)$$

Die eine 2 im Zähler kompensiert gerade den Fehler, der im Nenner dadurch begangen wurde, daß bei der Summation über alle erfolgreichen Stöße zunächst ein jeder Zusammenstoß wegen der daran beteiligten zwei O-Atome doppelt gezählt wurde.

Man kann die Größenordnung von  $\nu_{11}$  aber nicht nur aus der Rekombination der O-Atome, sondern auch aus der Dissoziation des O<sub>2</sub>-Moleküls abschätzen, allerdings wesentlich ungenauer. Nimmt man nämlich für sie eine monomolekulare Reaktion an

$$U_1 = \frac{1}{N} \cdot 0,976 \cdot 10^{23} \cdot e^{-2,7} \quad (128)$$

Tabelle 2

Geschränkte Schalldispersion im O<sub>2</sub> bei 2900° K und 1 Atm auf Grund der Dissoziation allein.

$f$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\alpha$	$\gamma$	$\frac{\gamma - \alpha}{\alpha}$	$\frac{\gamma - \alpha}{\alpha} \cdot 10^3$	$\frac{\gamma - \alpha}{\alpha} \cdot 10^3$
10	1,1866	4,89 · 10 <sup>-4</sup>	9,006 · 10 <sup>-5</sup>	1,675 · 10 <sup>-2</sup>	1,08 · 10 <sup>-1</sup>
1 · 10 <sup>2</sup>	1,1869	4,78 · 10 <sup>-4</sup>	9,007 · 10 <sup>-5</sup>	1,665 · 10 <sup>-2</sup>	1,09 · 10 <sup>-1</sup>
5 · 10 <sup>2</sup>	1,1873	2,135 · 10 <sup>-4</sup>	9,049 · 10 <sup>-5</sup>	3,749 · 10 <sup>-2</sup>	2,773 · 10 <sup>-1</sup>
1 · 10 <sup>3</sup>	1,2132	2,299 · 10 <sup>-4</sup>	9,107 · 10 <sup>-5</sup>	1,128 · 10 <sup>-1</sup>	1,000 · 10 <sup>-1</sup>
2 · 10 <sup>3</sup>	1,2423	3,600 · 10 <sup>-4</sup>	9,217 · 10 <sup>-5</sup>	2,319 · 10 <sup>-1</sup>	1,508 · 10 <sup>-1</sup>
1 · 10 <sup>4</sup>	1,2721	1,031 · 10 <sup>-3</sup>	9,325 · 10 <sup>-5</sup>	3,474 · 10 <sup>-1</sup>	2,206 · 10 <sup>-1</sup>
1 · 10 <sup>5</sup>	1,2746	1,654 · 10 <sup>-3</sup>	9,332 · 10 <sup>-5</sup>	3,559 · 10 <sup>-1</sup>	2,312 · 10 <sup>-1</sup>

in der der Faktor  $10^{21}$  zwar um 2 Zehnerpotenzen un sicher ist, aber doch zweifellos die richtige Größenordnung besitzt, so folgt für 2900° K:

$$U_1 = 0,976 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-2,7} \approx 5,49 \cdot 10^8 \quad (129)$$

und damit

$$\frac{2,4 \cdot 10^8}{5,49 \cdot 10^8} \approx 0,0435 f \quad (130)$$

Die Übereinstimmung der beiden völlig verschiedenen Abschätzungen, die zu (127) bzw. (130) führen, ist durchaus befriedigend und kann nicht besser erwartet werden. Wir rechnen weiter mit folgenden Zahlenwerten:

$$\nu_{11} = 0,21 f \text{ und den aus } \alpha = 1,274 \text{ folgenden Konstanten}$$

$$A_1 = 5,182 \quad B_1 = 189,25 \quad C_1 = -22,56 \quad (131)$$

Geht man mit ihnen in die Gl. (70) ein, so ergeben sich für die verschiedenen Frequenzen  $f$  die Zahlenwerte der Tabelle 2 bzw. die Fig. 1a bis 1c.

In den Fig. 1a bis 1c wurde für die Frequenzen  $f$  längs der Abszissenachse ein logarithmischer Maßstab gewählt, wie er auch sonst zur Darstellung von Schalldispersionsmessungen üblich ist. Die Größe  $m$ , die Schallgeschwindigkeit  $a$  und die auf die Längeneinheit bezogene Amplitudendämpfung  $\gamma$  durchlaufen mit steigendem  $f$  Wertes eines Wendepunkts, der bei etwa 1450 Hertz liegt. Die Grenzwerte von  $m$  sind, wie nicht anders zu erwarten war, einerseits bei sehr langsamen Frequenzen der differenzielle Isentropenexponent für vollständige Gleichgewichtseinstellung (1,1866), andererseits für sehr hohe Frequenzen das Verhältnis  $\alpha = 1,2740$  der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen. Die Schallgeschwindigkeit  $a$  ändert sich im ganzen Dispersionsgebiet um etwa 3,6%. Die Amplitudendämpfung  $\gamma$  je cm beträgt am Wendepunkt etwa  $2 \cdot 10^{-3}$  cm<sup>-1</sup>, so daß die Schallintensität auf einer Strecke von 10 cm um das  $(1 - e^{-2 \cdot 10^{-3} \cdot 10}) \approx 2 \cdot 10^{-2}$  = 0,04fache der ursprünglichen Intensität abnimmt, also eine Schwächung um 4%.

Der Phasenwinkel  $\varphi$  sowie die Amplitudendämpfung  $\gamma l$  je Wellenlänge  $l$  durchlaufen mit steigendem  $f$  ein Maximum, das ebenfalls bei etwa 1450 Hertz liegt,  $\varphi$  ist dem Zahlenwert nach sehr

klein; denn  $\varphi = 0,0349$  entspricht gerade erst 2°. Damit aber sind die auf Seite 70 angegebenen Näherungsgleichungen (78) bis (80) durchaus berechnungsfähig und in ihnen kann man sogar praktisch auch noch das  $\varphi^2$ -proportionale Glied der Klammer vernachlässigen. Die hier auf Grund der Dissoziation berechneten maximalen  $\gamma^l$ -Werte sind etwa 10mal so groß wie diejenigen für feuchten  $O_2$  bei Zimmertemperatur in etwa demselben Frequenzbereich gefunden wurden und die dort durch unvollständige Schwingungsanregung bedingt sind).

Tabelle 3.  
Reaktionsgleichungen und stöchiometrische Umsatzzahlen bei der  $CO_2$ -Dissoziation.

Teilchenart	$CO_2$	$CO$	$O_2$	$O$
Teilchenindex	1	2	3	4
Reaktion 1: $2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$	$\nu_{11} = 2$	$\nu_{12} = -2$	$\nu_{13} = -1$	$\nu_{14} = -1$
Reaktion 2: $O_2 \rightleftharpoons 2O$	$\nu_{21} = 0$	$\nu_{22} = 0$	$\nu_{23} = -1$	$\nu_{24} = -1$

Reaktion 2 aber vernachlässigt wird. Der auf dem zweiten Wege erhaltene Isentropenexponent sei mit  $m'$  bezeichnet. Es sei also:

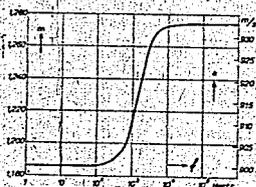


Fig. 1a.

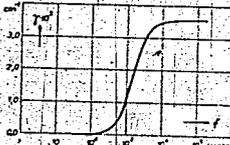


Fig. 1b.

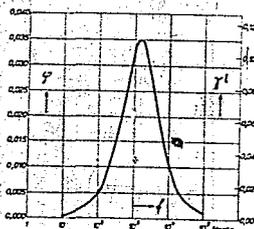


Fig. 1c.

Fig. 1. Geschätzte Schalldispersion im reinen  $O_2$  bei 2900° K und 1 Atm Gesamtdruck auf Grund der Dissoziation  $O_2 \rightleftharpoons 2O$  allein. Teilfig. 1a: Frequenzabhängigkeit von  $m$  und der Schallgeschwindigkeit  $a$ . Teilfig. 1b: Frequenzabhängigkeit der auf die Längeneinheit (cm) bezogenen Dämpfungskonstante  $\gamma^l$  für die Schallamplitude. Teilfig. 1c: Frequenzabhängigkeit der Phasenwinkel  $\varphi$  sowie der auf die Wellenlänge  $\lambda$  bezogenen Dämpfungskonstante  $\gamma^l$ .

Als zweites Hochtemperaturbeispiel sei die Dissoziation des reinen  $CO_2$  zwischen  $T = 2000$  und  $3200^\circ K$  bei einem Gesamtdruck  $p = 1$  Atm betrachtet. Hierbei sind insgesamt 4 Teilchenarten zu berücksichtigen, nämlich  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $O_2$  und  $O$ , die wir durch die Teilchenindizes 1 bis 4 kennzeichnen wollen und die aus dem eingesetzten  $CO_2$  auf Grund zweier Bruttoreaktionen hervorgehen. Diese sowie die dazugehörigen stöchiometrischen Umsatzzahlen  $\nu_{ij}$  ergeben sich aus Tabelle 3.

Zunächst soll wiederum der Isentropenexponent  $m$  bei vollständiger Gleichgewichtseinstellung berechnet werden. Die dabei zu benutzenden Zahlenwerte enthält Tabelle 4.

Da nach Tabelle 4 der Partialdruck der  $O$ -Atome noch recht klein ist, liegt es nahe, zwei Berechnungsarten für den Isentropenexponenten  $m$  anzuwenden: Das eine Mal die exakte Berechnung unter Berücksichtigung der beiden Reaktionen 1 und 2 (vgl. Tab. 3); das andere Mal eine Näherungsrechnung, bei der lediglich Reaktion 1 berücksichtigt.

$$m = \alpha + \frac{0 \quad A_1 \quad A_2}{A_1 \quad B_{11} \quad B_{12}} \quad (132)$$

$$\text{und } m' = \alpha + \frac{0 \quad A_1}{A_1 \quad B_{11}} \quad (133)$$

Setzen wir die Zahlenwerte der Tabelle 4 ein, so ergibt sich Tabelle 5 bzw. Fig. 2.

Das Verhältnis  $\alpha$  der spezifischen Wärmen steigt im Temperaturbereich 2000 bis  $3200^\circ K$  stetig an, weil durch die immer stärker werdende Dissoziation die Zahl der 2- und 1-atomigen Teilchen auf Kosten der 3-atomigen  $CO_2$ -Moleküle zunimmt.  $\alpha - m$  sowie  $\alpha - m'$  sind positiv und wachsen mit steigender Temperatur wegen der immer mehr ins Gewicht fallenden Dissoziation. Der Isentropenexponent  $m$

<sup>1)</sup> H. O. Kneser, Zschr. techn. Physik 16, 216 (1935), siehe die dortige Fig. 5.



...wird ...

...die Reaktion ...

...Zweiter Zwischenschritt ...

...Zweiter Zwischenschritt ...

...Zweiter Zwischenschritt ...

Zur Berechnung der ...

Elementarreaktion I

Elementarreaktion II

...

Für die Reaktion I ...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

Vertical text on the left margin, partially obscured by black boxes.

NAMM SALES

00033

$$\gamma_{II} = \frac{2\pi f \cdot 2}{1,604 \cdot 10^3 \cdot 0,1628} = 4,82 \cdot 10^{-2} f$$

$$\text{für } q_{II} = 6 \text{ kcal. (141)}$$

Diese auf Grund der Reaktion II bestimmten  $\gamma_{II}$ -Werte erstrecken sich auf den Bereich  $2 \cdot 10^{-2} f$  bis  $5 \cdot 10^{-2} f$ , der den sich aus der Reaktion I ergebenden Wert  $\gamma_{II} = 2,2 \cdot 10^{-2} f$  (von Gl. (138) einschließt). Dieser ist insbesondere 22 mal größer als derjenige  $\gamma_{II}$ -Wert, der sich nach Gl. (140) für die Reaktion II mit  $q_{II} = 40$  kcal ergibt. Solange also  $q_{II}$  nicht wesentlich größer als 40 kcal ist, müßte man auf Grund von Schalldispersionsmessungen zwischen den beiden Reaktionsmöglichkeiten I und II unterscheiden können und gleichzeitig müßte auch aus Versuchen bei verschiedenen Temperaturen eine Bestimmung von  $q_{II}$  möglich sein. Die Verhältnisse werden zahlenmäßig übrigens noch günstiger, d. h.  $q_{II}$  dürfte auch größer als 40 kcal sein, wenn wir zwei höher benutzte einschränkende Annahmen fallen lassen; daß nämlich die Reaktion I bei jedem Dreierstoß erfolgreich sein sollte und daß für den kinetischen Ablauf von II nur zwei quadratische Energieterme maßgebend seien. Würde im

ersten Fall erst jeder n-te Dreierstoß zum Umsatz führen, und wären im zweiten Falle z. B. 6 quadratische Energieterme maßgebend<sup>1)</sup>, so bekäme man statt Gl. (138)

$$\gamma_{II} = n \cdot 2,2 \cdot 10^{-2} f, \quad (142)$$

und statt Gl. (140)

$$\gamma_{II} = \frac{1,005 \cdot 10^{-2} f}{40000} = \frac{1,005 \cdot 10^{-2} f}{30} \quad (143)$$

$$f^3 \cdot 1,986 \cdot 2690$$

d. h. aber, die experimentelle Unterscheidung zwischen den Reaktionsmöglichkeiten I und II würde nur noch erleichtert werden, weil sich der schon größere Wert (138) noch weiter vergrößern, der kleinere Wert (140) noch weiter verkleinern würde.

Wir wollen nun sehen, in welchem Frequenzbereich die Schalldispersion im reinen  $CO_2$  bei 2600° K und 1 Atm Gesamtdruck zu erwarten ist und welche Zahlenwerte Schallgeschwindigkeit und Schallabsorption dabei annehmen. Wir werden zwei Dispersionskurven nach Gl. (70) berechnen. Die dabei notwendigen  $A_p$ ,  $B_p$  und  $C_p$ -Werte

sind Energie größer als  $q$  besitzt, ist gegeben durch

$$u_p(q) = e^{-RT} \cdot \frac{1}{N_2 \sqrt{RT}} \cdot q^{-1/2}$$

benutzte Ausdruck  $x_{2(p)} = e^{-RT}$  folgt. Vgl. H. J. Schumacher, Chemische Gasreaktionen, S. 15, Leipzig 1938.  
<sup>1)</sup> Etwa 4 Terme aus den Schwingungen des CO und O, und 2 Terme aus der O<sub>2</sub>-Schwingung und 4 Terme aus der Rotationsbewegung; vgl. H. J. Schumacher, loc. cit. S. 20.

<sup>2)</sup> Der Fall II, d. h. die Reaktionsgleichung (137) ist um so interessanter, als sie sich zwischen zwei recht stabilen Ausgangsmolekülen abspielt und überdies noch zu einem aktiven Teilchen führt (O-Atom), so daß Ketten eingeleitet werden können. Die Kenntnis der Reaktionen zwischen solchen stabilen Ausgangsmolekülen, wo man wohl immer hohe Aktivierungsenergien erwarten muß, sind aber ganz allgemein für viele Ablaufvorgänge wichtig (Induktionsperioden), wie sie z. B. auch bei den Vorreaktionen im Klopfenmotor auftreten.  
<sup>3)</sup> Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein System mit  $n$  quadratischen Energiethermen in diesen insgesamt

Tabelle 6.  
 Geschätzte Schalldispersion in  $CO_2$  bei 2600° K und 1 Atm auf Grund der Dissoziationsgleichung  $2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$  sowie  $O_2 \rightleftharpoons 2O$ .

$f$ (cm <sup>-1</sup> )	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$
1-10 <sup>2</sup>	1,1005	1,295-10 <sup>-2</sup>	7,682-10 <sup>-2</sup>	3,296-10 <sup>-2</sup>	4,987-10 <sup>-2</sup>	768,2	1,0000	1,0000
1-10 <sup>3</sup>	1,1030	9,237-10 <sup>-2</sup>	7,695-10 <sup>-2</sup>	3,779-10 <sup>-2</sup>	2,106-10 <sup>-2</sup>	76,95	0,9992	0,9992
2-10 <sup>2</sup>	1,1070	1,553-10 <sup>-2</sup>	7,703-10 <sup>-2</sup>	1,381-10 <sup>-2</sup>	5,318-10 <sup>-2</sup>	38,51	0,9982	0,9979
3-10 <sup>2</sup>	1,1125	2,312-10 <sup>-2</sup>	7,709-10 <sup>-2</sup>	5,282-10 <sup>-2</sup>	7,299-10 <sup>-2</sup>	25,77	0,9972	0,9976
5-10 <sup>2</sup>	1,1255	3,660-10 <sup>-2</sup>	7,770-10 <sup>-2</sup>	6,122-10 <sup>-2</sup>	9,316-10 <sup>-2</sup>	15,54	0,9957	0,9982
7-10 <sup>2</sup>	1,1372	3,220-10 <sup>-2</sup>	7,814-10 <sup>-2</sup>	9,065-10 <sup>-2</sup>	1,911-10 <sup>-1</sup>	11,16	0,9940	0,9849
1-10 <sup>4</sup>	1,1499	3,043-10 <sup>-2</sup>	7,912-10 <sup>-2</sup>	1,217-10 <sup>-1</sup>	9,358-10 <sup>-2</sup>	7,853	0,9934	0,9343
2-10 <sup>4</sup>	1,1665	2,070-10 <sup>-2</sup>	7,937-10 <sup>-2</sup>	1,808-10 <sup>-1</sup>	6,396-10 <sup>-2</sup>	3,956	0,9897	0,7237
1-10 <sup>5</sup>	1,1749	4,569-10 <sup>-2</sup>	7,940-10 <sup>-2</sup>	1,817-10 <sup>-1</sup>	1,433-10 <sup>-1</sup>	0,7937	0,8346	0,6966
1-10 <sup>6</sup>	1,1750	4,592-10 <sup>-2</sup>	7,940-10 <sup>-2</sup>	1,817-10 <sup>-1</sup>	1,433-10 <sup>-1</sup>	0,60794	0,8359	0,6984
1-10 <sup>7</sup>	1,1750	4,592-10 <sup>-2</sup>	7,940-10 <sup>-2</sup>	1,817-10 <sup>-1</sup>	1,433-10 <sup>-1</sup>	0,60794	0,8359	0,6984
Fall II:								
1-10 <sup>2</sup>	1,1005	4,925-10 <sup>-2</sup>	7,685-10 <sup>-2</sup>	2,013-10 <sup>-2</sup>	1,547-10 <sup>-2</sup>	768,5	1,0000	1,0000
1-10 <sup>3</sup>	1,1019	3,497-10 <sup>-2</sup>	7,699-10 <sup>-2</sup>	3,660-10 <sup>-2</sup>	2,814-10 <sup>-2</sup>	76,90	0,9996	0,9992
1-10 <sup>4</sup>	1,1024	4,53-10 <sup>-2</sup>	7,700-10 <sup>-2</sup>	1,850-10 <sup>-2</sup>	1,423-10 <sup>-2</sup>	7,690	0,9915	0,9633
3-10 <sup>4</sup>	1,1051	1,296-10 <sup>-2</sup>	7,700-10 <sup>-2</sup>	1,506-10 <sup>-2</sup>	4,974-10 <sup>-2</sup>	2,592	0,9333	0,7281
5-10 <sup>4</sup>	1,1128	2,295-10 <sup>-2</sup>	7,724-10 <sup>-2</sup>	5,694-10 <sup>-2</sup>	7,210-10 <sup>-2</sup>	1,282	0,9270	0,3200
7-10 <sup>4</sup>	1,1257	3,018-10 <sup>-2</sup>	7,770-10 <sup>-2</sup>	1,218-10 <sup>-1</sup>	9,295-10 <sup>-2</sup>	0,777	0,2908	0,0879
2-10 <sup>5</sup>	1,1500	3,020-10 <sup>-2</sup>	7,800-10 <sup>-2</sup>	2,419-10 <sup>-1</sup>	6,345-10 <sup>-2</sup>	0,393	0,09801	7,923-10 <sup>-2</sup>
4-10 <sup>5</sup>	1,1665	2,620-10 <sup>-2</sup>	7,912-10 <sup>-2</sup>	3,208-10 <sup>-1</sup>	3,208-10 <sup>-1</sup>	0,1978	0,04044	1,645-10 <sup>-2</sup>
1-10 <sup>6</sup>	1,1725	3,935-10 <sup>-2</sup>	7,932-10 <sup>-2</sup>	3,539-10 <sup>-1</sup>	2,808-10 <sup>-1</sup>	0,6793	0,02994	8,433-10 <sup>-2</sup>
1-10 <sup>7</sup>	1,1750	9,169-10 <sup>-2</sup>	7,938-10 <sup>-2</sup>	3,605-10 <sup>-1</sup>	2,801-10 <sup>-1</sup>	0,60794	0,02710	7,393-10 <sup>-2</sup>

gemäß Tabelle 4. Als  $\varphi_{11}$  werden abgerundete Zahlenwerte der Ausdrücke (135), (138) und (140) benutzt, d. h. im

Fall I:  $\varphi_{11} = 2 \cdot 10^{-2} f$   $\varphi_{22} = 2 f$  (144)

Fall II:  $\varphi_{11} = 1 \cdot 10^{-2} f$   $\varphi_{22} = 2 f$  (145)

und ein zweiter bei  $1,5 \cdot 10^5$  Hertz für die große Stufe der  $\text{CO}_2$ -Dissoziation ( $2 \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO} + \text{O}_2$ ).

Die  $\varphi$ - bzw.  $\gamma I$ -Kurven besitzen in Fig. 3b ausgeprägte Maxima (vgl. auch die Fig. 1b für die Dissoziation von reinem  $\text{O}_2$  bei  $2000^\circ \text{K}$  und 1 Atm), die überdies in den beiden Fällen I und II noch

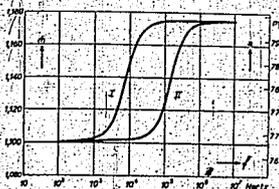


Fig. 3a.

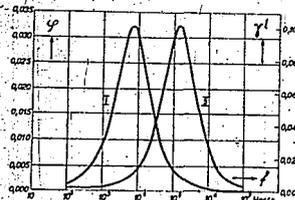


Fig. 3b.

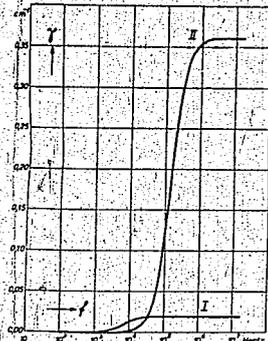


Fig. 3c.

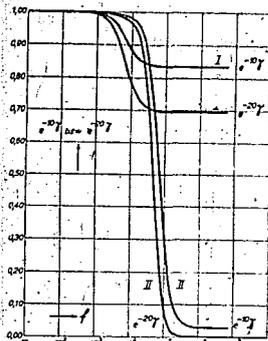


Fig. 3d.

Fig. 3.

Geschätzte Schalldispersion im  $\text{CO}_2$  bei  $2000^\circ \text{K}$  und 1 Atm Gesamtdruck auf Grund der Dissoziation  $2 \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO} + \text{O}_2$  und  $\text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{O}$ . Teilfig. 3a. Frequenzabhängigkeit von  $m$  und der Schallgeschwindigkeit  $a$ . Teilfig. 3b. Der Phasenwinkel  $\varphi$  sowie die auf die Wellenlänge  $l$  bezogene Dämpfungskonstante  $\gamma I$ . Teilfig. 3c. Die auf die Längeneinheit (cm) bezogene Dämpfungskonstante  $\gamma$ . Teilfig. 3d. Bruchteil der von einer 5 bzw. 10 cm langen Wegstrecke durchgelassenen Schallintensität.

Das Ergebnis der Rechnungen ist in Tabelle 6 so wie in den Fig. 3a bis 3d wiedergegeben.

Die  $m$ - bzw.  $a$ -Kurven in Fig. 3a zeigen wiederum einen S-förmigen Verlauf, wie er schon in Fig. 1a bei der  $\text{O}_2$ -Dissoziation gefunden wurde.

In Fig. 3a sind für den Fall II deutlich zwei Wendepunkte zu sehen; der erste bei etwa 500 Hertz für die kleine Stufe der  $\text{O}_2$ -Dissoziation ( $\text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{O}$ ),

gleich hoch sind und etwa den maximalen  $\gamma I$ -Wert 0,1 besitzen. Die maximalen  $\gamma I$ -Werte sind also offenbar weitgehend unabhängig von der angenommenen Reaktionsgeschwindigkeit  $U_1$  für die  $\text{CO}_2$ -Dissoziation<sup>1)</sup>.

Diese gleich großen Höchstwerte von  $\gamma I$  (Dämpfungskonstante) sind bemerkenswerterweise gleich auch der maximale  $\gamma I$ -Wert in Fig. 1b etwa bei 0,1.

Dreierstoff zum Umsatz  
iten Falle z.B. 6 quadra-  
ebend?), so bekäme man  
2 · 10<sup>-4</sup> f (142)  
1,005 · 10<sup>-2</sup> f (143)  
30  
alle Unterscheidung zwi-  
chkeiten I und II würde  
en, weil sich der schon  
weiter vergrößern; der  
eiter verkleinern würde.  
in welchem Frequenz-  
on im reinen  $\text{CO}_2$  bei  
druck zu erwarten ist  
allgeschwindigkeit und  
nehmen. Wir werden  
sch Gl. (70) berechnen.  
B<sub>11</sub>- und C<sub>11</sub>-Werte  
falls, ist gegeben durch  
s das für  $s = 2$  der be-  
folgt. Vgl. H. J. Schu-  
men, S. 15, Leipzig 1938.  
Wingener  
Schwe-  
J. S.  
D

1.0000	1.0000
0.9982	0.9924
0.9882	0.9720
0.9721	0.9450
0.9497	0.8843
0.9134	0.8343
0.8854	0.7839
0.8507	0.7237
0.8246	0.6656
0.8039	0.6054
0.8039	0.6054
1.0000	1.0000
0.9996	0.9992
0.9816	0.9833
0.9523	0.9231
0.9170	0.8200
0.8758	0.6870
0.8291	0.5225 · 10 <sup>-2</sup>
0.7764	1.335 · 10 <sup>-2</sup>
0.7194	3.433 · 10 <sup>-2</sup>
0.6719	7.393 · 10 <sup>-2</sup>

500935

fungskoeffizient je Wellenlänge) in den Fällen I und II bewirken nun allerdings zwangsläufig, daß der Dämpfungskoeffizient  $\gamma$  je cm im Falle II (Falle I) außerdem durchlaufen bei der reaktionskinetisch bedingten Schalldispersion mit steigender Frequenz nur die  $\gamma$ -Werte ein Maximum, während die  $\gamma$ -Werte einem konstant bleibenden Maximalwert zustreben<sup>1)</sup>. Dieser liegt um so höher, je höher die Frequenzen im eigentlichen Schalldispersionsgebiet sind.  $\gamma_{\text{max}}$  ist im Falle II z. B. 20mal größer als im Falle I; vgl. Fig. 3c.

Um ein noch anschaulicheres Bild von der evtl. Größe der rein reaktionskinetisch bedingten Schallabsorption zu bekommen, sind in Fig. 3d die Kurven  $e^{-10\gamma}$  bzw.  $e^{-20\gamma}$  dargestellt. Sie geben den

<sup>1)</sup> Die reaktionskinetisch bedingte Schallabsorption entspricht in der Optik einer in einem bestimmten Frequenzbereich einsetzenden kontinuierlichen Absorption, die sich bis zu unendlich hohen Frequenzen in gleichbleibender Stärke erstreckt. Der Fall der Lichtabsorption in einem endlichem, beiderseits begrenzten Frequenzbereich, wie er z. B. bei Farbfiltern vorliegt, scheint bei der Schallabsorption kein Gegenstück zu besitzen.

durchgelassenen Bruchteil der Schallenergie an, wenn die Schallwelle eine Strecke von 5 bzw. 10 cm durchlaufen hat. Im Falle II ist also bei 10<sup>7</sup> Hertz von der ursprünglichen Schallintensität nur noch 2,7 bzw. 0,074% übrig geblieben. Oberhalb 5·10<sup>7</sup> Hertz wäre keine Schallmessung mehr möglich, wenn bei ihr zwischen Schallquelle und dem gleichmäßig auf 2600° K temperierten Meßraum heiße Wege von etwa 5 bis 10 cm vom Schall durchlaufen werden müßten. Auf sie aber wird man so lange nicht verzichten können, als sich Schall von bestimmter und regelbarer Frequenz nicht bei 2600° K erzeugen läßt. Durch diese zu hohe Schallabsorption ist also vorläufig für viele Fälle das experimentell zugängliche Schalldispersionsgebiet bei Hochtemperaturreaktionen nach hohen Frequenzen hin begrenzt. Wir werden darauf weiter unten noch zurückkommen. Doch sollen vorher noch einige andere Einflüsse auf die Schalldispersion zahlenmäßig durchdiskutiert werden, die bei reaktionskinetischen Untersuchungen ebenfalls den für die Auswertung von Schallversuchen brauchbaren Frequenzbereich einschränken können. (Schluß folgt.)

Zeitschrift für Elektrochemie  
1942, 48, S. 2, 1942

er Schallenergie an,  
Strecke von 5' bzw.  
Falle II ist also bei  
einer Schallintensität  
eingeblichen. Ober-  
schallmessung mehr  
einer Schallquelle und  
K-temperierten Meß-  
5' bis 10 cm vom  
üßten. Auf sie aber  
chten können, als sich  
regelbarer Frequenz  
abt. Durch diese zu  
b. vorläufig für viele  
ngliche Schalldispersio-  
nreaktionen nach  
e. Wir werden darauf  
ommen. Doch; sollen  
üsse auf die Schall-  
ndaktiviert werden;  
ntersuchungen eben-  
ng von Schallver-  
ereich einschränken  
(Schluß folgt.)

ISENTROPISCHE ZUSTANDSÄNDERUNGEN IN  
DISSOZIIERENDEN GASEN UND DIE METHODE  
DER SCHALLDISPERSION ZUR UNTERSUCHUNG  
SEHR SCHNELLER HOMOGENER GASREAKTIONEN.

Von Gerhard Damköhler.

(Aus dem Institut für Motorenforschung der Luftfahrtforschungsanstalt Hermann Göring, Braunschweig.)

(Schluß.)

000337

V. Schalldispersion durch besondere physikalische Einflüsse, wie Reibung, Wärmeleitung und Diffusion.

1. Reibung und Wärmeleitung in der ebenen, seitlich unbegrenzten Schallwelle nach Kirchhoff (R-W-Längsdämpfung).

Lange, bevor noch die durch unvollständige chemische Gleichgewichtseinstellung bedingte Schalldispersion aufgefunden worden war, hat G. R. Kirchhoff gezeigt, daß in jedem beliebigen Gas bei entsprechend hohen Frequenzen durch Reibung und Wärmeleitung Schalldispersion hervorgerufen wird. Seine Endgleichung für unsere obige Größe  $g$  [vgl. Gl. (48) auf Seite 67] lautet im Falle der ebenen, seitlich unbegrenzten Schallwelle

$$\left\| g = \frac{h}{a_0} \sqrt{1 - \frac{h}{a_0^2} \left( \frac{4r}{3} + (\kappa - 1)\tau \right)} \right. \quad (146)$$

worin

$$\left\| \begin{aligned} a_0 &= \sqrt{\frac{\kappa RT}{M}} \\ r &= \text{kinematische Zähigkeit} \\ \tau &= \text{Temperaturleitfähigkeit} \end{aligned} \right. \quad (147)$$

bedeuten<sup>2)</sup>.

Entwickelt man die Quadratwurzel in Gl. (146), so ergibt sich in erster Näherung:

$$g = \frac{2\pi f l}{a_0} + \gamma \approx \frac{2\pi f l}{a_0} + \frac{(2\pi f)^2}{2a_0^2} \left( \frac{4r}{3} + (\kappa - 1)\tau \right) \quad (148)$$

<sup>1)</sup> G. R. Kirchhoff, Pogg. Ann. Physik 134, 177 bis 193 (1868).

<sup>2)</sup> Kirchhoff selbst benutzte noch nicht  $\frac{4r}{3}$ , sondern die Summe der Koeffizienten  $r'$  und  $r''$  aus dem Reibungsglied  $\mu' \Delta w + \mu'' \text{grad div } w$  der Strömungsgleichung (Impulsgleichung). Es nimmt die Form  $\nu \Delta w + \frac{2}{3} \text{grad div } w$  in der Navier-Stokeschen Bewegungsgleichung an.

Die kinematische Zähigkeit  $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ , worin  $\eta$  die dynamische Zähigkeit und  $\rho$  die Dichte bedeuten, dürfte hier kaum mit, aus stoichiometrischen Umsatzzahlen zu wechseln sein, da diese immer Indizes besitzen.

Die Temperaturleitfähigkeit  $\tau$  hängt von der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ , der spezifischen Wärme  $c_p$  und der Dichte  $\rho$  ab nach der Beziehung  $\tau = \frac{\lambda}{\rho c_p}$ .

Bedeutet  $z$  die Zahl der Stöße, die ein Molekül im Mittel je 1 Sek. erleidet, so gilt  $\frac{h}{a_0} \approx \frac{h \tau}{a_0^2} \approx \frac{4f l}{z}$ ; damit läßt

d. h. aber: durch die Reibung und Wärmeleitung wird die Schallgeschwindigkeit gegenüber der Größe

$$a_0 = \sqrt{\frac{\kappa RT}{M}}$$

nicht verändert. Dagegen tritt Schallabsorption auf, wobei der Dämpfungsexponent  $\gamma$  proportional mit dem Quadrat der Schallfrequenz  $f$  zunimmt<sup>1)</sup>, ferner proportional ist den den Impuls- und Wärmetausch beschreibenden Größen  $r$  und  $\tau$ , und schließlich umgekehrt proportional  $a_0^2$  ist. Die letzten beiden Punkte wirken übrigens, daß sich der Zahlenwert von  $\gamma$  bei gegebener Frequenz  $f$  nur unwesentlich mit der Temperatur ändert, nämlich nur im Maße der Sutherland'schen Korrektur und der Prandtl'schen Zahl  $Pr$ ; denn es gilt:

$$a_0^2 \sim T^{\gamma} \quad (149)$$

$$\tau_{273} = \left( \frac{T}{273} \right)^{\gamma} \left( \frac{1 + \frac{C}{273}}{1 + \frac{C}{T}} \right); \quad C = \text{Sutherland'sche Konstante} \quad (150)$$

$$\frac{r}{\rho} = \frac{r}{\rho} \cdot \frac{Pr}{Pr}; \quad Pr = \text{Prandtl'sche Zahl} \quad (151)$$

Von einer einfachen Ableitung der Gl. (146), die bei Kirchhoff erst auf Grund komplizierter Rechnungen gewonnen wird, kann hier abgesehen werden, weil sie sich zwanglos im nächsten Kapitel als Sonderfall ergibt, wo das gleichzeitige Zusammenwirken von unvollständiger chemischer Gleichgewichtseinstellung, von Reibung und Wärmeleitung auf die Schallwelle exakt behandelt wird.

Wohl aber wollen wir uns für dissoziierendes  $\text{CO}_2$  bei 2900° K. und 1 Atm., die sich aus Gl. (146) ergebenden Zahlenwerte berechnen, d. h. a.  $\gamma$ ,  $\gamma l$  sowie die daraus folgenden Größen  $e^{-10\gamma}$  und  $e^{-20\gamma}$ .

Die kinematische Zähigkeit  $\nu$  eines Gasgemisches läßt sich näherungsweise nach der Mann'schen Formel<sup>3)</sup> aus den kinematischen Zähigkeiten  $\nu_i$  der

sich die Größenordnung des in Gl. (146) unter der Quadratwurzel stehenden dimensionslosen Zusatzgliedes schnell aus der Schallfrequenz  $f$  und der Stoßzahl  $z$  abschätzen.

<sup>1)</sup> Hier besteht also ein Unterschied gegenüber der reaktionskinetisch bedingten Schallabsorption, wo  $\gamma$  mit steigender Frequenz  $f$  einem konstanten Grenzwert strebt; vgl. z. B. Fig. 3c.

<sup>2)</sup> Mann, Gas u. Wasserfach 73, 579 (1930). Vgl. auch E. Rammler und K. Breitling, Bericht E 6 (1937) des Reichskohlenrats. Über die Zähigkeit von Gasen und Gasgemischen sowie ihre Abhängigkeit von der Temperatur.

Einzelgas  $j$  und deren Molenbrüche  $\frac{N_j}{N}$  berechnen:

$$\frac{1}{r} = \sum_j \frac{1}{r_j} \frac{N_j}{N} \quad (152)$$

Für  $T = 273^\circ \text{K}$  findet man mit  $r_{00} = 0,0892$ ,  $r_{10} = 0,133$  und  $r_{10} = 0,134 \text{ cm}^2/\text{sek}$  unter Berücksichtigung der sich aus Tabelle 4 ergebenden Molenbrüche  $r_{10} = 0,0783$ . Mit der Sutherland'schen Konstanten  $C = 235$ , die aus den Einzelwerten  $C_{00} = 274$ ,  $C_{10} = 101$ ,  $C_{11} = 138$  additiv nach der Formel  $C = \sum C_i \frac{N_i}{N}$  berechnet wurde, folgt schließlich aus Gl. (150)

$$r_{2000} = 0,0783 \left( \frac{2600}{273} \right)^{\frac{1}{2}} \left( 1 + \frac{235}{273} \left( \frac{2600}{273} - 1 \right) \right) = 0,133 \pm 0,009 \text{ cm}^2/\text{sek} \quad (153)$$

Die Fehlergrenze ist dabei absichtlich so groß (20%) angesetzt, weil die exakte Gültigkeit der Mannschen Formel (152) und der Temperaturabhängigkeit von  $r$  nach Gl. (150) nicht experimentell bis  $2600^\circ \text{K}$  bewiesen ist.

Die Temperaturleitfähigkeit  $\tau$  ergibt sich dann nach Gl. (151) mit  $\text{Pr} = 0,85 \pm 0,09$  zu

$$\tau = \frac{3,9 \pm 0,8}{0,85 \pm 0,09} = (4,6 \pm 1,4) \text{ cm}^2/\text{sek} \quad (154)$$

Werden diese Zahlenwerte in Gl. (146) eingesetzt, so findet man schließlich die in Tabelle 7 (Seite 122) unter Nr. 2 stehenden Daten. Man kann sie mit den unter Nr. 1 angeführten vergleichen; die der allein durch unvollständige chemische Gleichgewichtseinstellung (Fall II:  $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$  geschwindigkeitsbestimmend) bedingten Schalldispersion (vgl. Tabelle 6) entsprechen. Man sieht, daß oberhalb  $f = 10^5$  Hertz die Kirchhoff'sche Schalldispersion durch irreversiblen Impuls- und Wärmeaustausch parallel zur Schallfortpflanzungsrichtung (R-W-Längsdämpfung) nicht mehr zu vernachlässigen ist.

2. Reaktionskinetische Schalldispersion und R-W-Längsdämpfung in der ebenen, seitlich unbegrenzten Schallwelle.

Welche Werte sind nun für die Schallgeschwindigkeit und Schallabsorption zu erwarten, wenn sich reaktionskinetische und Kirchhoff'sche Schalldispersion durch R-W-Längsdämpfung einander überlagern? Für die  $\gamma$ -Werte könnte man hier in erster Näherung einfache Additivität annehmen, wobei sich dann die in Tabelle 7 (S. 122) unter Nr. 3 angegebenen Daten ergeben würden. Für die Schallgeschwindigkeit  $a$  ließ sich vielleicht der Zahlenwert der allein reaktionskinetisch bedingten Schalldispersion vermuten, obwohl dies wesentlich un-

sicherer ist; denn es könnten ja durch das Zusammenwirken beider Dispersionsursachen gerade noch besondere Effekte hinzukommen. Das aber wollen wir nun prüfen und dazu soll in diesem Kapitel eine der Gl. (146) entsprechende Beziehung abgeleitet werden, bei der die unvollständige chemische Gleichgewichtseinstellung, die  $R_{10}$  und die Wärmeleitung in gleicher Weise berücksichtigt sind.

Wir gehen wiederum von den Erhaltungssätzen für Masse, Energie und Impuls aus, d. h. von den Gleichungen (41) bis (46), auf Seite 66, von denen jedoch jetzt die Energie- und Impulsgleichung durch das Wärmeleitungs- bzw. Reibungsglied erweitert sind. Wir haben also statt Gl. (44) und (45) die neue Energiegleichung

$$\frac{dE}{dt} = -p \frac{dv}{dt} + V \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (155)$$

bzw.

$$C_p \frac{dT}{dt} - V \frac{dp}{dt} - \sum W_m \frac{dz_m}{dt} - V \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0 \quad (156)$$

und statt der früheren Eulerschen Gl. (46) die neue Impulsgleichung

$$\frac{dw}{dt} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \rho \frac{4}{3} \nu \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \quad (157)$$

von Navier-Stokes.

Wir setzen in Gl. (156) die linken Ausdrücke (47) ein, dividieren die ganze Gleichung mit der konstanten Größe  $p_0 V_0 = N_0 R T_0$  durch, drücken die relative Temperaturänderung  $\frac{\delta T}{T_0} \approx \frac{\delta T}{T}$  wiederum durch Gl. (16) aus, führen unter Benutzung der rechten Ausdrücke (47) die einzelnen Differentiationen aus und führen schließlich statt der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  die Temperaturleitfähigkeit

$$\tau = \frac{\lambda}{c_p \rho} \frac{V_0 \lambda}{N_0 R T_0} (\gamma - 1) \quad (158)$$

ein. Die Rechnung, bei der wiederum alle kleinen Glieder von zweiter und höherer Ordnung vernachlässigt werden, liefert dann die Energiegleichung

$$\gamma \left[ 1 - \frac{v^2}{h^2} \right] \frac{v}{V_0} + \left[ 1 - \frac{v^2}{h^2} \right] \frac{v}{V_0} + \sum_{j=1}^m \left[ A_m - \frac{v^2}{h^2} \tau B_m \right] \frac{\delta m}{N_0} = 0 \quad (159)$$

Sie bildet zusammen mit den unverändert gebliebenen unteren  $n$  Bruttoreaktionsgleichungen des Systems (69)

$$[A_1 + \gamma C_1] \frac{v}{V_0} + C_1 \frac{v}{p_0} + \sum_{i=1}^m B_{1i} \frac{\delta m_i}{N_0} = 0 \quad (160)$$

worin die  $B_{1i}$  durch die Gleichungen (71), (72) und (23) definiert sind, wiederum ein Gleichungssystem, aus welchem sich ohne weiteres das Verhältnis  $\frac{v}{p_0} \frac{V_0}{v}$  berechnen läßt. Es folgt:

$$\frac{-p}{P_0} \frac{V_0}{v} = \frac{\begin{vmatrix} 1 - \frac{g^2}{h} \times \tau & [A_1 - v_1 \frac{g^2}{h} \times \tau] & [A_2 - v_2 \frac{g^2}{h} \times \tau] & \dots & [A_n - v_n \frac{g^2}{h} \times \tau] \\ [A_1 + \times C_1] & B'_{11} & B'_{12} & \dots & B'_{1n} \\ [A_2 + \times C_2] & B'_{21} & B'_{22} & \dots & B'_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ [A_n + \times C_n] & B'_{n1} & B'_{n2} & \dots & B'_{nn} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 - \frac{g^2}{h} \times \tau & [A_1 - v_1 \frac{g^2}{h} \times \tau] & [A_2 - v_2 \frac{g^2}{h} \times \tau] & \dots & [A_n - v_n \frac{g^2}{h} \times \tau] \\ C_1 & B_{11} & B_{12} & \dots & B_{1n} \\ C_2 & B_{21} & B_{22} & \dots & B_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_n & B_{n1} & B_{n2} & \dots & B_{nn} \end{vmatrix}} \quad (161)$$

In der Zählerdeterminante kann man das erste Glied links oben in zwei Summanden zerlegen. Damit aber läßt sich die Zählerdeterminante als Summe zweier Determinanten darstellen, wovon die eine die mit  $\times$  multiplizierte Nennerdeterminante ist. Wir können also einmal durchdividieren und erhalten

$$\times \left[ 1 - \frac{g^2}{h} \times \tau \right] = \times \left[ 1 - \frac{g^2}{h} \times \tau \right] + (\times - 1) \frac{g^2}{h} \times \tau \quad (162)$$

$$\frac{-p}{P_0} \frac{V_0}{v} = \times + \frac{(\times - 1) \frac{g^2}{h} \times \tau \begin{vmatrix} A_1 - v_1 \frac{g^2}{h} \times \tau & [A_2 - v_2 \frac{g^2}{h} \times \tau] & \dots & [A_n - v_n \frac{g^2}{h} \times \tau] \\ A_1 & B'_{11} & B'_{12} & \dots & B'_{1n} \\ A_2 & B'_{21} & B'_{22} & \dots & B'_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_n & B'_{n1} & B'_{n2} & \dots & B'_{nn} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 - \frac{g^2}{h} \times \tau & [A_1 - v_1 \frac{g^2}{h} \times \tau] & [A_2 - v_2 \frac{g^2}{h} \times \tau] & \dots & [A_n - v_n \frac{g^2}{h} \times \tau] \\ C_1 & B_{11} & B_{12} & \dots & B_{1n} \\ C_2 & B_{21} & B_{22} & \dots & B_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_n & B_{n1} & B_{n2} & \dots & B_{nn} \end{vmatrix}} \quad (163)$$

Wir führen jetzt die Determinanten ein

$$\Delta'_1 = \begin{vmatrix} 0 & A_1 & A_2 & \dots & A_n \\ A_1 & B'_{11} & B'_{12} & \dots & B'_{1n} \\ A_2 & B'_{21} & B'_{22} & \dots & B'_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_n & B'_{n1} & B'_{n2} & \dots & B'_{nn} \end{vmatrix} \quad (164)$$

$$\Delta'_2 = \begin{vmatrix} 1 & A_1 & A_2 & \dots & A_n \\ C_1 & B'_{11} & B'_{12} & \dots & B'_{1n} \\ C_2 & B'_{21} & B'_{22} & \dots & B'_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_n & B'_{n1} & B'_{n2} & \dots & B'_{nn} \end{vmatrix} \quad (165)$$

$$\Delta'_3 = \begin{vmatrix} (\times - 1) & (-v_1) & (-v_2) & \dots & (-v_n) \\ A_1 & B'_{11} & B'_{12} & \dots & B'_{1n} \\ A_2 & B'_{21} & B'_{22} & \dots & B'_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_n & B'_{n1} & B'_{n2} & \dots & B'_{nn} \end{vmatrix} \quad (166)$$

$$\Delta'_4 = \begin{vmatrix} 1 & v_1 & v_2 & \dots & v_n \\ C_1 & B'_{11} & B'_{12} & \dots & B'_{1n} \\ C_2 & B'_{21} & B'_{22} & \dots & B'_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_n & B'_{n1} & B'_{n2} & \dots & B'_{nn} \end{vmatrix} \quad (167)$$

Die ersten zwei Determinanten (164) und (165) sind uns schon in dem Ausdruck (70) begegnet. Sind in dem Gase keine sich verschiebenden chemischen Gleichgewichte vorhanden, so gilt:  $\Delta'_1 \rightarrow 0$ ;  $\Delta'_2 \rightarrow 1$ ;  $\Delta'_3 \rightarrow (\times - 1)$ ;  $\Delta'_4 \rightarrow 1$ . (168)

Für den Ausdruck (163) erhält man:

Wird hier die Größe  $\frac{g^2}{h} \times \tau$  genügend klein, so

$$\frac{-p}{P_0} \frac{V_0}{v} = \times + \frac{\Delta'_1 + \frac{g^2}{h} \times \tau \Delta'_3}{\Delta'_2 - \frac{g^2}{h} \times \tau \Delta'_4} \quad (169)$$

ergibt sich wiederum Gl. (70), wie es auch zu erwarten ist.

Das Verhältnis  $\frac{-p}{\rho_0} \frac{v_0}{v}$  läßt sich nun aber auch aus der hydrodynamischen Kontinuitäts- und Impulsgleichung, d. h. aus Gl. (43) und (157) berechnen:

$$\frac{h \cdot v}{v_0} = g \tau; \quad (170)$$

$$v_0 \left( h - \frac{4\gamma}{3} g^2 \right) v = -g p; \quad (171)$$

oder nach Entfernung von  $\tau$

$$\frac{-p}{\rho_0} \frac{v_0}{v} = \frac{1 - \frac{4\gamma}{3} \frac{g^2}{h}}{\frac{\rho_0 g^2}{\rho_0 h^2}} \quad (172)$$

Durch Gleichsetzen von (169) und (172) folgt:

$$\left( 1 - \frac{4\gamma}{3} \frac{g^2}{h} \right) \left( D_2^2 - \frac{g^2}{h} \times \tau D_1^2 \right) = \frac{\rho_0 g^2}{\rho_0 h^2} \left( D_1 + \kappa D_2 + \frac{g^2}{h} \times \tau (D_2 - \kappa D_1) \right); \quad (173)$$

d. h. eine Gleichung, mit der  $g$  als Funktion von  $h$  bestimmt werden kann.

Wir lösen Gl. (173) wiederum unter Vernachlässigung kleiner Glieder von zweiter und höherer Ordnung und setzen dazu an

$$g = g_0 (1 + \gamma); \quad (174)$$

Dabei sei  $g_0$  derjenige Zahlenwert, der sich aus Gl. (173) für verschwindende reaktionskinetische und verschwindende Kirchhoffsche Schalldispersion ergibt, d. h. wenn in Gl. (173)

$$\gamma \rightarrow 0; \quad \tau \rightarrow 0; \quad D_1^2 \rightarrow 0; \quad D_2^2 \rightarrow 1; \quad D_1^2 \rightarrow (\kappa - 1); \quad D_1^2 \rightarrow 1 \quad (175)$$

gesetzt werden. Dann aber folgt

$$1 = \frac{\rho_0 g_0^2}{\rho_0 h^2} \times \kappa; \quad (176)$$

oder nach Einführung von

$$n_0 = \sqrt{\kappa \frac{\rho_0}{\rho_0}} = \sqrt{\kappa \frac{RT_0}{M}}; \quad (177)$$

$$g_0 = \frac{\tau h}{n_0} \quad (178) \quad \text{und} \quad \frac{g^2}{h} = \frac{h}{n_0^2} (1 + \gamma)^2; \quad (179)$$

Damit wird aus Gl. (173) unter den entsprechenden Vernachlässigungen

$$D_2^2 - \frac{4\gamma}{3} \frac{h}{n_0^2} \left( D_2^2 + \tau \kappa D_1^2 \right) \frac{h}{n_0^2} (1 + \gamma)^2 = \frac{\rho_0}{\rho_0 n_0^2} (1 + \gamma)^2 \left( D_1 + \kappa D_2 + \frac{h}{n_0^2} (1 + \gamma)^2 \kappa \tau (D_2 - \kappa D_1) \right); \quad (180)$$

$$\times D_2^2 - \frac{\kappa h}{n_0^2} \left[ \frac{4\gamma}{3} D_2^2 + \tau \kappa D_1^2 \right] = (1 + \gamma)^2 (D_1 + \kappa D_2) + \frac{\kappa h}{n_0^2} \tau (D_2 - \kappa D_1) \quad (181)$$

$$(1 + \gamma) = \sqrt{\frac{\kappa D_2^2 - \frac{\kappa h}{n_0^2} \left( \frac{4\gamma}{3} D_2^2 + \tau \kappa D_1^2 \right)}{D_1 + \kappa D_2}} \quad (182)$$

$$\text{Für } g = \frac{\tau h}{n_0} (1 + \gamma) \text{ erhalten wir schließlich} \\ \left| g = \frac{\tau h}{n_0} \sqrt{\frac{\kappa}{\left( \kappa + \frac{D_1^2}{D_2^2} \right) \left( 1 - \frac{h}{n_0^2} \left[ \frac{4\gamma}{3} + \tau \kappa \frac{D_1^2}{D_2^2} \right] \right)}} \right. \quad (183)$$

Dies also ist die Endformel, wenn sich in der ebenen, seitlich unbegrenzten Schallwellen reaktionskinetische und Kirchhoffsche Schalldispersion (R-W-Längsdämpfung) einander überlagern. Verschwindet die Kirchhoffsche Dispersion, d. h. für  $\gamma \rightarrow 0$  und  $\tau \rightarrow 0$ , so folgt

$$\left| g = \frac{\tau h}{n_0} \sqrt{\frac{\kappa}{\kappa + \frac{D_1^2}{D_2^2}}} \quad (184)$$

was mit Gl. (77) von Seite 70 identisch ist. Verschwindet die reaktionskinetische Schalldispersion, so gilt  $\frac{D_1^2}{D_2^2} = 0$  und  $\frac{D_1^2}{D_2^2} = \kappa - 1$ , und wir erhalten genau die frühere Gl. (146) von Seite 116.

Die mit Gl. (183) berechneten Schalldispersionswerte für dissoziierendes CO bei 2900° K und 1 Atm (angenommener Fall II auf Seite 70) sind in Tabelle 7 unter Nr. 4 angegeben. Sie unterscheiden sich hinsichtlich der Schallabsorption innerhalb der Genauigkeit der Rechnung nicht von den unter Nr. 3 angegebenen Daten; d. h. die Dämpfungskonstante  $\gamma$  läßt sich in recht guter Näherung additiv aus der rein reaktionskinetischen Dämpfungskonstante und der Dämpfungskonstante der reinen Kirchhoffschen Schalldispersion zusammensetzen. Die Schallgeschwindigkeit  $a$  von Nr. 4 ist innerhalb der Rechengenauigkeit identisch mit der Schallgeschwindigkeit bei rein reaktionskinetischer Schalldispersion. Damit werden die zu Anfang dieses Kapitels geäußerten beiden Vermutungen über die Schallabsorption und die Schallgeschwindigkeit bei Überlagerung von reaktionskinetischer und Kirchhoffscher Schalldispersion bestätigt.

Zschr. Elektrochem. 64. Jg., Nr. 5, 1912.



Elementaranteile als  
Moleküle, wovon die  
Netzerdeterminanten  
durchdringen und



Wir lösen Gl. (173) wiederum unter Vernachlässigung kleiner Glieder von zweiter und höherer Ordnung und setzen dazu an



Dabei sei  $g_0$  derjenige Zahlenwert, der sich aus Gl. (173) für verschwindende reaktionskinetische und verschwindende Kirchhoffsche Schalldispersion ergibt, d. h. wenn in Gl. (173)



Damit wird aus Gl. (173) unter den entsprechenden Vernachlässigungen



ausreichend klein, so

### 3. Reaktionskinetische Schalldispersion und R-W-Längsdämpfung in der ebenen, seitlich unbegrenzten Schallwelle unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Diffusion.

In den beiden vorigen Kapiteln haben wir an einem Beispiel gesehen, daß oberhalb  $10^5$  Hertz neben der rein reaktionskinetischen Schalldispersion auch die Kirchhoffsche Schalldispersion kaum mehr zu vernachlässigen ist. Die letztere besteht darin, daß bei diesen hohen Schallfrequenzen und damit entsprechend kurzen Wellenlängen sich während einer Schwingungsdauer die Impuls- und Temperaturunterschiede zwischen benachbarten Wellenberg und Wellental schon merklich auszugleichen beginnen. Ist die chemische Zusammensetzung des Gases in jedem Augenblick dieselbe (zeitlich konstante Molenbrüche) wie es eben bei Abwesenheit von ablaufenden chemischen Reaktionen stets der Fall ist, so sind der Impulsaustausch durch Reibung und der Wärmeaustausch durch Wärmeleitung auch tatsächlich die einzigen irreversiblen Transportvorgänge dieser Art, die Schalldispersion hervorrufen können. Anders aber in Gegenwart ablaufender chemischer Reaktionen. Jetzt treten zwischen Wellenberg und Wellental auch Konzentrationsunterschiede auf; insbesondere wenn die chemischen Reaktionen der Schallfrequenz noch gut folgen können, so daß nun zusätzlich ein irreversibler Teilchenaustausch durch Diffusion zu berücksichtigen ist; Ob ihr Einfluß auf die Schalldispersion größer oder kleiner ist als der der Reibung und Wärmeleitung, ist von vornherein nicht zu sagen. Es muß daher eine exakte Formel abgeleitet werden, in der auch die Diffusion neben den bisherigen die Schalldispersion hervorrufenden Faktoren berücksichtigt ist.

Wir können dabei wie im vorigen Kapitel vorgehen: dort waren von den ursprünglichen Ausgangsgleichungen (41) bis (46) die Kontinuitätsgleichungen noch unverändert geblieben. Sie sind jetzt durch Diffusionsglieder zu ergänzen.

Statt Gl. (41) bekommen wir also

$$\frac{dN_j}{dt} = - \sum v_{jm} \frac{dz_m}{dt} + v \frac{\partial}{\partial x} \left[ D \frac{\partial N_j}{\partial x} \right] \quad (185)$$

Dabei ist beachtet, daß die in der x-Richtung sekundlich durch  $1 \text{ cm}^2$  hindurchdiffundierende Molzahl  $\bar{N}_j$  im nicht isothermen Feld nicht etwa durch

$$\bar{N}_j = - D \frac{\partial c_j}{\partial x} \quad (186)$$

gegeben ist ( $D$ ) =  $\frac{\text{cm}^2}{\text{sek}}$ ;  $c_j$  =  $\frac{\text{mole}_j}{\text{cm}^3}$ ), sondern durch den Ausdruck

$$\bar{N}_j = - c D \frac{\partial (N_j)}{\partial x} \quad (187)$$

mit  $c = \sum c_j$  = Gesamt molzahl  $\frac{\text{mole}}{\text{cm}^3}$ . Denn bei Gültigkeit von Gl. (186) würde im nicht isothermen Medium eine Ände-

rung der Gaszusammensetzung durch Diffusion auch ein treten können, wenn ursprünglich die Molenbrüche überall dieselben sind. Solche Änderungen der Gaszusammensetzung treten aber in erster Näherung auf Grund der reinen Diffusionskoeffizienten  $D$  sicher nicht ein, sondern höchstens in zweiter Näherung auf Grund der Thermoeffusion, von der wir hier jedoch absehen können. Gl. (187) läßt sich auch gaskinetisch ableiten.

Berücksichtigen wir in Gl. (185), daß

$$\frac{N_j}{N} \left( 1 \pm \frac{\partial N_j}{N_j} \right) \approx \frac{N_{j0}}{N_0} \left( 1 \pm \frac{\partial N_j}{N_j} - \frac{\partial N}{N} \right) \quad (188)$$

gilt, so folgt bei überall gleichem Diffusionskoeffizienten  $D$  und Vernachlässigung der kleinen Glieder höherer Ordnung

$$\frac{dN_j}{dt} = \sum v_{jm} \frac{dz_m}{dt} + D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left( \frac{N_j}{N} - \frac{N_{j0}}{N_0} \right) \quad (189)$$

und durch Summation über alle Teilchenarten  $j$

$$\frac{dN}{dt} = \sum v_m \frac{dz_m}{dt} \quad (190)$$

In der letzten Gleichung ist das Diffusionsglied weggefallen, was aber nicht verwundern darf; denn durch die Diffusion wird ja nicht die Gesamtteilchenzahl in einem Volumenelement verändert, sondern lediglich die Zusammensetzung.

Setzen wir wiederum die Ausdrücke (47) ein und führen die Differentiationen aus, so folgt

$$\mathfrak{N} \left( 1 - \sum v_m \bar{u}_m \right) \quad (191)$$

$$\mathfrak{N} \left( 1 - \frac{u^2}{h} D \right) = \sum (v_{jm} \cdot v_{jm} \frac{N_{j0}}{N_0} \frac{u^2}{h} D) \bar{u}_m \quad (192)$$

Die dritte Kontinuitätsgleichung (43) (hydrodynamische Kontinuitätsgleichung) bleibt dieselbe, wenn wir unter  $V$  nach wie vor ein strömungsfestes Volumen verstehen, in dem sich ja durch Diffusion nach Gl. (190) die Gesamtteilchenzahl nicht ändert<sup>1)</sup>.

Die Energiegleichung (45) und die aus ihr folgenden Gleichungen des Kapitels V.2 werden durch Hinzunahme der Diffusion nicht beeinflusst, da die Wärmeleitung, gaskinetisch gesehen, selbst nichts anderes ist als ein Diffundieren verschieden „warmer“ Moleküle.

<sup>1)</sup> An dieser Stelle sieht man leicht ein, warum ab hydrodynamische Kontinuitätsgleichung  $\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = \frac{\partial v_x}{\partial x}$  nicht  $\frac{d^2}{dt^2} = -g \frac{\partial v_x}{\partial x}$  gewählt wurde; denn die Dichte (ebenso wie der Impuls) kann sich in einem strömungsfesten Volumenelement durch Hin- und Herbewegungen schwererer oder leichterer Moleküle sehr wohl ändern. Vgl. auch Gl. (193).

In der Impulsleichung (157) würden durch Hinzunahme der Diffusion grundsätzlich Zusatzglieder auftreten, was am Beispiel der Vergasungsgrenzschicht\*) schon G. Ackermann gezeigt hat. Durch die Flächeneinheit senkrecht zur X-Richtung wird nämlich in der Zeiteinheit durch Diffusion folgender Impulstransport hervorgerufen:

$$J = \sum (N_i v_i) D \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{N_i}{N} \right) \quad (193)$$

Da er nun aber quadratisch von der Schallamplitude abhängt, wie durch die beiden Pfeile hervorgehoben ist, so können wir ihn in unserer ersten Näherung vernachlässigen und die unveränderte Navier-Stokesche Impulsleichung (157) beibehalten.

Da sich durch Mitberücksichtigung der Diffusion die Kontinuitätsgleichungen für die einzelnen Teilchenarten j geändert haben, werden die n Gleichungen (60) bzw. zu den unteren n Gleichungen des Systems (69) identisch mit den Gl. (100) führen, sondern es werden in den dimensionslosen Konstanten wie z. B. B<sub>im</sub> noch Zusatzglieder auftreten, die proportional  $\frac{g^2}{h}$  D sein müssen.

Aus Gl. (60) folgt jetzt:

$$\frac{U_i - \bar{U}_i}{U_i V} = \frac{N_i}{N} \frac{1}{V} \frac{dx_i}{dt} - \left( \frac{W_i}{RT} - r_i \right) \left[ \frac{\partial p}{p} + \frac{\partial V}{V} + \sum r_m \frac{\partial x_m}{N} + \sum r_{ij} \left( \frac{\partial N_j}{N_i} - \frac{\partial V}{V} \right) \right] \quad (194)$$

oder nach Einführung der Ausdrücke (47) und Berücksichtigung von Gl. (192)

$$\frac{2\pi f N}{U_i V} \left( \frac{W_i}{RT} - r_i \right) v = \left( \frac{W_i}{RT} - r_i \right) \frac{v}{p} - \sum \frac{W_i}{RT} r_{im} - r_i r_m \frac{g^2 D}{N} + \sum r_{ij} \frac{N}{N_i} \sum \left( r_{jm} - r_m \frac{N_j g^2 D}{h} \right) \frac{1}{(1 - \frac{g^2}{h} D)} \frac{1}{N} \quad (195)$$

oder bei Vernachlässigung höherer Potenzen von  $\frac{g^2}{h} D$ :

\*) G. Ackermann, VDI-Forschungsheft 282 (1937).

$$0 = (A_i + \kappa C_i) \frac{v}{V} + C_i \frac{v}{p} + \sum r_{ij} \left( r_{jm} - r_m \frac{N_j}{N} - r_i r_m + \sum r_{ij} r_{jm} \frac{N}{N_i} \right) \frac{g^2 D}{N} \quad (196)$$

Führen wir die neue dimensionslose Abkürzung ein:

$$B_{im}^* = \left( \frac{W_i}{RT} r_{im} + \sum r_{ij} r_{jm} \frac{N}{N_i} - r_i r_m \right) + r_{ij} r_{jm} + \frac{g^2}{h} D \left( \sum r_{ij} r_{jm} \frac{N}{N_i} - r_i r_m \right) \quad (197)$$
$$B_{im}^{**} = B_{im} + i r_{im}$$
$$B_{im}^{***} = B_{im} + \frac{g^2}{h} D \left( \sum r_{ij} r_{jm} \frac{N}{N_i} - r_i r_m \right)$$

so folgen die n Beziehungen

$$(A_i + \kappa C_i) \frac{v}{V} + C_i \frac{v}{p} + \sum B_{im}^* \frac{g^2 D}{N} = 0 \quad (198)$$

Sie bilden zusammen mit der sich durch Diffusion nicht ändernden Gl. (159) ein Gleichungssystem, das wie in Kapitel V.2 nach  $\frac{-v}{pV}$  aufzulösen ist.

Es folgt analog zu Gl. (169)

$$\frac{-vV}{p} = \frac{1}{\kappa} \sqrt{\frac{J'}{J''}} = \frac{g^2}{h} \kappa \tau \sqrt{\frac{J'}{J''}} \quad (199)$$

worin die Determinanten J' genau so gebildet werden wie die Determinanten J, d. h. entsprechend den Gl. (164) bis (167), nur daß in ihnen jetzt nicht B<sub>im</sub>, sondern B<sub>im</sub><sup>\*</sup> vorkommt.

Da die hydrodynamischen Gleichungen (170) und (171) des vorigen Kapitels unverändert übernommen werden können, folgt schließlich nach

Entfernung von  $\frac{-vV}{p}$  aus den Gl. (172) und (199) als Endformel, analog zu Gl. (183)

$$\left[ \frac{h}{a_0} \right] \sqrt{\frac{\kappa}{\kappa + J_1'}} \left( 1 - \frac{h}{a_0^2} \frac{4\tau}{3} + \frac{J_1'}{J_2'} \right) \quad (200)$$

Die Gl. (200) kann natürlich nur durch successive Näherung gelöst werden, da bei einem vorgegebenen h das aus Gl. (200) zu findende  $\frac{-vV}{p}$  auch noch in den Gliedern B<sub>im</sub><sup>\*</sup> der Determinanten J' enthalten ist. Trotzdem wird (199) Näherungsrechnung in vielen Fällen nicht schwer durchzu-

Tabelle 7. Geschätzte Schalldispersion in reinem CO<sub>2</sub> bei 2600°K und 1 Atm (Fall II, von Seite 70). Ch = Einfluß der unvollständigen chemischen Gleichgewichtseinstellung, R = Reibungseinfluß, W = WarmleitungsEinflu, D = DiffusionsEinflu.

Table with 7 columns: Nr., Berechnungsweise, f [s-1], a · 10^4 [cm s-1], v [cm-1], e^-10γ, e^-20γ. Rows 1-5 show calculations for Ch, R+W, Ch+R+W, and Ch+R+W+D.

f = 1 · 10^4, v = 4Df = 2.25 · 10^4, e^-10γ = 2.25 · 10^2, e^-20γ = 2.25 · 10^1

für die Teilchen zum Durchlaufen einer halben Wellenlänge wesentlich größer ist als deren Lebensdauer, die hier durch die halbe Schwingungsdauer t\_s gekennzeichnet sei, oder daß für den Fall t\_s < 1 die chemischen Reaktionen schon nicht mehr der Schallfrequenz folgen können und damit längs der Schallwelle die Molenbrüche N\_j zeitlich sowie örtlich konstant bleiben. Wir erhalten

t\_s ≈ (l/v) \* 1/2 \* (2a) = l/a = a^2 / 4Df (201)

Die so berechneten t\_s Werte sind unten in Tabelle 7 angegeben, so daß wir jetzt nachträglich die Übereinstimmung der unter Nr. 4 und 5 angegebenen Zahlenwerte gut verstehen können.

4. Reibung und Wärmeleitung bei der Schallfortpflanzung im glattwandigen Rohr (G. Kirchhoff).

In der ebenen, seitlich unbegrenzten Schallwelle wird nach Gl. (148) die Schallgeschwindigkeit durch Reibung und Wärmeleitung überhaupt nicht beeinflusst und die Dämpfungskonstante γ nur wenig, wenn man nicht gerade sehr hohe Frequenzen (f > 10^5 Hertz) benutzt. Reibung und Wärmeleitung führen also in der ebenen, seitlich unbegrenzten Schallwelle nur zu kleinen Korrektionsgliedern 2. Ordnung. Ganz anders aber wird das in einem Rohr von endlichen Querdimensionen.

Es wurde mit dem Diffusionskoeffizienten D\_CO2 = (7.0 ± 2.0) cm^2/sek. gerechnet, der sich unter Benutzung der Sutherland'schen Formel für die freie Weglänge aus dem bei 273°K und 1 Atm gültigen Wert D\_273 = 0,14 cm^2/sek. ergab. Damit wird das Verhältnis kinematische Zähigkeit = ν = 3,9, Diffusionskoeffizient = D = 7,0 ≈ 0,56, während für die Prandtl'sche Zahl Pr = kinematische Zähigkeit / Temperaturleitfähigkeit = ν = 0,85 anzusetzen ist. Es besteht auch bei Gasen keine exakte Gleichheit zwischen den Größen D, ν, τ, vermutlich wegen kulargeschwindigkeiten. [vgl. J. H. Jeans' Dynamische Theorie der Gase, Braunschweig 1926, die Seiten 331ff., 340f., 380, 397f.]

Hier haben wir es nicht mehr allein mit einem Impuls- bzw. Wärmetransport zwischen Wellenberg und Wellental zu tun, der sich hauptsächlich parallel zur Schallfortpflanzungsrichtung abspielt (R-W-Längsdämpfung), sondern gerade auch mit einem Transport quer dazu. Denn unmittelbar an der Rohrwand müssen sowohl die tangentielle als auch die normale Komponente des Geschwindigkeitsvektors verschwinden und ebenso muß dort vom Gas die der Rohrwand aufgedrückte konstante Temperatur angenommen werden; d. h. aber, in den unmittelbar an der Rohrwand anliegenden Gasenelementen sind sämtliche periodischen Zustandsänderungen unendlich klein und damit werden diese Elemente mit den benachbarten, mehr zur Rohrachse hin gelegenen in irreversiblen Impuls- und Wärmeaustausch treten. Wir bekommen für die Schallwelle eine zusätzliche Dämpfung, die mit R-W-Querdämpfung bezeichnet sei.

für r √(2πf) / v < 1, a = a\_0 \* r √(2πf) / v, γ = √(8πf) \* ν \* r / v\_0

für r √(2πf) / v < 1, a = a\_0 \* r √(2πf) / v, γ = √(8πf) \* ν \* r / v\_0

Darin ist wie auf Seite 116 a\_0 = √(γRT/M) die Schallgeschwindigkeit im seitlich unbegrenzten Medium, wenn keinerlei reaktionskinetische Schalldispersion vorliegt. Die Gl. (205) und (206) des zweiten Falles interessieren nicht im Rahmen der vorliegenden Arbeit, da sie die Schallausbreitung in Capillarröhren mit 10^-3 cm lichter Weite und weniger beschreiben; man braucht sich nur die Größe r √(2πf) / v mit vernunftig angenommenen Zahlenwerten von ν und f auszurechnen).

Die Gl. (203) und (204) wurden für den Fall der Hochtemperaturdissoziation ausgewertet und die Daten der Tabelle 8 erhalten. Die Schallgeschwindigkeit a im Rohr ist kleiner als in der seitlich unbegrenzten ebenen Schallwelle; Der relative Unterschied a\_0/a ist um so größer, je enger das Rohr, je geringer die Frequenz f und je höher ν und τ sind, d. h. je kleiner der Druck bzw. je höher die Temperatur sind. Das ist zu beachten, wenn man Schalldispersionsmessungen im hörbaren Frequenzbereich bei hohen Temperaturen vornehmen will, also unter Bedingungen, die gerade für die kinetische Untersuchung von Dissoziationsreaktionen besonders günstig sein dürfen? Wir betrachten ein 2 cm weites Rohr und stellen gegenüber:

bisherige Schalldispersionsmessungen: f ≈ 10^3 sek^-1, τ ≈ 0,09 cm^2/sek., a\_0/a ≈ 3,5 · 10^-4 (207)

hörbarer Bereich im Hochtemperaturgebiet: f ≈ 10^5 sek^-1, τ ≈ 4 cm^2/sek., a\_0/a ≈ 2 · 10^-2 (208)

Bei den bisherigen Ultraschalldispersionsmessungen in Gasen konnte also eine Rohrkorrektur im allgemeinen unterbleiben; Bei hörbaren Schallfrequenzen im Hochtemperaturgebiet ist dies aber sicher nicht mehr angängig.

Der durch die endliche Rohrweite bedingte Anteil der Dämpfungskonstante γ

für r √(2πf) / v > 10, a = a\_0 \* [1 - (ν + (α-1) √(τ)) / (2r √(πf))] (203), γ = √(8πf) \* ν \* r / v\_0 \* [1 + (α-1) √(τ)] (204)

1) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. Physik 134, 177 bis 193 (1868). 2) H. Helmholtz, Verhandl. des naturhistorisch-medizinischen Vereins zu Heidelberg, Bd. III, 16 bis 20, Sitzung vom 27. 2. 1863. 3) John William Strutt, Baron Rayleigh, The Theory of Sound, S. 319f., 2. Aufl. London 1929.

Die Gl. (205) und (206) werden bei der Berechnung des Schallabsorptionsvermogens von porösen Wänden benutzt, wenn deren Poren die angegebenen Abmessungen besitzen. Vgl. Lord Rayleigh, The Theory of Sound, l. c. S. 325ff.

Und zwar hauptsächlich aus zwei Gründen: einerseits geringe Schallabsorption, andererseits geringere Störungen durch Schwingungsdispersion (vgl. Kapitel VI).

000093  
Tabelle 8.  
Die allein durch die äußere Rohrwerte (glatte und poröse Wand) bedingte Kirchhoff-Helmholtzsche Schalldispersion in reinem CO<sub>2</sub> bei 2600° K und 1 Atm. Gesamtdruck.  
Berechnung von R-W-Querdämpfung allein, Vernachlässigung von reaktionskinetischer Schalldispersion und R-W-Längsdämpfung.  
 $\nu = 3,0 \text{ cm}^3/\text{molek}$ ;  $\tau = 4,6 \text{ cm}^2/\text{molek}$ ;  $\kappa = 1,176$ ;  $\Gamma + (\kappa - 1) \Gamma = 2,35$ ;  $\mu = 7,94 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{molek}$ .

21 (m)	$f = 1 \cdot 10^3 \text{ Hz}$			$f = 1 \cdot 10^4 \text{ Hz}$			$f = 1 \cdot 10^5 \text{ Hz}$			
	$\alpha_0 \cdot a$	$\gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha_0 \cdot a$	$\gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha_0 \cdot a$	$\gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha_0 \cdot a$	$\gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha_0 \cdot a$	$\gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
0	$0,99 \cdot 10^{-3}$	$5,33 \cdot 10^{-3}$	$0,989$	$0,99$	$5,33 \cdot 10^{-3}$	$0,989$	$0,99$	$5,33 \cdot 10^{-3}$	$0,989$	$5,33 \cdot 10^{-3}$
2	$2,606 \cdot 10^{-3}$	$1,659 \cdot 10^{-3}$	$0,8835$	$2,606 \cdot 10^{-3}$	$0,8471$	$0,8073$	$2,606 \cdot 10^{-3}$	$0,7732$	$2,606 \cdot 10^{-3}$	$0,5732$
6	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$5,33 \cdot 10^{-4}$	$0,6462$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$0,5152$	$0,399$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$3,60 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$0,1863$
12	$1,2012 \cdot 10^{-2}$	$1,659 \cdot 10^{-4}$	$0,377$	$1,2012 \cdot 10^{-2}$	$0,1003$	$0,021$	$1,2012 \cdot 10^{-2}$	$2,006 \cdot 10^{-5}$	$1,2012 \cdot 10^{-2}$	$3,968 \cdot 10^{-3}$
										$0,3369$
										$3,624 \cdot 10^{-3}$
										$1,573 \cdot 10^{-3}$
										$3,894 \cdot 10^{-4}$

(R-W-Querdämpfung) ist nach Gl. (204) um  $\alpha_0$  größer, je enger das Rohr, je höher die Frequenz und je höher die Temperatur ist. Der Frequenzeinfluss ist also bei der Dämpfungskonstante  $\gamma$  umgekehrt wie bei der Schallgeschwindigkeitskorrektur  $\alpha_0 \cdot a$ .

Der aus Gl. (204) folgende  $\gamma$ -Wert ändert sich bei ein und demselben Gas etwas mit der Temperatur; denn die im Zähler stehenden Größen  $\Gamma$  und  $\Gamma_r$  sind proportional  $T^{3/2}$  bis  $T^1$ , während die im Nenner stehende Schallgeschwindigkeit  $\alpha_0 \sim T^{1/2}$  ist. Der für die R-W-Querdämpfung gültige  $\gamma$ -Wert zeigt damit eine etwas größere Temperaturabhängigkeit als der für die R-W-Längsdämpfung gültige Wert der Gl. (148), der ja von der Temperatur praktisch überhaupt nicht abhing; vgl. S. 116.

5. Gegenüberstellung der Dämpfungskonstanten  $\gamma$  für reine reaktionskinetische Schalldispersion, für reine R-W-Längsdämpfung und für reine R-W-Querdämpfung.

Schon im Anschluß an Fig. 3d war auf Seite 81 darauf hingewiesen worden, daß bei Schalldispersionsmessungen im Hochtemperaturgebiet die reaktionskinetisch bedingte Schallabsorption den Messung zugänglichen Frequenzbereich nach oben hin begrenzen kann. Wir wollen jetzt untersuchen, ob und in wie weit dabei auch die rein physikalischen Einflüsse der R-W-Längsdämpfung sowie der R-W-Querdämpfung mitspielen. Dazu sind in Fig. 4 die Dämpfungskonstanten  $\gamma$  als Funktion der Frequenz  $f$  für folgende Einzelfälle dargestellt:

Die Kurven I und II sind auf Grund der Zahlenwerte der Tabelle 6 gezeichnet und entsprechen den dort abgeschätzten Fällen I und II der rein reaktionskinetischen Schalldispersion des dissoziierenden CO<sub>2</sub> bei 2600° K und 1 Atm.

Kurve III ist auf Grund der Gl. (148) berechnet (vgl. auch Tabelle 7) und beschreibt den Einfluß der reinen R-W-Längsdämpfung in der ebenen, seitlich unbegrenzten Schallwelle.

Die Kurven IV sind nach Gl. (204) berechnet (vgl. auch Tabelle 8) und geben die reine R-W-Querdämpfung im glattwandigen Rohr.

Sehen wir zunächst von den Kurven I und II ab, betrachten wir also ein Gas ohne jede reaktionskinetische Schallabsorption, so wird die gesamte Schallabsorption bei tiefen Frequenzen zunächst allein durch die Kurven IV bestimmt, d. h. durch die R-W-Querdämpfung. Mit steigenden Frequenzen nimmt dann aber die Kurve III nicht mehr zu vernachlässigende Werte an und schließlich werden sogar die  $\gamma$ -Werte der Kurve III wesentlich größer als die der Kurve IV. Die in der Kirchhoffschen Rechnung fürs Rohr zunächst als Korrektionsglied 2. Ordnung betrachtete und daher vernachlässigte R-W-Längsdämpfung überholt also bei bestimmten Frequenzen die R-W-Querdämpfung. In diesem Bereich kann dann aber die gesamte R-W-Dämpf.

t. nach Gl. (204) um so  
 je höher die Frequenz und  
 ist. Der Frequenzfaktor  
 konstante  $\gamma$  umgekehrt  
 $\gamma = a$   
 die  $\gamma$ -Wert ändert sich bei  
 was mit der Temperatur  
 den Größen  $\gamma_{\text{L}}$  und  $\gamma_{\text{Q}}$   
 $\gamma_{\text{L}}$  während die im Nen-  
 wändigkeit  $\gamma_{\text{Q}} \sim T^{-1/2}$  ist.  
 Dämpfung gültige  $\gamma$ -Wert  
 sere Temperaturabhän-  
 gige Längsdämpfung gültige  
 von der Temperatur prak-  
 tisch: vgl. S. 116.

der Dämpfungskon-  
 reaktionskinetische  
 reine R-W-Längs-  
 ne R-W-Querdämpf-  
 g.

Fig. 3d war auf Seite 81

des daz  
 schall  
 querd  
 voll  
 auch  
 ungenü

teilen. Dazu sind in Fig. 4  
 $\gamma$  als Funktion der Fre-  
 quenz dargestellt.

II sind auf Grund der  
 gezeichnet und entspre-  
 chen Fällen I und II der  
 schalldispersion des dis-  
 sozierten  $\text{CO}_2$  bei 10<sup>5</sup>  
 K und 1 Atm  
 der Gl. (146) berechnet  
 beschreibt den Einfluß  
 der Dämpfung in der ebenen,  
 schalldispersion.

nach Gl. (204) berechnet  
 geben die reine R-W-  
 Dämpfung im glatten Rohr.

den Kurven I und II  
 das ohne jede reaktions-  
 kinetische Dämpfung  
 Frequenzen zunimmt  
 bestimmt, d. h. durch  
 steigenden Frequenzen  
 III nicht mehr zu ver-  
 ändern schließlich werden  
 III wesentlich größer  
 der Kirchhoff'schen  
 als Korrektionsglied  
 daher vernachlässigt  
 ist also bei bestimmten  
 Dämpfung. In diesem  
 gesamte R-W-Dämpf-

fung im Rohr nicht mehr durch Gl. (204) beschrie-  
 ben werden. Die entsprechenden Kurvenäste in  
 Fig. 4 sind daher gestrichelt gezeichnet. Trotzdem  
 bekommt man höchstwahrscheinlich eine nicht  
 ganz falsche Abschätzung der gesamten R-W-  
 Dämpfung, wenn man bei tiefen Frequenzen den  
 Kurven IV folgt und dann bei höheren Frequenzen  
 in der in Fig. 4 angedeuteten Weise auf die Kur-  
 ven III übergeht. Auf den Übergangsstellen wurde  
 additiv  $\gamma = \gamma_{\text{III}} + \gamma_{\text{IV}}$  angenommen.  
 Wo liegt nun die obere Grenze des experimentell  
 zugänglichen Frequenzbereiches, wenn sie allein  
 durch die R-W-Dämpfung eines glattwandigen Roh-

solchen des Falles II; denn dabei würde ja die reak-  
 tionskinetische Dämpfung allein schon einen größe-  
 ren Beitrag zum gesamten  $\gamma$  liefern als die R-W-  
 Dämpfung.

Bei der Abschätzung der gesamten Dämpfungs-  
 konstante wurde hier angenommen, daß sie sich  
 additiv zusammensetzt aus den Werten für die rein  
 reaktionskinetische Dämpfung, für die reine R-W-  
 Längsdämpfung und für die reine R-W-Querdämpf-  
 ung. Für die ebene, seitlich unbegrenzte Schall-  
 welle, wo die letzte Dämpfungsart wegfällt, trifft  
 dies auch tatsächlich weitgehend zu, wie die Zahlen-  
 werte der Tabelle 7 zeigen. Wie die Verhältnisse im

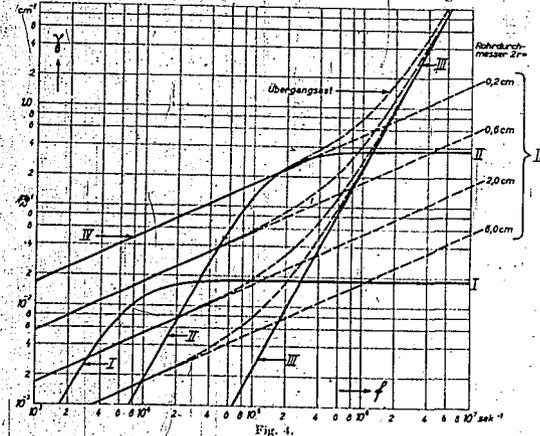


Fig. 4. Dämpfungskoeffizient  $\gamma$  für die Schallamplitude: I und II = Fälle der reinen reaktionskinetischen Schalldispersion für die  $\text{CO}_2$ -Dissoziation von Seite 79. III = reine R-W-Längsdämpfung. IV = reine R-W-Querdämpfung im glatten Rohr.

res bestimmt wäre? Leitet man den Schall dem  
 eigentlichen Meßraum über eine nur 10 cm lange  
 Wegstrecke zu und soll dabei die Schallintensität  
 nicht stärker als auf das 0,13fache ihres ursprüng-  
 lichen Wertes absinken, so müßte gelten

$$2\pi \cdot 10^5 \geq 0,13 \text{ und damit } \gamma \leq 0,1. \quad (209)$$

Hätte also das Schallleitungsrohr aus Gründen  
 einer möglichst geringen thermischen Abstrahlung  
 des heißen Meßraumes eine lichte Weite von 6 mm,  
 so würde nach Fig. 4 die obere Grenze des experi-  
 mentell noch zugänglichen Frequenzbereiches bei  
 etwa  $2 \cdot 10^5$  Hertz liegen. Dieser Fall wäre mit  
 einer additiv hinzukommenden reaktionskinetischen  
 Schallabsorption, wie sie durch Kurve I dargestellt  
 wird, noch verträglich, nicht aber mehr mit einer

Rohr mit endlicher lichter Weite liegen, läßt sich  
 jedoch vorläufig noch nicht genau sagen. Doch ist  
 ein physikalischer Grund für größere Abweichungen  
 von der Additivität nicht einzusehen, so daß wir  
 wohl schließen dürfen.

Im Hochtemperaturgebiet werden sich  
 Schalldispersionsmessungen oberhalb  
 10<sup>5</sup> Hertz kaum ausführen lassen, es sei  
 denn, daß es gelingt, im heißen Meßraum selbst  
 Schall von definierten Frequenzen zu erzeugen;  
 denn dann brauchte dieser nicht mehr die Mindest-  
 strecke von 10 cm zu durchlaufen, sondern evtl.  
 nur noch einige Wellenlängen. Nach Tabelle 6  
 machen bei 10<sup>6</sup> Hertz 10 Wellenlängen etwa 0,8 cm  
 aus.

In der Tat konnten G. G. Sherratt und

(E. Griffiths<sup>1)</sup> schon bei 27 kHz keine Schallmessungen mehr in CO<sub>2</sub> von 1000° C ausführen wegen der zu großen Absorption. Sie arbeiteten nach der Methode des akustischen Interferometers in einem Rohr von 1,5 cm lichter Weite und 130 cm Länge. Der den Schall erzeugende Schwingquarz befand sich selbstverständlich außerhalb der Hochtemperaturzone, da er ja schon bei 5750° C die Umwandlung in Hochquarz (α-Quarz) erleiden würde. Der Befund von Sherratt und Griffiths ist auf Grund der Fig. 4 ohne weiteres zu verstehen.

Die Kenntnis der verschiedenartigen Dämpfungseinflüsse weist aber auch noch auf einen anderen Punkt hin, der bisher wohl nicht immer in ausreichendem Maße beachtet wurde:

Wie schon auf S. 72 gezeigt wurde, kann man die Einstellzeit  $\beta$  von Schwingungsdispersion direkt aus der Frequenz des reaktionskinetischen Schallabsorptionsmaximums berechnen (vgl. Gleichung (104e)), wenn man sich entsprechend der Fig. 1c und 1b die auf die Wellenlänge bezogene Dämpfungskonstante  $\gamma l$  gegen den Logarithmus der Frequenz  $f$  aufgetragen hat. Dabei darf man richtigerweise allerdings nur den durch die reaktionskinetische Schalldispersion bedingten Anteil  $\gamma_{ch}$  verwenden, nicht etwa die experimentell ermittelte Dämpfungskonstante  $\gamma$ , die ja die Reibungs- und Wärmeleitungsbeiträge ebenfalls mit enthält; denn es gilt im Rohr wiederum unter der Annahme einer Additivität für die einzelnen Dämpfungseinflüsse nach der Gl. (148) und (204)

$$\gamma = \gamma_{ch} + \frac{(2\pi f)^2}{2\alpha_0^2} \left[ \frac{4r}{3} + (\alpha-1)\tau \right] + \frac{1}{r} \sqrt{\frac{4r}{3} + (\alpha-1)\tau} \quad (210)$$

also

$$\gamma l = \underbrace{\gamma_{ch} \cdot l}_{\text{Kurve mit Maximum}} + \underbrace{\frac{2\pi^2 f^2}{\alpha_0^2} \left[ \frac{4r}{3} + (\alpha-1)\tau \right]}_{\text{monoton ansteigende Kurve}} + \underbrace{\frac{1}{r} \sqrt{\frac{4r}{3} + (\alpha-1)\tau}}_{\text{monoton abfallende Kurve}} \quad (211)$$

und damit

$$\frac{\partial(\gamma l)}{\partial \ln f} = \frac{\partial(\gamma_{ch} \cdot l)}{\partial \ln f} + \frac{2\pi^2 f}{\alpha_0^2} \left[ \frac{4r}{3} + (\alpha-1)\tau \right] - \frac{1}{2r} \sqrt{\frac{4r}{3} + (\alpha-1)\tau} \quad (212)$$

Das Maximum der experimentell zugänglichen  $\gamma l$ -Kurve ist gegenüber dem Maximum der theoretisch interessierenden  $\gamma_{ch} \cdot l$ -Kurve verschoben, und zwar liegt

bei überwiegender R-W Längsdämpfung das  $\gamma l$ -Maximum bei einer höheren Frequenz als das  $\gamma_{ch} \cdot l$ -Maximum,

bei überwiegender R-W Querdämpfung das  $\gamma l$ -Maximum bei einer tieferen Frequenz  $f$  als das  $\gamma_{ch} \cdot l$ -Maximum.

Mit den Gl. (210) bis (212) könnte man aus der Lage des experimentellen  $\gamma l$ -Maximums die des

<sup>1)</sup> G. G. Sherratt und E. Griffiths, *Proceed. Roy. Soc., London (A)* 150, 504 bis 517 (1936).

theoretisch interessierenden  $\gamma_{ch} \cdot l$ -Maximums errechnen. Allerdings wären mit dieser Korrektur sonstige Dämpfungseinflüsse, wie sie z. B. auf der Raubigkeit oder Porosität der Rohrwand beruhen können, noch nicht erfaßt, da Kirchhoff seiner Rechnung lediglich eine glatte und überall dichte Rohrwand zugrunde legte.

### VI. Überlagerung von unvollständiger Schwingungsanregung und unvollständiger Einstellung der Dissoziationsgleichgewichte im Schallfeld.

In diesem Kapitel sollen zwei Fragen untersucht werden:

1. Wie ist die im Kapitel III entwickelte Theorie zu erweitern, wenn nicht nur die Dissoziationsgleichgewichte, sondern auch die Reaktionswärmen der Schallfrequenz nicht mehr folgen können, so daß neben der reaktionskinetischen „Dissoziationsdispersion“ auch „Schwingungsdispersion“ auftritt?

2. Sind bei Schallmessungen im Hochtemperaturbereich merkliche Störungen durch Schwingungsdispersion zu erwarten?

Die erste Frage läßt sich verhältnismäßig schnell beantworten. In den Ausgangsgleichungen (41) bis (46) kommt lediglich in Gl. (45) die Wärmekapazität  $C_p$  vor, oder genauer der Ausdruck  $C_p \frac{dT}{dt}$ . Können nun der Schallfrequenz die inneren

Schwingungsfreiheitsgrade nur mehr unvollständig folgen, so kann man einem jeden eine besondere innere Temperatur  $T_{ii}$  zuordnen und bekommt damit an Stelle von (45)

$$\left( C_{pa} \frac{dT}{dt} + \sum C_{i1} \frac{dT_{i1}}{dt} \right); \quad -v \frac{dp}{dt} = \sum W_m \frac{dx_m}{dt} = 0 \quad (213)$$

Die inneren Temperaturen  $T_{ii}$  gleichen sich immer nur allmählich der äußeren „fühlbaren Temperatur“  $T_a$  an; entsprechen den Gleichungen

$$\frac{dT_{ii}}{dt} = T - T_{ii} \beta_i \quad (214)$$

worin  $\beta_i$  die mittlere Einstellzeit bezeichnet<sup>1)</sup>. Von diesen letzten Gleichungen existieren so viele, als voneinander verschiedene Einstellzeiten  $\beta_i$  vorhanden sind. Glücklicherweise ist man bisher auch bei Molekülen mit mehreren unterschiedlichen Normalschwingungen, wo verschiedene  $\beta_i$ -Werte vermutet wurden, immer noch mit einer einzigen Einstellzeit ausgekommen. Für die inneren Temperaturen  $T_{ii}$

<sup>1)</sup> Vgl. Kl. Schaefer, *Zschr. physikal. Chem.* B 46, 212 bis 228 (1940).

gelten im periodischen Schallfeld dieselben Gl. (47) wie für die äußeren Temperaturen  $T$ , so daß wir haben  $T_{11} = T_0 + \delta T_{11}$  mit  $\delta T_{11} = \Re(\Xi_{11} e^{i\omega t})$ , (215) und damit nach Gl. (214)

$$\Xi_{11} = \frac{\Xi}{1 + h\beta_1} \quad (216)$$

Entfernt man aus (213) und (216) die  $T_{11}$ , so folgt

$$\left( C_p + \sum \frac{C_{i1}}{1 + h\beta_{i1}} \right) \Xi - Vp - \sum W_m \delta m = 0. \quad (217)$$

Unsere bisherigen Endformeln, insbesondere Gl. (70), bleiben völlig erhalten, nur ist überall die Größe  $C_p$

durch  $C_p + \sum \frac{C_{i1}}{1 + h\beta_{i1}}$  zu ersetzen. Dementsprechend wird jetzt auch das durch Gl. (19) eingeführte  $\alpha$  komplex; es gilt:

$$(\alpha - 1) \left[ C_p + \sum \frac{C_{i1}}{1 + h\beta_{i1}} \right] = \alpha N\Re,$$

oder

$$\alpha = \frac{C_p + \sum \frac{C_{i1}}{1 + h\beta_{i1}}}{C_p + \sum \frac{C_{i1}}{1 + h\beta_{i1}}} \quad \text{mit } h = 2\pi f \tau, \quad (218)$$

wenn man in naheliegender Weise  $N\Re = C_p - C_{v0}$  schreibt.

Betrachtet man nur eine einzige Einstellzeit  $\beta$  und keine weiteren Dissoziationsreaktionen, so werden die Ausdrücke (18) sowie (22) bis (24) von Seite 64 sämtlich null und Gl. (70) geht über in

$$\frac{p\beta}{p'} = \alpha = 1 + \frac{N\Re}{C_{v0} + \frac{C_i}{1 + h\beta}} = 1 + \frac{\Re(1 + i \cdot 2\pi f \tau \beta)}{C_{v0}(1 + i \cdot 2\pi f \tau \beta) + C_i} \quad (219)$$

Wir erhalten also genau wieder die frühere Gleichung (104a), wie es natürlich auch sein muß.

Die zweite Frage, sind bei Schalldispersionsmessungen im Hochtemperaturgebiet merkliche Störungen durch „Schwingungsdispersion“ zu erwarten; könnte dann exakt beantwortet werden, wenn die Temperaturabhängigkeit der charakteristischen Einstellzeiten  $\beta_i$  bis zu den entsprechenden Temperaturen bekannt wäre. Leider ist dies heute nur bis etwa 673° K der Fall. Ob man die für dieses Temperaturintervall gefundenen Gesetzmäßigkeiten bis auf 2600° K extrapolieren darf, ist natürlich fraglich. Aber wir wollen es trotzdem einmal versuchen, selbst auf die Gefahr hin, daß es nicht zulässig ist.

Die Zahl der Stöße, die auf ein Molekül zur Überführung seines Schwingungsquantens in Translationsenergie ausgeübt werden müssen, liegt zwischen  $z^* = 10^2$  und  $10^7$ . Wird das Molekül in der Sekunde  $10^{10}$  mal gestoßen (NPT-Bedingungen), so

beträgt die Einstellzeit  $\beta \approx 10^{-6}$  bis  $10^{-7}$  sek. Die charakteristische Frequenz für das Maximum der Schwingungsabsorption wäre damit nach Gl. (104e) etwa  $f_m \approx \frac{1}{2\pi\beta} \approx 10^7$  bis  $10^8$  Heitz. Der erste Wert gilt etwa für  $\text{CO}_2$ , in dem die Überführung von Translations- in Schwingungsenergie durch

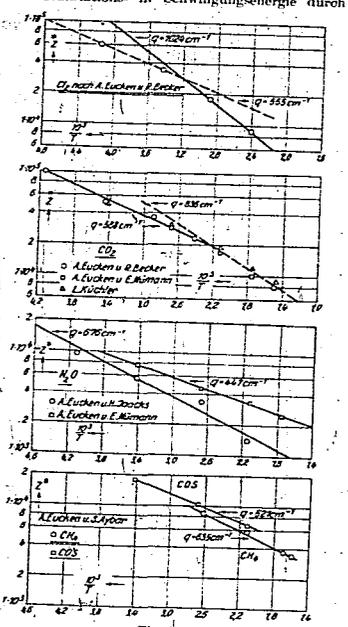


Fig. 5.

Die Stoßzahl  $z^*$ , die ein Molekül bis zur Abgabe seines Schwingungsquantens überlebt, als Funktion der reziproken Temperatur (nach Messungen von Eucken u. Mitarbeitern).

$\text{H}_2\text{O}$ -Zusatz erleichtert wurde, der letztere Wert gilt größenordnungsmäßig für reinsten, trockenen  $\text{O}_2$ . Die Temperaturabhängigkeit der zur Schwingungsabregung erforderlichen Stoßzahl  $z^*$  wurde besonders eingehend von Eucken und Mitarbeitern untersucht. (Sie hüten!).

<sup>1)</sup> A. Eucken und L. Kuehler, Ztschr. techn. Physik 10, 517 bis 521 (1933); Zusammenfassender Vortrag auf der Physikertagung in Baden-Baden 1933.

1. In denjenigen Fällen, wo  $z^*$  eine kleine Zahl ist, wo also die Abregung der Schwingungsquanten schon sehr leicht vor sich geht, ist die Temperaturabhängigkeit von  $z^*$  nur gering und vor allem nicht von eindeutiger Richtung.

2. In denjenigen Fällen, wo  $z^*$  groß ist, wo also die Abregung der Schwingungsquanten schwer geht, nimmt  $z^*$  mit steigender Temperatur monoton ab.

An dieser Stelle interessiert der erste Fall weniger, da man nach dem vorangegangenen Kapitel die Dissoziationsdispersionsmessungen bei tieferen Frequenzen ausführen wird als die bisherigen Schwingungsdispersionsmessungen. Der zweite Fall großer Stoßzahlen ( $z^* \approx 10^4$  bis  $10^7$ ) kommt hauptsächlich bei reinen Gasen vor. Beispiele dafür sind in Fig. 5 wiedergegeben, in dem jeweils  $z^*$  gegen  $10^3$  aufgetragen ist. Berücksichtigt man die

Streuung der Meßpunkte, insbesondere beim Vergleich verschiedener Autoren, so kann man die Meßreihen doch einigermaßen durch Geraden annähern. Aus ihrer Neigung lassen sich effektive Aktivierungswärmen  $q$  berechnen, die in Wellenzahlen ausgedrückt (Dimension  $\text{cm}^{-1}$ ) den Kurven beige geschrieben sind. Merkwürdigerweise fallen die  $q$ -Werte ziemlich nahe mit den tiefsten Normalschwingungen der betreffenden Moleküle zusammen, wie aus Tabelle 9 hervorgeht.

Man könnte das mit der Annahme deuten, daß ein in seiner Normalschwingung angeregtes Molekül beim Zusammenstoß mit einem anderen Molekül erst dann sein Schwingungsquant verlieren kann, wenn die beiden sich stoßenden Moleküle zusammen eine zusätzliche Mindestenergie von der Größe eines Schwingungsquantums besitzen. Bei einer solchen Deutung drängen sich einem natürlich sofort die Fragen auf: Ist diese als Aktivierungswärme zusätzlich notwendige Energie als Relativenergie der beiden sich stoßenden Moleküle zu betrachten? Oder muß das zweite stoßende Molekül, das das erste gestoßene Molekül zur Abgabe seiner Schwingungsenergie als Translationsenergie zwingt, nicht vielleicht selbst ein gleich großes Schwingungsquantum besitzen? Es hat hier keinen Zweck, darüber weiter nachzudenken, so lange nicht noch mehr experimentell untersucht ist. Aber wir wollen sehen, in welchem Verhältnis sich die zur Schwingungsabregung notwendige Stoßzahl  $z^*$  beim reinen O<sub>2</sub> vermindert würde, falls auch bei ihm eine solche Übereinstimmung zwischen Schwingungsquantum und effektiver Aktivierungswärme bestünde und falls man damit bei 2600°K extrapolieren dürfte. Mit dem Quant der Normalschwingung von  $1586 \text{ cm}^{-1} = 4500 \text{ cal/mol}$  ergäbe sich

$$\frac{z_{2600^\circ\text{K}}}{z_{273^\circ\text{K}}} = 10 \cdot \frac{4500 \cdot 2707}{4574 \cdot 2600} = 10 \cdot 2,98 \quad (220)$$

Tabelle 9.  
Normalschwingungen und effektive Aktivierungswärme  $q$  für die Schwingungsabregung in reinen Gasen.

Gas	Normalschwingungen nach Spenser (Molekülspektren 1935) in $\text{cm}^{-1}$	Aktivierungswärme $q$		Schaltungen von:
		$\text{cm}^{-1}$	cal/mol	
O <sub>2</sub>	$\nu_2 = 564,5$	1024	2011	A. Eucken und R. Becker <sup>1)</sup>
		555	1578	
CO <sub>2</sub>	$\nu_1 = 2350,1$ $\nu_2 = 1285,8$ $\nu_3 = 1388,4$ ungestört, Niv. b. 1336	$\nu_1 = 607,5$	588	A. Eucken und R. Becker <sup>1)</sup> A. Eucken und E. Nümann <sup>2)</sup> L. Kuchler <sup>3)</sup>
		586	2379	
		$\nu_2 = 2224,1$ $\nu_3 = 1285,4$	676	
N <sub>2</sub> O	$\nu_1 = 2070$	$\nu_1 = 2091,0$	676	A. Eucken und H. Jaacks <sup>4)</sup> A. Eucken und E. Nümann <sup>2)</sup>
		447	1271	
CO	$\nu_1 = 850$ $\nu_2 = 1051$	$\nu_1 = 527$	521	A. Eucken und S. Aybar <sup>5)</sup>
		625	1481	
CH <sub>4</sub>	$\nu_1 = 2915$ $\nu_2 = 3071$ $\nu_3 = 1520$	$\nu_1 = 1304$	635	A. Eucken und S. Aybar <sup>5)</sup>
		$\nu_2 = 3022$	1806	

<sup>1)</sup> A. Eucken und R. Becker, Ztschr. physikal. Chem. B 27, 235 bis 262 (1934).

<sup>2)</sup> A. Eucken und H. Jaacks, Ztschr. physikal. Chem. B 59, 87 bis 112 (1935).

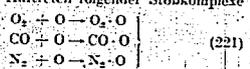
<sup>3)</sup> A. Eucken und E. Nümann, Ztschr. physikal. Chem. B 26, 163 bis 183 (1933).

<sup>4)</sup> L. Kuchler, Ztschr. physikal. Chem. B 41, 160 bis 214 (1938).

<sup>5)</sup> A. Eucken und S. Aybar, Ztschr. physikal. Chem. B 46, 195 bis 211 (1940).

Die zur Schwingungsabregung erforderliche Stoßzahl würde also um drei Zehnerpotenzen absinken, so daß sich die charakteristische Frequenz des Schwingungsdispersionsgebietes um drei Zehnerpotenzen erhöhen würde, also etwa von 10<sup>2</sup> auf 10<sup>5</sup> Hertz. Damit würde auch der mit am schwersten an- bzw. abregbare O<sub>2</sub> bei Hochtemperatur-Schallmessungen nur noch wenig stören (erster Grund). Natürlich ist diese Extrapolation noch sehr unsicher.

Aber es gibt noch einen zweiten Grund, der gegen übermäßige Störungen durch unvollständige Schwingungseinstellung des O<sub>2</sub> im Hochtemperaturgebiet spricht. Von Eucken und Mitarbeitern wurde nämlich immer und immer wieder beobachtet, daß die Einstellung der Schwingungswärmen eines Moleküls sehr erleichtert wird, wenn in dem Gas auch nur Spuren von Fremdgasmolekülen vorhanden sind, die mit dem Grundgas chemisch-physikalische Verbindungskomplexe eingehen können. Solche Zusatzstoffe aber haben wir im Hochtemperaturgebiet in den Atomen, so daß man wohl mit dem Auftreten folgender Stoßkomplexe



rechnen kann. O<sub>3</sub>·O wäre ein Quasi-Ozonmolekül<sup>1)</sup>. Natürlich wird man sich bei wirklichen Messungen stets vergewissern müssen, ob neben der zu untersuchenden Dissoziationsdispersion nicht auch Schwingungsdispersion vorliegt. Man kann das am einfachsten in der Weise, daß man die experimentell gefundenen Schalldrucke zahlenmäßig vergleicht mit den Werten, die man aus Gl. (70) und (78) bzw. (79) errechnet, nachdem man vorher entsprechende Korrekturen für die R-W-Dämpfung und evtl. Abweichungen vom idealen Gasgesetz<sup>2)</sup> angebracht hat.

<sup>1)</sup> Die im thermodynamischen Gleichgewicht vorhandene O<sub>3</sub>-Menge läßt sich abschätzen mit der Gleichung  $\log \frac{p_{O_3}}{p_{O_2}} = -7.44 \cdot 10^4 \cdot \frac{1}{T} - 3.60$  mit  $[p_{O_2}] = [p_{O_3}] = \text{Atm.}$  (222) die unter Benutzung der Werte  $\Delta H_{298}^\circ = 38.9$  und  $3 H_{298}^\circ = 34.0 \text{ kcal}$  für die Reaktion  $3 O_2 \rightarrow O_3$  gewonnen wurde (Chem. Taschenr. 1932, III, 238). Für 298.0°K und 1 Atm. Gesamtdruck mit  $p_{O_2} = 0.078$  ergäbe sich  $\frac{p_{O_3}}{p_{O_2}} = 1.63 \cdot 10^{-7}$ , während nach Tabelle 4 von Seite 78  $\frac{p_{O_3}}{p_{O_2}} = 0.087$  beträgt.

<sup>2)</sup> Eine Korrektur für die Abweichung vom idealen Gasgesetz bei Schwingungsdispersionsmessungen wurde von A. Eucken und R. Becker [Zschr. physikal. Chem. B 27, 219 bis 234 (1934)] angegeben. Ob diese Korrektur aber sich für Dissoziationsdispersionsmessungen verwenden läßt, ist aber nicht sicher. Die Abweichungen vom idealen Gasgesetz bewirken 1. eine Erweiterung der Zustandsgleichung durch den 2. Virialkoeffizienten, 2. eine Erweiterung der Energiegleichung (9) durch das Glied  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ , -3p und 3. die Einführung von Aktivitätskoeffizienten in das Massenwirkungsgesetz (10) bzw. in Gl. (62). Punkt 3 ist in der Eucken-Beckerschen Korrektur nicht berücksichtigt, dürfte aber

Die tiefste Schallgeschwindigkeit erhält man, wenn sowohl die Dissoziationen als auch die Einstellung der Schwingungswärmen der Schallfrequenz noch vollständig folgen können. Kommt einer dieser beiden Vorgänge nicht mehr mit, so muß die Schallgeschwindigkeit größer sein. Man wird nun prüfen, ob irgendwo der Wert der vollständigen Schwingungseinstellung aber der unvollständigen Dissoziationsgleichgewichtseinstellung erreicht wird, oder umgekehrt, oder ob schließlich in einer einzigen nicht weiter auflösbaren Schalldispersionsstufe beide kinetischen Vorgänge gleichzeitig ihre Einstellbarkeit auf die aufgedrückte Schwingungsdauer verlieren. Der letzte Fall wäre natürlich am wenigsten erwünscht. Leider liegt er bei der N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Dissoziation vor, die bei Zimmertemperatur mehrfach untersucht wurde, ohne daß bis heute ein abschließendes Ergebnis erzielt werden konnte<sup>1)</sup>. Das mag einen vielleicht wieder bedenklich stimmen. Aber hier kann man nun einen dritten Grund anführen, der ebenfalls gegen allzu große Störungen durch Schwingungsdispersion im Hochtemperaturgebiet spricht: Das Verhältnis Dissoziationsenergie: Schwingungsquant betrug bei den N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Versuchen unter Zimmertemperatur etwa 14:2 = 7, während bei den im Hochtemperaturgebiet interessierenden Dissoziationsreaktionen doch wohl immer mit etwa 100:2 = 50 zu rechnen ist. Die Übertragung einer soviel größeren Dissoziationsenergie auf ein Molekül wird aber auch wesentlich schwerer, zum mindesten in mehr Schritten erfolgen als die Übertragung des relativ kleinen Schwingungsquant, so daß der erstere Vorgang aller Voraussicht nach auch langsamer geht. Damit aber läge das Gebiet der Schwingungsdispersion bei höheren Schallfrequenzen als das der Dissoziationsdispersion.

### VII. Die Bedeutung des Helmholtz'schen Resonators für Schalldispersionsmessungen.

In den voranstehenden Kapiteln wurde die meisten Gesichtspunkte behandelt, die bei der Untersuchung von Dissoziationsreaktionen nach der Schalldispersionsmethode von Bedeutung sind. Es verbleibt jetzt noch die Frage, wie sind experimentell solche Schallmessungen auszuführen, insbesondere wenn man sich für den hörbaren Frequenzbereich und hohe Temperaturen interessiert. Denn die bei den bisherigen Ultraschallmessungen allgemein übliche Methode der stehenden Wellen im Rohr (akustisches Interferometer) dürfte nur bei 10<sup>4</sup> bis 10<sup>5</sup> Hertz in Frage kommen. Bei  $f = 10^2$  Hertz

auch für Schwingungsdispersionsmessungen unwesentlich sein, da die Aktivitätskoeffizienten eines schwingenden und eines nicht schwingenden Moleküls dieselben sein werden. Anders wird das erst bei Anregung eines Elektronenstroms werden, da ein solches Molekül z. B. wegen der vergrößerten Polarisierbarkeit andere Kraftwirkungen nach außen ausübt.

<sup>1)</sup> Vgl. H. O. Kneser und O. Gauler, Physikal. Zschr. 37, 677 bis 684 (1936).

ahme deuten, daß angeregtes Molekül anderen Molekül an- oder abreggen kann. Molekül, das das be seiner Schwingung zwingt, nicht des Schwingungszweck, darüber nicht noch mehr. Aber wir wollen die zur Schwingungszahl z. B. beim reinen ihm eine solche Schwingungsquant und falls. Mit 1580 cm<sup>-1</sup>

10<sup>-208</sup> (220)

abregung

ausgang von

(R. Becker)

(R. Becker)

(E. Eucken)

ist nach Tabelle 6 die Wellenlänge  $\lambda$  schon 77 cm, so daß der gleichmäßig zu temperierende Meßraum für eine einzige Halbwelle doch allermindestens 50 cm lang sein müßte. Und selbst wenn dies möglich wäre, so hätte man doch nur einen Frequenzbereich von  $10^2$  bis  $10^5$  Hertz. Das ist nicht sehr viel, wenn man die in den Fig. 1 und 3 wiedergegebenen Dissoziationsdispersionskurven betrachtet. Aber die absolut gleichmäßige Temperierung eines Raumes von 50 cm Länge auf  $\frac{\delta T}{T} < 10^{-3}$  wird ohne größeren

Aufwand kaum möglich sein; denn Blöcke aus Kupfer oder Aluminium sind natürlich bei diesen hohen Temperaturen nicht verwendbar. Hier ist man stets auf keramische Stoffe angewiesen, die immer nur eine geringe Wärmeleitfähigkeit besitzen. Ob der Wärmeaustausch durch Strahlung diesen Mangel ausgleichen kann; ist noch nicht untersucht.

Man muß also nach einer Methode zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit Ausschau halten, bei der der eigentliche Meßraum um eine Größenordnung kleiner ist als die Wellenlänge. Diese Forderung erfüllt der Helmholtz'sche Resonator, der aber merkwürdigerweise bisher noch nicht zu Schalldispersionsmessungen im Hörbaren herangezogen wurde.

Der Helmholtz'sche Resonator besteht aus einem Hohlraum, der einen zylindrischen offenen Hals besitzt. Die Eigenfrequenz  $f_0$  berechnet sich nach der Gleichung

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C}{S}} \quad (223)$$

worin  $a$  die Schallgeschwindigkeit,  $S$  das Resonatorvolumen und  $C$  die sogenannte „akustische Leitfähigkeit“ des Resonatorhalses darstellen.

Wegen Einzelheiten sei auf die gute Darstellung von Lord Rayleigh<sup>1)</sup> verwiesen. Ist  $S$  eine Kugel vom Durchmesser  $2R$  und ist der Hals ein Kreiszyylinder von der lichten Weite  $2r$  und der Länge  $L$ , so gilt

$$S = \frac{4\pi}{3} R^3 \quad \text{und} \quad C = \frac{\pi r^3}{L + \frac{\pi r}{2}} \quad (224)$$

Wir drücken Halsweite und Halblänge in dimensionsloser Weise durch den Durchmesser der Resonatorkugel aus, d. h. wir setzen

$$\frac{2r}{2R} = \varrho \quad \text{und} \quad \frac{L}{2R} = \sigma \quad (225)$$

und erhalten

$$f_0 = \frac{a}{4\pi R} \sqrt{\frac{3}{2\sigma + \frac{\pi}{2}\varrho}} \quad (226)$$

<sup>1)</sup> L. W. Sturtt, Baron Rayleigh, *The Theory of Sound*, S. 170ff. 2. Aufl. London 1929.

Uns interessiert das Verhältnis von Resonator-Kugeldurchmesser/Resonanzwellenlänge:

$$\left| \frac{2R}{\lambda_0} = \frac{2Rf_0}{a} = \frac{\varrho}{2\pi} \sqrt{\frac{3}{2\sigma + \frac{\pi}{2}\varrho}} \quad (227) \right.$$

Für die plausiblen Zahlenwerte  $\varrho = 0,2$  und  $\sigma = 0,5$  ergibt sich

$$\frac{2R}{\lambda_0} = \frac{0,2}{2\pi} \sqrt{\frac{3}{1,314}} = 0,048. \quad (228)$$

Der Kugeldurchmesser des Helmholtz'schen Resonators betrüge also nur etwa 5% der Wellenlänge, während für eine stehende Welle in einem beiderseits geschlossenen Rohr dieses mindestens eine halbe Wellenlänge lang sein muß. Der Helmholtz-Resonator hätte also 10 mal kleinere Abmessungen als man bei der Methode der stehenden Wellen im Rohr (akustisches Interferometer) benötigt.

Wegen der Strahlungs-dämpfung besitzt die Resonanzkurve des Helmholtz-Resonators eine endliche Halbwertsbreite  $2\delta$ . Sie läßt sich mit der Eigenfrequenz  $f_0$  dimensionslos machen:

$$\left| \frac{2\delta}{f_0} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C^2}{S} = \frac{a^2}{4}} \sqrt{\frac{3}{(2\sigma + \frac{\pi}{2}\varrho)^3}} \quad (229) \right.$$

mit den obigen Zahlenwerten  $\varrho = 0,2$  und  $\sigma = 0,5$  folgt

$$\frac{2\delta}{f_0} = \frac{8 \cdot 10^{-3}}{4} \sqrt{\frac{3}{1,314^3}} = 2,3 \cdot 10^{-3} \quad (230)$$

Diese Resonanzschärfe ist nicht schlecht. Sie wird sich wahrscheinlich vermindern durch die zusätzlich dämpfenden Einflüsse von Reibung und Wärmeleitung.

Zahlenmäßig läßt sich diese Störung noch nicht angeben. Sollte sie jedoch nur gering sein, so könnte man daran denken, durch Herabsetzen der relativen Halsweite, d. h. durch Übergang zu noch kleineren  $\varrho$ -Werten bei konstantem  $\sigma$ , sowohl  $\frac{2R}{\lambda_0}$  als auch  $\frac{2\delta}{f_0}$  noch weiter zu verkleinern; denn  $\varrho$  beeinflußt die Ausdrücke (227) und (229) im gleichen Sinne!

Natürlich müssen noch eine Reihe von Problemen sowohl von experimenteller als auch von theoretischer Seite her gelöst werden; bis man Schalldispersionsmessungen im Hochtemperaturgebiet wird einwandfrei ausführen und auswerten können. Die kinetische Aufklärung der unter extremen Temperaturbedingungen verlaufenden Dissoziationsreaktionen ist aber nicht zu umgehen, wenn man eines Tages die chemischen Vorgänge in Flammen oder Detonationen verstehen will.

VIII. Zusammenfassung.

1. Es wird eine allgemein gültige Formel (Gleichung (26) auf Seite 63) abgeleitet für den differentiellen Isentropenexponenten m in dissoziierenden Gasen:  $m = -\frac{N}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S$ , in der Isentropen  $pV^m = \text{konst.}$  Dabei ist vollständige Gleichgewichtseinstellung in jedem Augenblick der Zustandsänderung vorausgesetzt. Zahl und Art der Dissoziationsgleichgewichte kann beliebig sein.

2. Es wird die kinetisch verzögerte Einstellung chemischer Gleichgewichte (Dissoziations- und Rekombinationsreaktionen) im Schallfeld behandelt. Es ergibt sich eine ganz allgemeingültige Auswertungsformel für Schalldispersionsversuche: Gleichung (70) zusammen mit Gl. (78) und (79) auf S. 69f. Bei der Ableitung der Formel wurden keine besonderen Annahmen über die meist noch unbekannte Kinetik der Einstellungsvorgänge gemacht, im Gegensatz zu den bisherigen Ansätzen von Einstein und Kneser. Es lassen sich in der neuen Formel beliebig viele Reaktionsmöglichkeiten berücksichtigen.

3. Aus Schalldispersionsmessungen kann man primär nur die Geschwindigkeiten der thermodynamisch voneinander unabhängigen Bruttoreaktionen ermitteln. Die sie bestimmenden Elementarreaktionen ergeben sich erst sekundär durch Zusatzannahmen, wie z. B. durch das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität. Der Begriff der „Sperrhakenhemmung“, bei der sich das thermodynamische Gleichgewicht durch Reaktionszyklen (Eisenbahnstraße) aufrecht erhalten würde, wird gestreift.

4. Die schon von anderen Autoren theoretisch behandelten Fälle der Schalldispersion, wie z. B. die unvollständige Gleichgewichtseinstellung eines monomolekularen dissoziierenden und bimolekularen rekombinierenden Stoffes (Einstein), sowie die unvollständige Einstellung eines einzelnen Schwingungsfreiheitsgrades (Kneser), ergeben sich zwanglos als Sonderfälle der in der vorliegenden Arbeit gefundenen Endformel (70).

5. Für zwei Hochtemperatursysteme, nämlich für  $O_2$  sowie der  $CO_2$ -Dissoziation, werden die differentiellen Isentropenexponenten m berechnet und vier verschiedenen Schalldispersionsgebiete für 2600° abs. und 1 Atm Gesamtdruck abgeschätzt. Der allgemeine Charakter der reaktionskinetisch bedingten Schalldispersion, d. h. die Frequenzabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit  $\gamma$ , der auf die Längeneinheit [cm] bezogenen Dämpfungskonstante  $\gamma$ , für die Schallamplitude und der auf die Wellenlänge l bezogenen Dämpfungskonstante  $\gamma/l$  werden an Hand der gewonnenen Kurven diskutiert.

6. Bei 2600° abs. und 1 Atm Gesamtdruck dürfte neben  $CO + O + M \rightleftharpoons CO_2 + M$  auch  $CO + O_2 \rightleftharpoons CO_2 + O$  als Elementarreaktion ablaufen; ja die zweite Reaktion könnte sogar ausschlaggebend sein. Aus entsprechenden Schallversuchen wird man weitere Schlüsse ziehen können.

7. Es wird dies erstmals von G. R. Kirchhoff behandelte Schalldispersion durch Reibung und Wärmeleitung (R-W-Dämpfung) allgemein diskutiert und der rein reaktionskinetisch bedingten Schalldispersion gegenübergestellt. Ein irreversibler Austausch von Impuls, Energie und auch Teilchenarten entsprechend der Reibung, der Wärmeleitung und der Diffusion kann sich längs der Schallfortpflanzungsrichtung einstellen, aber auch quer dazu. Das letztere tritt im Rohr von endlicher lichter Weite auf. Einzelne werden behandelt in der ebenen, seitlich unbegrenzten Schallwelle:

- a) die R-W-Längsdämpfung allein,
b) die Verkopplung von reaktionskinetischer Dämpfung und R-W-Längsdämpfung,
c) die Verkopplung von reaktionskinetischer Dämpfung, R-W-Längsdämpfung und Diffusions-einfluß.

Für das zylindrische Rohr wurden behandelt: a) die R-W-Querdämpfung allein, b) Gegenüberstellung der  $\gamma$ -Werte von reiner reaktionskinetischer Dämpfung, von reiner R-W-Längsdämpfung und reiner R-W-Querdämpfung.

8. Aus den Zahlenwerten der Schallabsorption läßt sich abschätzen, daß Schalldispersionsmessungen oberhalb 10<sup>5</sup> Hertz so lange im Hochtemperaturgebiet unmöglich sind, als es nicht gelingt, im heißen Meßraum selbst Schall von definierten Frequenzen zu erzeugen.

9. Die auf die Wellenlänge l bezogene gesamte Dämpfungskonstante  $\gamma/l$  besitzt nur bei reaktionskinetischer Schalldispersion ein Maximum, und zwar bei einer bestimmten Frequenz. Sie ist vorwiegend durch die Einstellzeit der chemischen Gleichgewichte bestimmt, kann aber auch durch die R-W-Dämpfung verschoben sein. Überwiegende R-W-Längsdämpfung verschiebt nach höheren, überwiegende R-W-Querdämpfung verschiebt nach tieferen Frequenzen.

10. Die neue Formel für die Dissoziationsdispersion Gl. (70) wird auf den Fall erweitert, daß die inneren Schwingungsfreiheitsgrade der Moleküle den Schallfrequenzen nicht mehr folgen können. (Schwingungsdispersion): Gl. (218). Drei voneinander unabhängige Überlegungen machen es allerdings wahrscheinlich, daß im Hochtemperaturgebiet Störungen durch Schwingungsdispersion bei der Untersuchung von Dissoziationsreaktionen kaum auftreten werden.

11. Das der experimentellen Messung zugängliche Schalldispersionsgebiet ist nach tiefen Frequenzen hin durch die immer größer werdende Wellenlänge begrenzt. Mit dem Helmholtz'schen Resonator wird man vermutlich auch noch unterhalb 10<sup>5</sup> Hertz Schalldispersionsmessungen ausführen können, da bei ihm die Abmessungen des gleichmäßig (auf etwa 1% genau) zu temperierenden Meßraumes nur 1/10 bis 1/20 der Wellenlänge zu betragen brauchen.

(Eingegangen am 27. Oktober 1941.)

TITLE PAGE

9. Die laminare Grenzschicht beim Stofftransport von  
und zur laenge angestromten ebenen Platte.  
Parallel flow along plane plates; modification  
of the boundary layer by transport of mass normal  
to the plate.

Frame Nos. 103 - 107

Sonderdruck aus „Zeitschrift für Elektrochemie“ 48, 175-181 (1942).

000193

DIE LAMINARE GRENZSCHICHT BEIM STOFFTRANSPORT  
VON UND ZUR LÄNGS ANGESTRÖMTEN EBENEN PLATTE.

Von Gerhard Danköbler.

(Aus dem Institut für Motorenforschung der Luftfahrtforschungsaalt-Hermann Göring, Braunschweig.)

600134

## 1. Einleitung.

Der Stofftransport von oder zu längs angeströmten festen Oberflächen ist technisch ein außerordentlich wichtiges Problem. Es tritt aus z. B. bei Ad- und Desorptionsvorgängen, bei der heterogenen Kontaktkatalyse, bei der rückstandslosen Vergasung oder Verbrennung fester Stoffe usw. entgegen. Leider kann es bis heute nur mit sehr groben Näherungsansätzen behandelt werden. Sie alle gehen von der Annahme aus, daß sich die Strömungs-, Temperatur- und Konzentrationsfelder jeweils in zwei Gebiete zerlegen lassen: in eine dünne Grenzschicht längs der festen Oberfläche mit großen Unterschieden der entsprechenden Feldgrößen (Strömungsgeschwindigkeit, Temperatur, Konzentration) und in die breite Zone der Außenströmung, in der durch Wirbelbewegung oder Turbulenz alle derartigen Unterschiede weitgehend ausgeglichen sind<sup>1)</sup>. Die Geschwindigkeit des Stoff- und Wärmetransportes ist dann im wesentlichen durch die Verhältnisse in der Grenzschicht bestimmt. Für sie kann man in bekannter Weise die Differentialgleichungen des Masse- und Wärmetransportes ansetzen. Durch Integration ergeben sich die Geschwindigkeiten dieser Vorgänge, vorausgesetzt, daß nicht nur die selbstverständlich eingehenden Größen wie Diffusionskoeffizient, Wärmeleitfähigkeit usw., sondern auch die Dicke der Grenzschicht direkt oder indirekt bekannt sind. Sie hängt stets von den Strömungsverhältnissen des Außengebietes ab und läßt sich, abgesehen von den einfachsten Fällen, vorläufig nur durch Versuche erfassen. Ihre Zahl wird man auf ein Mindestmaß beschränken können, wenn es gelingt, die Ergebnisse solcher Versuche auf eine allgemein gültige dimensionslose Form zu bringen. Dazu ist es allerdings notwendig, daß man die Einflüsse und Größen, die die Grenzschichtdicke bestimmen, genauer kennt.

L. Prandtl hat als erster an dem einfachen Modell der längs angeströmten ebenen Platte die hydrodynamische laminare Grenzschicht untersucht. H. Blasius hat die entsprechenden Rechnungen im einzelnen durchgeführt<sup>2)</sup>. Fußend auf der Grenzschichtvorstellung hat dann später L. Prandtl den Wärmeübergang im turbulent

durchströmten Rohr behandelt<sup>3)</sup>. A. P. Colburn hat die entsprechenden Rechnungen für den Stoffaustausch angestellt<sup>4)</sup>. Bei diesen beiden Arbeiten wird u. a. von der Ähnlichkeit der Differentialgleichungen der Strömungs-, Temperatur- und Konzentrationsfelder Gebrauch gemacht. Allerdings hat diese Ähnlichkeit gewisse Grenzen, wie E. Schmidt<sup>5)</sup> und W. Nusselt<sup>6)</sup> erkannten. Der letztere hat besonders darauf hingewiesen, daß bei Gasen an einer festen Oberfläche, von oder zu der ein Stofftransport statthalt, u. U. grundsätzlich andere Strömungsverhältnisse vorliegen können wie in der reinen hydrodynamischen Grenzschicht; in dieser muß nämlich aus Kontinuitätsgründen die Normalkomponente der Strömungsgeschwindigkeit verschwinden, während sie in der Grenzschicht des Stofftransportes endlich ist, sobald die Zahl der von der Oberfläche sekundlich aufgenommenen und abgegebenen Moleküle verhältnismäßig groß ist. Je größer dieser Unterschied ist und je schneller der Stofftransport vor sich geht, um so weniger dürfen sich die Experimente mit den bisherigen Formeln beschreiben lassen. Es sollen daher im folgenden die einfachsten Beziehungen für die Dicke der „Transportgrenzschicht“ abgeleitet werden, in der um  $\epsilon$ -genau zur hydrodynamischen Prandtl'schen Grenzschicht auch endliche Normalkomponenten der Strömungsgeschwindigkeit auftreten können. Wir werden uns eng an die elegante Betrachtungsweise von L. Prandtl<sup>7)</sup> anschließen.

## 2. Die Navier-Stockesschen Bewegungsgleichungen für die stationäre, laminare Grenzschicht

an der längs angeströmten ebenen Platte lauten

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\nu}{\rho} \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \nu \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right), \quad (1)$$

$$u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\nu}{\rho} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \nu \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right), \quad (2)$$

Darin bedeuten

$x$  = Längskordinate mit ihrem Anfangspunkt an der Plattenvorderkante,

$y$  = Querkoordinate mit ihrem Anfangspunkt an der festen Oberfläche,

$u$  = Längskomponente der linearen Strömungsgeschwindigkeit,

<sup>1)</sup> L. Prandtl, Physikal. Zschr. 11, 1072 (1910); 29, 487 (1928).

<sup>2)</sup> A. P. Colburn, Ind. engin. Chem. 22, 967 (1930).

<sup>3)</sup> E. Schmidt, Gesundheitsber. 32, 535 (1929).

<sup>4)</sup> W. Nusselt, Zschr. angew. Math. u. Mech. 10, 105 (1930).

<sup>5)</sup> Siehe Fußnote \*) nebenstehender Spalte.

<sup>1)</sup> A. A. Noyes und W. R. Whitney, Zschr. physikal. Chem. 21, 859 (1897); W. Nernst und E. Brunner, Zschr. physikal. Chem. 41, 22, 56 (1904); L. Prandtl, Verhandl. d. 3. internat. Mathematiker-Kongresses in Heidelberg 1904; E. G. Teubner, Leipzig, 1905, 484—491.

<sup>2)</sup> H. Blasius, Diss. Göttingen 1907. Zschr. Math. u. Phys. 56, 1 (1908); Prandtl-Tietjens, Hydro- und Aeromechanik, Berlin 1931, Bd. 2, S. 75ff.

$v$  = Querkomponente der linearen Strömungsgeschwindigkeit,  
 $\rho$  = Dichte,  
 $p$  = Druck,  
 $\nu$  = kinematische Zähigkeit.

Die in Fig. 1 links in den gezeichneten Grenzschichtabschnitt eintretenden Teilchen können ihren Impuls in der  $x$ -Richtung beim Fortschreiten nur verlieren: entweder an die Wand unter Erzeugung einer entsprechenden Schubspannung oder an die aus der ruhenden Plattenfläche mit der Geschwindigkeit  $v_0$  austretenden neuen Teilchen, die innerhalb der Grenzschicht eine Geschwindigkeitskomponente  $u$  in der  $x$ -Richtung erhalten. Es wird also in der Grenzschicht  $\frac{\partial u}{\partial x} < 0$  sein. Da in ihr bei festgehaltenem  $y$ , aber steigendem  $x$  die Geschwindigkeit  $u$ , ausgehend von dem Wert  $u_0$  an der Plattenvorderkante, allmählich bis auf den Wert 0 absinkt, so kann man abschätzungsweise an Hand von Dimensionsbetrachtungen ansetzen:

$$\frac{\partial u}{\partial x} \sim -\frac{u_0}{x} \quad \text{und damit} \quad u \frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{\beta_1 u_0^2}{x} \quad (3)$$

$u_0$  bedeutet die  $x$ -Komponente der Lineargeschwindigkeit in der Außenströmung.  $\beta_1$  ist eine zunächst noch unbekannte positive Zahl, die noch etwas von dem gerade betrachteten Punkt in der Grenzschicht abhängen mag, im übrigen dort aber nicht wesentlich von der Einheit abweichen wird. Dem in Fig. 1 eingezeichneten Geschwindigkeitsprofil entspricht man weiterhin

$$\frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\beta_2 v_0 u_0}{\delta} \quad (4)$$

und

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = -\frac{\beta_3 u_0}{\delta^2} \quad (5)$$

worin  $\beta_2$  und  $\beta_3$  wiederum positive nahezu konstante Zahlensfaktoren von der Größenordnung 1 sind.  $\delta$  ist die jeweilige Grenzschichtdicke. In genügendem Abstand von der Plattenvorderkante gilt stets

$$\left| \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right| \approx \left| \frac{u_0}{x^2} \right| \ll \left| \frac{u_0}{\delta^2} \right| \approx \left| \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right| \quad (6)$$

so daß uns in Gl. (1) das Vorzeichen von  $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$  nicht weiter zu interessieren braucht. Wird die Hauptströmung längs der Platte nicht merklich beschleunigt oder verzögert (was natürlich von der Form der seitlichen Begrenzung des Strömungskanales mit abhängt), so gilt auch

$$\frac{\partial p}{\partial x} = 0 \quad (7)$$

und man erhält durch Einsetzen von (3) bis (7) in (1):

$$-\frac{\beta_1 u_0^2}{x} + \beta_2 v_0 u_0 = -\frac{\beta_3 v_0 u_0}{\delta^2} \quad (8)$$

Wir lösen nach  $\frac{\delta}{x}$  auf und erhalten

$$\frac{\delta}{x} = \frac{\beta_2 v_0}{2\beta_1 u_0} \pm \sqrt{\frac{\beta_2 v_0}{\beta_1 u_0 x} + \frac{(\beta_3 v_0 u_0)^2}{2\beta_1 u_0^2}} \quad (9)$$

Als spezielle Lösung folgt für die Transportgrenzschicht ohne Normalgeschwindigkeitskomponente, d. h.

$$\text{für } v_0 = 0: \quad \frac{\delta}{x} = \sqrt{\frac{\beta_3 v_0}{\beta_1 u_0 x}} = \frac{\delta_{Pr}}{x} \quad (10a)$$

$$\text{oder} \quad \delta \sim \sqrt{rx} \quad (10b)$$

$\delta_{Pr}$  ist die Dicke der von Prandtl abgeschätzten laminaren hydrodynamischen Grenzschicht, für die H. Blasius<sup>1)</sup> durch genaue Rechnung auch

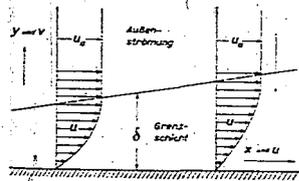


Fig. 1.

den zunächst noch unbestimmt gebliebenen Proportionalitätsfaktor<sup>2)</sup> fand und damit

$$\delta_{Pr} = 3,64 \cdot \sqrt{\frac{rx}{u_0}} \quad \text{für } u_0 = 0,92 u_0 \quad (10c)$$

erhielt<sup>3)</sup>.

Ist in der Transportgrenzschicht die normale Geschwindigkeitskomponente  $v_0 \neq 0$ , so gilt die allgemeine Beziehung (9). Überwiegt in ihrer Quadratwurzel das zweite Glied das erste, was gleichbedeutend ist mit

$$v_0 \gg \frac{2\beta_2 \delta_{Pr}}{\beta_1 x} \quad (11)$$

so folgt

$$\text{für } v_0 \neq 0: \quad \frac{\delta}{x} = \frac{\beta_2 v_0}{\beta_1 u_0} \quad (12a)$$

<sup>1)</sup> H. Blasius, Diss. Göttingen 1907 und Zschr. Math. u. Phys. 56, 1 (1908).

<sup>2)</sup> Die Prandtl'sche Grenzschichtformel (10b) dürfte vielfach auch für den Stofftransport an der Grenzfläche fest maßgebend sein. Bei entsprechenden Versuchen von E. Brunner [Zschr. physikal. Chem. 47, 50 bis 102 (1904)] über die Transportgeschwindigkeit mit der Rührerdrehzahl ist etwa proportional  $u_0^2$ , was von dem durch Gl. (10b) vorhergesagten Wert  $u_0^2$  nicht sehr weit entfernt ist. Eine exakte Übereinstimmung kann nicht erwartet werden, weil die für die Grenzschichtdicke  $\delta$  maßgebliche Außenströmungsgeschwindigkeit  $u_0$  noch von den geometrischen Bedingungen abhängt und nicht genau der Rührerdrehzahl proportional zu sein braucht.

oder

$$\delta \sim \frac{v_a x}{u_a} \quad (12b)$$

für  $v_a < 0$ :

$$\frac{\delta}{x} = \frac{\beta_2}{\beta_1 |v_a|} \quad (13a)$$

oder

$$\delta \sim \frac{x}{|v_a|} \quad (13b)$$

Die für Gas abgebende und Gas aufnehmende Transportgrenzschichten gültigen Ausdrücke (12a, b) und (13a, b) unterscheiden sich wesentlich von dem Ausdruck (10a, b), der die Dicke der reinen hydrodynamischen Grenzschicht wiedergibt. Daraus aber ist zu schließen: Man darf aus Modellversuchen ohne Stoffaustausch nur dann etwas über gleichartige Versuche mit Stoffaustausch aussagen, wenn in letzterem Falle an sämtlichen Transportgrenzschichten die Beziehung (11) genau mit dem entgegengesetzten Ungleichheitszeichen erfüllt ist. Leider wird dies bei einigermaßen schnellem Stofftransport nur selten der

Fall sein, denn das Verhältnis  $\frac{\partial n}{\partial x}$  ist im allgemeinen schon von sich aus sehr klein. Zu einer genaueren zahlenmäßigen Abschätzung wäre allerdings die Kenntnis des Verhältnisses  $\frac{\partial \beta_1}{\partial x}$  erforderlich, das wohl aber nur durch die genaue Rechnung oder versuchsmäßig ermittelt werden kann.

Für die Dicke der Transportgrenzschicht können je nach Größe und Vorzeichen der Normalgeschwindigkeit  $v_a$  drei physikalisch verschiedene Vorgänge bestimmend sein:

Bei Gl. (10a, b) geben die längs der Oberfläche strömenden Teilchen ihren  $u$ -Impuls an die Wand als Schubspannung ab.

Bei Gl. (12a, b) geben die längs der Oberfläche strömenden Teilchen ihren  $u$ -Impuls an die aus der Wand heraustretenden neuen Teilchen ab.

Bei Gl. (13a, b) geben die auf die Wand zu strömenden Teilchen ihren  $u$ -Impuls an die Wand als Schubspannung ab.

Die Gl. (12a, b) und (13a, b) lassen deutlich auch das unterschiedliche Verhalten der Gas abgebenden und der Gas aufnehmenden Transportgrenzschichten erkennen: Bei Strömungszugabe hängt die jeweilige Dicke der Grenzschicht sowohl von ihrer bisherigen Länge  $x$  als auch von der Außenströmungsgeschwindigkeit  $u_a$  ab; bei Gasaufnahme ist beides nicht maßgebend. Würden die hierfür die ebene vorgezogene Platte abgelegten Beziehungen auch noch für körnige Substanz gelten, so ergäbe sich als praktisch evtl. bedeutsame Folgerung: Durch Vergrößerung der äußeren Strömungsgeschwindigkeit  $u_a$  und durch Verkleinerung der Korn-dimensionen (= Verkleinerung der Grenzschichtlängen  $x$ ) sollte sich der Stoffaus-

tausch nur bei einer Gas abgebenden Transportgrenzschicht erhöhen lassen, nicht aber bei einer Gas aufnehmenden. Die Geschwindigkeit von Ad- und Desorptionsprozessen sollte Unterschiede zeigen, und in der Tat sind solche von E. Wicke<sup>3)</sup> gefunden worden. Er führt sie allerdings auf die verschiedene Neigung zur Grenzschichtablösung zurück, ein Effekt, auf den auch schon der Verfasser selbst aufmerksam gemacht hat<sup>2)</sup> und der durchaus bei den Wickeschen Versuchen maßgebend sein könnte. Aber auch wenn keine Grenzschichtablösung an den Körnern stattfinden würde, müßten sich nach Gl. (12a, b) und (13a, b) Unterschiede in der Ad- bzw. Desorptionsgeschwindigkeit ergeben. Insbesondere müßte sich die letztere durch Verringerung der Kornabmessungen und durch Erhöhung der äußeren Strömungsgeschwindigkeit erhöhen lassen, was auch tatsächlich gefunden wurde. Die äußere Strömungsgeschwindigkeit relativ zur Kornoberfläche erhöhte Wicke u. a. durch Schütteln.

Aus Gl. (2) läßt sich die Druckänderung quer zur Grenzschicht  $\frac{\partial p}{\partial y}$  abschätzen. Sie hängt davon ab, ob die von der festen Oberfläche ausgehenden Stromlinien merklich schon in der Grenzschicht oder erst außerhalb derselben in die  $x$ -Richtung umgelenkt werden. Für das Strömungsfeld kann man verschiedene Grenzschichtdicken definieren<sup>4)</sup>, doch wird nur eine den richtigen Stoff- bzw. Wärmetransport liefern.

Die hier rein theoretisch abgeleiteten Ausdrücke (12a, b) und (13a, b) sind experimentell noch nicht geprüft. Eine Bestätigung würde bedeuten, daß bei den betreffenden Versuchen wahrscheinlich eine laminare Transportgrenzschicht vorgelegen hat, eine Nichtbestätigung würde auf besondere Effekte hinweisen, als welche von hydrodynamischer Seite her zunächst Ablösung oder Tur-

<sup>1)</sup> Technisch wichtige Fälle der Gas aufnehmenden Grenzschichten sind die Synthesen des

Schwefeltrioxydes:  $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{SO}_3$

Ammoniaks:  $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$

Methanols:  $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$

Benzins:  $n \text{CO} + 2n \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n \text{H}_{2n} + n \text{H}_2\text{O}$

Gas abgebende Grenzschichten liegen vor bei der

Dehydratisierung: Alkohol  $\rightarrow$  Olefin  $+ \text{H}_2\text{O}$

Aromatisierung: Paraffin  $\rightarrow$  aromatischer K.W.

Wasserstoff.

Allerdings soll hier nicht behauptet werden, daß bei diesen technisch durchgeführten Kontaktreaktionen nun doch wirklich der Transport zum und vom Katalysator der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist. Er könnte aber bei entsprechend guten Kontakten doch von erheblicher Bedeutung werden (auch aus Gründen der Temperaturhaltung, Vermeidung der Kontaktkornabrisierung), und dann sollte man die obigen Überlegungen experimentell nachprüfen. Einwandfreies dürfte dies übrigens nur innerhalb technischer Versuchsanlagen möglich sein.

<sup>2)</sup> E. Wicke, Kolloid-Ztschr. 86, 167 bis 313 (1939) und 93, 129 bis 157 (1940).

<sup>3)</sup> G. Danköhler, Chem.-Ingenieur 111, 1, 429 (1937).

<sup>4)</sup> Vgl. Prandtl-Fietz (1938), Hydro- und Aeromechanik, Berlin 1931, Bd. 2, S. 80.

Gas abgebenden  
erhöhen lassen  
(Gas aufnehmenden)  
Adsorption und Desorption  
kurven zeigen, und in der  
Wirkung gefunden werden  
auf die verschiedene Netz-  
leistung zurück, ein Effekt,  
den Verfasser selbst aufmerk-  
sam der d'Alcayres bei den  
maßgebend sein könnte.  
Grenz-  
würde  
Un-  
indig  
letz-  
besch-  
sch gefunden wurde. Die  
ndigkeit relativ zur Korn-  
e u. a. durch Schütteln.  
Die Druckänderung quer  
schätzen. Sie hängt da-  
festen Oberfläche aus-  
sich schon in der Grenz-  
alt derselben in die x-  
ten. Für das Strömungs-  
eine Grenzschichtdicke  
eine den richtigen Stoff-  
abgeleiteten Ausdrucks  
nd experimentell noch  
figung würde, bedeuten  
rungen wahrscheinlich  
renzschicht, vorgelegen  
würde, auf beson-  
welche von hydrodyna-  
Ablösung oder Tur-  
e der Gas aufnehmenden  
sen des  
O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>,  
NH<sub>3</sub>,  
H<sub>2</sub>O,  
C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + nH<sub>2</sub>O  
liegen vor bei der  
Olefin + H<sub>2</sub>O  
aromatischer K.W.  
dies übrigens nur inner-  
möglich sein.  
167 bis 313 (1933)  
Scienc. III, 1. 429 (1937).  
Hydro- und Aeromecha-

inlet werden der Grenzschicht zu erwägen wären.  
Es können aber auch noch andere Besonderheiten  
auftreten, auf die jedoch hier nicht weiter einge-  
gangen werden soll.

Der Verfasser ist sich durchaus darüber im  
klaren, daß mit der vorliegenden Arbeit das große  
Problem der Transportgrenzschicht noch keines-  
wegs gelöst ist. Die neuen Beziehungen sollen viel-  
mehr nur Anregungen geben einerseits für die  
Auswertung schon abgeschlossener Messungen,  
andererseits für die Anlage noch anzustellender  
Versuche; denn auch die einfache Prandtl'sche  
Abschätzung der reinen hydrodynamischen Grenz-  
schicht hat sich in vieler Hinsicht als fruchtbar  
erwiesen.

3. Zusammenfassung.

Der einfachen hydrodynamischen Grenzschicht  
von L. Prandtl wird die „Transportgrenzschicht“  
gegenübergestellt, in der ein Stofftransport normal  
zu einer festen Oberfläche erfolgt.

In der hydrodynamischen Grenzschicht ist un-  
mittelbar an der festen Oberfläche eine normale  
Geschwindigkeitskomponente aus Kontinuitäts-  
gründen ausgeschlossen, in der gasförmigen Trans-  
portgrenzschicht ist sie dagegen sehr wohl möglich.

Verschwindet die Normalkomponente der Strö-  
mungsgeschwindigkeit in der Transportgrenz-

schicht, so ergibt sich für deren Dicke die gleiche  
Beziehung wie bei der hydrodynamischen Grenz-  
schicht. Ist die Normalkomponente der Strö-  
mungsgeschwindigkeit dagegen endlich, so gelten  
wesentlich andere Abhängigkeiten.

Gas abgebende und Gas aufnehmende Grenz-  
schichten werden durch die äußeren Strömungs-  
verhältnisse sowie durch die geometrischen Ab-  
messungen in grundsätzlich verschiedener Weise  
beeinflusst.

Nachtrag während der Korrektur: Wäh-  
rend der Drucklegung der vorliegenden Arbeit  
erfähre ich, daß sich Herr Prof. Dr. H. Schlichting  
(Aerodynam. Institut der Techn. Hochschule Braun-  
schweig) gleichzeitig und völlig unabhängig  
von mir ebenfalls mit dem Problem der lami-  
naren Grenzschicht mit endlicher Normalgeschwin-  
digkeit  $V_n$  beschäftigt hat. Er ist in seiner noch  
unveröffentlichten Arbeit zu den gleichen  
Endformeln (12 a, b) und (13 a, b) gelangt, und  
zwar nicht nur durch dimensionslose Abschätzun-  
gen, sondern auch auf dem Wege der genauen  
Rechnung, die u. a. auch die Geschwindigkeits-  
profile liefert und die bisher unbestimmt geblie-  
benen Proportionalitätsfaktoren in den End-  
gleichungen (12 a) und (13 a).

(Eingegangen am 18. Januar 1942.)

TITLE PAGE

10. Apparatur zur kinetischen Untersuchung sehr schneller homogener Gasreaktionen.  
Apparatus for kinetic investigation of very rapid homogenous gas reactions.

Frame Nos. 108 - 128

## Tiur für den Dienstgeband

# Apparatur zur kinetischen Untersuchung sehr schneller homogener Gasreaktionen. I.

Von Gerhard Danköhler und Adolf Sander.

Bericht aus dem Institut für Motorenforschung der Luftfahrtforschungsanstalt Hermann Göring, Braunschweig.

Nach einer Übersicht über die grundsätzlichen Schwierigkeiten bei der kinetischen Untersuchung sehr schnell verlaufender homogener Gasreaktionen wird auf Grund einiger Gesichtspunkte der Strömungs- und Wärmeübergangslehre eine neue Versuchsanordnung entwickelt, die vier wesentliche Forderungen, die bei solchen Untersuchungen zu stellen sind, erfüllt: Die Abmessungen eines Apparates, der zunächst für die Untersuchung von Systemen mit thermisch stabilen Ausgangskomponenten gedacht ist, werden berechnet. Die zu erzielende Temperatur- sowie Konzentrationsfelder werden in einer besonderen Modellapparatur ausgemessen, und die dabei erhaltenen Daten in dimensionsloser und damit verallgemeinerungsfähiger Weise dargestellt. Das Auswertverfahren für die reaktionskinetischen Messungen nach der neuen Versuchsmethode wird angegeben. Sie wird sich vermutlich auch auf Systeme mit einer einzigen thermisch labilen Ausgangskomponente verallgemeinern lassen.

### Gliederung.

- I. Einleitung und Problemstellung.
- II. Auswahl der reaktionskinetischen Untersuchungsverfahren.
- III. Bemessung des Reaktionsgefäßes.
- IV. Modellapparatur zur Bestimmung der Temperatur und Konzentrationsfelder im Reaktionsraum.
- V. Die in der Modellapparatur gemessenen Temperatur- und Konzentrationsfelder.
- VI. Auswertung der Messergebnisse mit der Modellapparatur geschwindigkeit.
- VII. Schlußfolgerungen und Ausblick.
- VIII. Zusammenfassung.

### I. Einleitung und Problemstellung.

Die kinetische Erforschung sehr schneller homogener Gasreaktionen ist hauptsächlich aus zwei Gründen einem Schwert:

Einerseits verlaufen diese Reaktionen fast durchwegs über Ketten, deren Aufklärung schon bei langsamen Reaktionen nicht leicht ist, weil die interessantesten reaktionsfähigen Zwischenprodukte sich nur selten sicherstellen lassen und häufig zu unerwünschten Nebenreaktionen an den Gefäßwänden führen.

Andererseits lassen sich die Zeiten für Aufheizen, Vermischen oder Abkühlen, die beim Einleiten und Abstoppen der Reaktion eine Rolle spielen, nicht beliebig verkürzen, sondern sind oft von der Größenordnung der Reaktionszeit selbst, womit diese sowie die Konzentrations- bzw. Temperaturverhältnisse in der Reaktionszone entsprechend unsicher werden.

Diese Schwierigkeiten sind auch allgemein bekannt. Aber man ist ihnen bisher eher ausgewichen als systematisch begegnet, was am deutlichsten die reaktionskinetischen Arbeiten auf dem Gebiet der Verbrennungsvorgänge erkennen lassen. So ist doch noch keine Apparatur entwickelt worden, die die folgenden vier primitivsten Forderungen gleichzeitig erfüllt:

1. Anreicherungs- und Abfangmöglichkeit für die Reaktionsprodukte bzw. aktiven Zwischenprodukte.

2. Ausschluß der Wandreaktionen,
3. einfache und definierte Einstellung der Reaktionszeiten von  $10^{-4}$  bis  $10^{-2}$  s.
4. Schaffung definiert er, bei den verschiedenen Reaktionszeiten miteinander vergleichbarer Konzentrations- und Temperaturverhältnisse in der Reaktionszone.

Das große Gebiet der Verbrennungsvorgänge, das nicht nur wissenschaftlich äußerst bemerkenswert, sondern auch technisch von großer Bedeutung ist, harri noch seiner eigentlichen Aufklärung. Dabei lassen sich jedoch in vielen Fällen die angedeuteten physikalischen Schwierigkeiten überwinden, wenn man einfach die Gesichtspunkte der Strömungs- und Wärmeübergangslehre stärker als bisher berücksichtigt. Von diesem Gesichtspunkte aus wird in der nachfolgenden Arbeit eine Apparatur entwickelt, welche die oben angeführten vier Forderungen mit Sicherheit erfüllt, und die zunächst für die Untersuchung schnell verlaufender Gasreaktionen zwischen ursprünglich thermisch stabilen Ausgangskomponenten gedacht ist. Damit wird sich die Berücksichtigung des Verbrennungsvorganges durch Zusatzstoffe (z. B. die Pro- oder Antiklopffwirkung) in vielen Fällen aufklären lassen. Sehr schnelle Reaktionen mit teilweise thermisch labilen Ausgangskomponenten, wie sie z. B. viele Peroxyde oder das Methyltrityl darstellen, bedürfen allerdings noch einer besonderen Versuchsmethodik, deren Entwicklungsrichtung jedoch ebenfalls schon in der vorliegenden Arbeit vorgezeichnet ist. Das Auswertungsverfahren von reaktionskinetischen Messungen mit der neu entwickelten Versuchsanordnung wird angegeben.

### II. Auswahl der reaktionskinetischen Untersuchungsverfahren.

Von den beiden bei langsamen Reaktionen angewandten Untersuchungsmethoden, der statischen und der dynamischen, erscheint nur die letztere für unsere Zwecke brauchbar.

Bei der statischen Methode, wo ein zunächst leeres, vorgeheiztes Reaktionsgefäß schnell mit dem zu untersuchenden Gemisch beschickt und dann der Reaktionsverlauf zeitlich verfolgt wird, sind in großen Reaktionsgefäßen die Aufheizzeiten zu lang, und in kleinen Gefäßen sind die Wandreaktionen von zu großem Einfluß. Außerdem kann die Veränderung des eingeschlossenen Gasgemisches innerhalb der Reaktionszeit von  $10^{-4}$  bis  $10^{-2}$  s wohl nur in Ausnahmefällen kinetisch verfolgt werden. (Etwas durch automatische Registrierung vom Druck, Messungsvorgängen, Absorptionsspektrum usw.) Eine Anreicherung irgendwelcher Zwischenprodukte ist wegen der zu groß werdenden Absaug- oder Abkühlzeiten nach der Reaktion ebenfalls kaum möglich, so daß die statische Methode eigentlich die sämtlichen vier Forderungen der Einleitung un erfüllt läßt.

Etwas günstiger ist als Abart der statischen Untersuchungsmethode die Methode der adiabatischen Kompressionen. Hier wird das fertige Gasgemisch in

einen Zylinder durch Verdichtung ziemlich plötzlich auf die Reaktionstemperatur gebracht, vervielfacht dieser eine bestimmte Zeit und wird schließlich durch Entspannung ebenso plötzlich wieder abgekühlt. Unsere obigen Forderungen 2, 3 und 4 werden sich also bei entsprechend großen Apparatabmessungen wohl erfüllen lassen, kaum aber die Forderung 1. Denn zur Anreicherung irgendwelcher Zwischenprodukte müßte der Apparat ähnlich wie ein Verbrennungsmotor längere Zeit betriebsfähig sein und dabei sind Schmiermitteldämpfe nicht zu vermeiden, Vermutlich auch nicht Veränderungen der Zwischenprodukte an den stellenweise heißen Absaugventilen, deren metallische Oberfläche besonders leicht katalytisch wirksam sein kann (z. B. bei Peroxyden). Neben diesen rein chemischen Schwierigkeiten ist aber auch der hässliche Aufwand nicht ganz unbedeutend (so daß sich wohl nur wenige Institute eine derartige Untersuchungseinrichtung werden leisten können).

Außerdem geeignet für die Untersuchung sehr schnell verlaufender homogener Gasreaktionen ist die dynamische oder Strömungsmethode. Hier arbeitet man mit stationären Gasströmen, die nacheinander Aufheizzone, Reaktionszone und Abkühlzone durchlaufen. Durch Änderung der Strömungsgeschwindigkeit läßt sich jede gewünschte Verweilzeit im Reaktionsraum einstellen, so daß die Reaktion in jedem Zwischenstadium angehalten werden kann. Die Zwischenprodukte können in einer nachgeschalteten Kühlfalle ausgefrenen und angereichert werden. Sie sind damit selbst dann noch der chemischen Analyse zugänglich, wenn ihre ursprüngliche Konzentration im Gas auch nur gering war. Die Strömungsmethode erfüllt also stets die Forderung 1 der Einleitung.

Auch die zweite Forderung (Ausschluß der Wandreaktion), kann man bei der Strömungsmethode erfüllen, wenn man die Ausgangskomponenten in konzentrischen Röhren getrennt aufsteigt und sich erst in der Reaktionszone vermischen läßt. Man braucht dann nur die Strömungsgeschwindigkeit und die Abmessungen des Reaktionsraumes so aufeinander abzustimmen, daß mit Sicherheit das Auftreten irgendwelcher Zwischenprodukte auf heiße Gefäßwände vermieden wird. Eine mögliche Versuchsanordnung zeigt Bild 1, worin z. B. der zentral zugeführte Kohlenwasserstoff mit merklicher Konzentration erst in unmittelbarer Nähe des Kühlerbeginns die Wand erreichen darf.

Die dritte Forderung (einfache und definierte Einstellung der Reaktionszeiten von  $10^{-2}$  bis  $10^{-1}$  s), wird sich ebenfalls durch entsprechende Wahl der Strömungsgeschwindigkeiten erreichen lassen.

Nur die vierte Forderung scheint auf den ersten Blick hin Schwierigkeiten zu bereiten, aber gerade sie können überwunden werden, wenn man die folgende Gesetzmäßigkeit berücksichtigt, die sich aus den einfachsten Ähnlichkeitsbetrachtungen der Strömungs- und Wärmeübertragung sofort herleiten läßt, und die immer gilt, wenn die Gefäßabmessungen groß sind gegenüber der freien Weglänge der Moleküle. Verändert man die Verweilzeit in einem stationär durchströmten Reaktionsgefäß dadurch, daß man die sekundlichen Massedurchsätze der Teilgasströme konstant läßt und lediglich den absoluten Druck variiert, so bleiben in dem Reaktionsgefäß die Felder der Temperatur und der relativen Konzentration ( $\vartheta$  und  $c_i$  bzw.  $c_{i0}$ ) unverändert, wenn gleichzeitig die Eingangs- und Oberflächentemperaturen konstant gehalten werden und wenn ferner die chemisch entwickelte Wärme vernachlässigt werden können, dann nur noch ab von den dimensionslosen Kenngrößen<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Die jedoch örtlich durchaus verschieden sein können.  
<sup>2)</sup> E. Schmitt, Gesellsch.-Ing. Bd. 52 (1929), S. 228. — O. Danckwört, Chemie-Ing. Bd. III, 1 (1937), S. 151. — Chemische Fabrik Bd. 1 (1939), S. 469.

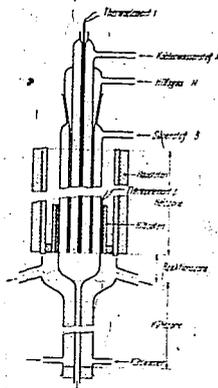


Bild 1. Anordnung zur reaktionskinetischen Untersuchung sehr schnell verlaufender homogener Gasreaktionen.

$$Re = \frac{Lw}{D} = L \frac{w}{D} = Pe = \frac{Lw}{a} = \frac{Lc_p \rho w}{\lambda} \quad (1)$$

Dabei ist  $w$  die kinematische Zähigkeit,  $\lambda$  die Temperaturleitfähigkeit und  $D$  der Diffusionskoeffizient, die alle die Dimension  $cm^2/s$  und bei Gasen auch gleiche Größenordnung besitzen.

Die drei Kenngrößen (1) heißen bei kleinen freien Weglängen der Moleküle, wo ja die Zähigkeit  $\eta$ , das Produkt Dichte  $\cdot$  Diffusionskoeffizient  $= D$ , sowie die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  vom Druck unabhängig sind, konstant, wenn die Massengeschwindigkeiten konstant gehalten werden, die bei festen Gefäßabmessungen  $L$  proportional sind dem Produkt Dichte  $\cdot$  Lineargeschwindigkeit  $= w$ .

Man darf also die Verweilzeit in der Reaktionszone nicht etwa dadurch verkürzen wollen, daß man bei konstant gehaltenem Druck nur die Strömungsgeschwindigkeit erhöht, denn dann würde man gleichzeitig die Aufheizzone ausdehnen (vgl. die spätere Gl. (5) auf S. 429) auf Kosten der eigentlichen Reaktionszone, deren Ende ja immer durch den Beginn der darauffolgenden Kühlzone markiert oder mindestens festgelegt ist. Man muß vielmehr die Anordnung so wählen, daß die Massengeschwindigkeiten  $w$  konstant gehalten werden. Da die Anzige eines Strömungsmessers von der Massengeschwindigkeit abhängt, braucht man in einer Apparatur nach dem Schema 1 nur dafür zu sorgen, daß alle Strömungsmessinstrumente auf gleichem Stand bleiben und kann dann durch geeignetes Verstellen der Drosseln den Druck im Reaktionsraum etwa im Verhältnis 1:10 ändern.

Schemata 1.  
 Strömungsman. I — Drosselstelle — Reaktionsgefäß  
 Strömungsman. II — Drosselstelle — Reaktionsgefäß  
 Pumpe — Drosselstelle — Ausfallfalle

Dabei bleiben wegen der konstant gehaltenen Massengeschwindigkeiten auch die Kenngrößen (1) dieselben und die Felder der relativen Konzentrationen und der Temperatur ungedändert. Durch Drucksenkung auf  $1/10$  sinkt dann die Verweilzeit eines jeden Moleküls in der Reaktionszone auf  $1/10$  und andererseits wird jedes Molekül in der Zeiteinheit auch nur noch  $1/10$  und so oft gestoßen wie vorher, so daß die Zahl der bimolekularen Stöße, die jedes Molekül

in der Reaktionszone erfährt auf  $\frac{1}{30} = \frac{1}{30} = \frac{1}{300}$  der ursprünglichen fällt. Die Reaktionszeiten bzw. die Stoffzahlen lassen sich also mit dem Apparat nach Bild 1 in Verbindung mit dem Arbeitsschema 1 in einfacher Weise einstellen, wobei Konzentrations- und Temperaturfelder in der Reaktionszone bei vernachlässigbarer chemischer Wärmeentwicklung mit Sicherheit unverändert bleiben. Damit aber haben wir für schnelle homogene Gasreaktionen eine Untersuchungsapparatur, die sämtliche vier Forderungen der Einleitung erfüllt.

Allerdings sind noch zwei Aufgaben zu lösen: Einerseits müssen die Abmessungen des Reaktionsgefäßes in richtiger Weise den Gasdrucksätzen angepaßt werden, andererseits müssen die Temperatur- und Konzentrationsfelder in der Reaktionszone bestimmt, sowie integrale über den Reaktionsraum ermittelt werden, damit aus den kinetischen Messungen nicht nur relative sondern auch absolute Reaktionsgeschwindigkeiten abgeleitet werden können.

III. Messung des Reaktionseffizes.

1. Zur Berechnung der Aufheiz- und Abkühlzeiten des in Bild 1 dargestellten Reaktionsapparates genügt es, den Wärmeübergang in einem laminar durchströmten Rohr zu betrachten, dessen Wand auf konstanter Temperatur gehalten wird. Dabei gilt für ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil die Differentialgleichung

$$\lambda \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + c_p \rho \bar{w} \left(1 - \frac{2r^2}{a^2}\right) \frac{\partial \theta}{\partial x} = 0 \quad (2)$$

mit den Bezeichnungen:

- $\lambda$  = Langkoordinate eines Punktes im Gasstrom,
- $r$  = Querkordinate eines Punktes im Gasstrom,
- $a$  = innerer Rohrdurchmesser,
- $\theta$  = Oberflächentemperatur des Rohrwand,
- $\lambda$  = Wärmeleitfähigkeit des Gases,
- $c_p$  = spezifische Wärme bei konstantem Druck je Volumeneinheit,
- $\bar{w}$  = mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit.

Die Lösung der Differentialgleichung (2) wurde von verschiedenen Autoren angegeben; längs des Wertes  $x$  ändert sich die mittlere Gasatemperatur von  $\theta_1$  auf  $\theta_2$  in dem Verhältnis

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = 0,82 e^{-0,69x} + 0,069 e^{-3,47x} + 0,0135 e^{-53,6x} \quad (3)$$

worin

$$x = \frac{4 \lambda x}{c_p \rho \bar{w} a^2} = \frac{4 \lambda x}{Pe} \quad (4)$$

eine dimensionslose Größe darstellt. Würde man an Stelle des parabolischen Geschwindigkeitsprofils auf einem Strömungsquerschnitt überall dieselbe Lineargeschwindigkeit annehmen, so vereinfacht sich in Gl. (2) der Faktor des zweiten Gliedes  $c_p \rho \bar{w} \left(1 - \frac{2r^2}{a^2}\right)$  zu  $c_p \rho \bar{w}$  und man erhält mit derselben Größe  $x$  die Lösung

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = 0,692 e^{-0,78x} + 0,1312 e^{-3,67x} + 0,0335 e^{-53,6x} \quad (5)$$

die bei gegebenem  $x$  noch etwas stärkere Temperaturänderungen ergibt als Gl. (2); vgl. hierzu Bild 2.

Die Gl. (3) und (5) gelten zusammen mit (4) eine anschauliche Bestätigung für die im vorigen Abschnitt (S. 428) angeführte Gesetzmäßigkeit, wenigstens für die Aufheiz- und Abkühlzeiten; sie zeigen nämlich, daß die dort herrschenden Temperaturfelder bei festgehaltenen Apparatdimensionen ( $a = \text{konst.}$ ) und Stoffkonstanten ( $c_p = \text{konst.}$ ) nur von der Massegeschwindigkeit  $\rho \bar{w}$  abhängen. Hielt man diese konstant, so bleibt für eine bestimmte Wegstrecke  $x$  auch  $\lambda$  konstant und damit das zugehörige Temperaturverhältnis  $\theta_2/\theta_1$ .

L. GRATZ, Wiedemanns Ann. Bd. 18 (1832), S. 79. — J. S. TOWNSEND, Philos. Trans. Roy. Soc. of Lond. B, 192 (1879), S. 125. — W. NUSSELT, Z. VDI Bd. 34 (1919), S. 1154.

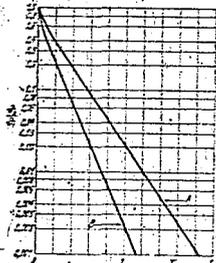


Bild 2. Änderung der mittleren Gasatemperatur in einem Rohr von konstanter Wandtemperatur. Kurve 1 = parabolisches Geschwindigkeitsprofil (Gl. 2), Kurve 2 = gleichbleibende Geschwindigkeit über dem Querschnitt (Gl. 3).

Aus der Beziehung (4) in Verbindung mit (3) oder (5) ergibt sich noch die folgende zweite Gesetzmäßigkeit, die wir weiter unten gebrauchen werden: In Röhren verschiedenen Durchmessers und konstanter Wandtemperatur erfolgt bei demselben Massedurchsatz ( $\rho \bar{w} a^2 = \text{konst.}$ ) die gleiche Änderung der Oberflächentemperatur entsprechend einem bestimmten Verhältnis  $\theta_2/\theta_1$ , stets nach derselben Wegstrecke  $x$  unabhängig vom Rohrdurchmesser  $a$  und der Lineargeschwindigkeit  $w$ . Werden also zwei gleich lange aber verschieden weite Kühlrohre von derselben Gasmasse je Zeiteinheit unter gleichen Anfangs- und Wandtemperaturbedingungen durchströmt, so wird sich nach gleichen Wegstrecken  $x$  in beiden Rohren dasselbe Temperaturverhältnis  $\theta_2/\theta_1$  einstellen, obwohl die Verhältnisse in dem engeren Rohr wesentlich kürzer ist. Natürlich gilt diese Gesetzmäßigkeit nur solange, als in beiden Kühlrohren dieselbe laminare Strömungsform herrscht und diese in dem engeren Rohr nicht etwa schon in die turbulente übergegangen ist. Im letzteren Falle könnten jedoch die für ein bestimmtes Temperaturverhältnis  $\theta_2/\theta_1$  notwendigen Aufheiz- oder Abkühlstrecken  $x$  nur kürzer werden, weil zu der molekularen Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  noch der Wärmetransport durch turbulente Mischungbewegung hinzukommt, so daß eine bei laminarer Strömung ausreichende Kühlstrecke bei turbulenter Strömung erst recht genügen muß.

Eine zahlenmäßige Abschätzung für die in einem Laboratoriumsapparat benötigten Aufheiz- bzw. Abkühlstrecken  $x$  erlaubt der Ausdruck, in den für  $x$  nach Bild 2 geeignete Werte einzusetzen sind. Wir wollen annehmen:

Massedurchsatz  $G = c_p \rho \bar{w} a^2 = 25 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  
 Wärmeleitfähigkeit  $\lambda = 0,009 \cdot 10^{-7} \text{ cal cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ grad}^{-1}$   
 (z. B. Luft bei 150° C),  
 Spez. Wärme  $c_p = 0,25 \text{ cal g}^{-1} \text{ grad}^{-1}$  (z. B. für Luft)  
 und erhalten

$$x = \frac{c_p \rho \bar{w} a^2 x}{\lambda} = \frac{G x}{\lambda} = \frac{25 \cdot 10^{-3} \cdot 0,25 \cdot x}{0,009 \cdot 10^{-7}} \text{ cm} = 24 \text{ cm} \quad (6)$$

line Aufheizstrecke von etwa 30 cm entsprechend  $x = 0,78$  wurde also nach Bild 2 vollständig genügen und für die in Bild 1 auf die Reaktionszone folgende Abkühlzeiten mit Wasserkühlung) durften meistens schon 12 cm entsprechend  $x = 0,5$  ausreichend sein, wenn die Kon-

\*) Führt man in (4) für den Umschlag der Strömungsform nahegetreke Reynoldszahl  $Re = \frac{c_p G}{\lambda}$  den Massedurchsatz  $G = \frac{\lambda}{c_p} \cdot \frac{4 \lambda x}{Pe}$  ein, so ergibt sich  $Re = \frac{4 \lambda x}{c_p a}$ , so daß bei konstant gehaltenem Durchsatz  $G$  die Turbulenz um so eher einsetzt, je kleiner die Rohrwerte  $a$  sind.

denation der Reaktionsprodukte erst in der nachgeschalteten Kühlfalle eintreten soll.

Aus der Forderung, daß das Gas in der Kühlzone nur etwa  $1/10$  so lang verweilen soll wie in der eigentlichen Reaktionszone, läßt sich sofort der Querschnitt des Kühlers berechnen, wenn von der Reaktionszone der mittlere Querschnitt und die effektive Länge bekannt sind. Da  $d_{eff}$  wie weiter unten angegeben, etwa 1,2 cm beträgt (vgl. S. 431), so muß der Kühlerquerschnitt etwa  $1/10$  des mittleren Reaktionsraumquerschnittes sein, oder der Kühlrohrdurchmesser muß  $1/10$  des Reaktionsraumdurchmessers betragen.

2. Die richtige Bemessung der Reaktionszone des Apparates nach Bild 1 ist schwieriger als die der Aufheiz- und Abkühlzone; denn die Forderung, daß die heißen Wandteile des Reaktionsraumes nicht von Zwischenprodukten getroffen werden, kann nur erfüllt werden, wenn das Vermischungsfeld der Ausgangsstoffe im Reaktionsraum bekannt ist, das in hohem Maße von den Lineargeschwindigkeiten der konzentrisch zugeführten Gasströme abhängt. Sind jene nämlich verschieden, so werden sich mehr oder minder starke Wirbelfelder ausbilden und diese lassen sich heute noch nicht theoretisch erfassen. Nur der Fall, daß die konzentrischen Gasströme mit gleicher Lineargeschwindigkeit in die Vermischungszone eintreten, ist für eine rechnerische Abschätzung geeignet und wurde für ein Außenrohr von gleichbleibendem Durchmesser von Burke und Schumann<sup>1)</sup> behandelt; vgl. Bild 3. Die Autoren benutzen in der Vermischungszone die Diffusionsgleichungen

$$\frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial c_1}{\partial r} \right) = w \frac{\partial c_1}{\partial z} \quad (7)$$

$$\frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial c_2}{\partial r} \right) = w \frac{\partial c_2}{\partial z} \quad (8)$$

Sie nehmen damit an allen Stellen eines Strömungsquerschnittes dieselbe Lineargeschwindigkeit  $w$  an und erhalten als Lösungen<sup>2)</sup>:

$$c_{11} = \eta_1^2 + 2 \eta_1 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_1(\mu_n \eta_1) \cdot J_2(\mu_n \eta_2)}{\mu_n \cdot J_0'(\mu_n)} e^{-\mu_n^2 z} \quad (9)$$

$$\frac{c_{21}}{c_{20}} = 1 - \eta_2^2 - 2 \eta_2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_1(\mu_n \eta_2) \cdot J_2(\mu_n \eta_1)}{\mu_n \cdot J_0'(\mu_n)} e^{-\mu_n^2 z} \quad (10)$$

Darin bedeuten:

- $c_1$  = Brennstoffkonzentration,
- $c_2$  = Konzentration des Sauerstoffträgers,
- $c_{11}$  bzw.  $c_{21}$  = Anfangskonzentrationen beim Eintritt in die Vermischungszone ( $z = 0$ ),
- $\eta_1$  =  $r/R_1$ ,
- $\eta_2$  =  $R_2/R_1$ ,
- $J_0(\mu_n \eta)$  = Besselsche Funktion nullter Ordnung von  $\mu_n \eta$ ,
- $J_1(\mu_n \eta)$  = Besselsche Funktion erster Ordnung von  $\mu_n \eta$ ,
- $\mu_n$  = die Wurzel der Gleichung  $J_1(\mu_n) = 0$ , die aus den Grenzbedingungen an der Rohrwand folgt:  $\mu_1 = 3,8317$ ,  $\mu_2 = 7,0156$ ,  $\mu_3 = 10,1735$ ,  $\mu_4 = 13,3237$ ,
- $\gamma_n = \frac{\mu_n R_1}{w}$

Ist das innere Zuführrohr halb so weit wie das Außenrohr, d. h. ist  $\eta_2 = 0,5$ , so wird die relative Brennstoffkonzentration an der Wand nach Gl. (9)

$$\frac{c_{11, \text{Wand}}}{c_{11}} = 0,25 - 0,370 e^{-14,63 z} + 0,0637 e^{-49,22 z} + 0,1322 e^{-103,5 z} \quad (11)$$

worin  $z$  den dimensionslos gemachten Längsabstand darstellt nach der Beziehung:

<sup>1)</sup> Burke und Schumann, Ind. Eng. Chem. Bd. 20 (1928), S. 998.

<sup>2)</sup> Die in der vorliegenden Arbeit angeführten Gleichungen sind nicht wie bei Burke und Schumann in dimensionsloser Schreibweise wiedergegeben, sondern aus Gründen der Verallgemeinerungsfähigkeit in dimensionsloser Form.

$$\sigma = \frac{Dz}{w R_1^2} = \left( \frac{D}{w R_1} \right) \frac{z}{R_1} \quad (12)$$

Der Ausdruck (11) ist in Bild 4 graphisch als Funktion von  $\sigma$  dargestellt. Die dimensionslose Größe  $\sigma$  ist genau so aufgebaut, wie unser früheres  $\tau$  in Gl. (4), damit ergibt sich ein Analogon zu den beiden Gesetzmäßigkeiten von S. 428 bzw. 429: bei ähnlichen Eintrittsquerschnitten ( $R_2/R_1 = \text{konst.}$ ) und konstant gehaltenen Massedurchsätzen ( $w R_1^2 = \text{konst.}$ ) hängt die relative Brennstoffkonzentration an der Wand nur noch ab von dem durchlaufenen Weg  $z$  und ist unabhängig einerseits vom herrschenden des Außendruck, andererseits vom Absolutwert des Außendruckes; denn mit sinkendem Absolutdruck erhöhen sich  $D$  und  $w$  in demselben Verhältnis und das Produkt  $\sigma D$  ist bei konstant gehaltenem Verhältnis der Eingangsströme unabhängig vom Druck, konstant bleibende Temperaturverteilung vorausgesetzt.

Auf Grund dieser letzteren Gesetzmäßigkeit ist zu erwarten, daß die Beziehung (11) nicht nur die Brennstoffkonzentration an der Wand bei gleichbleibendem Außendruck darstellt, sondern in erster Näherung auch für ein sich in der Strömungsrichtung verjüngendes Außenrohr, wie wir es in unserem Reaktionsapparat nach Bild 1 benötigen. Die Länge  $z$  der Reaktionszone ergibt sich bei einem bestimmten Durchsatz aus dem noch als tragbar zugelassenen Verhältnis  $\frac{c_{11, \text{Wand}}}{c_{11}}$  für welches man den entsprechenden  $\sigma$ -Wert aus Bild 4 ablesen kann. Fordert man z. B. als Maximalwert  $\frac{c_{11, \text{Wand}}}{c_{11}} = 0,03$ , so folgt  $\sigma_{\text{max}} \approx 0,03$  und daraus erhält man für einen Volumendurchsatz  $w R_1^2 w = 20 \text{ cm}^3/\text{s}$  und einen Diffusionskoeffizienten  $D = 0,2 \text{ cm}^2/\text{s}$

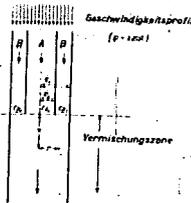


Bild 3. Die von Burke und Schumann rechnerisch behandelte Vermischungszone von zwei konzentrischen gleich schnellen Gasströmen.

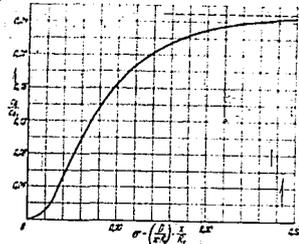


Bild 4. Relative Wandkonzentration  $\frac{c_{11, \text{Wand}}}{c_{11}}$  des zentral zugeführten Stoffes A als Funktion der dimensionslosen Kenngröße  $\sigma = \frac{Dz}{w R_1^2}$  für  $R_2/R_1 = 0,5$ .

(wie er z. B. für  $N_2-O_2$ -Gemische bei 15° C und 1 at gilt) eine Reaktionszonenlänge

$$x = \frac{2 R^2 c}{7 D} = \frac{20 \cdot 0.03}{7 \cdot 0.2} \approx 1 \text{ cm.} \quad (13)$$

Diese Abschätzung muß näherungsweise auch dann gelten, wenn die Temperatur in der Vermischungszone nicht mehr konstant ist; denn eine Erhöhung der absoluten Temperatur  $T$  würde in dem Ausdruck für  $c$  sowohl  $D$  als auch  $\omega$  erhöhen und  $c$  selbst nur proportional mit  $T$  verändern<sup>2)</sup>.

Nach dieser Abschätzung wird also die Länge der Reaktionszone in einer Laboratoriumsapparatur, wo man mit  $R_1 > 1$  cm rechnen muß, entweder von derselben Größenordnung oder sogar noch kleiner als der größte Radius des Reaktionsraumes. Damit aber kommt man an die Grenzen der Anwendbarkeit von Gl. (11); denn diese würde abgeleitet unter alleiniger Berücksichtigung der Querdiffusion und unter Vernachlässigung der Längsdiffusion parallel zur Strömungsrichtung (vgl. die Gl. (7) und (8)). Das letztere aber dürfte nicht mehr ganz zulässig sein, wenn in beiden Richtungen die Konzentrationsgradienten stellenweise von derselben Größenordnung werden, wie es bei immer kürzer werdenden Reaktionszonen schließlich einmal eintreten muß.

Weiterhin würde in dem Ansatz von Burke und Schumann mit einer überall konstanten Längsgeschwindigkeit  $\omega$  gerechnet, während sich doch beim laminaren Durchströmen der in Bild 3 dargestellten Mischzone wegen der endlichen Viskosität ein Totwassergebiet hinter dem nicht unendlich dünn herstellbaren inneren Rohrände ausbilden muß.

Es schien daher angebracht, die soeben abgeschätzte Reaktionszonenlänge auch noch einmal in einem besonderen Modellapparat nachzuprüfen. Er konnte bei entsprechender Durchbildung auch einen Einblick in das Temperaturfeld in einer nach Bild 1 arbeitenden Reaktionsapparatur gewähren, was um so wünschenswerter war, als die theoretische Berechnung dieses Temperaturfeldes für soch kurze Reaktionszonen noch nicht durchgeführt worden ist.

#### IV. Modellapparat zur Bestimmung der Temperatur- und Konzentrationsfelder im Reaktionsraum.

Der Modellapparat erlaubte die Herstellung einer Vermischungszone, wie sie von Burke und Schumann (vgl. Bild 3) theoretisch behandelt wurde. Er war also nicht wie in Bild 1 am Ende der Reaktionszone verengt, sondern hatte ein gleich weit bleibendes Außenrohr, durch dessen Ausströmöffnung von unten her eine verstellbare Meßsonde eingeführt werden konnte. Die damit abgestasteten Temperatur- und Konzentrationsfelder sind auf Grund unserer obigen Gesetzmäßigkeiten von S. 428 und 429 in erster Näherung auch für den eigentlichen Reaktionsapparat nach Bild 1 zutreffend, zumal an der sich verengenden Rohrwand Wirbelablösung nicht zu befürchten ist.

Der Hauptteil des Modellapparates aus Jenaer Glas ist in Bild 5 dargestellt.

Die Aufheizung der in getrennten Ringräumen konzentrisch zugeführten Gasströme geschah in einem elektrischen Ofen auf einer Strecke von etwa 600 mm bei einem Innendurchmesser des äußeren Rohres von 28 mm. Auf den letzten 120 mm der Aufheizzone war eine besondere Hilfsheizung  $H_2$  angebracht. Sie bestand sich durch Asbest isoliert auf einem 2 mm starken Aluminiumblech  $A_1$ , das das Glasrohr eng umschloß und einen Nut enthielt, in der in einer Glaskapillare geführt das Thermolement  $Th 2$  verschoben werden konnte. Der dünne Luftspalt zwischen Aluminiumblech und Glasrohr war am unteren Ende sorgfältig mit Asbest ausgekittet und der Spalt zwischen dem

<sup>2)</sup> Turbulente Vermischungsfelder scheinen übrigens gänzlich unabhängig von lokalen Temperaturerhöhungen zu sein; jedenfalls konnte A. Baumel für die turbulente Vermischung eines leuchtenden Gases mit Luft zeigen, daß die Flächen konstanter Konzentrationen in den kalten Vermischungsfeldern stets recht gut decken mit den entsprechenden Abwandflächen bei entrindeten Gemischen; Archiv f. Eisenhüttenw., Bd. 11 (1925/27), S. 565; 547, Bd. 11 (1927/28), S. 253, 375, 385, 401, 431.

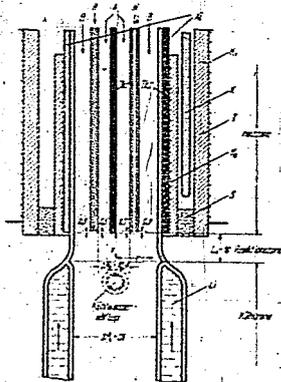


Bild 5. Modellapparat zur Ausmessung der Temperatur- und Konzentrationsfelder (Maße in mm).

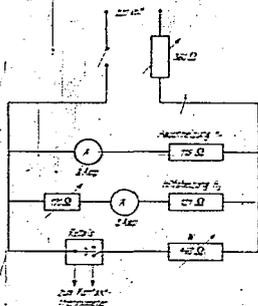
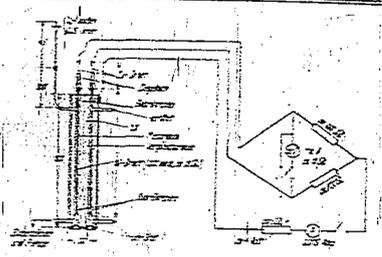
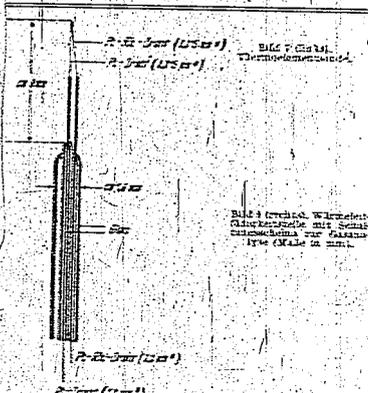


Bild 6. Schaltungsdiagramm der elektrischen Heizung mit Temperaturregulation.

Hilfsföfen  $H_2$  und dem Tonrohr  $T$  des Hauptofens  $H_1$  war unten mit der Asbestschür  $S$  etwa 10 mm tief ausgekittet, so daß irgendwelche Luftströmungen von unten her nicht eindringen konnten. Die durch den Haupt- bzw. Hilfsföfen fließenden elektrischen Ströme waren so aufeinander abgestimmt, daß die im Aluminiumblech von dem Thermolement  $Th 2$  angezeigte Temperatur beim Verschieben desselben nur ein sehr flaches Maximum durchlief mit einer relativen Höhe von Maximal 2° C bei einem Absolutwert von etwa 235° C (vgl. hierzu das spätere Bild 9). Die Temperatur des innersten Gasstromes konnte mit dem Thermolement  $Th 1$  gemessen werden.

Für die Temperaturkonstanz während einer Messung sorgte ein Hg-Kontaktthermometer  $K$ , das unmittelbar neben dem Strömungsapparat in dem Hauptofen von oben her eingeführt war und das in Bild 6 dargestellte Relaischaltung betätigte<sup>3)</sup>; stieg die Temperatur im

<sup>3)</sup> Es wurde ein Relais der Firma Oskar (Lohn, Darmstadt) verwendet; Type U 10 to TL.



oben zu hoch, so wurde durch Einschalten des Umwälzventilstrandes W ein Teil des ursprünglichen Stromes (ungefähr 20%) an den beiden Heizwicklungen  $H_1$  und  $H_2$  vorbeigeführt und damit ihre Leistung verringert. Die durch den periodischen Schaltvorgang bedingten Temperaturschwankungen des Thermoelementes TA 2 betragen bei 210° C etwa  $\pm 2$ ° C. Die Abmessungen der Wicklungen sowie die ungefähre Größe der sie durchfließenden Ströme sind in Bild 5 angegeben.

Für die Abspaltung, die 150 mm lang war, wurde noch aus der verbesserten Kühlvorrichtung von Bild 1 benützt, die allem eber an allen Stellen glatte Rohrwand ermöglicht, sondern der in Bild 3 dargestellte aufgeschmolzene Lichtkühler L, an dessen oberer Einströmstange sich der Durchmesser von 28 mm verjüngt auf etwa 1,5 mm erweitert. Die Ansammlung von Luftblasen im Kühler an der oberen Einströmstange konnte durch öfteres Absaugen mit einer Wasserstrahlpumpe völlig vermieden werden.

Die Länge  $L_1$  der Reaktionszone zwischen dem Ende der H<sub>1</sub>-Heizung und dem Beginn des Kühlers betrug gemäß dem vorerwähnten Abschnitt 10 mm.

Zur Ausmessung der Temperaturfelder dienten die in Bild 1 dargestellte Thermoelementsonde, die auf einem in der Lot- sowie in der Wasserwanne verstellbaren Käfigkomplex befestigt war und von unten her durch die Ausströmöffnung durchgeführt wurde. Es wurden Drähte aus Pt und Pt-Rh verwendet. In dem Schicht der Sonde hatten sie eine Stärke von 0,2 mm, auf den Enden 0,1 mm. Die Meßstelle lag etwa 9 mm über dem rund abgeschmolzenen Glasrohrschaft. Die Gegenstellen befanden sich 1 cm hinter der Meßsonde auf 9° C in schmelzendem Eis. Sämtliche Thermoelementen, auch die der Elemente TA 1 und TA 2, die ebenfalls Pt-Rh, Pt-Rh waren (vgl. Bild 2), wurden durch Komposition bestimmt.

Zur Ausmessung der Konzentrationsfelder wurde der Vermischungsraum ebenfalls abgetastet, und zwar mit der abgerundeten Spitze einer sehr dünnen Injektionsnadel (Außen Durchmesser = 0,1 mm), durch die über ein als Stütze dienendes Messingrohr kleine Gasströmungen in die Wärmeleitfähigkeitszelle abgesaugt werden konnten. Sie war, um von der Zimmertemperatur möglichst unabhängig zu werden, als Differentialzelle ausgebildet und bestand nach Bild 3 aus einem Meßraum für das zu untersuchende Gas und einen Vergleichsraum mit Luftfüllung. Die in den beiden Räumen ausgepannten Nadelströme von

0,02 mm Durchmesser bildeten zwei annähernd parallele Zweige einer Wheatstoneschen Brücke, die mit dem konstanten Gesamtstrom von 0,0475 Amp. betrieben wurde und deren Diagrammstrument mit Gaswechselventil bekannter Zusammensetzung auf Ausschlag präpariert worden war. Maß- und Vergleichsraum der Zelle bestanden aus dünnen Messingdrähten von 1 mm I. W., die in einem Messingblock einseitig waren. Diese geringen Querschnittsdimensionen ermöglichten schon mit 1 cm<sup>3</sup> Gas eine sichere und schnelle Analyse. Die Absauggeschwindigkeit für die einzelnen Gasproben betrug maximal 0,35 cm<sup>3</sup>/s.

In dem Modellapparat konnten zwei Gasströme konzentrisch und getrennt einströmen. Der innerste Ringquerschnitt von 0,025 cm<sup>3</sup> war für O<sub>2</sub> und der innerste Ringquerschnitt von 0,20 cm<sup>3</sup> nach Abzug des Thermoelementrohres war für CO<sub>2</sub>, das in diesem Modellversuchen an Stelle des Kohlenwasserstoffes benützt wurde, und der mittlere Ringquerschnitt von 0,16 cm<sup>3</sup> war für N<sub>2</sub>. Es ist ein inoffizielles Hildegas und soll bei wärer reaktionskinetischen Untersuchungen des Zusammenstoßes des Kohlenwasserstoffes mit dem Sauerstoff auf dem beiden Ende des inneren Zuleitungsrohres verhindern, so daß auch dort jede Art von Oberflächenoxydation ausgeschlossen ist.

Bei der Ausmessung der Temperaturfelder wurden die einzelnen Ringquerschnitte von außen nach innen der Reihenfolge nach mit O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> besetzt.

Bei der Bestimmung der Konzentrationsfelder wurden jedoch immer nur zwei Gase benützt, nämlich O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>, weil auch der O<sub>2</sub>-Bedarf in diesem Bereich gemacht mit der benutzten Analysemethode genauer bestimmt hätte als in einem Gemisch, in dem der O<sub>2</sub> in nicht zu großer Konzentration vorliegt. Es wurde also entweder O<sub>2</sub> in dem innersten und N<sub>2</sub> in den beiden äußeren Ringquerschnitten zugeführt, oder es wurden O<sub>2</sub> in dem innersten und äußeren Ringquerschnitt einströmen und O<sub>2</sub> in dem mittleren Querschnitt. Im ersten Falle hatte man modellhaft die Anordnung des central durchfließenden Kohlenwasserstoffes in der Reaktionszone, im letzteren Falle die des ausströmenden indifferenten Hildegases.

Die einzelnen Gasströme wurden über Zusatzstrommeßmanometer abgemessen, und zwar im Verhältnis der ausgetasteten freien Stromquerschnitte in den konzentrischen Zuleitungsrohren, so daß die mittlere lineare Eintrittsgeschwindigkeit in die Vermischungszone für die drei Gase dieselbe war.

V. Die in der Modellapparate gemessenen Temperatur- und Konzentrationsfelder.

Zunächst seien einige neue Beziehungen sowie auch für die weitere Aufwertung maßgebende Zahlenwerte zusammengestellt.

- 0<sub>1</sub> = Zimmertemperatur = 20° C.
- 0<sub>2</sub> = die von Thermoelement TA 1 (vgl. Bild 3) in seiner ungünstigen Stellung angegebene Temperatur in ° C.

- $\theta_0$  = die vom Thermoelement  $T_1$  angezeigte Temperatur in  $^{\circ}\text{C}$ .
- $T_0 = (273 + \theta_0) = 293,1 \text{ K}$ .
- $T_1 = (273 + \theta_1)$ .
- $P_0$  = Druck der Außenatmosphäre.
- $P_1$  = Druck im Reaktionsraum unter den Versuchsbedingungen.
- $w_0$  = mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit beim Eintritt in die Vermischungszone, wenn dort bei denselben Massedurchsätzen Zimmertemperatur und Atmosphärendruck herrschen würde.
- $w_1 = w_0 \frac{P_0 T_1}{P_1 T_0}$  = mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit beim Eintritt in die Vermischungszone unter den Versuchsbedingungen.
- $D_0$  = Diffusionskoeffizient zwischen den eintretenden Gasen bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck; in dieser Arbeit angenommener Zahlenwert:  $D_0 = 0,18 \text{ cm}^2/\text{s}$ .
- $D_1$  = Diffusionskoeffizient zwischen den eintretenden Gasen unter den Versuchsbedingungen; berechnet nach  $D_1 = D_0 \left( \frac{P_0 T_1}{P_1 T_0} \right)^2$ .
- $R_0$  = 1,5 cm = größerer Halbmesser der Vermischungszone am Eintritt der Gase (vgl. Bild 5).
- $R_1$  = 0,22 cm = innerer Halbmesser des Innenrohrs.
- $L_1$  = Abstand zwischen Heizzone und Kühlzone; beginn vgl. Bild 5;  $L_1 = 110 \text{ cm}$ .
- $\sigma_1 = \frac{D_1 L_1}{w_1 R_1^2} = \frac{D_0 L_1}{w_0 R_0^2}$ .

Sämtliche auf Zimmertemperatur und Atmosphärendruck bezogenen Größen haben also den Index 0, sämtliche unter den Versuchsbedingungen gültigen Größen, die für die weitere dimensionslose Darstellung maßgebend sind, sind nach vornüber auf den Eintrittsperschnitt in die Reaktionszone bezogen, den Index 1.

Der Temperaturverlauf auf der Mittellinie der unteren Aufheizzone sowie an der Außenwand unmittelbar unter der Hilfsheizung  $H_2$  (vgl. Bild 5) ist für drei verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten in Bild 9 dargestellt. Die Temperatur des Thermoelementes

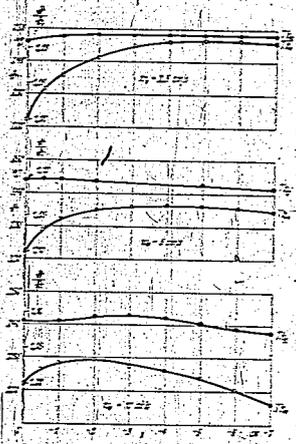


Bild 9 (links). Temperaturverlauf in der Mitte der unteren Aufheizzone ( $T_1$ ) sowie an der großen Außenwand ( $T_2$ ).

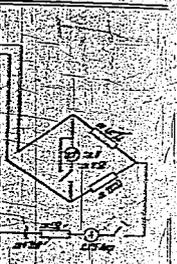
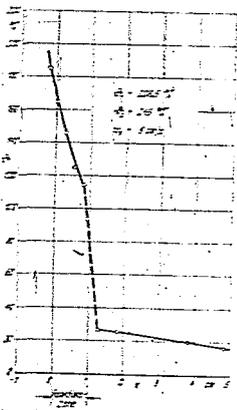
Bild 9 (rechts). Innenwandtemperatur zwischen Aufheiz- und Abkühlzone für  $w = R_0$ .

$T_2$  wurde zur Kompensation der von unten her einwirkenden Kälte um etwa  $22^{\circ}$  höher eingestellt, wurden, als man am Thermoelement  $T_2$  in seiner niedrigsten Stellung für  $\theta_1$  wählte. Der Temperaturverlauf des Thermoelementes  $T_1$  entlang der Strömung war um so größer, je kleiner die Strömungsgeschwindigkeit war; eine gute Bestätigung für unsere obige Voraussetzung war eine gute Kurven Übereinstimmung und geringere kleine Strömungsgeschwindigkeiten die axiale Wärmeleitung parallel zur Strömungsrichtung nicht vernachlässigt werden darf.

Auch an der Innenseite beim Radius  $R_1$ , machte sich im Übergangsbereich zwischen Heiz- und Reaktionszone die Abkühlung von unten her stark bemerkbar (vgl. Bild 10), obwohl auf der Außenseite unmittelbar unter der Hilfsheizung  $H_2$  genau so wie in Bild 9 über eine längere Strecke hin die konstante Temperatur  $\theta_1 = 215^{\circ}\text{C}$  herrschte, was die mit der Sonde (vgl. Bild 7) gemessene Temperatur  $\theta$  an der Rohrinnenseite schon beträchtlich tiefer: z. B.  $185^{\circ}\text{C}$  an einer Stelle, die noch 2 mm höher als das untere Ende des Aluminiumschleimbleches (Abg. B) der in Bild 10 dargestellten Meßbrücke war die obere Lötstelle des Thermoelementes (vgl. Bild 6) durch geringes Neigen der vertikalen Kathetometerachse direkt an die Wand angedreht werden. Die geringe Ausweitung an der Wand angedreht wurde die Lieblingkühler  $L_1$  (vgl. Bild 5) konnte allerdings auch damit noch nicht vermieden werden, so daß der örtliche Temperaturverlauf in Bild 10 zum angezeichneten konnte. Bei den älteren Messungen in der Vermischungszone, wo die vertikale Kathetometerachse genau horizontal stand, konnte der Wandtemperatur bei  $r = R_1$  nicht mehr unmittelbar gemessen werden, weil die Lötstelle der Meßsonde um etwa halbe Schichtdicke (etwa 0,5 mm) von der Wand abstand.

Der Temperaturverlauf in der Vermischungszone ist für drei verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten in Bild 11a, 11b und 11c wiedergegeben.

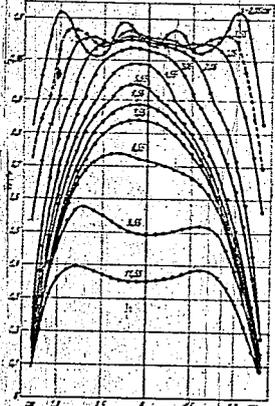
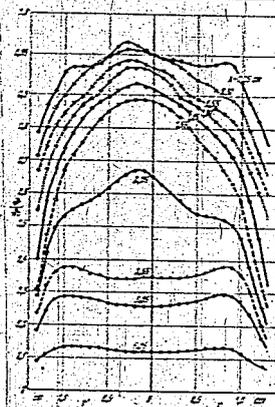
Auf dem Eintrittsperschnitt für  $x = 0$  und in seiner unmittelbaren Nähe ändert sich die Temperatur  $\theta$  nicht, sondern sie ist in den Totwassergebieten, die sich an die Enden der inneren konzentrischen Zuführungsrohre anschließen (vgl. Bild 5), deutlich tiefer, vermutlich durch Abstrahlung von den Oberflächen der Rohrwände gegen die Wände des Kühlers.



...de Zwey konstantes d deren Die Zimmertemperatur und Atmosphärendruck in dieser Arbeit angenommener Zahlenwert:  $D_0 = 0,18 \text{ cm}^2/\text{s}$ .

...werden über rechteckige und zwar im Verhältnis  $1:1$  in den konzentrischen inneren Zuführungsrohre für die

...Temperatur in der Mitte der unteren Aufheizzone ( $T_1$ ) sowie an der großen Außenwand ( $T_2$ ).



Für  $r = 0$  kühlt sich das Gas um so langsamer ab, je schneller es strömt.

Für  $r = R_1$  ist zwischen Heiz- und Kühlzone der Temperaturverlauf von der Strömungsgeschwindigkeit unabhängig (man vgl. z. B. die im Abstand  $x = 0,55$  cm gemessenen Werte), weil für ihn hauptsächlich die Wärmeleitfähigkeit der Glaswand maßgebend ist.

Der letztere Umstand ist von besonderer Bedeutung; denn er verhindert, daß die bei verschiedenen  $\sigma_1$ -Werten gemessenen Temperaturfelder durch eine Verzerrung des Maßstabes in der  $r$ -Richtung zur Deckung gebracht werden können. Die Konzentrationsfelder verhalten sich dagegen, wie wir noch sehen werden, in erster Näherung anders, weil

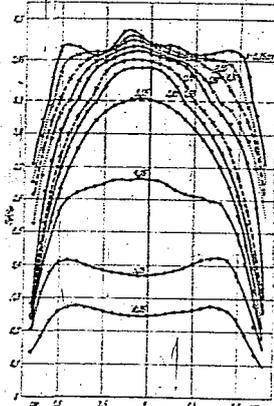


Bild 11a (links oben).  $R_1 = 1$  cm;  $\sigma_1 = 225^\circ\text{C}$ ;  
 $v_1 = 2,5$  cm/s;  $v_2 = 1,25$  cm/s;  $\sigma_2 = 6,0$  K.

Bild 11b (rechts oben).  $R_1 = 1$  cm;  $\sigma_1 = 225^\circ\text{C}$ ;  
 $v_1 = 5$  cm/s;  $v_2 = 2,5$  cm/s;  $\sigma_2 = 0,02$  K.

Bild 11c (unten).  $R_1 = 1$  cm;  $\sigma_1 = 225^\circ\text{C}$ ;  
 $v_1 = 10$  cm/s;  $v_2 = 5$  cm/s;  $\sigma_2 = 0,01$  K.

Bild 11. Relative Temperaturprofile für verschiedene Wertebereiche  $\sigma$  (gerechnet vom Beginn der Vermischungszone) für  $\sigma_1 > 0,9$  ist der Ordinatenmaßstab geteilt.

die für sie gültige Randbedingung  $\frac{\partial c_1}{\partial r} = 0$  für  $r = R_1$  gegenüber einer Streckung oder Drängung des Maßstabes in der  $r$ -Richtung invariant ist.

Eine besondere Erscheinung, die zwar für die Wirkungsweise des nach Bild 1 zu bauenden Reaktionsapparates bedeutungslos sein wird, die aber vielleicht anderweitig interessant ist, wurde in der Kühlzone beobachtet, die den gleich großen Halbmesser von  $R_1 = 11$  mm besaß. Hier nahm (vgl. Bild 11) die Temperatur von einem bestimmten Strömungsquerschnitt an sehr schnell ab, und zwar auf der Hohlraummittelebene stärker als weiter außen, so daß auf einem späteren Querschnitt die Temperatur für  $r = 0$  tiefer war als z. B. für  $r = 0,8 R_1$ . Dies ist auffällig; denn man wurde zunächst vermuten, daß immer in der Mitte des Strömungsquerschnittes die höchste Temperatur herrschen mußte und daß die Wärme entsprechend einem einseitigen Temperaturgefälle nach der Wand hin abgeleitet würde. Als Ursache der Erscheinung kommen zwei Möglichkeiten in Betracht: Einerseits ein besonderer Wärmeverlust des in der Rohrmitte strömenden  $\text{CO}_2$  reicheren Gases durch Strahlung, andererseits eine der Hauptströmung überlagerte Wirbelbewegung, dadurch hervorgerufen, daß sich wegen der Erdanziehung das kältere und damit dichtere Gas an der Wand dem näheren auf der Rohrmitte unterschoben will.

Um den Strahlungseinfluß abzuschätzen, denken wir uns einen Würfel von  $1$  cm Kantenlänge mit einem Gemisch von  $40\%$   $\text{CO}_2 = 60\%$   $\text{O}_2$  gefüllt, das die Temperatur  $\theta = 0,7 \cdot 225 = 157^\circ\text{C}$  besitzt und gegen eine schwarze Umgebung von  $\theta_0 = 17^\circ\text{C}$  Wärme abstrahlt. Dieser Wärmeverlust je Zeiteinheit errechnet sich dann nach der Gleichung



Die in Bild 11a bis 11c wiedergegebenen Temperaturprofile zeigen ähnlich wie die noch zu besprechenden Konzentrationsprofile manche Ungewissheiten. Sie sind bedingt durch die nicht ganz symmetrischen Einleitungsansätze und dadurch, daß die konzentrischen Zuführungsrohre etwas schief und damit nicht auf ein und denselben Strömungsquerschnitt endigten. Bei einem späteren Apparat müßte man diesen Mißstand durch besondere glasbläserische Maßnahmen beim Einschleifen und durch entsprechendes Abschleifen der Rohrenden beseitigen, wodurch dann gleichzeitig auch die Breite der Totwassergebiete verkleinert werden könnte.

Die bei den drei Strömungsgeschwindigkeiten gemessenen Konzentrationsprofile für das in dem innersten Rohr einströmende  $\text{CO}_2$  sind in Bild 12a bis 12c dargestellt. Im Abstand  $x = 1$  cm vom Eintritt in die Vermischungszone wurden bei den ersten beiden Strömungsgeschwindigkeiten mit  $w_1 = 0,025$  bzw.  $w_2 = 0,018$   $\text{cm}^3/\text{min}$   $\text{CO}_2$ -Konzentrationen von 0,5 bis 1,0% bzw. 2,8 bis 8,9%  $\text{CO}_2$  gefunden. Sie kommen den nach Burke und Schumann gemäß Gl. (11) berechenbaren Werten recht nahe; denn aus Bild 4 wird man für die entsprechenden  $\sigma_2$ -Werte 1,6 bzw. 7,0%  $\text{CO}_2$  entnehmen. Immerhin scheinen die experimentellen Werte noch etwas kleiner zu sein als die berechneten, was für einen nach der Burke und Schumannschen Formel dimensionierten Reaktionsapparat, wo man die Wandreaktion gerade ausschließen will, natürlich nur günstig sein kann. Die geringeren experimentellen Werte sind aber auch zu erwarten; denn nachdem wir oben zeigen konnten, daß die Wärmeführung parallel zur Strömungsrichtung nicht zu vernachlässigen ist, können wir ebenso wohl ziemlich sicher auch für die Längsdiffusion annehmen. Dann aber tritt zu dem konvektiven Strom des Stoffes A, der je Flächeneinheit durch  $c_{10}$  gegeben ist, noch ein gleichgerichteter Diffusionsstrom  $-D \frac{\partial c_1}{\partial x}$  hinzu. Die Teilchen A werden sich also effektiv mit einer höheren Lineargeschwindigkeit als sie fortbewegen und damit erst später an die Wand gelangen, als wenn allein maßgebend wäre, wie von Burke und Schumann angenommen wurde. Für das spätere Auftreten der Teilchen A auf die Wand könnte allerdings auch die Abweichung des Geschwindigkeitsprofils von dem überall gleichmäßig rechteckigen verantwortlich sein, da sich dieses mit größer werdendem  $x$  immer mehr dem parabolischen annähert<sup>12)</sup>.

Nach diesem experimentellen Befund ist also die Burke-Schumannsche Beziehung (9 bzw. 11) durchaus für die Bemessung der Reaktionszone der in Bild 1 dargestellt Versuchsanordnung geeignet, obwohl bei der Ableitung dieser Gleichungen mehrere vereinfachende Annahmen gemacht worden waren; über deren Gültigkeit zunächst nichts ausgesagt werden konnte.

Die in Bild 12a bis 12c dargestellten Meßreihen sind in Bild 13 als Funktion der dimensionslosen Wegstrecke  $\sigma = \frac{D_1 x}{D_2 R_1^2}$  dargestellt; die bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten gefundenen Flächen konstanter  $\text{CO}_2$ -Konzentration lassen sich bei größeren  $\sigma$ -Werten recht gut zur Deckung bringen, wie man es auf Grund der im vorigen Abschnitt gegebenen dimensionslosen Darstellung des Burke-Schumannschen Ergebnisses erwarten muß. Insbesondere ist es auch noch in dem Gebiet zwischen  $\frac{c_1}{c_2} = 0,4$  und  $\frac{c_1}{c_2} = 0,6$  das Konzentrationsfeld praktisch allein durch die dimensionslose Größe  $\sigma$  bestimmt, so daß gerade in dem Gebiet des vermutlich hauptsächlich chemischen Umsatzes (es ist in Bild 15a bis 15c durch besondere Schraffierung hervorgehoben) die Konzentrationsverhältnisse derselben bleiben, wenn man nur bei einer

<sup>12)</sup> In der Zuführung A strömt  $\text{CO}_2$  in den Zuführungen II und II strömt  $\text{O}_2$ . Vgl. Bild 3.  
<sup>13)</sup> Daß der Transport in einem durchströmten Rohr aus dem diktierten Profil langsamer ist als bei einem rechteckigen Geschwindigkeitsprofil, erkennt man auch aus den beiden Kurven in Bild 2.

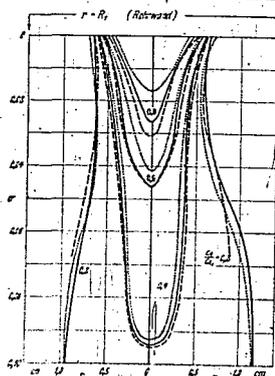


Bild 13. Flächen gleicher Relativkonzentrationen  $\frac{c_1}{c_2}$  für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten als Funktion der dimensionslosen Wegstrecke  $\sigma = \frac{D_1 x}{D_2 R_1^2}$ .  
---  $w_1 = 0,025 \text{ cm/s}$ ; ---  $w_2 = 0,018 \text{ cm/s}$ ; ---  $w_3 = 1,0 \text{ cm/s}$

Veränderung von Druck, Temperatur- oder Strömungsgeschwindigkeit  $w$  bzw.  $\sigma_1$  konstant läßt. Lediglich auf der Rohrmittellinie fällt für  $x \ll 0,04$  die Konzentration des Stoffes A auch in der dimensionslosen Darstellung um so schneller ab je langsamer das Gas strömt; wiederum ein Hinweis für die nicht völlig zu vernachlässigende Längsdiffusion, die uns aber in diesem Gebiete geringer Vermischung bei den weiteren Betrachtungen nicht stört.

In Bild 14a bis 14c ist die diffusionsmäßige Ausbreitung des Hilfsgases II (modellmäßig dargestellt durch  $\text{O}_2$ ) wiedergegeben; in den Zuleitungen A und B strömt  $\text{O}_2$ . Die sich hierbei ergebenden  $\text{CO}_2$ -Profile zeigen sehr große Unsymmetrien, was aber nicht verwunderlich ist, denn die Dicke des Zuführungsspaltes für II ist schon gegen eine sehr geringe Exzentrizität der begrenzenden Rohre äußerst empfindlich.

In Bild 15a bis 15c sind noch einmal gleichzeitig die zu Bild 11a bis 11c bzw. 12a bis 12c führenden Meßreihen zusammengefaßt; es sind sowohl die Flächen gleicher Temperatur (punktierte  $\theta/\theta_0$ -Kurven) als auch die Flächen gleicher Konzentration des in der Mitte zugeführten Stoffes A (ausgezogene  $\frac{c_1}{c_2}$ -Kurven) angegeben, voraus sich nun das folgende wichtige Ergebnis entnehmen läßt: obwohl in dem gesamten Reaktionsraum zwischen der Aufheizzone und der Abkühlzone sehr unterschiedliche Temperaturen herrschen, ändert sich in den Gebieten des größten Umsatzes die durch besonders starke Schraffierung hervorgehoben sind, die Temperatur nur wenig; für die langsamste Strömungsgeschwindigkeit mit  $w_1 = 0,018$  liegt z. B. die hauptsächlichste Reaktionstemperatur  $\theta$  zwischen 0,95  $\theta_0$  und 0,97  $\theta_0$ , wenn man die Reaktionszone bei  $x = 1,5$  cm endigen läßt, und für die größte Strömungsgeschwindigkeit mit  $w_3 = 1,0$  ergibt sich die hauptsächlichste Reaktionstemperatur entsprechend zwischen 0,97  $\theta_0$  und 0,96  $\theta_0$ . Einzelheiten kann man auch aus Bild 11a bis 11c ersuchen.

Dieses Ergebnis war nicht vorauszu sehen, ist aber insoweit von großer Bedeutung, als es nun doch möglich ist,

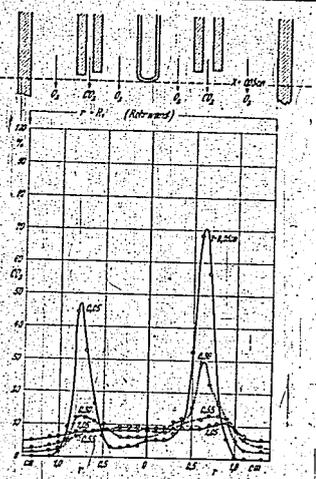
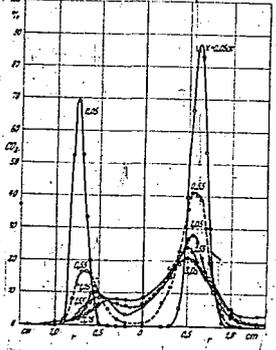
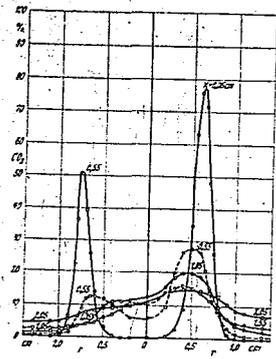


Bild 13a (links oben).  $p_0 = 1 \text{ at.}; \sigma_1 = 20^\circ\text{C.}$   
 $w_0 = w_1 = 1,91 \text{ cm/s}; \alpha_1 = 0,048$   
 Bild 13b (rechts oben).  $p_0 = 1 \text{ at.}; \sigma_1 = 25^\circ\text{C.}$   
 $w_0 = w_1 = 3,82 \text{ cm/s}; \alpha_1 = 0,021$   
 Bild 13c (rechts unten).  $p_0 = 1 \text{ at.}; \sigma_1 = 30^\circ\text{C.}$   
 $w_0 = w_1 = 7,64 \text{ cm/s}; \alpha_1 = 0,012$

Bild 14. Relative Konzentrationsprofile  $\frac{C_i}{C_{i0}}$  für verschiedene Wegstrecken  $x$  (gerechnet vom Beginn der Vermischungszone).



Stellen des Reaktionsraumes  $V$  dieselbe Temperatur und dieselben Ausgangskonzentrationen erzwingen, wie es praktisch für langsame Gasreaktionen bei hinreichend schnellem Durchströmen und damit hinreichend geringer Abnahme der Ausgangskonzentrationen im Reaktionsraum immer möglich ist, so ergibt sich die chemische Reaktionsgeschwindigkeit  $U$  aus der einfachen Gleichung

$$N = U \cdot V \quad (17)$$

Bei der vorliegenden Untersuchungsmethode für schnellverlaufende Gasreaktionen, wo die Ausgangsstoffe ineinander diffundieren, sind jedoch niemals derer Konzentrationen über den Reaktionsraum hin konstant, und ebensowenig ist die Temperatur überall dieselbe, wenn auch die Temperaturunterschiede in den Gebieten des hauptsächlichsten Umsatzes nach dem vorigen Kapitel nicht sehr große waren. Allerdings konnten wir die absoluten Konzentrationen sowie die Verweilzeiten im Reaktionsraum nach einem bestimmten Arbeitsschema (Konstanthaltung des Durchsatzes und Einstellung der Verweilzeit im Reaktionsraum durch Veränderung des dortigen absoluten Druckes) so verändern, daß sowohl das Temperaturfeld als auch die Felder der relativen Konzentrationen (Molenbrüche) dieselben bleiben.

auch schnell verlaufende homogene Gasreaktionen unter nahezu isothermen Bedingungen zu untersuchen.

Allerdings gelten diese modellmäßig ermittelten Temperaturen in der Reaktionszone nur dann, wenn der chemische Umsatz so gering ist, daß die durch die Reaktionswärme bedingte Temperatursteigerung vernachlässigt werden kann. Dies wird nicht immer der Fall sein. Man wird dann diese Temperatursteigerung entweder rechnerisch aus dem Energieumsatz zwischen Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukten abschätzen müssen oder experimentell durch besondere Maßnahmen ermitteln, worauf jedoch erst nach dem Vorliegen genügender experimenteller Erfahrungen näher eingegangen werden kann.

**VI. Auswertung der Meßergebnisse mit der Modellapparatur in Hinblick auf die Bestimmung chemischer Reaktionsgeschwindigkeiten.**

Will man den zeitlichen Ablauf einer chemischen Reaktion aufklären, so muß zunächst versuchsmäßig festgestellt werden, wie die chemische Reaktionsgeschwindigkeit  $U$ , d. h. der chemische Umsatz pro Zeit- und Volumeneinheit in  $\frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{cm}^3}$  einerseits von den Konzentrationen der Ausgangsstoffe, andererseits von der angewandten Arbeitstemperatur abhängt. Der im Reaktionsgefäß stattfindende gesamt Umsatz je Zeiteinheit  $N$  in  $\frac{\text{mol}}{\text{s}}$  muß also das eine Mal bei konstanter gehaltenen Versuchstemperatur und veränderten Ausgangskonzentrationen verfolgt werden, das andere Mal bei konstant gehaltenen Ausgangskonzentrationen und veränderten Temperaturen. Kann man insbesondere an allen

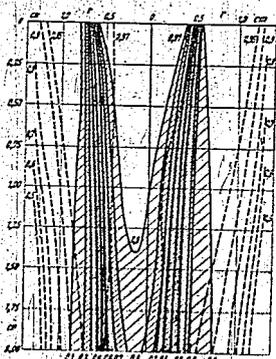
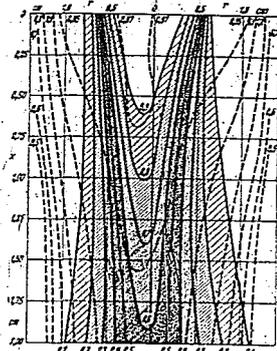
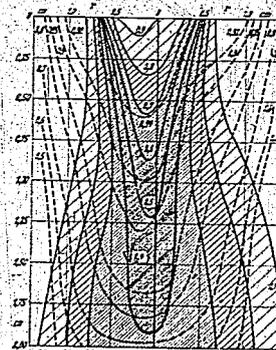


Bild 15a (links oben).  $p_1 = 1 \text{ at; } \theta_1 = 225^\circ \text{C; } w_1 = 7.3 \text{ cm/s; } \sigma_1 = 4.22 \text{ cm}^2/\text{s; } \sigma_2 = 0.018$   
 Bild 15b (rechts oben).  $p_1 = 1 \text{ at; } \theta_1 = 225^\circ \text{C; } w_1 = 5 \text{ cm/s; } \sigma_1 = 8.42 \text{ cm}^2/\text{s; } \sigma_2 = 0.014$   
 Bild 15c (unten).  $p_1 = 1 \text{ at; } \theta_1 = 225^\circ \text{C; } w_1 = 10 \text{ cm/s; } \sigma_1 = 16.85 \text{ cm}^2/\text{s; } \sigma_2 = 0.012$   
 Bild 15. Vergleich der gemessenen Konzentrationsfelder (ausgezogene Kurven mit belgschriebenen  $c_{A1}$ -Werten), mit den Temperaturfeldern (gestrichelte Kurven mit belgschriebenen  $\theta_1$ -Werten).

Diesen Umstand müssen wir jetzt ausnutzen, wenn wir über die verschiedenen Abhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeit  $U$  etwas erfahren wollen.

Zwischen den beiden Ausgangsstoffen  $A$  und  $B$  soll sich die Reaktion



abspielen. Die chemische Reaktionsgeschwindigkeit werde an der Bildung des zunächst als stabil angenommenen Reaktionsproduktes  $C$  gemessen, wovon je Zeiteinheit  $\dot{N}$  Mole den Apparat verlassen mögen. Dann gilt als Verallgemeinerung der Gl. (17)

$$\dot{N} = \int_{\text{Vol}} U dV \quad (19)$$

wobei in dem Integral, das über den gesamten Reaktionsraum zu erstrecken ist, die chemische Reaktionsgeschwindigkeit  $U$  noch ortsabhängig ist, da sowohl die Ausgangskonzentrationen  $c_A$  und  $c_B$  als auch die Temperatur  $\theta$  bzw.  $T$  von Punkt zu Punkt verschieden sind. Wir wollen nun drei Annahmen machen:

- a) der Reaktionsraum soll wiederum so schnell durchströmt werden, daß sich nur sehr wenig von den Ausgangsstoffen umsetzt; dann sind die relativen Konzentrationsfelder  $\frac{c_A}{c_{A1}}$  und  $\frac{c_B}{c_{B1}}$  im Falle der chemischen Reaktion praktisch identisch mit den reinen Diffusionsfeldern ohne Reaktion.
  - b) die chemische Reaktionsgeschwindigkeit soll in bezug auf den Stoff  $A$  von  $m$ -ter, in bezug auf den Stoff  $B$  von  $n$ -ter Ordnung sein, d. h.
- $$U = k c_A^m c_B^n \quad (20)$$
- c) die Temperatur innerhalb der Reaktionszone soll überall gleich sein, so daß die Geschwindigkeitskonstante  $k$  in Gl. (20) an allen Stellen dieselbe ist.
- Dann folgt aus Gl. (19)

$$\dot{N} = k c_{A1}^m c_{B1}^n \int \left(\frac{c_A}{c_{A1}}\right)^m \left(\frac{c_B}{c_{B1}}\right)^n dV = k c_{A1}^m c_{B1}^n J_{m+n} \quad (21^{12})$$

Werden jetzt in zwei Versuchen I und II die Temperatur konstant gehalten und die Verweilzeiten im Reaktionsraum nach der angegebenen Arbeitsweise durch Veränderung des absoluten Druckes  $p$  eingestellt, so bleibt das Integral in Gl. (21) unverändert, und damit läßt sich sofort die Gesamtordnung  $m+n$  der Reaktion bestimmen. Denn die Eingangskonzentrationen  $c_{A1}$  und  $c_{B1}$  sind dem jeweiligen Druck  $p$  proportional und daraus folgt

$$\frac{\dot{N}_{II}}{\dot{N}_I} = \left(\frac{p_{II}}{p_I}\right)^{m+n} \quad (22)$$

Aber man kann auch die Reaktionsordnung in bezug auf den Stoff  $A$  allein bestimmen: Läßt man nämlich bei dem Versuch II in dem inneren Zuführungsrohr unseres Apparates

<sup>12)</sup> Der Doppelindex  $m+n$  in  $J_{m+n}$  soll auf die  $m$ -te bzw.  $n$ -te Reaktionsordnung bezüglich der Ausgangsstoffe  $A$  und  $B$  hinweisen.

nach Bild 4 nicht mehr den reinen Stoff A strömen, sondern z. B. ein Gemisch von 50% A und 50% eines gleich schnell diffundierenden indifferenten Zusatzgases, so wird bei gleicher Temperatur und gleichem Druck die Eingangskonzentration  $(c_A)_H$  halb so groß, während  $(c_A)_I$  konstant geblieben ist und damit folgt

$$\frac{N_{II}}{N_I} = \left(\frac{1}{2}\right)^m \quad (23)$$

Auch die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  und damit deren scheinbare Aktivierungswärme  $g$  kann man bestimmen ohne das Integral in Gl. (21) zahlenmäßig zu kennen. Man muß nur dafür sorgen, daß bei den beiden Versuchstemperaturen  $T_I$  und  $T_{II}$  die Konzentrationsfelder  $\left(\frac{c_A}{c_{A1}}\right)$  bzw.  $\left(\frac{c_A}{c_{A2}}\right)$  identisch bleiben. Nach dem vorigen Abschnitt ist dies ziemlich gut erfüllt, wenn der dimensionslose Ausdruck  $\sigma_1 = \frac{D_1 L_1}{w_1 R_1^2}$  konstant bleibt (vgl. S. 431 und Bild 13), worin die Lineargeschwindigkeit  $w_1$ , sowie der Diffusionskoeffizient  $D_1$ , auf den Druck  $p$ , sowie die Temperatur  $T$  in der Reaktionszone bezogen sind. Führt man die in den Strömungsmanometern bei Zimmertemperatur angezeigten Durchsatzgeschwindigkeiten  $G$  (cm<sup>3</sup>/s) ein<sup>14)</sup>, so gilt

$$w_1 = \text{konst.} \frac{GT}{P} \quad (24)$$

$$D_1 = \text{konst.} \frac{T^2}{P} \quad (25)$$

worin die Konstanten nur noch von den Apparabmessungen oder der Natur der Ausgangsgase abhängen. Als Bedingung identisch bleibender Konzentrationsfelder folgt also aus  $(\sigma_1)_I = (\sigma_1)_{II}$

$$\frac{I T_{II}}{G_{II}} = \frac{I T_I}{G_I} \quad (26)$$

Die sekundären Gesamtsätze  $N_I$  und  $N_{II}$  bei den Temperaturen  $T_I$  und  $T_{II}$  ergeben damit nach Gl. (21) für die Aktivierungswärme  $g$  die Beziehung

$$\frac{N_{II}}{N_I} = \left(\frac{p_{II} \cdot T_I}{p_I \cdot T_{II}}\right)^{m+n} = \frac{g}{R} \left(\frac{1}{T_{II}} - \frac{1}{T_I}\right) \quad (27)$$

Erst wenn man den Absolutwert der Geschwindigkeitskonstante  $k$  wissen will, muß man den Zahlenwert des Integrals  $J_m$  kennen, und er wurde daher für einige Fälle ausgewertet. Wir denken uns den gesamten Reaktionsraum in einzelne Scheiben von der Höhe  $dx$  und dem jeweiligen Radius  $R$  aufgeteilt und erhalten für eine Reaktionszone von der Länge  $L$  und dem größten Eingangsradius  $R_1$

$$J_m = \pi R_1^2 \int_0^L dx \left(\frac{R}{R_1}\right)^m \int_0^R \frac{2r dr}{R^2} \left(\frac{c_A}{c_{A1}}\right)^m \left(\frac{c_A}{c_{A2}}\right)^n \quad (28)$$

Das zweite Integral rechts über die einzelnen Scheiben läßt sich auf Grund der im vorigen Abschnitt mitgeteilten Konzentrationsfelder auswerten, und zwar wurden ohne bzw. mit dem Hilfsstrom  $H$  in Bild 5 folgende Integrale berechnet:

ohne Hilfsgas

$$i_{10} = \int_0^R \frac{2r dr}{R^2} \frac{c_A}{c_{A1}} \quad (29)$$

ohne Hilfsgas

$$i_{11} = \int_0^R \frac{2r dr}{R^2} \left(\frac{c_A}{c_{A1}}\right) \left(\frac{c_A}{c_{A2}}\right) = \int_0^R \frac{2r dr}{R^2} \left(\frac{c_A}{c_{A1}}\right) \left(1 - \frac{c_A}{c_{A1}}\right) \quad (30)$$

<sup>14)</sup> Die für die einzelnen Teilfälle gültigen Werte  $G_0$  und  $G_0$  müssen bei der völligen Apparatur stets im Verhältnis der Eingangsgeschwindigkeiten  $F_0$  und  $F_0$  der konzentrischen Hingänge stehen

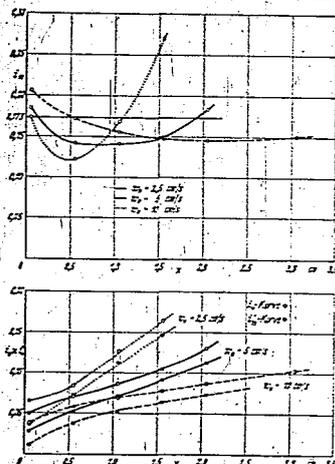


Bild 16. Scheibenintegrale (29), (30), (31) als Funktion der durchlaufenen Wegstrecke z.

mit Hilfsgas

$$i_{11} = \int_0^R \frac{2r dr}{R^2} \left(\frac{c_A}{c_{A1}}\right) \left(\frac{c_A}{c_{A2}}\right) = \int_0^R \frac{2r dr}{R^2} \left(\frac{c_A}{c_{A1}}\right) \left(1 - \frac{c_A}{c_{A1}} - \frac{c_H}{c_{H1}}\right) \quad (31)$$

In den ganz rechts stehenden Ausdrücken wurde jeweils für  $\frac{c_A}{c_{A1}}$  die relative CO<sub>2</sub>-Konzentration von denjenigen Modellmessungen eingesetzt, wo das CO<sub>2</sub> ganz innen zugeführt wurde und sowohl in der Hilfsgasleitung  $H$  als auch ganz außen O<sub>2</sub> strömte; vgl. die Bilder 12a bis 12c;  $\frac{c_H}{c_{H1}}$  stellt die relative CO<sub>2</sub>-Konzentration bei denjenigen Messungen dar, wo das CO<sub>2</sub> in der Hilfsgasleitung  $H$  strömte und ganz außen sowie ganz innen O<sub>2</sub> zugeleitet wurde (s. Bild 14a bis 14c).

Die Scheibenintegrale (29) bis (31) sind in Bild 16 als Funktion der durchlaufenen Wegstrecke  $z$  dargestellt und in Bild 17 nochmals als Funktion der dimensionslos gemachten Wegstrecke  $\sigma = \frac{D_1 z}{w_1 R_1^2}$

Die Scheibenintegrale  $i_{10}$  durchlaufen mit steigendem  $z$  bzw. steigendem  $\sigma$  ein Minimum, das bei der langsamsten Strömungsgeschwindigkeit  $w_0 = 2,5$  cm/s am tiefsten liegt. Eine Deutung dieses zunächst merkwürdigen Befundes ergibt sich zwanglos, wenn man hinzunimmt, daß die  $i_{10}$ -Werte zum Teil größer zum Teil kleiner sind als das aus den Gasintrittsquerschnitten gebildete Verhältnis

$$\frac{F_1}{F_1 + F_H + F_2} = \frac{0,930}{0,930 + 0,416 + 4,026} = 0,173 \quad (32)$$

Bei vernachlässigbarer Längsdiffusion lautet nämlich die Kontinuitätsgleichung für den Stoff A:

$$\frac{F_1}{F_1 + F_H + F_2} \cdot w_1 = \int_0^R \frac{2r dr}{R^2} \left(\frac{c_A}{c_{A1}}\right) w \quad (33)$$

und daraus folgt

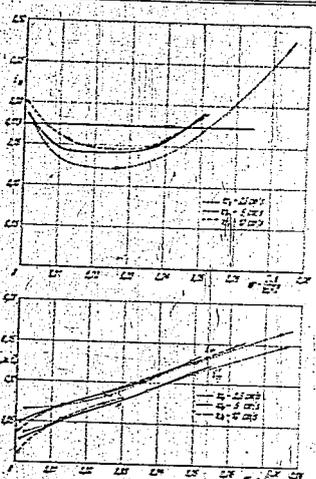


Bild 17. Scheibenintegrale (29), (33), (34) als Funktion der dimensionslos gemachten Wegstrecke  $z = z_0/R^2$ .

$$\frac{F}{F_A + F_B + F_C} = \int_0^R \frac{2r dr}{R^2} \left( \frac{c_1}{c_{10}} \right) = i_{10} \text{ für } u = u_1 \quad (34)$$

d. h. wenn auf einem Querschnitt die lokale Strömungsgeschwindigkeit  $u$  überall mit der mittleren Geschwindigkeit  $u_1$  übereinstimmen würde. Sind jedoch auf einem Querschnitt größere Gebiete vorhanden, wo  $c_{11}$  merkliche Werte annimmt und gleichzeitig  $u < u_1$  gilt, so wird

$$i_{10} \cdot u_1 = \int_0^R \frac{2r dr}{R^2} \left( \frac{c_1}{c_{10}} \right) u_1 < \int_0^R \frac{2r dr}{R^2} \left( \frac{c_1}{c_{10}} \right) \cdot u \quad (35)$$

und daraus folgt nach Gl. (33)

$$i_{10} > \frac{F_1}{F_A + F_B + F_C} \quad (36)$$

Solche Gebiete haben wir einerseits bei  $z \approx u$  in den Totwässern hinter den Enden der nicht unendlich dünnen konzentrischen Einlaßrohre und andererseits in der Nähe der Rohrwand auf Querschnitten, wo sich das parabolische Geschwindigkeitsprofil schon merklich auszubilden beginnt. Das letztere ist nach Bild 17 offenbar schon bei  $\sigma = \frac{D_1 x}{u_1 R^2} = 0,06$  der Fall. Dieser Zahlenwert ist auch anderweitig plausibel; denn nach Bousinesq<sup>11)</sup> hat sich für  $\frac{\mu x}{u_1 R^2} = 0,2616$  das parabolische Geschwindigkeitsprofil schon bis auf wenige Prozent eingestellt.

Der Bereich  $i_{10} < \frac{F_1}{F_A + F_B + F_C}$  ist wohl auf die Längsdiffusion zurückzuführen; denn, wenn auf einem

<sup>11)</sup> Vgl. Prandtl-Tietjens, Hydro- u. Aeromechanik Bd. II, S. 24.  
<sup>12)</sup>  $\sigma$  ist darin die kinematische Zähigkeit, die bei Gasen mit dem Diffusionskoeffizienten  $D$  übereinstimmt.

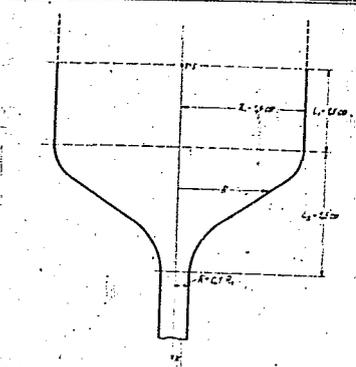


Bild 18. Abgenommene Form des Reaktionsraumes für die Berechnung der Integrale  $J_{22}$  in Gl. (21).

Strömungsquerschnitt überall  $u \approx u_1$  ist, gilt nach dem Mittelwertsatz der Integralrechnung auf Grund der Kontinuitätsgleichung

$$i_{10} u_1 \approx \int_0^R \frac{2r dr}{R^2} \left( \frac{c_1}{c_{10}} \right) u \approx \frac{F_1 \cdot u_1}{F_A + F_B + F_C} = \int_0^R \frac{2r dr}{R^2} \left( -D_1 \frac{\partial c_1}{\partial z} \right) < \frac{F_1}{F_A + F_B + F_C} \cdot u_1 \quad (37)$$

Dafür spricht auch, daß der kleinste  $i_{10}$ -Wert bei der kleinsten Strömungsgeschwindigkeit  $u_0 = 2,5$  cm s<sup>-1</sup> auftrat und daß für sie die Breite des Gebietes mit  $i_{10} < \frac{F_1}{F_A + F_B + F_C}$  am größten war. Außerdem decken sich in Bild 17-a für die beiden höheren Strömungsgeschwindigkeiten die  $i_{10} - \sigma$ -Kurven untereinander besser als mit der entsprechenden Kurve für die langsamste Strömungsgeschwindigkeit.

Bei den  $i_{10}$ - sowie  $i_{11}$ -Kurven machen sich die Totwassergebiete am Eintritt in die Vermischungzone dadurch bemerkbar, daß für  $z = 0$  nicht gleichzeitig  $i_{10} = 0$  bzw.  $i_{11} = 0$  erfüllt ist.

Das gesamte Integral  $J_{22}$  erhält man nach Gl. (28) durch Summation über die einzelnen Scheibenintegrale  $i_{22}$ , nachdem jedes noch mit dem ihm in der Reaktionszone zukommenden Gewicht multipliziert ist. Für die weitere Auswertung wurde der in Bild 18 dargestellte Reaktionsraum angenommen; auf der Strecke  $L_1 = 1,0$  cm soll der Scheibenradius  $R$  konstant und gleich dem maximalen Eingangsradius  $R_1$  sein; auf der Strecke  $L_2 = 1,5$  cm soll  $R$  in der angegebenen Weise stetig von dem Wert  $R_1$  auf den Wert  $0,3 R_1$  abnehmen.

Die gefundenen Ausdrücke  $\frac{J_{22}}{\pi R_1^2}$  von der Dimension einer Länge (cm) sind in Bild 19 als Funktion der dimensionslosen Kenngröße  $\sigma_1 = \frac{D_1 L_1}{u_1 R_1^2}$  dargestellt. Die Kurven sind gültig für alle diejenigen Reaktionsräume, die aus dem in Bild 18 dargestellten durch gleichmäßige Dehnung oder Dehnung des Querradiuses entstehen ohne Veränderung der Längsabmessungen  $L_1 = 1,0$  cm und  $L_2 = 1,5$  cm.

Das Integral  $J_{22}$  bedeutet in Gl. (21) ein idealisiertes Volumen, in dem bei überall gleichen Konzentrationen  $c_{11}$  bzw.  $c_{21}$  derselbe zeitliche Umsatz erfolgt, wie wir in dem

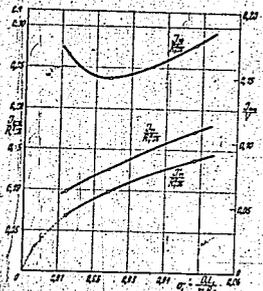
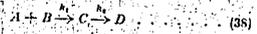


Bild 19.  $\frac{R}{R_0}$  sowie  $\frac{C}{C_0}$  als Funktion der Kenngröße  $Kn = \frac{D_1 L}{\nu_0 U}$  für den Reaktionsraum nach Bild 18 mit  $L_1 = 1$  cm.

gesamten wirklichen Reaktionsraum  $V$ , in dem die Konzentrationen wegen des ineinanderfließenden der Gase beträchtlich variieren. Der Bruch  $\frac{R}{R_0}$  mißt also die Ausnutzung des gesamten Reaktionsraumes für den chemischen Umsatz und ist auf der rechten Ordinate in Bild 19 aufgetragen. Diese modellmäßig ermittelten  $\frac{R}{R_0}$ -Werte geben in Verbindung mit Gl. (21) einen guten Überblick über die Größenordnung des chemischen Umsatzes  $N$ , den man in der geplanten Untersuchungsapparatur bei vorgegebenen Konzentrationen  $c_1$  und  $c_2$  und bei vorgegebener Geschwindigkeitskonstante  $k$  erwarten kann.

Bisher wurde die Voraussetzung gemacht, daß das Reaktionsprodukt  $C$  hinreichend stabil sei und sich nicht noch innerhalb der Reaktionszone verändere. Das braucht jedoch nicht der Fall zu sein. Ja, man wird sogar bei wirklichen kinetischen Untersuchungen immer zunächst irgendwelche Folgereaktionen in Betracht ziehen müssen und sie erst nach Analyse der Reaktionsprodukte bejahen oder verneinen können. Einfache Fälle von Folgereaktionen, wie z. B. die nach erster Ordnung, lassen sich sogar mathematisch behandeln. Unter der vereinfachenden Annahme einer über den ganzen Strömungsquerschnitt hin konstanten Strömungsgeschwindigkeit  $w$  ( $w = u_0$  wird man z. B. für die Differentialgleichung erster Ordnung geführt. Trotzdem wollen wir hier von einer solchen Rechnung absehen, weil ja damit einerseits nur ein sehr spezieller Fall einer Folgereaktion herausgegriffen würde und weil man andererseits die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  der Folgereaktion in dem Schema



wohl meist besser aus der Bildungsgeschwindigkeit des Stoffes  $D$  bestimmt als der verminderten Ausbeute an  $C$ . Nur auf einen Punkt sei bei solchen Folgereaktionen noch hingewiesen: man sollte bei einem wirklichen Apparat für reaktionskinetische Untersuchungen unbedingt die Totwassergebiete hinter den Enden der konzentrischen Einleitungsrohre so klein wie möglich halten, jedenfalls kleiner als in der konzentrischen Modellapparatur, was man z. B. durch entsprechend konisches Abschleifen dieser Rohrenden erreichen können. Denn in diesen Totwassern, wo sich nach obigen Scheibennitzgeräten die Ausgangsstoffe längere Zeit aufhalten können, ohne merklich abzufließen, können auch unerwünschte Folgereaktionen auftreten, die in dem wirklich strömenden Gas mit seiner wesentlich kürzeren Ver-

weilzeit noch nicht vorkommen und die reaktionskinetische Auswertung der analysierten Endprodukte nur unnötig erschweren würden.

VII. Schlußfolgerungen und Ausblicke.

Wird in dem Versuchsapparat nach Bild 1 die Reaktionszonenlänge von 1 cm, wie sie in Abschnitt III abgeschätzt und im Modellapparat nach Bild 5 vorhanden war, mit einer Lineargeschwindigkeit von  $u_0 = 10$  cm/s durchströmt, so beträgt die Verweilzeit in der Reaktionszone 0,1 s. Durch Druckabsenkung bei konstant gehaltenem Gasdurchsatz kann man Verweilzeit und Stoßzahlen verkleinern, Manchmal wird man die Reaktion aber auch unter höherem als Atmosphärendruck verfolgen wollen. Dies könnte z. B. notwendig werden bei der Untersuchung der Oxydationsvorgänge in brennbaren Gemischen unter genau denselben Temperatur- und Druckbedingungen, wie sie im Otto-Motor kurz vor dem Klopfstoß vorliegen. Dann ist die Versuchsapparatur nach Bild 1 grundsätzlich ebenfalls brauchbar, vielleicht sind die Längen der Reaktionszone sowie der Aufheiz- und Kühlzone etwas anders zu wählen; auf jeden Fall aber wird man sie gemäß den in Abschnitt III gegebenen Gleichungen dem jeweils beabsichtigten Gasdurchsatz anpassen können. Das Außenrohr des Versuchsapparates ist bei größerem Innendruck aus Metall zu machen. Für die inneren herausziehbaren konzentrischen Zuführungsrohre würde man jedoch zweckmäßigerweise wiederum Glas- oder wasserdichte Kautschuk- oder Kunststoffrohre verwenden, damit ein etwaiges Cracken der Kohlenwasserstoffe während der Aufheizvorgänge, wie es bei erhöhten Versuchstemperaturen immer einmal vorkommen kann, an den feierartigen Ausscheidungen erkennbar ist. In der Aufheiz- und Reaktionszone darf die Metallwand katalytisch nicht stören, da sie dort weder von dem ursprünglichen Kohlenwasserstoff noch von etwaigen empfindlichen Zwischenprodukten erreicht wird. Die kalte Wandlung längs der Kühlzone könnte man ebenfalls mit einem Emailüberzug versehen, wenn die labilen Zwischenprodukte an einer glasartigen Wand sich weniger leicht zersetzen als an einer metallischen, was jedoch von Fall zu Fall nachgeprüft werden müßte.

Die Versuchsapparatur nach Bild 1 erscheint damit als ein ziemlich universeller Apparat für die Untersuchung schnell verlaufender homogener Gasreaktionen unter völligem Ausschluss der Wandreaktion.

Leider ist dieser Apparat zunächst nur für Reaktionen mit thermisch stabilen Ausgangskomponenten geeignet, die eine Aufheizzeit von etwa 4 bis 20 s überleben. Will man bei konstant gehaltenem Gasdurchsatz die Aufheizzeit herabdrücken, so darf man nach Abschnitt III lediglich den Strömungsquerschnitt verringern, muß aber die Aufheizlänge konstant lassen. Für das innerste Zuführungsrohr (Stoff A) unserer Versuchsanordnung ist das ohne weiteres möglich, wenn man die Thermoelement-Messstelle  $T_1$  in die Zuführungsleitung für B verlegt und deren Außendurchmesser konstant läßt. Allerdings wird dann der Stoff A mit wesentlich höherer Lineargeschwindigkeit in die Reaktionszone einströmen als die anderen Stoffe B und C, so daß sich in der Reaktionszone Wirbelbildungen und turbulente Strömungszustände ausbilden. Sie werden die Vermischungsbedingungen beeinflussen in einer heute noch nicht theoretisch zu überschenden Weise, so daß hier weitere modellmäßige Messungen notwendig werden. Über sie wird in der nachfolgenden Arbeit berichtet. Es ist zu hoffen, daß man damit die Benützung von Verbrennungsvorgängen durch Zusatzstoffe, wie z. B. das Bleiätheröl, wird aufklären können.

VIII. Zusammenfassung.

Zur kinetischen Untersuchung sehr schnell verlaufender homogener Gasreaktionen wird eine Apparatur entwickelt, die bei entsprechender Arbeitsweise die folgenden vier Forderungen mit Sicherheit erfüllt:

- a) Anreicherungs- und Abfangmöglichkeit für die Reaktionsprodukte bzw. aktiven Zwischenprodukte,

- b) Ausschluss der Wandreaktionen,  
 c) einfache und definierte Einstellung der Reaktionszeiten von  $10^{-1}$  bis  $10^{-4}$  s,  
 d) Schaffung definierter Konzentration- und Temperaturverhältnisse in der Reaktionszone, die bei den verschiedenen Reaktionszeiten miteinander vergleichbar sind.

Bei dieser neuen Apparatur (vgl. Bild 1), die nach der dynamischen Methode arbeitet, wurden die Ausgangszeiten in konzentrischen Röhren getrennt erwärmt und vermischen sich erst in der Reaktionszone selbst. Die letztere muß in besonderer Weise auf die beabsichtigten Gasdurchsätze abgestimmt werden.

Betrieben wird die Apparatur nach dem Arbeitsschema auf S. 313 unter Berücksichtigung der folgenden einfachen Gesetzmäßigkeiten: verändert man die Verweilzeit in einem stationär durchströmten Reaktionsgefäß dadurch, daß man die sekundlichen Massendurchsätze der Teilgasströme konstant hält und lediglich den absoluten Druck variiert, so bleiben in dem Reaktionsgefäß die Temperatur- und relativen Konzentrationsfelder  $\theta$  und  $\frac{c_1}{c_{10}}$  bzw.  $\frac{c_2}{c_{20}}$  unverändert, wenn gleichzeitig die Eingangs- und Oberflächentemperaturen, die örtlich durchaus verschieden sein können, konstant gehalten werden (und wenn fernere die chemisch entwickelte Wärme vernachlässigt werden kann).

2. Die Abmessungen einer Versuchsapparatur für laboratoriumsmäßige Gasdurchsätze und für Ausgangsstoffe, die für sich thermisch stabil sind, werden theoretisch abgeschätzt und zahlenmäßig angegeben. Dabei wurde die Ausdehnung der Reaktionszone auf Grund der von Burke und Schumann angegebenen Formeln für die diffusive Vermischung zweier konzentrischer Gasströme berechnet.

3. In einer nach diesen Berechnungen gebauten Modellapparatur werden sowohl die Temperatur, als auch die Konzentrationsfelder ausgemessen und, soweit es geht, in dimensionsloser Weise dargestellt.

Die Bemessung der Reaktionszone nach den Formeln von Burke und Schumann erweist sich als zulässig, obwohl diese Autoren einige vereinfachende, bei den vorliegenden Experimenten nur teilweise zutreffende Annahmen gemacht hatten, wie z. B. die Annahme eines rechteckigen Geschwindigkeitsprofils über dem Strömungsquerschnitt und die der Vernachlässigbarkeit der Längsdiffusion. Gerade die letztere ist aber in den Modellversuchen ähnlich wie die Längswärmeleitung parallel zur Strömungsrichtung deutlich zu erkennen, wenigstens am Anfang der Vermischungszone.

In dem Gebiet der 40 bis 60 Proz. Vermischung, also in dem Gebiet des vermutlich hauptsächlich bei chemischen Umsatzes lassen sich nach den Modellmessungen die Konzentrationsfelder recht gut auf eine einzige dimensionslos gewählte Wegstrecke  $\sigma = \left(\frac{D_1}{w_1 R_1}\right) \cdot \frac{x}{R_1}$  zurückführen.

In dem Gebiet der 40- bis 60-proz. Vermischung schwankt bei den Modellmessungen örtlich die Temperatur nur um einige Prozent, obwohl zwischen den übrigen Teilen der Reaktionszone recht beträchtliche Temperaturunterschiede bestanden. Dies ist von Bedeutung, weil sich damit bei vernachlässigbar kleiner chemischer Wärmeerzeugung auch noch diese sehr schnell verlaufenden homogenen Gasreaktionen unter nahezu isothermen Bedingungen untersuchen lassen, was zunächst nicht zu erwarten war.

In der lotrecht stehenden Abkühlzone, die in der Modellapparatur 23 mm Dur. hatte, und von oben nach unten durchströmt wurde, konnten bei einer Eintrittsgeschwindigkeit von 4 bis 16 cm/s und einem Gasdruck von 1 Atm. eigenartige Antriebswirkungen beobachtet werden.

4. Es wird angegeben, wie mit der neuen Versuchsapparatur Reaktionsordnung und scheinbare Aktivierungswärme einer sehr schnell verlaufenden homogenen Gasreaktion bestimmt werden können. Zur Berechnung der absoluten chemischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurden einige über die Reaktionszone zu erstreckende Konzentrationsintegrals ausgewertet. Daraus lassen sich die zeitlichen Reaktionsausbeuten abschätzen, die bei vorgegebenen Anfangskonzentrationen und vorgegebener Geschwindigkeitskonstante in einer solchen Versuchsapparatur zu erwarten sind.

Aus den ausgewerteten Integralen ergab sich ferner:

- a) Die Totwassergebiete hinter den nicht unendlich dünnen Enden der konzentrischen Gaszuführungsrohre halten die Ausgangsgase unnötig lange im Reaktionsraum zurück und sind bei einer Versuchsapparatur für wirklich reaktionskinetische Messungen so klein wie möglich zu halten, um unübersichtliche Folgereaktionen zu vermeiden.  
 b) Schon in dem ersten Viertel der von Boussinesq angegebenen Anlaufstrecke für die laminäre Strömung, d. h. für  $\frac{D_1 x}{w_1 R_1^2} = 0.06$  weicht das Geschwindigkeitsprofil merklich von dem ursprünglich rechteckigen ab.

5. Es werden einige Ausblicke gegeben und dabei insbesondere auch die Untersuchungsmöglichkeiten von Reaktionen bei erhöhtem Druck (z. B. 10 at) sowie bei Systemen mit einem thermisch labilen Ausgangsstoff gestreift.

## Apparatur zur kinetischen Untersuchung sehr schneller homogener Gasreaktionen. II.

(Vermischungsfelder zwischen verschiedenen schnellen konzentrischen Gasströmen.)

Von Gerhard Damköhler und Adolf Sander.

Bericht aus dem Institut für Motorenforschung der Luftfahrtforschungsanstalt Hermann Göring, Braunschweig.

Um die vorstehend entwickelte Apparatur für die kinetische Untersuchung sehr schneller homogener Gasreaktionen auch auf Systeme anwendbar zu machen, die eine thermisch labile Ausgangskomponente enthalten (Peroxyde, Bleitriäthyl), wurden die Vermischungsfelder zwischen zwei konzentrischen, verschiedenen schnellen Gasströmen vermessen. Wegen der darin auftretenden besonderen hydrodynamischen Erscheinungen vergleiche die Zusammenfassung. Die Aufheizzeiten für den thermisch labilen Ausgangsstoff ließen sich bei Atmosphärendruck in der Reaktionszone auf etwa  $2 \cdot 10^{-3}$  s herabdrücken gegenüber 4 bis 20 s in der früheren Apparatur. Die Aufheizzeiten sind proportional dem in der Reaktionszone herrschenden Druck.<sup>1)</sup>

### Gliederung.

- I. Einleitung.
- II. Versuchsanordnung und Versuchsbedingungen.
- III. Meßergebnisse.
- IV. Diskussion und Schlußfolgerungen.

### I. Einleitung.

In der vorangehenden Arbeit wurde zur kinetischen Untersuchung sehr schneller homogener Gasreaktionen eine Versuchsanordnung angegeben, die nach dem bekannten Prinzip der stationär brennenden Diffusionsflamme arbeitet, allerdings mit einer besonderen Bemessung der Reaktionszone, um störende Wandreaktionen auszuscheiden. Zwei Ausgangsgasströme werden getrennt in konzentrischen Röhren erwärmt, gelangen in der Reaktionszone zur Vermischung und treten in dem Augenblick in die Kühlzone ein, wo die ersten Teile des inneren Gasstromes die Wand gerade erreichen würden. Diese sind dann kalk und kann damit unveränderte Nebenreaktionen nicht mehr auslösen. Sind die Ausgangskomponenten jeder für sich thermisch stabil, so können sie beliebig lang in der Aufheizzone verweilen und dann auch mit gleicher Lineargeschwindigkeit in die Vermischung- bzw. Reaktionszone eintreten. Die sich dabei ergebenden Vermischungsfelder werden allein durch die lineare Strömungsgeschwindigkeit und die Diffusion bestimmt und wurden in der vorausgehenden Arbeit experimentell ausgemessen, wobei sich hinreichende Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen von Burke und Schumann<sup>2)</sup> ergab. Enthält jedoch der innere Gasstrom einen thermisch labilen Ausgangsstoff, z. B. ein Peroxyd oder Bleitriäthyl, so muß er in wesentlich kürzerer Zeit aufgebracht werden und tritt dann zwangsläufig, wie ebenfalls schon begründet wurde, mit wesentlich größerer Lineargeschwindigkeit in die Reaktionszone ein als der äußere Gasstrom. An der Diskontinuitätsfläche zwischen beiden Strömen bilden sich Wirbel und turbulente Mischbewegungen, die den Vermischungsvorgang entscheidend beeinflussen. Leider lassen sich quantitative Angaben über solche Vermischungsfelder noch nicht machen, und deshalb sollen diese in der nachfolgenden Arbeit genauer untersucht werden; denn

ihre Kenntnis ist notwendig, wenn störende Wandreaktionen mit Sicherheit ausgeschlossen werden sollen.

### II. Versuchsanordnung und Versuchsbedingungen.

Der Versuchsapparat, in dem die Konzentrationsfelder ausgemessen wurden, ist schematisch in Bild 1 dargestellt. Für die lichte Weite  $d_2$  des Kapillarrohres ergab sich durch Auswägen mit einem 357 mm langen Quecksilberfaden ein Mittelwert von 1,09 mm; durch Ausmessen mit einem Okularmikrometer an dem vorjüngten unteren Ende der Wert 1,10 mm. Sämtliche anderen Maße bedürfen keiner weiteren Erklärung und sind in Bild 1 enthalten.

Zur Ausmessung der Konzentrationsfelder wurden diese mit der schon beschriebenen Meßsonde abgetastet<sup>3)</sup>, bei welcher das Gas durch eine abgerundete Injektionsnadel von 0,15 mm Innendurchmesser, 0,4 mm Außendurchmesser und 45 mm Länge über ein 0,5 mm weites und 320 mm langes Verbindungsrohr in eine Wärmeleitfähigkeitszelle abgesaugt wurde. Die Absauggeschwindigkeit für die einzelnen Gasproben betrug etwa  $0,05 \text{ cm}^3/\text{s}$ , so daß in der Rohrleitung bis zur Wärmeleitfähigkeitszelle stets laminare Strömung herrschte.

Als Versuchsgase dienten wiederum  $\text{O}_2$  und  $\text{CO}_2$ , die in der üblichen technischen Reinheit aus Stahlflaschen entnommen und über geeichte Strömungsmanometer abgemessen wurden.

<sup>1)</sup> Vgl. die vorangehende Arbeit.

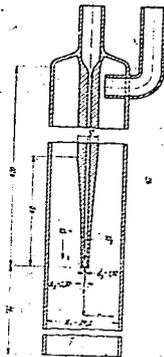
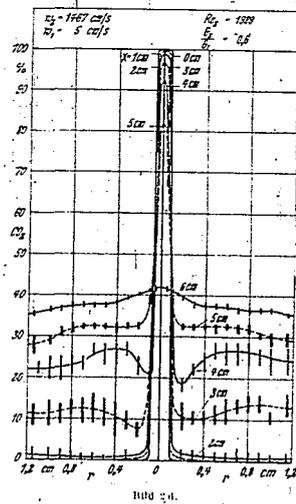
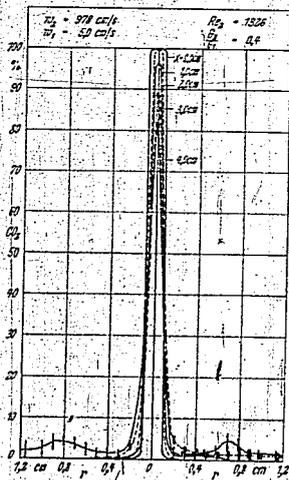
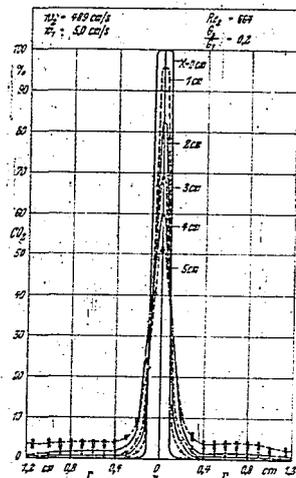
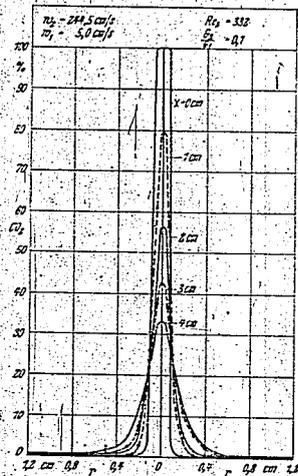


Bild 1. Versuchsapparat (Maße in mm).

<sup>2)</sup> Burke und Schumann, Ind. Eng. Chem., Bd. 26 (1928), S. 928.

000124

18



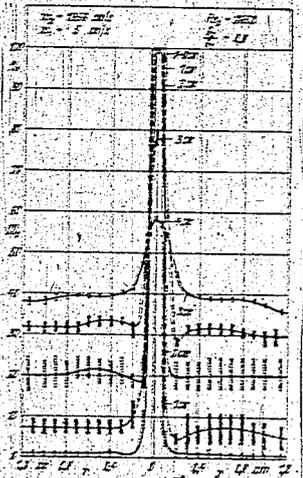


Bild 2. Verlauf der maximalen CO<sub>2</sub>-Konzentration in verschiedenen Abständen x von Beginn der Versuchsstrecke.

Die Versuchstemperatur war die des umgebenden Raumes, etwa 20°C, und der Versuchsdruck betrug 1 atm i. d. R.

Für den äußeren Kohlenstoffstrom von der mittleren Längsgeschwindigkeit  $w_2 = 2,0 \text{ cm/s}$  und der geometrischen Zylinderlänge  $l_2 = 4,000 \text{ cm}$  betrug die Reynoldsche Zahl

$$Re_2 = \frac{w_2 l_2}{\nu} = \frac{2,0 \cdot 4,000}{0,15} = 53,33$$

d. h. der CO<sub>2</sub>-Strom war bei den benutzten Längsgeschwindigkeiten von etwa 100 bis 4000 cm/s sehr laminar, wie auch zu sehen ist.

Nur zu den strömenden Sauerstoff hatte stets die mittlere Längsgeschwindigkeit  $w_1 = 2,0 \text{ cm/s}$  und bestand aus der laminarischen Zylinderlänge  $l_1 = 0,112 \text{ cm}$  die Reynoldsche Zahl

$$Re_1 = \frac{w_1 l_1}{\nu} = \frac{2,0 \cdot 0,112}{0,15} = 1,49$$

Der O<sub>2</sub>-Strom war also sehr laminar, und zudem wurde sich auf der 400 mm langen Abnahmestrecke keine Einströmung beobachten lassen; denn für die völlige Ausdehnung des laminaren Geschwindigkeitsprofils würden in unserem Falle nach Besenroth <sup>1)</sup> nur etwa

$$L = 4000 Re_1 (d_1 - d_2) = 0,065 \cdot 724 \cdot 2,2 = 103 \text{ cm}$$

notwendig sein. Die durchgesetzten Gasgemenge betragen für ein langes strömendes O<sub>2</sub> statt O<sub>2</sub> = 22,8 cm<sup>3</sup> bezogen auf Zimmertemperatur und Atmosphärendruck, für das laminar strömende CO<sub>2</sub> etwa zwischen C<sub>1</sub> = 2,2 und 30 cm<sup>3</sup> l.

III. Messergebnisse.

Bild 2a zeigt die CO<sub>2</sub>-Konzentrationsprofile in verschiedenen Abständen x vom Beginn der Versuchsstrecke. Die Kurven sind für verschiedene Abstände x gezeichnet, die von 0 bis 100 cm reichen. Die Kurven zeigen einen deutlichen Anstieg der CO<sub>2</sub>-Konzentration mit zunehmendem Abstand x.

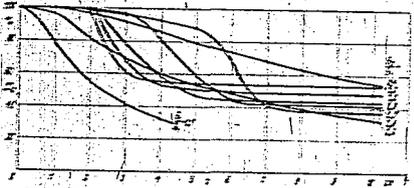


Bild 3. Verlauf der maximalen CO<sub>2</sub>-Konzentration mit der Rohrmittelehre für verschiedene Gasgemenge.

Gasgemenge	w <sub>1</sub> = 2,0 cm/s	l <sub>1</sub> = 0,112 cm	Re <sub>1</sub>
0,1	2,0	0,112	1,49
0,2	2,0	0,112	1,49
0,4	2,0	0,112	1,49
0,6	2,0	0,112	1,49
0,8	2,0	0,112	1,49
1,0	2,0	0,112	1,49
1,2	2,0	0,112	1,49
1,4	2,0	0,112	1,49
1,6	2,0	0,112	1,49
1,8	2,0	0,112	1,49
2,0	2,0	0,112	1,49

1) Vgl. Prandtl-Tietjens, Hydr. u. Aerodynamik Bd. II, S. 64, Berlin 1931.

näherungsweise, die den einzelnen Kurven beige gezeichnet sind. Verändert wurde von Bild zu Bild die mittlere Längsgeschwindigkeit  $w_2$  des O<sub>2</sub>-Stromes, während die des äußeren O<sub>2</sub>-Stromes mit  $w_1 = 2,0 \text{ cm/s}$  konstant blieb.

Bei kleineren CO<sub>2</sub>-Gehalten wies sich an  $w_2 = 2000$  bis 4000 cm/s in den Bildern 2a und 2b, erweisen sich flachen Kurven für die CO<sub>2</sub>-Konzentration, die den bei anderen Inflationsverhältnissen gefundenen recht ähnlich sind.

Bei größeren CO<sub>2</sub>-Gehalten wies sich an  $w_2 = 200$  bis 400 cm/s in den Bildern 2c und 2d, erweisen sich flachen Kurven für die CO<sub>2</sub>-Konzentration, die den bei anderen Inflationsverhältnissen gefundenen recht ähnlich sind.

Die Höhe der CO<sub>2</sub>-Nachbau wächst mit Annäherung des inneren Gasstroms an die turbulente Strömungsform fast symmetrisch an dem verbleibenden Bild 2d und 2e mit  $w_2$  und hat an der Wand  $r = R_2$  für  $Re_2 = 2000$  schon bei  $x = 0$  den Wert 20% bei  $w_2 = 2,0 \text{ cm/s}$  den Wert 60% O<sub>2</sub> erreicht.

Fast ebenso ähnlich ändert sich bei  $w_2 = 1000$  und Bild 2c der Verlauf der jeweils maximalen CO<sub>2</sub>-Konzentration auf der Rohrmittelehre. Während nämlich dort bei kleineren  $Re_2$ -Werten die CO<sub>2</sub>-Konzentration gleichmäßig und um so später abnimmt, je größer die mittlere Eintrittsgeschwindigkeit  $w_2$  ist, vergrößern sich die Verhältnisse bei  $Re_2 > 1000$  gerade in das Gegenteil, d. h. die CO<sub>2</sub>-Konzentration nimmt bei einem bestimmten Abstand  $x$  plötzlich ab, und dann um so früher ab, je größer  $w_2$  ist. Der Beginn dieses spontanen Konzentrationsabfalls auf der Rohrmittelehre liegt für  $Re_2 = 1000$  bei etwa  $x = 2 \text{ cm}$ , für  $Re_2 = 2000$  bei etwa  $x = 8 \text{ cm}$ .

Jede der in Bild 3 dargestellten Kurven war in der Weise erhalten worden, daß man zunächst den CO<sub>2</sub>- und den O<sub>2</sub>-Strom auf bestimmte Geschwindigkeiten einstellte und dann, auf der Maßstabs für die verschiedenen Abstände  $x$  gemäß der maximalen CO<sub>2</sub>-Konzentration auf der Rohrmittelehre aufsuchte.

Man kann aber den Verlauf der maximalen CO<sub>2</sub>-Konzentration auf der Rohrmittelehre als Funktion der Eintrittsgeschwindigkeit  $w_2$  auch anders untersuchen, nämlich so, daß man die  $w_2$ -Werte zunächst auf einem bestimmten Abstand  $x$  einstellt, dann die CO<sub>2</sub>-Konzentration das eine Mal bei bestimmter Geschwindigkeit  $w_2$ , das andere Mal bei folgender vergrößert, dann bei der

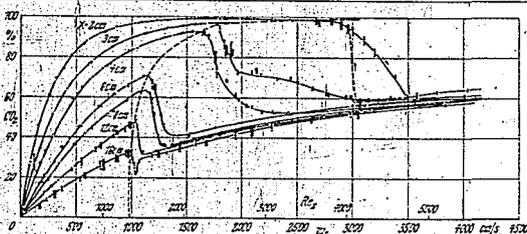


Bild 4. Maximale  $\text{CO}_2$ -Konzentration auf der Rohrmittellinie bei steigender (volle Punkte und ausgezogene Kurve) und fallender (Kreise- und gestrichelte Kurve) Geschwindigkeit  $w_2$ ;  $w_1 = 2 \text{ cm/s}$ .

Strömungsgeschwindigkeit  $w_2 = 0$  die Meßsonde auf einen neuen Abstand  $x$  verschiebt und so das Spiel immer wiederholt. Solche Versuche sind in Bild 4 wiedergegeben. Dabei wurde jeweils während der Konzentrationsmessung bei einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit  $w_2$  diese etwa 5 min lang konstant gehalten. Die ungefähre Maximalkonzentration  $w_2$  bei der umgekehrt wurde, betrug  $4000 \text{ cm/s}$ . Aus Bild 4 lassen sich folgende Gesetzmäßigkeiten ablesen:

Bei kleinen Geschwindigkeiten  $w_2$  bis zu der gestrichelt eingezeichneten Grenzlinie sind die  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen eine eindeutige Funktion der Geschwindigkeit  $w_2$  und unabhängig davon, ob diese vorher kleiner oder größer war.

Bei größeren Geschwindigkeiten  $w_2$  hängen von der gestrichelten Linie in Bild 4) ist die  $\text{CO}_2$ -Konzentration nur mehr für  $x > 6 \text{ cm}$  eine eindeutige Funktion von  $w_2$ , während in dem Bereich  $x = 2$  bis  $x = 3 \text{ cm}$  beträchtliche Hysteresiserscheinungen auftreten; d. h. die  $\text{CO}_2$ -Konzentration an einem bestimmten Punkt ist bei steigender Geschwindigkeit  $w_2$  eine andere als bei fallender. Zwar traten auch hier während des gleichmäßigen Absaugens mit der Meßsonde die schon oben erwähnten zeitlichen Schwankungen in der  $\text{CO}_2$ -Anzeige auf; man vergleiche die eingetragenen Meßpunkte während der jeweiligen Beobachtungsdauer von etwa 5 min; aber die Hysterese tritt trotzdem deutlich hervor.

Noch deutlichere Hysteresiserscheinungen zeigten sich, als auch dem gleichen Meßverfahren die  $w_2$ -Abhängigkeit der  $\text{CO}_2$ -Konzentration an der Wand für verschiedene Abstände  $x$  bestimmt wurde. Diese Messungen sind in Bild 5 wiedergegeben. Die Hysterese tritt auch hier nur bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten auf, und zwar im

Bereich der Abstände  $x = 1$  bis  $x = 4 \text{ cm}$ , in größeren Abständen verschwindet sie wieder.

Besonders auffallend in Bild 5 ist der plötzliche Konzentrationsanstieg an der Wand bei  $w_2 \approx 1200 \text{ cm/s}$  oder  $Re_2 \approx 1600$ . Sind die Strömungsgeschwindigkeiten  $w_2$  kleiner, so betragt bis zum Abstände  $x = 2 \text{ cm}$  die stationäre  $\text{CO}_2$ -Konzentration weniger als  $0,5\%$ , für die Abstände  $x = 3$  bzw.  $x = 4 \text{ cm}$  bis zu  $3,0\%$   $\text{CO}_2$ .

#### IV. Diskussion und Schlussfolgerungen.

Verstehen kann man die Meßergebnisse des vorigen Abschnittes, wenn man berücksichtigt, daß sich die Diskontinuitätsfläche zwischen den verschieden schnell in die Vermischungszone eintretenden Gasströmen zu W1 beln aufrollt, die nach einer gewissen Wegstrecke als mehr oder minder stabiles Wirbelsystem abwandern.

Für solche Wirbel sprechen die Abweichungen der gemessenen Konzentrationsprofile von den für die rein diffusive Ausbreitung typischen Glockenkurven, und ferner die zeitlichen Schwankungen in der  $\text{CO}_2$ -Anzeige, wenn mit der Meßsonde an ein und derselben Stelle des Vermischungsfeldes das Gas gleichmäßig abgesaugt wurde.

Besonders auffallend sind die bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten  $w_2$  auftretenden Minima in den  $\text{CO}_2$ -Konzentrationsprofilen bei etwa  $x = 0,2 \text{ cm}$ , wo also im Zeitmittel mehr  $\text{O}_2$  vorhanden war als bei kleineren und größeren  $x$ -Werten, s. besonders die Bilder 2d und 2e. Man könnte hier zunächst an Meßfehler denken etwa dadurch, daß schon bei einem periodischen Abwechseln von reinem  $\text{CO}_2$  und reinem  $\text{O}_2$  vor der Meßsondenpitze mit gleich langen Perioden für beide Gase trotzdem der  $\text{O}_2$ -bevorzugt in die Wärmehaftpigmente gelangt, weil wegen s'iner

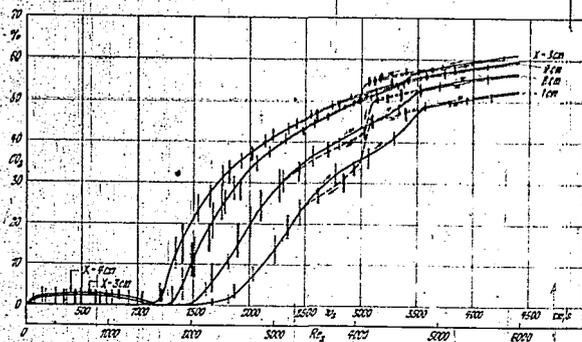


Bild 5.  $\text{CO}_2$ -Konzentration an der Wand bei steigender (volle Punkte und ausgezogene Kurve) und fallender (Kreise- und gestrichelte Kurve) Geschwindigkeit  $w_2$ ;  $w_1 = 2 \text{ cm/s}$ .



Bild 6. Qualitatives Schema der sich einrollenden Diskontinuitätsfläche mit drei verschiedenen Stellungen der Meßsonde.

geringeren Dichte zur Beschleunigung in der Verbindungslung zwischen Meßstelle und Wärmeleitfähigkeitszelle ein geringeres Druckgefälle notwendig ist als beim  $CO_2$ . Aber dieser Fall trifft unter den benutzten Versuchsbedingungen nicht zu; denn bei der als Meßsondenspitze benutzten engen Injektionsnadel und den langsamen Absauggeschwindigkeiten ist der Druckabfall zwischen Meßstelle und Wärmeleitfähigkeitszelle allein durch die Zähigkeit bestimmt, und diese ist für  $CO_2$  geringer als für  $O_2$ .  
Bedeutung

2.  $u_{0,2}^2 =$  gesamte Anlaufkorrektur<sup>2</sup>), um das Gas von der Geschwindigkeit Null auf die mittlere Geschwindigkeit  $u_0$  im Innern der Injektionsnadel zu bringen bei einer Absauggeschwindigkeit von  $0,05 \text{ cm}^3/\text{s}$ .  
 $p_{p1} =$  Druckabfall in der Injektionsnadel (0,15 mm innerer Dmr., 45 mm Länge) bei derselben Absauggeschwindigkeit.  
 $p_{p2} =$  Druckabfall im Verbindungsrohr (0,5 mm innerer Durchmesser, 320 mm Länge) zwischen Injektionsnadel und Wärmeleitfähigkeitszelle bei derselben Absauggeschwindigkeit.

so ergibt sich für  $CO_2$ :  
 $2u_0^2 + p_{p1} + p_{p2} = 0,15 + 27,3 + 1,57 = 29,02 \text{ g/cm}^2$  (4)  
für  $O_2$ :  
 $2u_0^2 + p_{p1} + p_{p2} = 0,10 + 37,3 + 2,18 = 40,08 \text{ g/cm}^2$  (5)

Bei vorgegebenem Druckabfall zwischen Meßstelle und Wärmeleitfähigkeitszelle hätte also höchstens zweifelt  $CO_2$  abgesaugt werden können, so daß im  $CO_2$  Konzentrationsprofil vielleicht ein Maximum vorgelagert werden könnte, wo keines besteht; auf keinen Fall aber kann damit ein  $CO_2$ -Minimum erklärt werden. Dieses muß also reell sein und wie ist es nun zu erklären? Es ist die Ansicht geäußert worden), daß sich ein drehender  $O_2$ -Wirbel wegen der Zentrifugalkräfte in einem dichterem Medium, wie z. B.  $CO_2$ , länger unvormischt halten könnte als ein  $CO_2$ -Wirbel in dem dünneren  $O_2$ . Diese Erklärung könnte vielleicht richtig sein, wenn bei der binären Vermischung bestanden zur Ausbildung reiner  $O_2$ -Wirbel Voraussetzung bestanden hätte. Dies ist aber nicht der Fall, denn in dem  $O_2$ -Strom ist nirgends eine Diskontinuitätsfläche im Geschwindigkeitsprofil, und etwaige Einlaufstörungen ganz oben bei der  $O_2$ -Zuführung (vgl.

Bild 1) haben sich auf der 40 cm langen Anlaufstrecke bei einer Reynoldsschen Zahl  $Re_0 = 72$  schon längst (folgeläufigen?). Die einzige Diskontinuitätsfläche, die sich einrollen und damit zur Wirbelbildung führen kann, liegt zwischen den mit verschiedenen Lineargeschwindigkeiten einströmenden  $CO_2$ - und  $O_2$ -Strömen selbst. In den hier entstehenden Wirbeln ist gleichzeitig sowohl  $CO_2$  als auch  $O_2$  vorhanden und aus dem ganzen Einrollmechanismus heraus wird man die auftretenden Mischungen in den  $CO_2$  Konzentrationsprofilen erklären müssen. Ein qualitatives Augenblicksbild einer sich einrollenden Diskontinuitätsfläche ist in Bild 6 wiedergegeben. Läßt man nun diese über die ebenfalls eingezeichnete Meßsondenspitze langsam nach unten abwandern, so könnte man sich wohl trotz einer gleichzeitigen Gestaltsänderung der Diskontinuitätsfläche vorstellen, daß im Zeitmittel mehr  $O_2$  vor der Meßsondenspitze kommt als  $CO_2$ , wenigstens in der Stellung I, während in der Stellung II sicher und in der Stellung III vielleicht mehr  $CO_2$  angezeigt wird. Natürlich ist über den Einrollmechanismus solcher Diskontinuitätsflächen noch zu wenig Quantitatives bekannt, als daß man diese hier vermutete Deutung der  $CO_2$ -Mischungen als gesichert ansehen könnte. Auf jeden Fall aber existieren sie, und das bedeutet, daß im Zeitmittel in solchen sich ausbildenden Wirbeln die beiden die Teilchen auch gegen ihr Konzentrationsgefälle transportiert werden können, ein grundsätzliches Unterscheid zu dem Transportmechanismus bei reiner Diffusion und auch bei der ausgebildeten turbulenten Mischbewegung. Die Beschreibung der Raumverteilung eines turbulentes Freistrahles nach W. Tollmien) und den Prandtl'schen Austauschgröße  $l$  dürfte daher zu formal sein und nicht dem wirklichen Vermischungsmechanismus gerecht werden, selbst wenn sich mit diesem Angängigkeitsprofile richtig wiedergeben lassen.

Die in Bild 4 und 5 gezeichneten Hystereseschreibungen sind wohl nur durch bestimmte stationäre Strömungszustände, vielleicht besser gesagt Wirbelssysteme, von merklicher Stabilität zu erklären. Interessant ist dabei, daß einerseits die Hysterese an der Rohrwand stärker ausgeprägt erscheint als in der Rohrmitte und daß andererseits diese Hystereseschreibungen nur zwischen  $x = 4$  und  $x = 4 \text{ cm}$  gefunden werden, nicht aber mehr in größeren Abständen  $x$ . Für  $x = 4 \text{ cm}$  hat nach W. Tollmien (l. c.) das aus einem unendlich kleinen Loch austretende sich kegelförmig verbreiternde Freistrahlschon einen Dmr. von  $d = 2 \cdot 0,214 \cdot x = 0,428 \cdot 4 = 1,712 \text{ cm}$  angenommen und füllt damit das Außenrohr mit einem Dmr. von  $2 \text{ Dmr.} = 2,42 \text{ cm}$  schon recht weitgehend aus. Das aber bedeutet offenbar, daß die Hystereseschreibungen noch relativ geraden Strömungszustände in dem Augenblick verschwinden, wo sich die Tollmien'sche turbulente Freistrahllzone bis zur Rohrwand verbreitert hat. Daß die Struktur dieser Freistrahllzone wahrscheinlich anders ist als von Tollmien angenommen wurde (vgl. oben), tut dabei nichts zur Sache, denn die Breite dieser Freistrahllzone ist ja experimentell an Geschwindigkeitsprofilen bestätigt.

Nach diesen rein hydrodynamischen Betrachtungen können wir zum Ausgangspunkt der ganzen Arbeit zurückkehren: Entwicklung einer Apparatur zur kinetischen Untersuchung sehr schnell verlaufender homogener Gasreaktionen, bei welchen eine therapeutisch labile Ausgangskomponente vorkommt. Das Problem bestand, wie in der Einleitung erwähnt, darin, für diese Komponente die Aufheizzeit möglichst herabzudrücken, und wir wollen nun ansehen, wie weit das gelingt.

Nach dem in Bild 7 dargestellten Modellversuchen wird in einer Reaktionszone von 2,4 cm Dmr. und 2 cm Länge erst bei Strömungsgeschwindigkeiten  $u_0 > 1500 \text{ cm/s}$  etwas von dem in der Mitte zugeführten  $CO_2$  an die Wand gelangen.

) E. Schmidt, Bemerkung im Seminar am 17. 6. 1940.  
) Versuche Prandtl's, Tietjens', Hydro- und Aeromechanik Bd. II, S. 25, Beibl. 192.  
) A. Busemann, Bemerkung im Seminar am 17. 6. 1940.

) A. Naumann, Diss. Leipzig 1931.  
) W. Tollmien, Z. angew. Math. Mech. Bd. 6 (1926), S. 468.

so daß sich für kleinere Geschwindigkeiten  $w_2$  störende Reaktionen an den heißen Gefäßwänden werden ausschließen lassen. Die Geschwindigkeit des äußeren Gasstromes war dabei auf  $w_1 = 5$  cm/s konstant gehalten. Der Linear-geschwindigkeit von  $w_2 = 1500$  cm/s entspricht in der 0,109 cm weiten Aufheizkapillare eine Volumengeschwin-digkeit von  $\frac{1500}{4} = 375$  cm<sup>3</sup>/s, und zu deren Aufheizung würde bei Atmosphärendruck eine Wegstrecke von 30 cm nach der vorangehenden Arbeit ausreichen. Das Gas mit der thermisch labilen Ausgangskomponente würde also nur etwa  $\frac{30}{1500} = 2 \cdot 10^{-2}$  s in der Aufheizzone ver-weilen (eventuell noch kürzere Zeiten, wenn im Reaktions-apparat bei Unterdruck gearbeitet wird); und das dürfte für sehr viele reaktionskinetische Untersuchungen genügen. Auf jeden Fall ist diese Aufheizzeit wesentlich kürzer als die 1 bis 20 s (ebenfalls auf Atmosphärendruck in der Reak-tionszone bezogen) in dem früheren Apparat, der für die Untersuchung von Systemen mit nur thermisch stabilen Ausgangskomponenten gedacht war.

#### V. Zusammenfassung.

Mit der in Bild 1 dargestellten Versuchsanordnung wurden die Vermischungsfelder zwischen zwei konzentrischen ver-schieden schnellen Gasströmen ausgemessen. Der äußere Gasstrom ( $O_2$ ) hatte durchweg eine Linear-geschwindigkeit von  $w_1 = 5$  cm/s und war laminar, der innere Gasstrom ( $CO_2$ ) war mit  $w_2 = 100$  bis 4000 cm/s teils laminar, teils turbulent (kritische Geschwindigkeit  $w_2 = 1700$  cm/s).

Bei kleinen  $CO_2$ -Geschwindigkeiten  $w_2 < 400$  cm/s er-gaben sich glockenförmige Konzentrationsprofile, die den bei anderweitigen Diffusionsvorgängen beobachteten recht ähnlich sind.

Bei größeren  $CO_2$ -Geschwindigkeiten traten an ein und derselben Stelle des Vermischungsfeldes zeitliche Konzen-trationsschwankungen auf. Zugleich änderte sich der Cha-rakter der  $CO_2$ -Konzentrationsprofile völlig: Das Maximum in der Rohrmitte erhob sich säulenartig aus einem über den

<sup>1)</sup> Der größte Teil der in Bild 1 dargestellten 10 cm langen An-laufstrecke bildet in dem wirklichen Versuchsaufbau die Aufheizzone; vergleiche die vorangehende Arbeit von G. Dankhöfer und A. Sander.

übrigen Rohrquerschnitt fast konstanten Konzentrations-plateau, wobei an der Übergangsstelle spärliche Minima im Konzentrationsverlauf auftraten. Die Höhe der Konzen-trationsplateaus wächst mit Annäherung des inneren Gas-stromes an die turbulente Strömungsform fast sprunghaft an.

Oberhalb bestimmter Geschwindigkeiten  $w_2$  (die Ge-schwindigkeit des äußeren  $O_2$ -Stromes betrug stets  $w_1 = 5$  cm/s) traten in einem begrenzten Gebiet des Vermischungsfeldes (vgl. die Bilder 4 und 5) Hystereserscheinungen auf; derart, daß an ein und derselben Stelle des Vermischungsfeldes bei langsam steigenden  $w_2$ -Werten andere Konzen-trationen gemessen wurden als bei langsam fallenden. Die Hystereserscheinungen sind besonders stark in der Nähe der Wand des Außenrohres.

Vorziehen kann man die Messergebnisse nur unter Be-rücksichtigung der besonderen Verhältnisse, die in einem sich bildenden Wirbelfeld vorliegen. Die merkwürdigen Minima in den gemessenen  $CO_2$ -Konzentrationsprofilen weisen darauf hin, daß in solchen sich ausbildenden Wirbel-feldern Teilchen im Zeitmittel auch gegen ihr Konzen-trationsgefälle transportiert werden können, also anders als bei der reinen Diffusion oder auch der isotrop turbulenten Mischbewegung. Es ist damit fraglich, ob die Struktur eines Freistrahles mit den Prandtlischen Größen  $e$  (= Austausch-größe) und  $l$  (= Mischungsweg) wirklich beschrieben werden kann, so wie es z. B. W. Tollmien getan hat, selbst wenn sich damit die experimentell gemessenen Geschwindigkeits-profile richtig wiedergeben lassen.

Die gefundenen Hystereserscheinungen, die auf mehr oder minder stabile Strömungszustände bzw. Wirbelsysteme hinweisen, verschwinden interessanterweise gerade in dem Augenblick, wo der nach W. Tollmien berechenbare rota-tionssymmetrische Freistrah, der sich kegelförmig ausbreitet, fast bis zur Wand des Außenrohres vorgedrungen ist.

Auf Grund der ausgemessenen Vermischungsfelder kann man abschätzen, daß sich in der schon früher beschriebenen Apparat für die Untersuchung sehr schneller homogener Gasreaktionen die Aufheizzeit für die eine Komponente auf etwa  $2 \cdot 10^{-2}$  s herabdrücken läßt (gegen 4 bis 20 s früher), so daß auch Systeme mit thermisch labilen Ausgangsstoffen, wie sie Peroxyde oder das Dinitetraäthyl darstellen, der Untersuchung zugänglich sind, ohne daß man dabei störende Wandeneinflüsse befürchten müßte.

TITLE PAGE

11. Gasdynamische Beiträge zur Auswertung von Flammen-  
versuchen in Rohrstrecken.  
Aerodynamic contributions to the evaluation of  
flame experiments in tube galleries.

Frame Nos. 129 - 149

## GASDYNAMISCHE BEITRÄGE ZUR AUSWERTUNG VON FLAMMENVERSUCHEN IN ROHRSTRECKEN.

Von Gerhard Dankbäcker und Adam Schmidt.

(Bericht aus dem Institut für Motorenforschung der Luftfahrtforschungsanstalt Hermann Göring, Braunschweig.)

### Einleitung.

Bei der theoretischen Auswertung der Verbrennungsrechnungen in geraden Rohrstrecken, die experimentell schon vielfach untersucht wurden<sup>1)</sup>, sind oft nähere Angaben über die Zustandsgrößen Druck, Dichte, Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit in den einzelnen Gasteilen erforderlich. Das gilt besonders für das noch Unverbrannte, wo z. B. der plötzliche Umschlag der langsamen Flammenverbrennung in die schnelle detonative heute noch ungeklärt ist. Unter der vereinfachenden Annahme der eindimensionalen Strömung sind nun weitgehende Aussagen möglich auf Grund der vermeßbaren Größen, wie Flammgeschwindigkeit, Stoßwellengeschwindigkeit (Schlierenaufnahme), indizierte Drucke, sofern man einige allgemein bekannte gasdynamische Überlegungen über nichtstationäre Strömungsvorgänge in Röhren heranzieht. Man findet die dazu nötigen Formeln allerdings nirgends in geeigneter Weise zusammengestellt, so daß bisher eine entsprechend sorgfältige Auswertung solcher Flammenversuche in Röhren fast durchweg unterblieben ist. Viele dieser Versuche sind auch so angelegt gewesen, daß eine nachträgliche theoretische Auswertung nur sehr schwer oder überhaupt nicht durchführbar ist. Das Ziel dieser Arbeit ist daher eine kurze Ableitung und Zusammenstellung der in Betracht kommenden Formeln mit den dazugehörigen Kurvenbildern.

### 1. Die Stoßwelle.

Seit Riemann<sup>2)</sup> ist bekannt, daß bei der eindimensionalen Gasströmung in Röhren unter gewissen Bedingungen un stetige Änderungen der Zustandsvariablen  $p, v, w, d. h.$  Druck, spezifisches Volumen und lineare Strömungsgeschwindigkeit eintreten können. Man bezeichnet die Erscheinung als Stoß, und wir wollen sie unter Vernachlässigung der Reibung und Wärmeleitung im folgenden etwas näher behandeln. In ein langes Rohr, das zunächst mit einem ruhenden einheitlichen Gas gefüllt sei, werde von links her ein Stempel mit der konstanten Geschwindigkeit  $w$  hineingedrückt, vgl. Fig. 1.

<sup>1)</sup> Vgl. W. Joat, Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen (1929), S. 89–91 und S. 134–207, sowie die dort angegebene umfangreiche ältere Literatur.

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. Riemann, Gesammelte mathem. Werke 2. Aufl. (1876), S. 153.

Unmittelbar vor dem Stempel nimmt das Gas die Geschwindigkeit  $w_1 = w$  an, während weiter rechts das Gas noch die Geschwindigkeit  $w_2 = 0$  besitzt. Zwischen den beiden Medien  $\bar{2}$  und  $\bar{1}$  entsteht eine Stoßwelle. Sie läuft vor dem Stempel

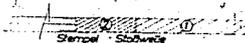


Fig. 1.

Stoßwelle vor einem gleichförmig bewegten Stempel.

her und führt immer mehr Gas vom Zustand  $\bar{2}$ , gekennzeichnet durch  $p_2, v_2, w_2$ , in den Zustand  $\bar{1}$  mit den Größen  $p_1, v_1$  und  $w_1$  über. Zur Veranschaulichung dient das folgende Zeit-Weg-Diagramm ( $t$ - $x$ -Diagramm), Fig. 2.

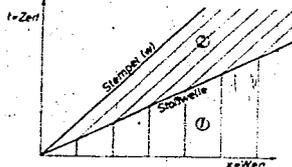


Fig. 2.

Zeitwegdiagramm der Stoßwelle vor einem gleichförmig bewegten Stempel.

Trägt man den Ort  $x$  des gleichförmig bewegten Stempels für jeden Zeitpunkt  $t$  ein, so erhält man eine Gerade. Der Stoßwelle wird eine schwächer ansteigende Linie entsprechen. Die Bahnen der einzelnen Gasteilchen erscheinen als geknickte Kurvenzüge. Die Geschwindigkeit, mit der der Stoß durch das Rohr läuft, sei  $w_3$ . Im  $t$ - $x$ -Diagramm ist  $w_3$  durch den Cotangens des Winkels gegeben, unter dem die der Stoßwelle entsprechende Linie ansteigt.

Die Ableitung der für eine Stoßwelle gültigen Gleichungen beruht auf den drei Erhaltungssätzen: Erhaltung der Masse (auch als Kontinuitätssatz bezeichnet), des Impulses und der Energie.

<sup>3)</sup> Dabei soll hier sowie nachfolgend die erste Zahl des Doppelindex stets den Ausgangszustand, die zweite Zahl den Endzustand bei dem betreffenden Stoß kennzeichnen.

Wir verfolgen in Fig. 3 das Fortschreiten der Stoßwelle in einem Zeit-Weg-Diagramm, das zwischen zwei Momentbildern für die Zeiten  $t$  und  $t'$  aufgespannt ist;  $t' - t$  ist der Einfachheit halber als Zeiteinheit angenommen. Bezeichnet  $m_{12}$  die je Zeit- und Querschnittseinheit von der Stoßwelle erfaßte Masse (Dimension =  $g \text{ cm}^{-2} \text{ sek.}^{-1}$ ), so folgt aus Fig. 3

$$m_{12} v_2 = a_{12} - w_1 \quad (1)$$

Ebenso gilt mit dem gleichen  $m_{12}$

$$m_{12} v_2 = a_{12} - w_1 \quad (2)$$

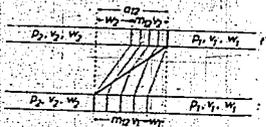


Fig. 3. Zeitwegdiagramm zur Ableitung der Kontinuitätsgleichung.

Aus beiden Gleichungen folgt durch Subtraktion die Kontinuitätsgleichung

$$w_2 - w_1 = -m_{12} (v_2 - v_1) \quad (3)$$

w, kann dabei, wie in Fig. 3 angenommen, auch von Null verschieden sein, während in Fig. 2 der spezielle Fall  $w_1 = 0$  vorlag<sup>1)</sup>.

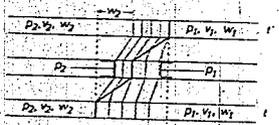


Fig. 4. Zeitwegdiagramm zur Ableitung von Impuls- und Energiegleichung.

Zur Formulierung des Impulsatzes beobachten wir die je Zeit- und Flächeneinheit durch die Stoßfront tretende Masse  $m_{12}$  (vgl. Fig. 4). Sie gewinnt den Impuls  $w_2 m_{12} - w_1 m_{12}$  unter dem Einfluß der Kräfte  $p_2$  von links und  $-p_1$  von rechts. Damit folgt

$$(w_2 - w_1) m_{12} = p_2 - p_1 \quad (4)$$

<sup>1)</sup> Wir verwenden hier wie nachstehend im Gegensatz zu R. Becker, Zschr. Physik 8, 321-362 (1922), dem auch die meisten Darstellungen der Verbrennungsberechnungen in Bohren folgen (vgl. z. B. W. Jost, l. c. S. 163), ein mit dem Rohr festverbundenes Koordinatensystem, worauf uns Herr Dr. Guderley in freundlicher Weise hingewiesen hat.

Bezeichnet  $u$  die innere Energie des Gases, bezogen auf die Masseneinheit, so erhält man für den Energiesatz

$$m_{12} \left( u_2 + \frac{w_2^2}{2} - u_1 - \frac{w_1^2}{2} \right) = p_2 w_2 - p_1 w_1 \quad (5)$$

Aus (3) und (4) ergibt sich

$$m_{12} = \pm \sqrt{\frac{p_2 - p_1}{v_2 - v_1}} \quad (6)$$

Für den von uns zunächst behandelten Fall einer von links nach rechts durch das Gas laufenden Welle ist stets  $m_{12} > 0$ , d. h. es ist das obere Zeichen vor der Wurzel in Gl. (6) zu benutzen. Dabei kann allerdings nach Gl. (1) bzw. (2) auch  $v_{12} \leq 0$  sein, d. h. es würde sich gegebenenfalls die Stoßwelle relativ zum Rohr von rechts nach links bewegen, wenn nämlich die Lineargeschwindigkeit  $w_2$  bzw.  $w_1$  mit entsprechend großen Beträgen in derselben Richtung, von rechts nach links weisen und damit in die bisherigen Formeln wie allgemein üblich mit negativen Vorzeichen einzusetzen sind; vgl. Fig. 6.

Eine zweite Möglichkeit stellt die von rechts nach links durch das Gas laufende Stoßwelle dar, wie sie z. B. entstehen würde, wenn ein Stempel von rechts her in ein Rohr hineingedrückt wird. Im allgemeinen Falle kann hier wiederum

$v_{12} \geq 0$  sein; vgl. die Fig. 7 und 8, in denen sich jetzt der durch den Index 1 gekennzeichnete Anfangszustand auf der linken Seite befindet, während er bisher in den Fig. 2 bis 6 rechts lag. Die Gleichungen für die von rechts nach links über das Gas laufende Stoßwelle lassen sich an Fig. 7 oder vielleicht noch einfacher an Fig. 8 ablesen. In letzterer weisen die linearen Geschwindigkeiten (Dimension =  $\text{cm sek.}^{-1}$ )  $w_1, w_2$  und  $a_{12}$  alle von links nach rechts, d. h. sie besitzen in der bisherigen Schreibweise alle positives Vorzeichen. Die Stoßwelle selbst frißt sich von rechts nach links durch das Gas mit einer Schnelligkeit (Dimension =  $\text{g cm}^{-2} \text{ sek.}^{-1}$ ) vom Betrage  $m_{12}$ . Damit folgt für die bisherigen Beziehungen (1) bis (5)

$$a_{12} - w_1 = -(a_{12} - w_1) = v_1 m_{12} \quad (1a)$$

$$a_{12} - w_2 = -(a_{12} - w_2) = v_2 m_{12} \quad (2a)$$

$$w_2 - w_1 = m_{12} (v_2 - v_1) \quad (\text{Kont.-Satz}) \quad (3a)$$

$$m_{12} (w_2 - w_1) = p_1 - p_2 \quad (\text{Imp.-Satz}) \quad (4a)$$

$$m_{12} \left( \frac{w_2^2}{2} + u_2 - \frac{w_1^2}{2} - u_1 \right) = w_1 p_1 - w_2 p_2 = -(w_2 p_2 - w_1 p_1) \quad (\text{Energie-Satz}) \quad (5a)$$

Vergleicht man die Formeln (1), (2), (3), (4) und (5) mit diesen Gleichungen, so erkennt man, daß man in jenen nur  $m_{12}$  durch  $-m_{12}$  ersetzen muß, um (1a) bis (5a) zu erhalten. Der von rechts nach links durch das Gas laufende

Stoß läßt sich also ebenfalls mit den früheren Gleichungen (1) bis (5) beschreiben, wenn man nur  $m_{12}$  als negative Größe einführt, d. h. es gilt in Gl. (6) das untere Vorzeichen vor der Quadratwurzel, das wir bisher noch nicht gedeutet hatten.

Setzt man den Ausdruck für  $m_{12}$  nach (6) in die Kontinuitätsgleichung (3) ein, so erhält man

$$v_2 - w_2 = \pm (v_2 - v_1) \sqrt{-\frac{p_2 - p_1}{v_2 - v_1}} \quad (7)$$

Aus (1) und (6) folgt für  $a_{12}$

$$a_{12} - w_1 = \pm v_1 \sqrt{-\frac{p_2 - p_1}{v_2 - v_1}} \quad (8)$$

Das obere Vorzeichen gilt wieder für die von links nach rechts durch das Gas laufende Stöße ( $m_{12} > 0$ ), also für Fig. 5 und 6, das untere Vorzeichen dagegen für die von rechts nach links laufenden Stöße ( $m_{12} < 0$ ), d. h. für die Fälle der Fig. 7 und 8.

Wir wollen nun die Energiegleichung auf eine einfachere Form bringen. Nach (5) gilt

$$m_{12}(u_2 - u_1) = -\frac{m_{12}}{2}(w_2 - w_1)(w_2 + w_1) + p_2 w_2 - p_1 w_1 \quad (9)$$

Andererseits ist nach der Impulsleichung (4)

$$m_{12}(w_2 - w_1) = p_2 - p_1 \quad (10)$$

also folgt

$$\begin{aligned} m_{12}(u_2 - u_1) &= -\frac{1}{2}(p_2 - p_1)(w_2 + w_1) + p_2 w_2 - p_1 w_1 \\ &= \frac{1}{2}(-p_2 w_2 + p_1 w_2 - p_2 w_1 + p_1 w_1) \\ &\quad + p_2 w_2 - p_1 w_1 \\ &= \frac{1}{2}(p_2 w_2 + p_1 w_2 - p_2 w_1 - p_1 w_1) \\ &= \frac{1}{2}(p_2 + p_1)(w_2 - w_1) \end{aligned} \quad (11)$$

Daher mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung (3)

$$m_{12}(u_2 - u_1) = -\frac{m_{12}}{2}(p_2 + p_1)(v_2 - v_1) \quad (12)$$

oder

$$2(u_2 - u_1) + (p_2 + p_1)(v_2 - v_1) = 0 \quad (13)$$

Die Gleichung wird Hugoniot-Gleichung<sup>1)</sup> genannt.  $u$  ist eine Funktion der thermischen Zustandsvariablen, als die man  $p, v$  wählen kann. Daher enthält Gleichung (13) lediglich die Zustandsgrößen  $p$  und  $v$  und entspricht im  $p-v$ -Diagramm bei gegebenem Anfangszustand  $p_1, v_1$  einer Kurve, ähnlich der Adiabaten oder der Isothermen. Für ein ideales Gas ist

$$u_2 - u_1 = c_v(T_2 - T_1) = \frac{1}{\gamma - 1}(p_2 v_2 - p_1 v_1) \quad (14)$$

<sup>1)</sup> Hugoniot gelangte durch konsequente Anwendung des Energieprinzips zu dieser Gleichung (Journ. de l'école polytechn. Paris, Heft. 58 (1859) S. 1 bis 125).

Hierbei bedeutet  
 $c_v$  spezifische Wärme bei konstantem Volumen,  
 $c_p$  spezifische Wärme bei konstantem Druck,  
 $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$  Verhältnis der spezifischen Wärmen,  
 $T$  absolute Temperatur.

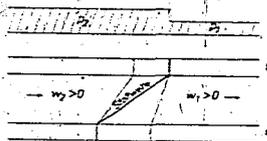


Fig. 5. Die von links nach rechts durch das Gas laufende Stoßwelle:  $m_{12} > 0$  ( $a_{12} > 0$ ).

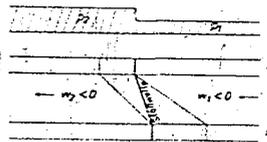


Fig. 6. Die von links nach rechts durch das Gas laufende Stoßwelle:  $m_{12} > 0$  ( $a_{12} < 0$ ).

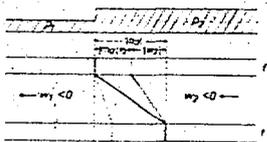


Fig. 7. Die von rechts nach links durch das Gas laufende Stoßwelle:  $m_{12} < 0$  ( $a_{12} < 0$ ).

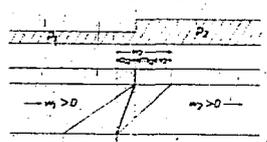


Fig. 8. Die von rechts nach links durch das Gas laufende Stoßwelle:  $m_{12} < 0$  ( $a_{12} > 0$ ).

000132

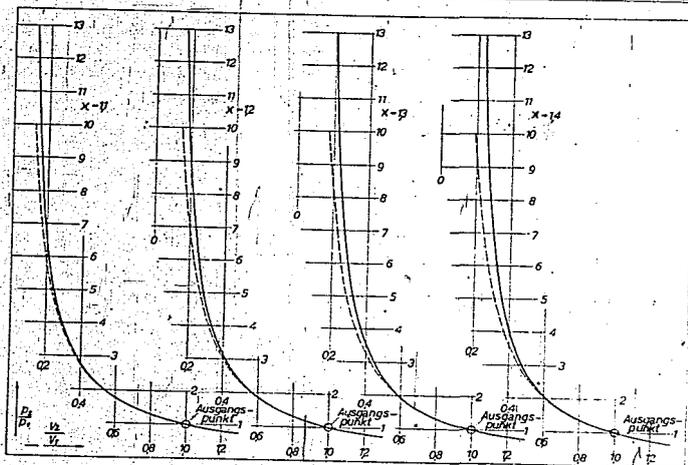


Fig. 9.

Hugoniot-Kurven (—) und Isentropen (---) für  $x = 1,1$  bis  $1,4$  im  $p$ - $v$ -Diagramm.

Aus Gleichung (13) und (14) ergibt sich also für die Hugoniot-Gleichung eines idealen Gases:

$$(p_2 + \frac{1}{2} p_1) (v_2 - v_1) + \frac{2}{x-1} (p_2 v_2 - p_1 v_1) = 0, \quad (16)$$

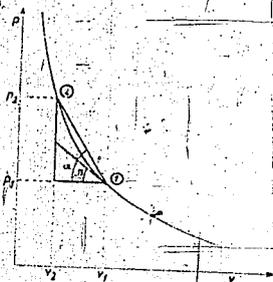


Fig. 10.

Zur Diskussion der Hugoniotkurve (—).

Sie ist dimensionslos in Fig. 9 dargestellt<sup>1)</sup>. Mit Hilfe der Hugoniot-Kurve läßt sich eine bekannte Diskussion der Stoßgleichungen ausführen. (Vgl. R. Becker, l.c.) Aus Fig. 10 liest man z. B. ab

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{p_2 - p_1}{v_2 - v_1} = -m_{12}^2 \quad [\text{vgl. Gl. (6)}], \quad (16)$$

Zieht man die Tangente an die Hugoniot-Kurve im Punkte ①, so ist dies gleichzeitig eine Tangente an die Isentrope  $S = \text{konst.}$  durch 1, wie wir weiter unten sehen werden:

$$\operatorname{tg} \beta = \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_s = -\frac{x p_1}{v_1} \quad (17)$$

Nun ist für  $v_2 < v_1$ , also für Verdichtungsstöße, nach Fig. 10

$$\left| \frac{p_2 - p_1}{v_2 - v_1} \right| \operatorname{tg} \alpha > \left| \operatorname{tg} \beta \right| = \left| \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_s \right| \quad (18)$$

<sup>1)</sup> Zum Vergleich ist die Isentrope durch den Ausgangszustand ① eingetragen, deren Beziehung zur Hugoniot-Kurve uns weiter unten noch beschäftigen wird. Man kann nämlich zeigen, daß Verdichtungsstöße mit Entropievermehrung, Verdünnungsstöße aber mit einer Entropieabnahme verbunden sind, und daraus den Schluß ziehen, daß Verdünnungsstöße dem II. Hauptsatz widersprechen und daher nicht auftreten können.

Es ist daher (nach (8))

$$a_{12} - w_1 = v_1 \sqrt{\frac{1 - \frac{p_2 - p_1}{p_1}}{v_2 - v_1}} > v_1 \sqrt{\frac{\kappa p_1}{v_1}} = \sqrt{\kappa p_1} v_1 = a_1 \quad (19)$$

oder

$$a_{12} > a_1 + w_1 \quad (20)$$

( $a_1$  = Schallgeschwindigkeit im Ausgangsmedium (1)).

Das bedeutet: Verdichtungsstöße breiten sich relativ zum strömenden Medium, dessen Eigengeschwindigkeit hier  $w_1$  ist, mit Überschallgeschwindigkeit aus.

Für die Behandlung der Stoßwelle stehen entsprechend den 3 Erhaltungssätzen von Masse, Impuls und Energie stets 3 Gleichungen zur Verfügung, wobei besonders die obigen Gleichungen (15), (7) und (8) in Frage kommen.

In diesen treten die 7 Veränderlichen

$$p_1, v_1, w_1, a_{12}, p_2, v_2, w_2$$

auf. Kennt man 4 dieser Größen, so sind demnach die 3 anderen festgelegt. Beispiele finden sich in den nachfolgenden Abschnitten.

2. Primäre Stoßwelle vor einer sich gleichförmig bewegenden Flamme.

Wir wollen nun unsere Ergebnisse zur Untersuchung einfacher Verbrennungsercheinungen in Rohren heranziehen. Ein naheliegendes Beispiel zeigt Fig. 11. In dem dargestellten Rohr werde eine brennbare Gasmasse am linken geschlossenen Ende entzündet. Dann läuft eine Flamme nach rechts mit einer Geschwindigkeit  $w_1$  relativ zum ruhenden Rohr, die vorläufig als konstant angenommen sei. Da das verbrauchte Gas nach links nicht entweichen kann und ein größeres Volumen einnimmt als im unverbrannten Zustand, schiebt die nach rechts brennende Flamme gleichsam das noch unverbrannte Gas vor sich her: es entsteht vor der Flamme eine Stoßwelle, ähnlich derjenigen, die wir in Fig. 1 beim Hineinstoßen eines Stempels in ein Rohr kennengelernt haben. Experimentell läßt sich nun die Geschwindigkeit der Flamme  $w_1$  oder der Stoßwelle  $a_{12}$  mit Hilfe von Flammen- bzw. Schlierenaufnahmen bestimmen (vgl. Fußnote 1) auf S. 547). Dabei stimmt die Flammengeschwindigkeit  $w_1$  in den meisten Fällen praktisch mit der linearen Strömungsgeschwindigkeit  $w_2$  in der Stoßwelle vor der Flamme überein, d. h. es gilt<sup>1)</sup>

$$w_1 \approx w_2 \quad (21)$$

<sup>1)</sup> Denn für eine durch das Rohr laufende Flamme gelten ja ebenfalls die Kontinuitätsgleichungen (1) bis (3) und S. 548 d. h.

$$m_{12} v_1 = m_2 - w_2 \quad \text{und} \quad w_2 - w_1 = -m_{21} (v_2 - v_1),$$

worin jetzt  $a_{12} = w_1$  und  $w_2 = 0$

Auf Grund der Überlegungen des ersten Abschnittes ist es nun möglich, aus  $w_2$  oder auch aus  $a_{12}$  die Größen  $p_2, v_2, T_2$  zu bestimmen, d. h. die thermischen Zustandsvariablen unmittelbar vor der Flamme. Die Rechnung liefert die ausgezogenen Kurven der Fig. 12 bis 15. Sie sind wieder dimensionslos angelegt, wobei auf den ursprünglichen, bekannten Füllzustand (1) des Rohres bezogen wurde. Insbesondere wurden sämtliche Geschwindigkeiten als Vielfaches der Schallgeschwindigkeit  $a_1$  angegeben. Hat man z. B.  $w_2 = 1,94 a_1$  gemessen, so findet man für  $\kappa = 1,3$  längs der punktierten Senkrechten

$$\frac{p_2}{p_1} = 7,6; \quad \frac{v_2}{v_1} = 0,26; \quad \frac{a_{12}}{a_1} = 1,40.$$

$$\frac{T_2}{T_1} = 1,96; \quad \frac{a_{12}}{a_1} = 2,61.$$

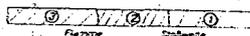


Fig. 11.

Primäre Stoßwelle vor einer sich gleichförmig bewegenden Flamme.

Wurde jedoch  $a_{12}$  gemessen, z. B.  $a_{12} = 2,61 a_1$ , so findet man zunächst auf der punktierten Waagerechten  $\frac{w_2}{a_1} = 1,94$  und kann dann längs der punktierten Senkrechten alle übrigen interessierenden Werte ablesen.

Ist das linke Ende des Rohres nicht geschlossen, liegt also Zündung am offenen Ende vor, so wird Gl. (21) im allgemeinen nicht mehr gelten, da wegen der Möglichkeit des Abblasens  $w_2 \neq 0$  ist: (vgl. Fußnote 1), S. 547. Solche Flammenversuche lassen sich mit den in dieser Arbeit entwickelten einfachen Methoden nur dann auswerten, wenn die Stoßwellengeschwindigkeit  $a_{12}$  und damit  $\frac{a_{12}}{a_1}$  aus Schlierenaufnahmen bekannt sind. Alle interessierenden Größen lassen sich dann wiederum in der schon angegebenen Weise aus den Fig. 12 bis 15 entnehmen.

Für kleine Werte von  $w_2/a_1$  lassen sich aus den Kurvenbildern die Größen  $p_2/p_1, v_2/v_1$  usw. nicht mehr, mit wünschenswerter Genauigkeit ablesen zu setzen ist, so daß durch Entfernung von  $m_2$  die Beziehung

$$w_1 = v_1 \frac{w_2}{v_2} \quad (22)$$

folgt; in der aber ist das spezifische Volumen  $v_2$  nach der Verleerung meist wesentlich größer als  $v_1$  vor derselben.

<sup>1)</sup> Z. B. gültig für stöchiometrische Kohlenwasserstoff-Luftgemische. Vgl. G. Damköhler, Jahrb. d. Deutsch. Luftfahrtforschung 1935 II, S. 62 bis 75, Zaubertafel 4.

000134

552 Damköhler u. Schmidt, Gasdynamische Beiträge zur Auswertung v. Flammversuchen usw. [Zsch. Elektrochem., 194, 17, Nr. 8, 1941]

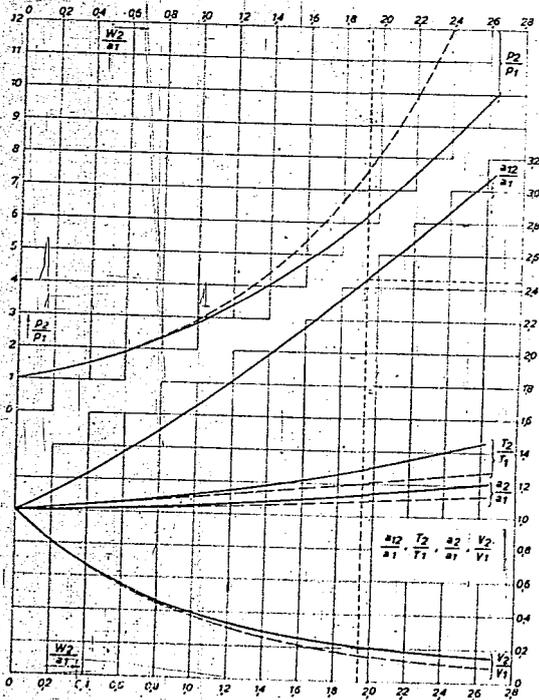


Fig. 12.

Die thermischen Zustandsvariablen beim Hugoniotstoß (—) und bei isentropischer Verdichtung (---) für  $\kappa = 1.1$ .

Darum sind in der folgenden Tabelle die Anfangsneigungen der Kurven zusammengestellt:

$$\frac{d(p_2/p_1)}{d(w_2/a_1)} = \kappa; \quad \frac{d(v_2/v_1)}{d(w_2/a_1)} = -1;$$

$$\frac{d(T_2/T_1)}{d(w_2/a_1)} = \kappa - 1; \quad \frac{d(a_2/a_1)}{d(w_2/a_1)} = \kappa - 1;$$

$$\frac{d(a_{12}/a_1)}{d(w_2/a_1)} = \kappa + 1;$$

Für  $w_2/a_1 = 0.1$ , was einer Flammgeschwindigkeit von etwa 30 m/sek. entspricht, und  $\kappa = 1.3$  folgt also z. B.:

$$\frac{p_2}{p_1} \approx 1 + \frac{v_2}{a_1} \frac{d(p_2/p_1)}{d(w_2/a_1)} = 1 + 0.1 \cdot 1.3 = 1.13,$$

$$\frac{v_2}{v_1} \approx 1 + \frac{w_2}{a_1} \frac{d(v_2/v_1)}{d(w_2/a_1)} = 1 - 0.1 \cdot 1 = 0.9.$$

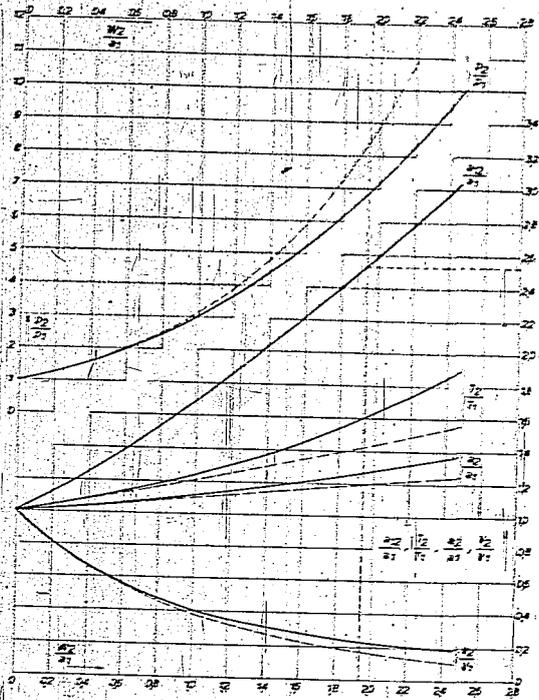


Fig. 13.

Die thermischen Zustandsvariablen beim Hugoniotstoß (—) und bei entsprechender Verdichtung (---) für  $\alpha = 1.2$ .

$$\frac{T_2}{T_1} \approx 1 + \frac{w_2}{a_1} \frac{d(T_2/T_1)}{d(w_2/a_1)} = 1 + 0.1 \cdot 0.3 = 1.03$$

$$\frac{p_2}{p_1} \approx 1 + \frac{w_2}{a_1} \frac{d(p_2/p_1)}{d(w_2/a_1)} = 1 + 0.1 \cdot 0.15 = 1.015$$

$$\frac{w_2}{w_1} \approx 1 + \frac{w_2}{a_1} \frac{d(w_2/w_1)}{d(w_2/a_1)} = 1 + 0.1 \cdot 0.575 = 1.0575$$

(Die Berechnung dieser Anfangswerte ist im Anfang ausgeführt.)

3. Reflexion der Stoßwelle an einer festen Wand.

Wir wollen untersuchen, welche Verhältnisse eintreten, wenn eine Stoßwelle auf eine feste Wand trifft. Als Beispiel werde man sich die in Abschnitt 2 behandelte Verbrennung in einem endlichen und beidseitig geschlossenen Rohr angefahrt. Fig. 16 gibt ein Zeit-Weg-Diagramm. Die Stoßwelle 12 (erzeugt durch eine Flamme oder durch einen Stempel) führt das ruhende Medium 3 in den Zustand 2, aber, nach ihrem Eintreten an der festen Wand bildet sich am rechten Ende der

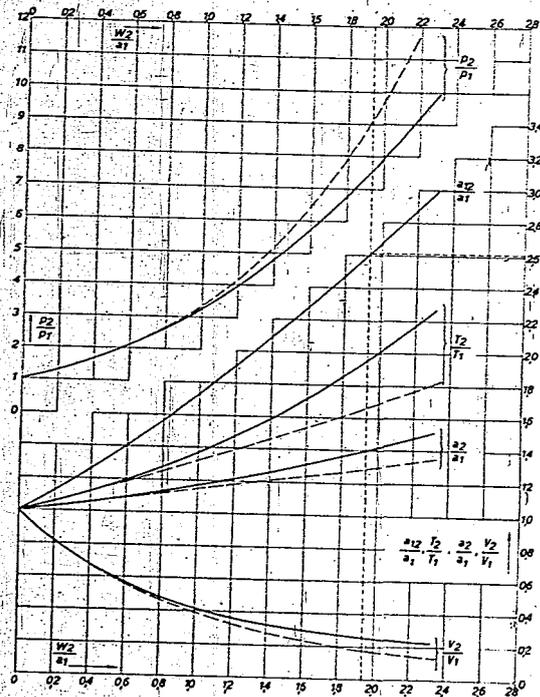


Fig. 14.

Die thermischen Zustandsvariablen beim Hugoniotstoß (—) und bei isentropischer Verdichtung (---) für  $\gamma = 1.3$ .

Zustand ③ aus, wobei  $w_3 = 0$  ist. Wir machen den Ansatz, daß am rechten Ende eine Stoßwelle 23 entsteht, die in das anströmende Gas ② hineinläuft, und die so zu bestimmen ist, daß am geschlossenen Ende  $w_3 = 0$  ist. Für diese „reflektierte Stoßwelle“ folgt dann nach Gl. (15) und (7)

$$(p_3 + p_2)(v_3 - v_2) + \frac{2}{\gamma - 1}(p_3 v_3 - p_2 v_2) = 0, \quad (22)$$

$$(w_3 - w_2) = + (v_3 - v_2) \sqrt{-\frac{p_3 - p_2}{v_3 - v_2}} \quad (23)$$

mit  $w_3 = 0$ . (24)

Dabei muß von den in Gl. (7) zur Auswahl stehenden Vorzeichen für Gl. (23) das untere gewählt werden, da die Stoßwelle 23 von rechts nach links läuft. Sind in Gl. (22) und (23)  $p_2, v_2, w_2$  bekannt, so lassen sich  $p_3$  und  $v_3$  bestimmen.

Veranschaulicht man sich die Verhältnisse in einem  $p-v$ -Diagramm, so erhält man Fig. 17.

Die Werte  $p_2, v_2$  erfüllen Gl. (15), d. h. ② liegt auf der Hugoniot-Kurve 12 durch 1. Ebenso

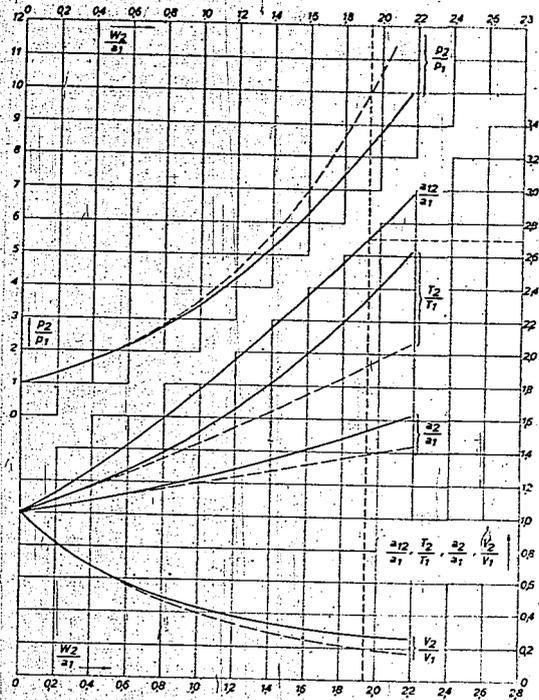


Fig. 16.

Die thermischen Zustandsvariablen beim Hugoniotstoß (—) und bei isentropischer Verdichtung (---) für  $x = 1.4$ .

liegt ③ nach (22) auf der Hugoniot-Kurve 23 für die zweite Stoßwelle durch den neuen Ausgangszustand ②. Die beiden Hugoniot-Kurven fallen nicht zusammen, und man muß für den zweiten Stoß durch ② eine neue, gegenüber der ersten verzerrte Hugoniot-Kurve ziehen. Die formale Symmetrie der Hugoniot-Gleichung für den ersten Stoß (mit ① als Ausgangspunkt)

$$(p_2 + p_1)(v_2 - v_1) + \frac{2}{x-1}(p_1 v_1 - p_2 v_2) = 0 \quad (15)$$

und der für den zweiten Stoß gültigen Gleichung (② als Ausgangspunkt)

$$(p_2 + p_2')(v_2 - v_2') + \frac{2}{x-1}(p_2 v_2 - p_2' v_2') = 0, \quad (22)$$

die zu einer gegenteiligen Annahme verleiten könnte, besagt nämlich lediglich, daß wegen der Gültigkeit von (15) die Werte  $p_2, v_2$  die Gl. (22) erfüllen, wenn man sie an Stelle von  $p_1, v_1$  in (22) einsetzt, so daß also ② auf der unteren Verlängerung der Hugoniot-Kurve 23 liegt (vgl. Fig. 17),

nicht aber ③ auf der oberen Verlängerung von der Hugoniot-Kurve 12. Bemerkenswert ist noch, daß der Punkt ③ auf der Diagonale des Rechtecks ① A ② B liegen muß, denn aus Gl. (7) und (23) folgt wegen  $w_1 = w_2 = 0^1$ )

$$(v_2 - v_1)(p_2 - p_1) = (v_2 - v_1)(p_2 - p_1) = -w_2^2 \quad (25)$$

oder

$$(v_2 - v_2)(v_2 - v_1) = (p_2 - p_1)(p_2 - p_2), \quad (26)$$

$$(v_2 - v_1)(v_2 - v_1) = (p_2 - p_1)(p_2 - p_2). \quad (27)$$

Für die Untersuchung von Verbrennungsercheinungen ist wieder der Fall von Interesse, daß bei bekanntem Ausgangszustand ① die Flammengeschwindigkeit relativ zum Rohr  $w_1 \approx w_2$  gemessen wurde. Nach Abschnitt 2 und Fig. 12 bis 15

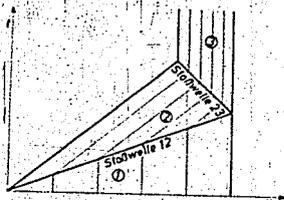


Fig. 16. Reflexion der Stoßwelle an einer festen Wand.

ist dann das Medium ② ebenfalls als bekannt anzusehen, und Zustand ③ kann jetzt berechnet werden. Die Fig. 18 bis 21 geben die Abhängigkeit der wiederum auf den Füllzustand bezogenen dimensionslosen Größen  $\frac{p_2}{p_1}, \frac{v_2}{v_1}, \frac{T_2}{T_1}, \frac{a_2}{a_1}$  und des Dichteverhältnisses  $\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{v_1}{v_2}$  von  $\frac{w_2}{a_1}$ .

Um auch die Auswertung von Schlierenaufnahmen zu ermöglichen, sind noch die Größen  $a_{12}$  und  $\frac{a_{23}}{a_1}$  eingetragen.

Ist wieder wie im Zahlenbeispiel des vorigen Abschnittes  $w_2 \approx 1,94 a_1$  für  $\alpha = 1,3$  gemessen worden, so erhält man aus Fig. 20 die folgende Tabelle:

$\frac{p_2}{p_1} = 7,6$	$\frac{v_2}{v_1} = 0,26$	$\frac{T_2}{T_1} = 1,96$	$\frac{a_{12}}{a_1} = 4,40$	$\frac{a_{23}}{a_1} = 2,61$	$\frac{w_2}{a_1} = 1,94$
$\frac{p_2}{p_1} = 36,0$	$\frac{v_2}{v_1} = 0,086$	$\frac{T_2}{T_1} = 3,08$	$\frac{a_{12}}{a_1} = 1,75$	$\frac{a_{23}}{a_1} = 0,97$	$\frac{w_2}{a_1} = 0$

<sup>1)</sup> D. h. allein auf Grund der Kontinuitäts- und Impulssätze ohne Berücksichtigung des Energiesatzes.

Aus ihr geht eindeutig hervor, daß Dichte und Temperatur im noch Unverbrannten jeweils sprunghaft zunehmen beim Übergang ① → ② und ② → ③, so daß es durchaus denkbar ist, daß z. B. Selbstzündung oder Detonationseinsatz zwar noch nicht in der primären Stoßwelle möglich sind, sehr wohl aber in der reflektierten sekundären Welle ③.

Beispiele für Selbstzündung in der refl. Stoßwelle sind bekannt (vgl. z. B. W. Jost, l. c. S. 140). Ebenso ist wohl auch die von Sktsholkin und Sokolik<sup>2)</sup> für einige brennbare Gemische gefun-

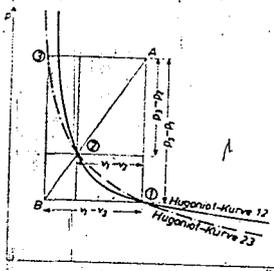


Fig. 17. Die Hugoniotkurve der primären und reflektierten Stoßwelle.

den<sup>3)</sup> merkwürdige stufenförmige Druckabhängigkeit des Prädetonationsweges zu erklären.

Ist das Verhältnis  $\frac{a_{12}}{a_1}$  auf einem der vorher genannten Wege gefunden, so läßt sich  $\frac{a_{23}}{a_1}$  nach den Fig. 18 bis 21 berechnen. Bei Schlierenaufnahmen kann man nun neben  $a_{12}$  auch  $a_{23}$  und damit  $\frac{a_{12}}{a_1}$  direkt experimentell bestimmen, so daß man durch Vergleich der ursprünglich berechneten und der beobachteten  $a_{23}$ -Werte die Möglichkeit hat, die Gültigkeit unserer für die Rechnung notwendigen Annahmen, z. B. eindimensionale Behandlung des Strömungsproblems, nachzuprüfen. Der berechnete und der beobachtete  $a_{23}$ -Wert braucht nämlich nicht genau übereinzustimmen, wenn Wand-

<sup>2)</sup> Acta physicochimica 7, 581 bis 588 (1937); vgl. W. Jost, l. c. S. 188.

000139

Die Dichte und Temperatur jeweils sprunghaft,  $\odot \rightarrow \ominus$  und umgekehrt, daß z. B. ...

Kurve 12  
Kurve 23

und reflektierten ... Druckabhang ... zu erklären.

... der vorher ge ... nach den

... nach den ...

... Der berechnete ... braucht nämlich, wenn Wand ...

(28)

588 (1937); vgl.

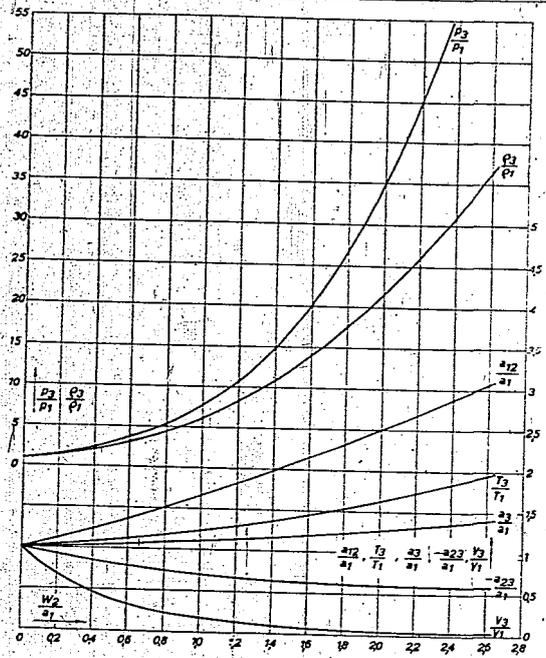


Fig. 18. Die thermischen Zustandsvariablen in der reflektierten Stoßwelle:  $\alpha = 1.1$ .

Einfluss, Reibung oder Wärmeleitung eine Rolle spielen würden. Zum Abschluß geben wir noch eine Übersicht der Anfangsneigungen unserer Kurven

$$\begin{aligned} \frac{d(p_2/p_1)}{d(w_2/a_1)} &= 2\alpha; & \frac{d(v_2/v_1)}{d(w_2/a_1)} &= -2; \\ \frac{d(T_2/T_1)}{d(w_2/a_1)} &= 2(\alpha - 1); & \frac{d(a_2/a_1)}{d(w_2/a_1)} &= (\alpha - 1); \\ \frac{d(-a_{23}/a_1)}{d(w_2/a_1)} &= \frac{3\alpha - 5}{4} \end{aligned}$$

Für das Beispiel  $w_2/a_1 = 0.1$  und  $\alpha = 1.3$  folgt

$$\begin{aligned} p_2/p_1 &\approx 1 + 0.1 \cdot 2.6 = 1.26; & v_2/v_1 &\approx 1 - 0.1 \cdot 2 = 0.8; \\ T_2/T_1 &\approx 1 + 0.1 \cdot 0.6 = 1.06; & a_2/a_1 &\approx 1 + 0.1 \cdot 0.3 = 1.03; \\ -a_{23}/a_1 &\approx 1 - 0.1 \cdot 0.275 = 0.9725. \end{aligned}$$

Für die Berechnung dieser Tabelle sei wieder auf den Anhang verwiesen.

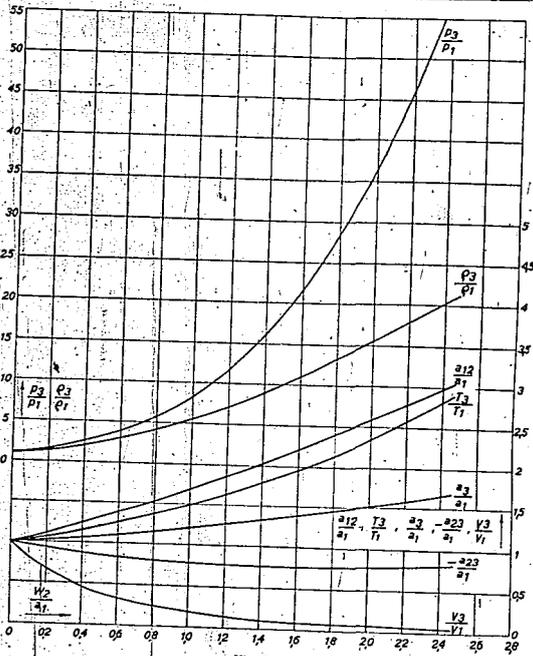


Fig. 10. Die thermischen Zustandsvariablen in der reflektierten Stoßwelle:  $x = 1.2$ .

1. Kontinuierliche Zustandsänderungen als differentielle Stöße.

Bisher haben wir nur solche nichtstationären eindimensionalen Strömungsvorgänge in Rohren betrachtet, die sich durch Hugoniot-Stöße von endlicher Höhe beschreiben ließen. Es waren dies stets Verdichtungsstöße, die allerdings nicht die einzigen Bewegungsmöglichkeiten darstellen, insbesondere können Verdünnungsvorgänge, wie wir schon oben angedeutet haben und im Abschnitt 7 noch näher ausführen werden, überhaupt nur durch kontinuierliche Zustandsänderungen (Verdünnungsfächer im Zeit-Weg-Diagramm) bewirkt werden: Auch zur Darstellung derartigen Vorgänge kann man jedoch die oben abgeleiteten Stoßwellen-

gleichungen benutzen, wenn man nur den stetigen Verlauf der Zustandsgrößen längs des Rohres durch einen treppenförmigen mit sehr kleinen Stufen annähert und diese nun mit noch näher zu bestimmenden Geschwindigkeiten über das Gas hinweggleiten läßt. (Vgl. das in Fig. 22 in schiefer Projektion dargestellte  $p-x$ -Diagramm.) Dabei ändere jede einzelne Stufe als „differentielle Stoßwelle“ die Zustandsgrößen nur um sehr kleine, durch  $\Delta$  gekennzeichnete Beträge, d. h. es ist in den früheren Gl. (13), (7) und (8) zu setzen:

$$\left. \begin{aligned} w_1 &= w & w_2 &= w + \Delta w \\ p_1 &= p & p_2 &= p + \Delta p \\ v_1 &= v & v_2 &= v + \Delta v \\ u_1 &= u & u_2 &= u + \Delta u \end{aligned} \right\} (29)$$

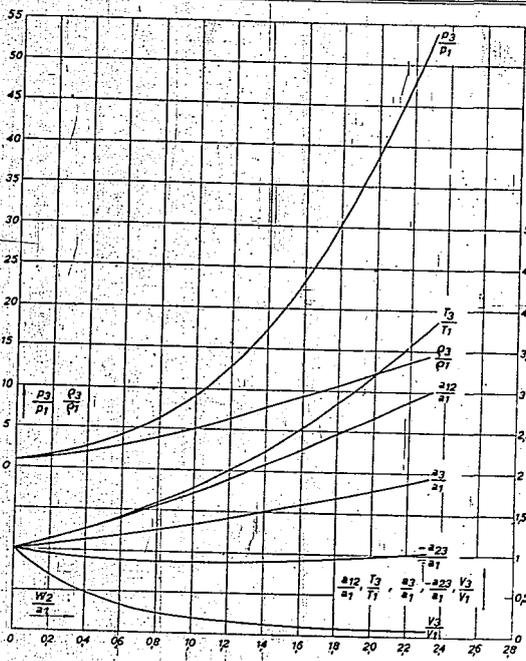


Fig. 20.

Die thermischen Zustandsvariablen in der reflektierten Stoßwelle:  $x = 1.3$ .

Aus der Hugoniot-Gl. (13) wird dann speziell  
 $2 \Delta u + (p + p + \Delta p) \cdot \Delta v = 0$  (30)

oder für eine hinreichend kleine Stufe<sup>1)</sup>  
 $du + p dv = 0$  (31)

Dies ist aber die Differentialgleichung der Isen-

tropen, die für ein ideales Gas, wie man auch aus Gl. (16) unmittelbar herleiten kann, in

$$\frac{dp}{p} + \kappa \frac{dv}{v} = 0 \text{ bzw. } p v^\kappa = \text{konst.} \quad (32)$$

übergeht. In der Tat berühren sich Hugoniot-Kurve und Isentrope in den Kurven von Fig. 9 für den jeweiligen Anfangspunkt Q.

Gl. (32) gilt ebenso wie die Hugoniot-Gl. (13) sowohl für von links nach rechts, wie für von rechts nach links über die Teilchen laufende Stoßwellen.

Läßt man, nacheinander mehrere differentielle Stoßwellen über ein Gaselement hinweggleiten, so

<sup>1)</sup> Man mag die Differentiale  $du, dv, dp$  usw. hier und weiter unten auch direkt als Änderung der Größen  $u, v, p$  beim einzelnen Stoß ansehen. Streng genommen ersetzen wir erst den kontinuierlichen Verlauf durch kleine, aber endliche Stufen, um dann nachher die für endliche Stufen geltenden Gleichungen durch Differentialgleichungen anzuhähern.



nur den stetigen Verlauf des Rohres durch kleinen Stufen aneinander zu bestimmen, als hinweggleiten die Projektion dar. Ändere jede ein bisschen die Zustände, die durch  $\Delta$  gekennzeichnet, den früheren

$$\begin{matrix} \Delta u \\ \Delta p \\ \Delta v \\ \Delta v \end{matrix} \quad (29)$$

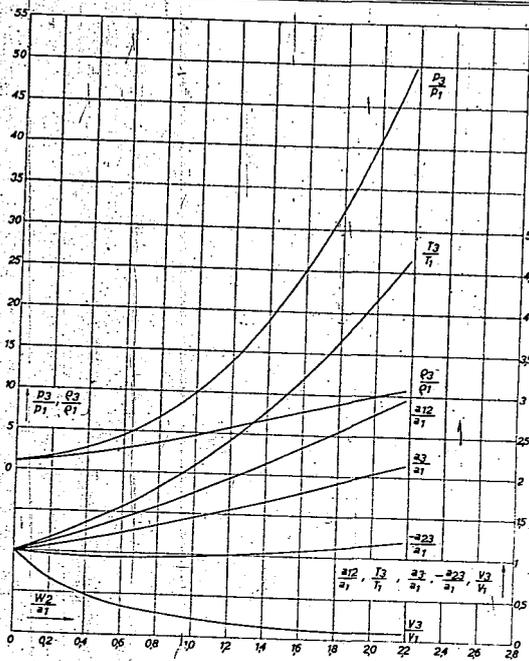


Fig. 21. Die thermischen Zustandsvariablen in der reflektierten Stoßwelle:  $\kappa = 1.4$ .

sind die thermischen Zustandsvariablen stets durch ein und dieselbe Isentrope (31) oder (32) gegeben; insbesondere liegen im  $p$ - $v$ -Diagramm sämtliche auseinander hervorgehenden Zustände auf ein und derselben Kurve, während bei aufeinanderfolgenden Stößen endlicher Höhe verschiedene Hugoniot-Kurven zuständig waren (vgl. Fig. 17).

Bei aufeinanderfolgenden differentiellen Stoßwellen läßt sich der jeweilige thermische Zustand eines Gasstückchens wegen des isentropischen Zusammenhanges [Gl. (31) bzw. (32)] stets durch eine einzige der Variablen  $p, v, T$  kennzeichnen, wenn der Anfangszustand bekannt ist. Besonders geeignet erweist sich hierfür die Schallgeschwindigkeit in dem betreffenden Gaslement  $a = \sqrt{\kappa p v}$ , die sich beim

einzelnen differentiellen Stoß gemäß den Beziehungen

$$\frac{da}{a} = \frac{1}{2} \left( \frac{dp}{p} + \frac{dv}{v} \right) = \frac{\kappa - 1}{2\kappa} \frac{dp}{p} = - \frac{\kappa - 1}{2} \frac{dv}{v} = \frac{1}{2} \frac{dT}{T} \quad (33)$$

verändert.

Nach (8) gilt für die Ausbreitungsgeschwindigkeit  $a_s = a_{12}$  eines differentiellen Stoßes

$$a_s - w = \pm v \sqrt{-\frac{\kappa p}{\kappa p v}} \quad (34)$$

oder mit Gl. (32)

$$a_s = w \pm v \sqrt{-\left(\frac{dp}{dv}\right)_s} = w \pm \sqrt{\kappa p v} = w \pm a. \quad (35)$$

000113

Auch hier gilt das obere Vorzeichen für den von links nach rechts laufenden differentiellen Stoß, das untere Vorzeichen für den von rechts nach links Laufenden.

Relativ zum ruhenden Rohr breitet sich also ein differentieller Stoß mit einer Geschwindigkeit aus, die sich additiv aus der linearen Strömungsgeschwindigkeit  $w$  und der Schallgeschwindigkeit  $a$  zusammensetzt; solange beide konstant sind, wird er also im Zeit-Weg-Diagramm durch eine Gerade dargestellt.

Relativ zum bewegten Gas breitet sich nach Gl. (35) eine differentielle Störung stets mit der Schallgeschwindigkeit  $a$  aus. Läuft ein differentieller Stoß über ein Gasteilchen hinweg, so ändert sich dessen Geschwindigkeit entsprechend der Gl. (7) um

$$dw = \mp a dv \sqrt{-\frac{dp}{\rho v}} \quad (36)$$

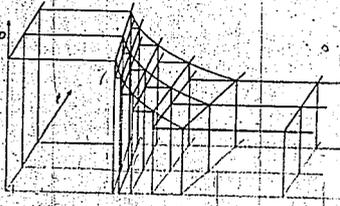


Fig. 22.

Die Annäherung kontinuierlicher Zustandsänderungen durch differentielle Stöße ( $p$ - $x$ -Diagramm in schiefen Projektion).

Daraus erhält man durch Grenzübergang

$$dw = \mp dv \sqrt{\frac{\kappa p}{\rho v}} = \mp \frac{dv}{v} \cdot a = \pm \frac{2}{\kappa - 1} da \quad (37)$$

Solange die über das Gasteilchen hinweglaufenden differentiellen Störungen von ein und derselben Seite kommen, gilt in Gl. (37) immer das gleiche Vorzeichen, und man erhält für diese Zeit durch Integration

$$w \mp \frac{2}{\kappa - 1} a = \text{konst.} \quad (38)$$

Laufen jedoch Störungen sowohl von links als auch von rechts her über unser Teilchen, so gilt Gl. (38) nicht mehr.

Wir betrachten nun noch 2 differentielle Stöße, die in gleicher Richtung hintereinander durch das Medium laufen (vgl. Fig. 23). Die Ausbreitungsgeschwindigkeit des ersten Stoßes ist gegeben durch

$$a_{s1} = w_1 \pm a_1 \quad (39)$$

Der zweite Stoß breitet sich aus mit der Geschwindigkeit

$$a_{s2} = w_2 \pm a_2 \quad (40)$$

$w_2$  und  $a_2$  sind durch den ersten Stoß gegenüber  $w_1$  und  $a_1$  geändert. Daher ist auch  $a_{s2}$  gegenüber  $a_{s1}$  geändert, und zwar nach der Differentialgleichung

$$da_s = d(w \pm a) = dw \pm da, \quad (41)$$

also unter Benützung von Gl. (37)

$$da_s = dw \pm \left( \pm \frac{\kappa - 1}{2} dw \right) \quad (42)$$

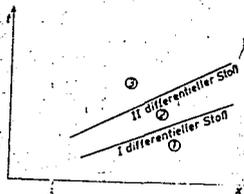


Fig. 23.

Zeitwegdiagramm zur Änderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit hintereinander laufender differentieller Stöße.

Da beide Stöße in gleicher Richtung laufen, so sind bei dem doppelten Vorzeichen stets gleiche Zeichen miteinander zu multiplizieren, und man erhält

$$da_s = \kappa dw + \frac{\kappa - 1}{2} dw = \frac{\kappa + 1}{2} dw \quad (43)$$

### 5. Der Verdünnungsfächer, Verhalten der Stoßwelle am offenen Rohrende.

Wir können nun einige einfache Beispiele für differentielle Störungen behandeln.

Aus dem Rohr von Fig. 24 werde plötzlich ein Stempel mit konstanter Geschwindigkeit nach rechts herangezogen. Beim Beginn der Bewegung sei alles Gas im Ruhezustand  $\textcircled{1}$ . Der Stempel erhalte die Geschwindigkeit  $w_s$ . Wie wir in Abschnitt 7 durch Untersuchung des Entropieverlaufs längs der Hugoniot-Kurve feststellen werden, kann es keine Verdünnungsstöße geben. Daher muß die Verdünnung im Rohr kontinuierlich durch differentielle Stöße bewirkt werden. Sie laufen ausgehend von der ursprünglichen Ruhelage des Stempels  $S$  in das Anfangsmittel  $\textcircled{1}$  hinein und finden dieses allmählich in den Zustand  $\textcircled{2}$  über, dessen Linear-geschwindigkeit mit der Stempelgeschwindigkeit übereinstimmt. Da von  $S$  aus nur von rechts nach links laufende Störungen in das Gas gelangen können, so ist Gl. (38) gültig, und zwar in der Form

$$w_2 + \frac{2}{\kappa - 1} a_2 = w_1 + \frac{2}{\kappa - 1} a_1 \quad (44)$$

Daraus erhält man für  $a_2$  wegen  $w_1 = 0$

$$a_2 = a_1 - \frac{\kappa - 1}{2} w_2 \quad (46)$$

Da alle thermischen Zustandsgrößen eindeutig mit  $a_2$  verknüpft sind, ist durch (46) der thermische Zustand des Gases  $\textcircled{2}$  bestimmt.

Der erste unserer differentiellen Verdünnungsstöße läuft in das ungestörte Medium  $\textcircled{1}$  hinein und hat daher die Ausbreitungsgeschwindigkeit

$$a_{s1} = w_1 - a_1 = -a_1 \quad (46)$$

Im Zeit-Weg-Diagramm Fig. 24 erhalten wir eine nach links geneigte Gerade. In das neue Medium

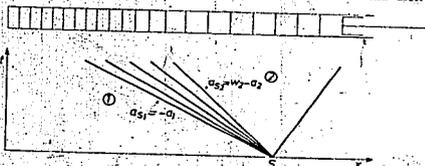


Fig. 24.

Der Verdünnungsfächer beim Herausziehen eines Stempels.

hinter der ersten Störung läuft ein zweiter differentieller Stoß, danach ein dritter usw. Jede folgende Störung läuft dabei mit einer Ausbreitungsgeschwindigkeit durch das Gas, die wegen Gl. (43) weniger stark negativ ist als die des vorhergehenden differentiellen Stoßes. Die einzelnen Störungen laufen daher hintereinander her, ohne sich einzuholen, und bilden so im Zeit-Weg-Diagramm den in Fig. 24 gezeichneten „Verdünnungsfächer“, der sich zwischen den Ausbreitungslinien  $a_{s1} = w_1 - a_1$  mit  $w_1 = 0$  und  $a_{s2} = w_2 - a_2$  erstreckt.

Als zweites Beispiel und als zunächst wichtigste Anwendung des Verdünnungsfächers untersuchen wir das Auftreffen einer Stoßwelle (hervorgehen durch das Hineinstoßen eines Stempels oder durch eine sich ausbreitende Flamme) auf ein offenes Rohr (vgl. Fig. 25). In dem Augenblick, wo die Stoßwelle die rechte Ende erreicht, strömt das ganze verdichtete Gas  $\textcircled{2}$  mit der Geschwindigkeit  $w_2$  auf die Mündung zu und beginnt nun auszuströmen, wobei es sich auf den Außendruck  $p_a$  der mit  $p_1$  übereinstimmt, entspannen will.

Um diesen Vorgang darzustellen, lassen wir veranschaulicht dem nach rechts strömenden Gas  $\textcircled{2}$  vom Rohrnde her einen Verdünnungsfächer entgegenlaufen, der es auf einen Zustand  $\textcircled{3}$  bringen möge, für den  $p_3 = p_a$  ist. Dann gilt nach Gl. (33)

$$\frac{1 - \kappa}{2} w_2 + \frac{a_2}{\kappa - 1} = \frac{1 - \kappa}{2} w_3 + \frac{a_3}{\kappa - 1} \quad (47)$$

und nach Gl. (38)

$$w_2 + \frac{2}{\kappa - 1} a_2 = w_3 + \frac{2}{\kappa - 1} a_3 \quad (48)$$

wobei der Zustand  $\textcircled{3}$  als bekannt anzusehen ist und weiter  $p_3 = p_a$  ist, so daß sich  $a_3$  und  $w_3$  berechnen lassen. Es ist aber nicht etwa  $a_3 = a_1$ , denn der Zustand  $\textcircled{2}$  geht nicht isentropisch aus  $\textcircled{1}$  hervor. Der entstehende Verdünnungsfächer wird begrenzt durch die erste bzw. letzte Störung, die sich mit der Geschwindigkeit  $w_2 - a_2$  bzw.  $w_3 - a_3$  ausbreiten. Selbstverständlich ist wieder die erste Störung schneller als die letzte.

Es sind nun mehrere Fälle möglich:

I.  $a_{s2} = w_3 - a_3 < 0$ ,

d. h. die letzte Fächergerade weist nach links, so daß sich das verdichtete Gas noch im Rohr auf den Zustand  $\textcircled{2}$  entspannt und sodann mit Unterschallgeschwindigkeit ausströmt (vgl. Fig. 25). In der Rohrmündung herrscht dabei also der Außendruck  $p_3 = p_a$ .

II.  $a_{s2} = w_3 - a_3 > 0$

aber  $a_{s2} = w_2 - a_2 < 0$ ,

Jetzt fällt nur noch ein Teil unseres Fächers in das Rohrinnere. Der nach außen fallende Teil hat keine physikalische Bedeutung mehr, da dort die Gasströmung nicht als eindimensional angenähert werden kann. Der der Zeitachse parallel laufende Strahl des Verdünnungsfächers besitzt die Ausbreitungsgeschwindigkeit  $w - a = a_s = 0$ , d. h. aber in der Rohrmündung herrscht Schallgeschwindigkeit (vgl. Fig. 26).

III.  $a_{s2} = w_2 - a_2 > 0$ .

Jetzt läge der ganze Fächer außerhalb des Rohres, das Gas strömt von vornherein mit Überschall-

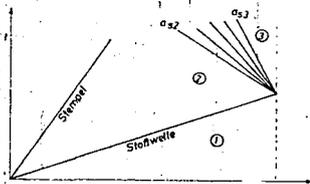


Fig. 25.

Die Reflexion der Stoßwelle am offenen Rohrnde.  
1. Fall: Das Gas strömt mit Unterschallgeschwindigkeit aus.

geschwindigkeit gegen die Mündung, so daß keine Störungen in das Innere zurückgelangen können.

Man erkennt, daß das Auftreffen der Stoßwelle auf das offene Rohrnde verhältnismäßig unständliche Fallunterscheidungen übrig macht. Zudem entsteht durch den Verdünnungsfächer im Zeit-Weg-Diagramm ein Gebiet, in dem sich die

thermischen Zustandsgrößen von Punkt zu Punkt kontinuierlich ändern, während bei den Fällen der Kapitel 1 bis 3 nur Gebiete einheitlicher Temperatur usw. auftreten.

Es empfiehlt sich daher, Flammenversuche so anzulegen, daß Verdünnungsfächer nicht auftreten oder wenigstens keine entscheidende Rolle spielen. Dies läßt sich unter Umständen durch Verwendung hinreichend langer Rohrstrecken erreichen.

Auf eine ausführliche Anwendung unserer Überlegungen auf Flammenversuche glauben wir hier verzichten zu dürfen. Doch können an den ausgezogenen Kurven der Fig. 12 bis 15 die Werte  $w_2$  und  $a_2$  entnommen werden, so daß die besonders wichtige linke Grenze  $a_{22} = w_2 - a_1$  des Verdünnungsfächers bestimmt werden kann.

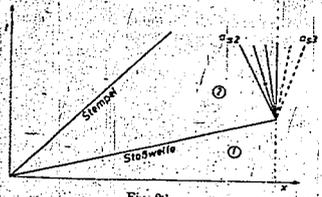


Fig. 26. Die Reflexion der Stoßwelle am offenen Rohrende. 2. Fall: Das Gas strömt mit Schallgeschwindigkeit aus.

6. Verdichtung vor einem beschleunigt bewegten Kolben.

Zum Abschluß wollen wir noch einen Fall behandeln, in dem differentielle Verdichtungsstöße auftreten. In ein Rohr mit anfänglich ruhender Gasfüllung ( $w_1 = 0$ ) wird von links her ein Stempel beschleunigt hineingedrückt (vgl. Fig. 27). Von ihm aus werden dann immer neue differentielle Verdichtungsstöße in das Rohr laufen: Solange von innen keine Störungen zurückkommen, haben wir es nur mit von links nach rechts über das Gas laufenden differentiellem Stößen zu tun. Für den Zustand unmittelbar am Stempel, dessen jeweilige Geschwindigkeit  $w$  sei, gilt dann nach Gl. (38):

$$w \frac{2}{x-1} a = w_1 - \frac{2}{x-1} a_1 = -\frac{2}{x-1} a_1, \quad (49)$$

wobei  $w$  und das sich auf den ursprünglichen Fallzustand beziehende  $a_1$  bekannt sein mögen. Die erhöhte Schallgeschwindigkeit am Stempel beträgt

$$a = \frac{x-1}{2} w + a_1, \quad (50)$$

und diese Beziehung gilt, wie nochmals hervorzuheben sei, so lange, als aus dem Inneren (also von rechts her) keine Störungen zurückkommen.

Die erste der vom Stempel ausgehenden Störungen breitet sich aus mit der Geschwindigkeit

$$a_{21} = w_1 + a_1 = a_1. \quad (51)$$

Läuft der Stempel, nachdem er erst eine Zeitlang beschleunigt wurde, mit der gleichförmigen Geschwindigkeit  $w_2$  weiter, so breitet sich eine letzte Störung mit der Geschwindigkeit

$$a_{22} = w_2 + a_2 = \frac{x+1}{2} w_2 + a_1 \quad (52)$$

aus. Aus Gl. (43) folgt hier, daß jede vom Stempel ausgehende Störung sich mit größerer Geschwindigkeit ausbreitet als die vorhergehenden. Man sieht, daß die von einem beschleunigten Stempel erzeugten Verdichtungsstöße sich einholen und danach streben, sich zu vereinigen<sup>1)</sup>.

Wendet man unsere Überlegungen auf die Aus-

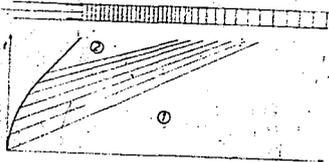


Fig. 27. Verdichtung vor einem beschleunigt bewegten Kolben.

wertung von Flammenversuchen mit Zündung am geschlossenen Rohrende an, wobei die beschleunigt brennende Flamme jetzt den Stempel ersetzt, so ist wieder  $\frac{w_2}{a_1} \approx \frac{w_1}{a_1}$  als bekannt anzusehen. In den gestrichelten Kurven der Fig. 12 bis 15 sind daher die thermischen Zustandsvariablen vor der Flamme  $p_2/p_1, v_2/v_1, T_2/T_1$  und  $a_2/a_1$  in Abhängigkeit von der jeweiligen Flammengeschwindigkeit  $w_1 \approx w_2$  dimensionslos dargestellt. Der Vergleich mit den für die gleichförmig brennende Flamme geltenden ausgezogenen Kurven der Fig. 12 bis 15 zeigt, daß ein größerer Unterschied erst bei  $w_2/a_1 > 1$  eintritt.

So beträgt z. B. die Differenz der beiden Werte  $\frac{T_2}{T_1}$  bei  $\frac{w_2}{a_1} = 1$  im ungünstigsten Fall, nämlich für  $x = 1,4$  knapp 5%.

Die geringe Differenz, die sich zwischen den beiden Fällen des sofortigen Entstehens der Stoß-

<sup>1)</sup> Da bei plötzlichem Hinstellen des Stempels die Vereinigung etwaiger differentiellem Stöße sofort am Ausgangspunkt der Stempelbewegung erfolgen müßte, so ergibt man, daß in diesem Fall die Verdichtung durch einen Hugoniot-Stoß bewirkt werden muß.

welle einerseits und der langsamen isentropischen Verdichtung andererseits ergibt, berechtigt nun auch in allgemeineren Fällen näherungsweise mit den Formeln für konstante Flammgeschwindigkeit zu rechnen, sofern nur  $\frac{v_2}{v_1}$  nicht größer als 1 wird.

7. Entropieverlauf längs der Hugoniot-Kurve.

Wir haben gesehen, daß bei plötzlichem Hineinstoßen eines Stempels die Verdichtung durch einen Hugoniot-Stoß bewirkt wird, daß dagegen vor



Fig. 28. Der untere Ast von Hugoniotkurve (—) und Isentrope (---);  $\kappa = 1,4$ .

einem beschleunigten Stempel differentielle Störungen entstehen. Beim plötzlichen Herausziehen eines Stempels aus dem Rohr sollte hingegen die Ver-

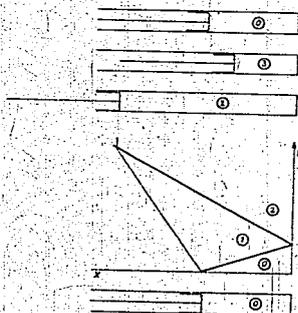


Fig. 29. Die einzelnen Abschnitte des Kreisprozesses: (1) — (2) Hugoniotstoße (x-t-Diagramm), (2) — (3) isentropische Kompression, (3) — (4) isothermes Entspannen.

dünnung nur über einen Fächer differentieller Stöße möglich sein. Man kann fragen, ob nicht vielleicht ein Verdünnungsstoß anzusetzen wäre. Durch eine

Untersuchung des Entropieverlaufs längs der Hugoniot-Kurve läßt sich aber zeigen, daß es keine Verdünnungsstöße geben kann.

In Fig. 28 teilt die durch den Punkt (1) gehende gestrichelt gezeichnete Isentrope  $S = \text{konst.}$  die p-v-Ebene in zwei Gebiete. Rechts oberhalb der Isentrope ist  $S > S_1$ , links unterhalb  $S < S_1$ , während auf den Isentropen selbst definitionsgemäß  $S = S_1$  ist.

Nun hat aber, wie man leicht feststellt, die durch den Punkt (1) als Ausgangspunkt gehende Hugoniot-Kurve den in Fig. 28 dargestellten Verlauf: Die ausgezogen gezeichnete Hugoniot-Kurve liegt für  $v > v_1$  unterhalb der (gestrichelten) Isentrope (vgl. auch Fig. 9). Eine exakte Untersuchung des Entropieverlaufs findet man bei R. Becker, l. c. S. 353.

Da demnach die Entropie längs der Hugoniot-Kurve mit wachsendem v abnimmt, so schließt man, daß Verdünnungsstöße nicht auftreten können.

Wir wollen diesen Schluß in allen Einzelheiten durchführen. Es erscheint nämlich nicht selbstverständlich, daß man den II. Hauptsatz beim Vergleich des ruhenden mit dem strömenden Gas anwenden kann. Zum Nachweis benutzen wir daher einen Kreisprozeß (vgl. Fig. 29 und 30). Wir denken uns ein rechts geschlossenes und links mit einem Stempel versehenes Rohr, das mit dem zunächst ruhenden einheitlichen Gas gefüllt ist; Zustand (1). Nun ziehen wir plötzlich den Stempel nach links aus dem Rohr und nehmen an, es würde ein Verdünnungsstoß entstehen. Dieser läuft von links nach rechts über das Gas, bis er das rechte Ende erreicht hat. In diesem Moment strömt alles Gas mit Stempelgeschwindigkeit von rechts nach links. Das rechte Ende kann dieser Bewegung nicht folgen. Stellen wir uns jedoch vor, daß der Verschuß für einen Augenblick die Gasbewegung mitmacht und sodann angehalten wird, so ist dieses Anhalten gleichbedeutend mit dem Herausziehen eines Stempels aus einem gleichförmig nach links bewegten Rohr. Wir können also annehmen, daß ein neuer Verdünnungsstoß entsteht<sup>1)</sup>. Hinter diesem Verdünnungsstoß ist das Gas wieder in Ruhe. Erreicht der Stoß den Stempel, so halten wir ihn an. Es befindet sich nun alles Gas wieder in Ruhe in einem gegenüber (1) verdünnten Zustand (2), ohne daß irgendwelche Wellen hin- und herlaufen. Im p-v-Diagramm Fig. 30 sind wir von (1) über (1) nach (2) längs zweier Hugoniot-Kurven gekommen. Es ist also  $S_2 < S_1$ . Nun komprimieren wir adiabatisch unter den beim Carnotschen Kreisprozeß üblichen Vorsichtsmaßnahmen, d. h. unendlich langsam, bis

<sup>1)</sup> Unsere Betrachtung läßt sich mit leichter Änderung auch durchführen, wenn man an Stelle des reflektierten Verdünnungsstoßes einen Verdünnungsstoß annimmt. Beim Auftreffen der Störungen auf den Stempel ist dieser so abzuempfinden, daß keine Reflexion eintritt.

die Temperatur  $T_0$  wieder erreicht ist, was im Punkte 3 der Fall sei. Es ist

$$S_2 = S_1 < S_0 \text{ und } T_2 = T_0 \quad (53)$$

$$d. h. \quad p_2 v_2^{\gamma} < p_0 v_0^{\gamma} \text{ und } p_2 v_2 = p_0 v_0 \quad (54)$$

so daß folgt  $v_2^{-1} < v_0^{-1}$  (55)

Wir entspannen nun isotherm bis zum Punkte 4, indem wir die dazu nötige Wärme

$$\int_3^4 dQ = \int_3^4 dU + \int_3^4 p dV = \int_3^4 p dV \quad (55)$$

einem Wärmebehälter der Temperatur  $T_0$  entziehen. Wegen  $v_2 < v_0$  ist  $\int dQ$  positiv. Bei dem Kreisprozeß 01230 haben wir die durch die Fläche 0123 dargestellte Arbeit gewonnen, während andererseits

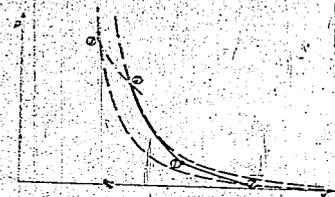


Fig. 30.

Kreisprozeß zum Nachweis der Unmöglichkeit von Verdünnungsstößen. — Hugoniotkurven; — Isentropen; - - - Isothermen.

einem Wärmebehälter der Temperatur  $T_0$  während des Überganges 3-0 die äquivalente Wärmemenge  $\int dQ > 0$  entzogen würde. Da sonst keine Veränderungen eingetreten sind, ist dieser Kreisprozeß aber nach dem zweiten Hauptsatz unmöglich, d. h. es darf keine Verdünnungsstöße geben.

Anhang.

Berechnung der Anfangsneigungen der Kurven in den Fig. 12 bis 15 und 18 bis 21.

Wir wollen noch die Bestimmung der Anfangsneigungen unserer Kurven nachholen. Es handelt sich dabei um das Verhalten der Zustandsgrößen für einen sehr kleinen Stoß. Wir können uns daher im folgenden auf die Ausführungen im Abschnitt 4 über „differentielle“ Stöße stützen und können weiter folgern, daß die Anfangsneigungen für adiabatische Verdichtung und für den Hugoniot-Stoß

übereinstimmen müssen. Die Anfangsneigung der Kurve  $\frac{a_2}{a_1}$  in den Fig. 12 bis 15 ist gegeben durch

$$\frac{d \frac{a_2}{a_1}}{d \frac{w_2}{a_1}} = \lim_{w_2 \rightarrow w_1} \frac{\frac{a_2}{a_1} - \frac{a_1}{a_1}}{w_2 - w_1} = \lim_{w_2 \rightarrow w_1} \frac{a_2 - a_1}{w_2 - w_1} = \lim_{w_2 \rightarrow w_1} \frac{d a_2}{d w_2} \quad (56)$$

Unter Beachtung von (29) folgt aus (37)

$$\frac{d \frac{a_2}{a_1}}{d \frac{w_2}{a_1}} = \frac{x-1}{2} \quad (57)$$

Weiter findet man z. B. für die Anfangsneigung der Kurve  $\frac{v_2}{v_1}$

$$\frac{d \frac{v_2}{v_1}}{d \frac{w_2}{a_1}} = \frac{\frac{v_2}{v_1} - \frac{a_1}{a_1}}{\frac{w_2}{a_1} - \frac{a_1}{a_1}} = \frac{x-1}{2} \frac{d v_2}{d a_1} \quad (58)$$

und mit Gl. (33)

$$\frac{d \frac{v_2}{v_1}}{d \frac{a_2}{a_1}} = \lim_{a_2 \rightarrow a_1} \frac{a_1 (v_2 - v_1)}{v_1 (a_2 - a_1)} = -\frac{2}{x-1} \quad (59)$$

Also

$$\frac{d \frac{v_2}{v_1}}{d \frac{a_2}{a_1}} = -1 \quad (60)$$

Nach dem gleichen Verfahren findet man die übrigen in der Tabelle von Abschnitt 2 angegebenen Anfangsneigungen. Lediglich für die Kurven  $\frac{a_2}{a_1}$  ist eine etwas umständlichere Rechnung nötig. Wir wollen den Quotienten  $\frac{a_2}{a_1}$  als Funktion von  $\frac{w_2}{a_1}$  ausdrücken, um dann differenzieren zu können. Zwischen den beiden Quotienten, die als Spezialfall für  $w_1 = 0$  aus  $\frac{a_{12} - w_1}{a_1}$  bzw.  $\frac{w_2 - w_1}{a_1}$  hervorgehen, bestehen gewisse Beziehungen, die sich durch Umformung der früheren Gl. (1), (3), (5) und (15) leicht gewinnen lassen.

Aus (1) und (3) folgt

$$\left(\frac{w_2 - w_1}{a_1}\right) = \left(\frac{a_{12} - w_1}{a_1}\right) \left(1 - \frac{v_1}{v_2}\right) \quad (61)$$

$$\left(\frac{a_{12} - w_1}{a_1}\right)^2 = \frac{\left(\frac{p_2}{p_1} - 1\right)}{x \left(1 - \frac{v_1}{v_2}\right)} \quad (62)$$

aus (15)

$$\left(\frac{p_2}{p_1} - 1\right) = \frac{2\kappa \left(1 - \frac{v_2}{v_1}\right)}{2 - \left(1 - \frac{v_2}{v_1}\right)(\kappa + 1)} \quad (63)$$

Eliminiert man jetzt aus diesen drei Gleichungen die Ausdrücke  $\left(\frac{p_2}{p_1} - 1\right)$  und  $\left(1 - \frac{v_2}{v_1}\right)$ , so erhält man eine quadratische Gleichung für  $\left(\frac{a_{12} - w_1}{a_1}\right)$ , und daraus

$$\frac{a_{12} - w_1}{a_1} = \frac{\kappa + 1}{4} \frac{w_2 - w_1}{a_1} \pm \sqrt{1 + \left(\frac{\kappa + 1}{4} \frac{w_2 - w_1}{a_1}\right)^2} \quad (64)$$

In dieser Gleichung gilt das obere Vorzeichen wieder für von links nach rechts, das untere für von rechts nach links durch das Gas laufende Stöße. Es muß nämlich für differentielle Stöße, d. h. für verschwindendes  $w_2 - w_1$ , sich im ersten Fall  $\frac{a_{12} - w_1}{a_1} = +1$ , im zweiten Fall  $= -1$  ergeben.

Wir können nun Gl. (64) differenzieren und erhalten für  $\frac{w_2 - w_1}{a_1} = 0$

$$\frac{d \frac{a_{12} - w_1}{a_1}}{d \frac{w_2 - w_1}{a_1}} = \frac{\kappa + 1}{4} \quad (65)$$

(65) gilt sowohl für von links wie für von rechts kommende Stöße. Für unsere Kurven  $\frac{a_{12}}{a_1}$  in den Fig. 12 bis 15 ist  $w_1 = 0$

$$\frac{d \frac{a_{12}}{a_1}}{d \frac{w_2}{a_1}} = \frac{\kappa + 1}{4} \quad (66)$$

Zur Berechnung der Anfangsneigungen der Kurven in den Fig. 18 bis 20 für die reflektierte Welle kann man sich wieder auf Abschnitt 4 stützen. Es gilt wegen  $w_1 = w_2 = 0$

$$\frac{d \frac{a_2}{a_1}}{d \frac{w_2}{a_1}} = \lim_{w_1 \rightarrow w_2 = 0} \frac{\frac{a_2 - a_1}{a_1}}{\frac{w_2 - w_1}{a_1}} = \lim_{w_1 \rightarrow w_2 = 0} \left( \frac{a_2 - a_1}{w_2 - w_1} + \frac{a_2 - a_1}{w_2 - w_1} \right) \quad (67)$$

Hierbei ist nach (56) und (57)

$$\lim_{w_1 \rightarrow w_2 = 0} \frac{a_2 - a_1}{w_2 - w_1} = \frac{\kappa - 1}{2}$$

Weiter können wir auf

$$\lim_{w_1 \rightarrow w_2 = 0} \frac{a_2 - a_1}{w_2 - w_1} = \lim_{w_1 \rightarrow w_2 = 0} \frac{a_2 - a_1}{w_2 - w_1}$$

d. h. auf die reflektierte von rechts nach links laufende Welle 23 die Gl. (37) anwenden, indem wir entsprechend (20)

$$\left. \begin{aligned} a_2 &= a & a_2 &= a + da \\ w_2 &= w & w_2 &= w + dw \end{aligned} \right\} \quad (68)$$

setzen, worin also da und dw die Änderung von a bzw. w durch die reflektierte Welle allein darstellen. Gl. (37) ergibt

$$\lim_{w_1 \rightarrow w_2 = 0} \frac{a_2 - a_1}{w_2 - w_1} = -\frac{\kappa - 1}{2} \quad (69)$$

also wird

$$\frac{d \frac{a_2}{a_1}}{d \frac{w_2}{a_1}} = -\left(-\frac{\kappa - 1}{2}\right) + \frac{\kappa - 1}{2} = (\kappa - 1) \quad (70)$$

Für die Anfangsneigung der Kurve  $\frac{v_2}{v_1}$  findet man

$$\begin{aligned} \frac{d \frac{v_2}{v_1}}{d \frac{w_2}{a_1}} &= \lim_{w_1 \rightarrow 0} \frac{\frac{a_1}{v_1} \frac{v_2 - v_1}{w_2}}{\frac{a_1}{v_1}} \\ &= \frac{a_1}{v_1} \lim_{w_1 \rightarrow 0} \left( -\frac{v_2 - v_1}{w_2 - w_1} + \frac{v_2 - v_1}{w_2 - w_1} \right) \\ &= -\frac{a_1}{v_1} \lim_{v_1 \rightarrow v_2 = 0} \frac{v_2 - v_1}{v_2 - v_1} \cdot \lim_{w_1 \rightarrow 0} \frac{a_2 - a_1}{w_2 - w_1} \\ &= -\frac{a_1}{v_1} \lim_{v_1 \rightarrow v_2 = 0} \frac{v_2 - v_1}{v_2 - v_1} \cdot \lim_{w_1 \rightarrow 0} \frac{v_2 - v_1}{w_2 - w_1} \\ &= -\frac{2}{\kappa - 1} \cdot \frac{\kappa - 1}{2} = -2. \quad (71) \end{aligned}$$

Denn es ist

$$\begin{aligned} \lim_{v_1 \rightarrow v_2 = 0} \frac{v_2 - v_1}{v_2 - v_1} &= \frac{v_1}{a_1} \lim_{v_1 \rightarrow v_2 = 0} \left( \frac{v_2 - v_1}{v_1} \cdot \frac{a_2 - a_1}{v_2 - v_1} \right) \\ &= \frac{v_1}{a_1} \cdot \frac{-2}{\kappa - 1}. \quad (72) \end{aligned}$$

Analog können die übrigen Anfangsneigungen ermittelt werden. Etwas schwieriger ist wieder  $\frac{d \frac{a_{23}}{a_1}}{d \frac{w_2}{a_1}}$  zu bestimmen.

Da  $a_{23}$  bei verschwindendem  $w_2$  mit  $-a_1$  übereinstimmt, so ist

$$\begin{aligned} \frac{d \frac{a_{23}}{a_1}}{d \frac{w_2}{a_1}} &= \lim_{w_1 \rightarrow 0} \frac{a_{23} - (-a_1)}{w_2} \\ &= \lim_{w_1 \rightarrow 0} \frac{a_{23} - w_2 + w_2 + a_2 - (a_2 - a_1) + w_2}{w_2} \quad (73) \end{aligned}$$

oder wegen  $w_1 = w_2 = 0$

$$\frac{w_1}{w_2} = \lim_{w_1 \rightarrow 0} \frac{(w_1 - w_2) - (-w_2)}{w_1 - w_2} = \lim_{w_1 \rightarrow 0} \frac{w_2}{w_1 - w_2} = \lim_{w_1 \rightarrow 0} \frac{w_2}{-w_2} = -1$$

$$\frac{w_1}{w_2} = \lim_{w_1 \rightarrow 0} \frac{w_2}{w_1 - w_2} = \lim_{w_1 \rightarrow 0} \frac{w_2}{-w_2} = -1$$

$$\frac{w_1}{w_2} = \lim_{w_1 \rightarrow 0} \frac{w_2}{w_1 - w_2} = \lim_{w_1 \rightarrow 0} \frac{w_2}{-w_2} = -1$$

Dabei wendet man Gl. (95) auf den reflektierten Stoß an, so ergibt sich

$$\frac{w_1}{w_2} = \lim_{w_1 \rightarrow 0} \frac{(w_1 - w_2) - (-w_2)}{w_1 - w_2} = \lim_{w_1 \rightarrow 0} \frac{w_2}{w_1 - w_2} = \lim_{w_1 \rightarrow 0} \frac{w_2}{-w_2} = -1$$

**Schubdrücke und Zusammenfassung**

1. Für die Aufklärung zahlreicher Verdrümmungserscheinungen in Kolben-Ritze schon die eindimensionale Behandlung der zugehörigen Strömungsverhältnisse genügt. Über sie lassen sich mit Hilfe einfacher gasdynamischer Ansätze Aussagen machen, die höchst noch nicht für die Auswertung entsprechender Flammversuche herangezogen wurden.

2. In der vorliegenden Arbeit werden für die verschiedenen Abwicklungs des noch unvertretenen Gebietes die thermodynamischen Zustandsgrößen Druck, spez. Volumen, Temperatur und die unmittelbare Strömungsgeschwindigkeit berechnet. Auch unmittelbar vor der Flammefront lassen sich diese hier aus reaktionskinetischen Gründen interessierenden Größen (Umschlag der Hauptreaktion, Flammverdrümmung in Detonation) bestimmen, und zwar allein aus dem ursprünglichen Füllzustand des Bolzens ( $p, v, T, w$ ) mit dem gemessenen Flamm- bzw. Stoßwellengeschwindigkeiten ( $w_1, w_2$  oder  $w$ ).

3. Die an und für sich nicht neuen gasdynamischen Beziehungen für die eindimensionale Rohrströmung werden abgeleitet, da sie in den an der Aufklärung solcher Verdrümmungserscheinungen interessierten Kreisen nicht allgemein bekannt sind. Dabei werden im einzelnen behandelt:

- a) Die primäre Stoßwelle vor einem sich gleichförmig bewegenden Stoßwell entsprechend einer mit konstanter Geschwindigkeit sich bewegenden Flamme.
- b) Die Reflexion einer Stoßwelle an einer festen Wand.

- c) Kontinuierliche Zustandsänderungen im Grenzfall aufeinander folgender differenzieller Stoß.
- d) Der Verdünnungsschlag (der aus einem Bolz mit gleichförmiger Geschwindigkeit herausgezogene Stoßwell; die Verhältnisse einer auf ein offenes Bolzende tretenden Stoßwelle).
- e) Verdrümmung vor einem beschleunigt bewegten Kolben entsprechend einer beschleunigt tretenden Flamme.
- f) Der Energieverlust hinter der Hugoniot-Kurve und die thermodynamische Umwälzung von Verdünnungsschlägen radialer Hölle.

4. Es werden zahlreiche Kurvenreihen berechnet, aus welchen man z. B. für in der verschiedenen Stoßwellen zu erwartenden Druck-, Dichte- und Temperaturänderungen bei bekannter Flamm- oder Stoßwellengeschwindigkeit sofort abzulesen kann, und zwar für die Grenzgeometrien  $x = 1.4$  bzw. 1.3 bzw. 1.2 bzw. 1.1.

5. Die in Formeln und Figuren wiedergegebenen Ergebnisse sind bestimmt ebenfalls für die Auswertung entsprechender Flamm- oder Schlierenversuchen, insbesondere für die zweckmäßigste Planung solcher Versuche. So wird man z. B. bei chemisch-reaktionskinetischen Fragestellungen (Stoßgeschwindigkeit, Selbstzündung usw.) die Auftreten von Verdünnungsschlägen (Reflexion einer Stoßwelle am offenen Bolzende) wegen der damit verbundenen wesentlich schwierigeren quantitativen Auswertung möglichst vermeiden. Dasselbe gilt unter Umständen für die Zündung am offenen Bolzende.

6. Bei der vorliegenden Arbeit handelt es sich um Erweiterungen in der Flamme selbst bezugnehmend zu werden. Sie mit dem chemischen Umsatz verknüpft sind und deren exakte Behandlung durch die in der heißen Verbrennungsgasen auf tretende Dissoziation erschwert ist.

7. Die vorliegende Arbeit gibt wegen der eindimensionalen Behandlung der ganzen Strömungsverläufe keine Aussagen über die Turbulenzzustand vor der Flamme, der z. B. für die Selbstverdrümmung einer Flamme von Bedeutung sein dürfte.

8. Wenn auch die eindimensionale Behandlungweise der Strömungsverläufe in Verbrennungsräumen nicht immer ausreichend sein wird, so muß man ihre Ergebnisse doch erst in mehreren Fällen mit den experimentellen Daten vergleichen, um gerade aus den Abweichungen auf die noch maßgebenden nicht eindimensionalen Einflüsse zu schließen.

Empfangen am 30. April 1941.

TITLE PAGE

13. Der Einfluss der Turbulenz auf die Flammgeschwindigkeit  
in Gasgemischen.  
Effect of turbulence on the flame velocity in gas-  
mixtures.

Frame Nos. 150 - 168

## Der Einfluß der Turbulenz auf die Flammgeschwindigkeit in Gasmischen.

Von Gerhard Dämmköhler.

Bericht aus dem Institut für Motorenforschung der Luftfahrtforschungsanstalt Hermann Göring, Braunschweig

Auf Grund von Versuchen an laminar sowie turbulent brennenden Bunsenflammen wird der Einfluß der Turbulenz auf die Ausbreitung von Flammen behandelt. Dabei wird in gleicher Weise auf die physikalisch-chemische als auch auf die hydrodynamische Seite des Problems eingegangen. Es ergeben sich eine Reihe neuer Gesichtspunkte, die sowohl für die historische Verwertung als auch für andere sehr nach verlaufende Gasreaktionen von Interesse sind. Wegen Einzelheiten muß auf die Einleitung bzw. auf die Zusammenfassung verwiesen werden.

### Gliederung.

- I. Einleitungs- und Versuchsplan.
- II. Meßverfahren und Versuchsresultate.
  1. Grundlagen.
  2. Versuchseinrichtung.
  3. Versuchsergebnisse.
- III. Theoretischer Teil und Diskussion der Versuchsergebnisse.
  1. Die Theorie der laminar ausströmten stationären Flammen. Zahlenwerte für Verbrennungsgeschwindigkeit, Reaktionsgeschwindigkeit und chemische Reaktionsgeschwindigkeit im Bereich laminarer Bunsenflammen.
  2. Verbreiterung eines laminaren Freistrahles und Form des daraus resultierenden Bunsenkegels.
  3. Frandtische Ausbreitung und Mischungsverhältnis turbulenter Freistrahler (Kern- und Randstrahlung).
  4. Die verschiedenen theoretisch feststellbaren Turbulenzeinflüsse auf die Flammgeschwindigkeit und Deutung der experimentellen Versuchsergebnisse.
  5. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen.
- IV. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen.

### I. Einleitung und Fragestellung.

Die bisherigen Arbeiten über die Flammgeschwindigkeit (Zündgeschwindigkeit) in Gasmischen behandeln die Ausbreitung von Flammen ausschließlich bei ruhendem oder laminar strömendem Gas (in der Bombe, im an beiden Enden geschlossenen Rohr, in der Seitenblase oder im Bunsenbrenner usw.).

Die Arbeiten ermitteln ferner die physikalischen und chemischen Einflüsse (Druck, Anfangstemperatur, Art der Gefäßwände, chemische Zusammensetzung des Ausgangsgases) und versuchen, die Erscheinung der Flammenfortpflanzung theoretisch zu verstehen und daraus physikalische bzw. reaktionskinetische Daten abzuleiten.

In keiner Arbeit aber findet man etwas über die Flammenfortpflanzung in einem turbulent strömendem Gas, obwohl gerade dieser Fall für die Technik von erheblicher Bedeutung ist. Im Ottomotor treten z. B. allein durch Turbulenzeinflüsse Flammgeschwindigkeiten von 40 bis 50 m/s auf (gemessen relativ zum Zylinderkopf), also vom 10- bis 100-fachen Betrage des an demselben Gasgemisch ohne Turbulenz gemessenen Wertes. Trotzdem ist noch nicht geklärt, ob diese hohen Brenngeschwindigkeiten im Motor nur vorgetäuscht sind durch Gasmassen, die schneller strömen als abbrennen, oder ob es sich hier wirklich um erhöhte Flammgeschwindigkeiten handelt, deren Ursache in der turbulenten Bewegung, vielleicht aber auch in gasdynamischen Einflüssen, zu suchen wäre.

Unsere geringe Kenntnis des Einflusses der reinen Turbulenz auf die Flammgeschwindigkeit mag folgende Gründe haben:

Einmal ist es schwierig, die Turbulenz einer Strömung quantitativ zu kennzeichnen. Dies ist bisher auch nur für die ausgebildete Turbulenz der stationären Strömung gelungen (vgl. die grundlegenden Arbeiten von L. Prandtl und seiner Schule sowie die neueren englischen und amerikanischen an Windkanalmessungen anknüpfenden Untersuchungen). Außerdem sind diese Arbeiten fast am Problem der Flammgeschwindigkeit interessierten Physikern, Chemikern und Ingenieuren kaum bekannt gewesen.

Die folgende Arbeit ist ein erster Versuch, den Einfluß der Turbulenz auf die Flammenfortpflanzung exakt zu messen und theoretisch zu deuten. Dazu wurden an verschiedenen stationär strömenden Gasmischen vergleichbare Flammgeschwindigkeitsmessungen bei laminarer und bei voll ausgebildeter turbulenter Strömung ausgeführt. Zwar entspricht der letztere Fall nur teilweise den Verhältnissen im Ottomotor, aber man kann dafür über den Turbulenzzustand der Strömung auch zahlenmäßige Angaben machen, die für ein tieferes Eindringen in die Zusammenhänge unerlässlich sind.

Bei der theoretischen Behandlung der Versuchsergebnisse wird zunächst die allgemeine Theorie der laminar ausströmten stationären Flammenzone entwickelt, dann werden Zahlenangaben über Vorbereitungszone, Reaktionszone, Zündtemperatur und chemische Reaktionsgeschwindigkeit im Kegel der laminaren Bunsenflamme gemacht. Weiter wird die Verbreiterung eines los frei austretenden laminaren Gasstrahls und die Form des darin brennenden Bunsenkegels behandelt. Sodann werden die Turbulenzverhältnisse im Freistrahler an Hand von Arbeiten der Frandtischen Schule quantitativ abgeklärt, die verschiedenen theoretisch denkbaren Turbulenzeinflüsse auf die Flammgeschwindigkeit diskutiert und schließlich mit den Versuchsergebnissen, der vorliegenden Arbeit verglichen. Nur eine solche Verbindung der reaktionskinetischen und der hydrodynamischen Seite des Flammenproblems erscheint dem Verfasser zweckmäßig, wenn man einseitige Deutungsversuche oder Folgerungen vermeiden will.

### II. Meßverfahren und Versuchsresultate.

#### 1. Grundlagen.

Will man in einem strömenden Gasmisch den Einfluß der Turbulenz auf die Ausbreitung einer Flamme messen, so muß man die Turbulenz zahlenmäßig angeben können. Das ist eine durch Versuche nur mit großem Aufwand lösbare Aufgabe.

Die einzige Methode der Flammgeschwindigkeitsmessung, bei der definierte und gut bekannte Stromungsverhältnisse vorliegen und bei der auch Wandeinflüsse so weit wie möglich ausgeschlossen sind, ist die Bunsenbrennermethode. Hierbei steht ein Flammenkegel stationär in einem Freistrahler, der aus einem Brennerrohr austritt und in seinem Kern noch dieselben Verhältnisse aufweist wie die Strömung im Rohr. Für die Turbulenz der Rohrströmung liegen sehr sorgfältige Messungen von J. N.

## Der Einfluß der Turbulenz auf die Flammgeschwindigkeit in Gasmischungen

Von Gerhard Dankhöfer

Beitrag aus dem Institut für Motorenforschung der Luftfahrtforschungsanstalt Hermann Göring, Braunschweig

Auf Grund von Versuchen an laminar sowie turbulent strömenden Bunsenflammen wird der Einfluß der Turbulenz auf die Ausbreitung von Flammen behandelt. Dabei wird in gleicher Weise auf die physikalisch-chemische als auch auf die hydrodynamische Seite des Problems eingegangen. Es werden sich eine Reihe neuer Gesichtspunkte, die sowohl für die theoretische Verknüpfung als auch für andere sehr reichhaltig verlaufende Untersuchungen von Interesse sind. Neben Einzelheiten muß auf die Einleitung bzw. auf die Zusammenfassung verwiesen werden.

### Inhalt

- I. Einleitung und Zusammenfassung
- II. Meßverfahren und Versuchsergebnisse
  1. Versuchsanordnung
  2. Versuchsergebnisse
- III. Theoretischer Teil und Diskussion der Versuchsergebnisse
  1. Ein Theorem für laminar strömende Bunsenflammen
  2. Zusammenhänge zwischen Flammgeschwindigkeit und Zündtemperatur
  3. Die physikalisch-chemische Seite des Problems
  4. Die hydrodynamische Seite des Problems
  5. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen
- IV. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

### I. Einleitung und Fragestellung

Die bisherigen Arbeiten über die Flammgeschwindigkeit (Zündgeschwindigkeit) in Gasgemischen behandeln die Ausbreitung von Flammen ausschließlich bei ruhendem oder laminar strömendem Gas in der Borme, im an beiden Enden geschlossenen Rohr, in der Seitenblase oder im Bunsenbrenner usw.

Die Arbeiten ermitteln ferner die physikalischen und chemischen Einflüsse (Druck, Anfangstemperatur, Art der Gaskörnung, chemische Zusammensetzung des Ausgangsgases) und versuchen, die Erscheinung der Flammfortpflanzung theoretisch zu verstehen und daraus physikalische bzw. reaktionskinetische Daten abzuleiten.

In keiner Arbeit aber findet man etwas über die Flammfortpflanzung in einem turbulent strömendem Gas; obwohl gerade dieser Fall für die Technik von erheblicher Bedeutung ist. Im Ottomotor treten u. B. allein durch Turbulenzeffekte Flammgeschwindigkeiten von 10 bis 30 m/s auf gemessen relativ zum Zylinderkopf, also vom 10- bis 100fachen Betrage des an demselben Gasgemisch ohne Turbulenz gemessenen Wertes. Trotzdem ist noch nicht geklärt, ob diese hohen Brenngeschwindigkeiten im Motor nur vorwiegend durch Gasmassen, die schneller strömen als abflammen, oder ob es sich hier wirklich um erhöhte Flammgeschwindigkeiten handelt, deren Ursache in der turbulenten Bewegung, vielleicht aber auch in gasdynamischen Einflüssen zu suchen wäre.

Weniger geringes Kenntnis der Einflüsse der reinen Turbulenz auf die Flammgeschwindigkeit mag folgende Gründe haben:

Einmal ist es schwierig, die Turbulenz einer Strömung quantitativ zu kennzeichnen. Dies ist bisher auch nur für die ausgebildete Turbulenz der stationären Strömung gelungen (vgl. die grundlegenden Arbeiten von L. Prandtl und seine Schule sowie die neueren Ergebnisse und Untersuchungen an Windkanalapparaturen, akademischen Untersuchungen). Außerdem sind diese Arbeiten des am Problem der Flammgeschwindigkeit interessierten Physikochemikers und Ingenieurs kaum bekannt gewesen.

Die folgende Arbeit ist ein erster Versuch, den Einfluß der Turbulenz auf die Flammfortpflanzung exakt zu messen und theoretisch zu deuten. Dazu wurden an verschiedenen stationär strömenden Gasgemischen vergleichbare Flammgeschwindigkeitsmessungen bei laminar und bei voll ausgebildeter turbulenter Strömung ausgeführt. Zwar entspricht der letztere Fall nur teilweise den Verhältnissen im Ottomotor, aber man kann dafür über den Turbulenzgrad der Strömung auch zahlenmäßige Angaben machen, die für ein bestimmtes Eindringen in die Zusammenhänge überlänglich sind.

Bei der theoretischen Behandlung der Versuchsergebnisse wird zunächst die allgemeine Theorie der laminar strömenden stationären Flammgeschwindigkeit, dann werden Zahlenangaben über Verbrennungstemperatur, Reaktionszone, Zündtemperatur und chemische Reaktionsgeschwindigkeit im Kopf der laminaren Bunsenflamme gemacht. Weiter wird die Verknüpfung eines ins Freie austretenden laminaren Gasstrahls und die Form des darin kommenden Bunsenbrenners behandelt. Sodann werden die Turbulenzverhältnisse im Freistrahls an Hand von Arbeiten der Prandtl'schen Schule quantitativ abgeschätzt, die verschiedenen theoretisch denkbaren Turbulenzverhältnisse auf die Flammgeschwindigkeit diskutiert und schließlich mit den Versuchsergebnissen der vorliegenden Arbeit verbunden. Nur eine solche Verbindung der reaktionskinetischen und der hydrodynamischen Seite des Flammensproblems erscheint dem Verfasser zweckmäßig, wenn man einseitige Deutungsversuche oder Folgerungen vermeiden will.

### II. Meßverfahren und Versuchsergebnisse

#### 1. Grundlagen

Will man in einem strömendem Gasgemisch den Einfluß der Turbulenz auf die Ausbreitung einer Flamme messen, so muß man die Turbulenz zahlenmäßig angeben können. Das ist eine durch Versuche nur mit großem Aufwand lösliche Aufgabe.

Die einzige Methode der Flammgeschwindigkeitsmessung, bei der definierte und gut bekannte Strömungsverhältnisse vorliegen und bei der auch Wandeffekte so weit wie möglich ausgeschaltet sind, ist die Bunsenbrennermethode. Hierbei steht ein Flammrohr stationär in einem Freistrahls, der aus einem Brennerrohr austritt und in seinem Kopf noch dieselben Turbulenzverhältnisse aufweist wie die Strömung im Rohr. Für die Turbulenz der Rohrströmung liegen sehr sorgfältige Messungen von J. N.

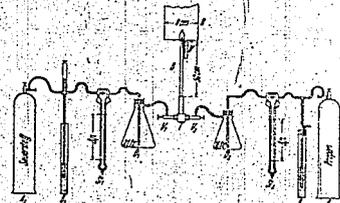


Bild 1: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung.

kuradse) vor, und die Turbulenz in der Randzone eines Freistrahls wurde von W. Töllmien) schematisch untersucht, wobei sich gute Übereinstimmung mit Göttinger Windkanalmessungen zeigte. Durch diese Arbeiten ist die Turbulenz des Freistrahls bekannt.

Gewiß hat das einfache Brennerrohr den Nachteil einer vom Ort abhängigen Strömungsgeschwindigkeit und Turbulenz, so daß man stets über den ganzen Strömungsquerschnitt integrieren muß, aber dafür kann man die Turbulenz und braucht sie nicht erst zu messen.

2. Versuchseinrichtung.

Die Versuchseinrichtung zeigt schematisch Bild 1. Aus den Vorratsbehältern  $A_1$  und  $A_2$  strömen die Gase zunächst getrennt über die je nach den Strömungsgeschwindigkeiten mit Wasser oder Quecksilber gefüllten Bullerventile  $B_1$  und  $B_2$  mit durch Feinloch regelmäßig eintauchende in die geeichten Strömungsmesser  $S_1$  und  $S_2$ . Von dort gelangen sie über die Druckausgleichsflaschen  $D_1$  bzw.  $D_2$  und die Reduzierventile  $V_1$  bzw.  $V_2$  in das Misch-T-Stück  $T$ , auf welches das eigentliche Brennerrohr  $R$  aufgesetzt ist. Durch Einstellen der Ventile  $V_1$  und  $V_2$  konnten in Verbindung mit den Druckausgleichsflaschen  $D_1$  und  $D_2$  Druckschwankungen vermieden werden, so daß die Flamme völlig ruhig brannte. Gegen Luftzug war sie durch ein übergeschobenes Glasrohr  $H$  (rd: 80 mm Dmr. und 300 mm lang) geschützt.

Die Brennerrohre waren aus Messing, ihre Abmessungen enthält Zahlentafel 1.

Zahlentafel 1. Abmessungen der Brennerrohre.

Rohr Nr.	Länge $L$ (mm)	Durchmesser (mm)		Wandstärke $\frac{L}{d}$ der Mündung (mm)	
		Außerer	Innenr	$\frac{L}{d}$	$\frac{L}{d}$
I	500	2,0	1,386	0,30	301
II	500	4,0	2,18	0,11	220
III	1000	5,0	2,718	0,00	368

Die Rohre II. und III. waren am oberen Ende außen auf 20 mm Länge konisch abgedreht, so daß die äußeren Durchmesser und damit die Wandstärken auf die in der Zahlentafel angegebenen Werte an der Mündung abnahmen. Die relativen Anlaufstrecken  $\frac{L}{d}$  (obersteigen sowohl bei laminarer<sup>2)</sup> wie bei turbulenter<sup>3)</sup> Strömung) den zur Herstellung der ausgebildeten Strömung nötigen Wert von 150 bzw. 50 um ein mehrfaches. Die Anlaufstrecken wurden bei den Versuchen absichtlich größer gewählt, um sicher ein vollständiges Vermischen der Gase zu erreichen, was durch das T-Stück  $T$  noch unterstützt wurde.

Die zur Berechnung der Flammgeschwindigkeit notwendige Ausmessung der Flammenkegel geschah bei den Vorversuchen unmittelbar mit dem Mikroskop eines

1) J. Nikuradse, VDI-Forschungsheft (1923), Nr. 258.  
 2) W. Töllmien, Z. angew. Math. u. Mech. (1926), S. 469.  
 3) Prandtl-Tietjens, Hydro- und Aeromechanik, Bd. 2 (1931), S. 24.  
 4) J. Nikuradse, VDI-Forschungsheft Nr. 256 (1922), S. 2.

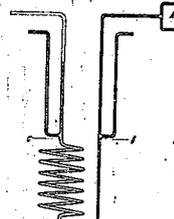


Bild 2: Apparatur zur Messung der Zähigkeit von Gasgemischen.

Kathometers, bei den Hauptversuchen durch photographische Aufnahme und nachträgliches Vermessen der Positivabzüge. Ein neben der Brennermündung angebrachter Maßstab (vgl. Bild 1) wurde dabei mit photographiert (1 Skalenteil =  $\frac{1}{2}$  mm). Nach längerem Heranprobieren erwies sich die Aga-Kontrast-Platte  $6,5 \times 9$  mm<sup>2</sup> als geeignetste.

3. Versuchsgase.

Als Brenngase wurden verschiedene Mischungen benutzt aus technischem Sauerstoff und technischem »Propan«, das im wesentlichen ein Propan-Butan-Gemisch ist und etwa 6% an ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Olefinen) enthält. Man könnte vermuten, daß durch schnelleres Verdampfen des leichter siedenden Propan in der Ausgangsstahlfähne allmählich eine Anreicherung des Butanrestes eintreten würde. Dies war jedoch nicht der Fall, wie mehrfache Molekulargewichtsbestimmungen<sup>4)</sup> bewiesen, die zwar Schwankungen aber keinen systematischen zeitlichen Gang zeigten. Wahrscheinlich sorgt der zu kleine Diffusionskoeffizient des flüssigen Propan-Butan-Gemisches dafür, daß an der Flüssigkeitsoberfläche praktisch Totalverdampfung eintritt. Das mittlere Molekulargewicht des »Propan« betrug bei den Versuchen  $M = 46,1 \pm 0,5$  entsprechend einem Propangehalt von  $95 \pm 5\%$ , wenn der Rest als Butan angenommen wird.

Zur Berechnung der Reynoldsschen Zahl im Brennerrohr wurde die Zähigkeit der Gasgemische mit der schematisch in Bild 2 dargestellten Apparatur bestimmt. Sie bestand im wesentlichen aus einer Glasrohrspirale von etwa 4 mm innerem Dmr. Die Anlaufstrecke  $AB$  betrug etwa 500 mm, die eigentliche Meßstrecke  $BC$  1000 mm. Die Apparatur wurde laminar durchströmt bei Reynoldsschen Zahlen zwischen 100 und 500, so daß für den Druckabfall zwischen  $B$  und  $C$  gilt:  $p = k \cdot \eta \cdot G$ , wenn  $\eta$  die dynamische Zähigkeit,  $G$  die strömende Menge und  $k$  eine Konstante sind. Letztere

5) Hierzu wurde die »Uasigge« nach Dr. Kalle benutzt, die von der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen (Hollriegelkreuth b. München) bezogen war.

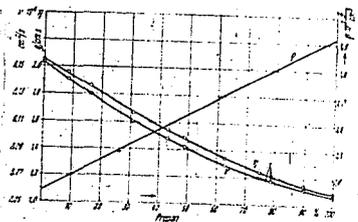


Bild 3: Dynamische Zähigkeit, kinematische Zähigkeit und Dichte für Propan-Sauerstoffgemische bei 18-19°C.

Zahlentafel 2

Vers. Nr.	Strömungsgeschwindigkeit			v <sub>0</sub> cm/s	v <sub>0</sub> m/s	v <sub>0</sub> ft/s	v <sub>0</sub> mph		
	U <sub>0</sub> KX7 cm/s	U <sub>0</sub> cm/s	U <sub>0</sub> ft/s						
1	0,377	1,549	5,035	16,5	59,7	114,30*	1,35-10**	1,63-10**	4,230
2	0,668	1,675	5,475	18,2	65,3	127,30*	1,57-10**	1,92-10**	4,910
3	0,862	1,814	5,916	19,8	70,2	137,30*	1,70-10**	2,08-10**	5,370
4	1,209	2,074	6,762	22,5	79,5	152,30*	1,88-10**	2,30-10**	5,890
5	1,523	2,356	7,709	24,8	87,8	167,30*	2,04-10**	2,50-10**	6,390
6	1,897	2,661	8,717	28,0	99,2	184,30*	2,24-10**	2,75-10**	7,050
7	—	1,965	1,965	—	—	1,94-10**	1,98-10**	1,92-10**	4,927
8	—	1,556	1,556	—	—	1,54-10**	1,55-10**	1,52-10**	3,913
9	0,174	1,888	2,062	6,8	24,0	1,04-10**	1,04-10**	1,03-10**	2,643
10	1,412	2,288	1,989	—	—	1,04-10**	2,25-10**	2,24-10**	5,813
11	—	1,458	1,162	—	—	1,04-10**	1,22-10**	1,50-10**	3,908
12	1,014	1,069	2,074	3,5	12,5	1,01-10**	1,06-10**	1,24-10**	3,213
13	1,913	0,212	1,215	—	—	1,01-10**	1,91-10**	1,62-10**	4,182
14	1,322	—	1,322	—	—	1,01-10**	1,32-10**	1,30-10**	3,402
15	—	2,100	2,090	—	—	1,01-10**	2,10-10**	1,92-10**	4,917

wurde zunächst durch Eichmessungen mit reinem Wasserstoff zu 17,13 · 10<sup>4</sup> bestimmt, wobei v<sub>0</sub> = 2,456 · 10<sup>4</sup> cm/s gemessen eingesetzt wurde. Die gemessenen Zählzeiten sind in Zahlentafel 2 und Bild 3 wiedergegeben, sie wurden sichtlich bei 16 ± 1°C angesetzt mit einem Proportional der Dichte 1,29 · 10<sup>-3</sup> g/cm<sup>3</sup> v<sub>0</sub> = 13,5.

3. Versuchsergebnisse

Nachstehend werden wir uns fast ganz auf die Wasserstoff-Flammversuche beschränken; denn die Versuche, zunächst wassersauer werdende Erzeugnisse mit einem Katalysator gemessenen wurden, erraten Statistiken der Flammgeschwindigkeit bis zu 20%, während bei den Hauptversuchen Abweichungen von ± 10% von den gemessenen Kurven kaum vorkamen; vgl. hierzu Bild 5. Bei v<sub>0</sub> = 100 cm/s war in den Versuchen die Ausmessung der verschiedenen turbulenten Erzeugnisse, die das Bildfeld der Flamme umfassen, immer nur einen Teil der Flamme umfassen. Bei dem Hauptversuch hatte sich dagegen in dem Feldvolumen der Lichtbilder statt der gesamten Flamme vier Augen und konnte einzelne Zonen wesentlich besser unterscheiden. Diese Zonen waren nun auf dem Photographen mit Hinsicht auf die dazwischen liegenden Abstände und dann mit dem Mikroskop des Kalkulationsverfahrens.

Die Lichtbilder der einzelnen Flammen sind in Bild 4 mit Angabe der Vergrößerungen zusammengestellt. Die nachfolgenden Versuchsdaten enthält Zahlentafel 2.

Die turbulenten Flammgeschwindigkeiten waren deutlich verschieden, je nachdem die Strömung im Brennerrohr laminar oder turbulent war.

Die laminare Flamme (v<sub>0</sub> < 2300) konnte abseits genommen werden. Sie zeigt eine scharf begrenzte gleichförmige Brennoberfläche. Ganz Basis über dem inneren Brennerrohrspitzenumfang. Die Spitze des Brennerrohrs war abgedeckt mit einem Krümmungsradius von demselben Größenordnung wie die Dicke der gleichförmigen Brennoberfläche. Diese Leuchtzone wurde jeweils kurz unterhalb der Kegelspitze ausgemessen und betrug in sämtlichen laminaren Versuchen 4,10 ± 0,10 cm.

Die turbulente Flamme (v<sub>0</sub> > 2300) gab sich durch lautes Pochen zu erkennen. Die Brennoberfläche, die in ihrer Basis ebenfalls über dem inneren Brennerrohrspitzenumfang war, war nicht mehr scharf abgegrenzt, sondern verschwamm. Sie besaß nun noch beim ersten Rohr I eine gleichförmige Gestalt, bei dem weiteren Rohr II war sie höherförmig geworden und bei dem weitesten Rohr III war sie in ihrem oberen Teil sogar wesentlich breiter als an der Basis.

Zur quantitativen Auswertung der Mikrophotogramme wurde die über dem Brennerkopf befindliche Flammgeschwindigkeit v<sub>0</sub> in cm/s berechnet; sie gibt an, mit welcher Geschwin-

digkeit die Flamme dem stationär strömenden Gas entgegenkommt. Nach Gory gilt die Beziehung:

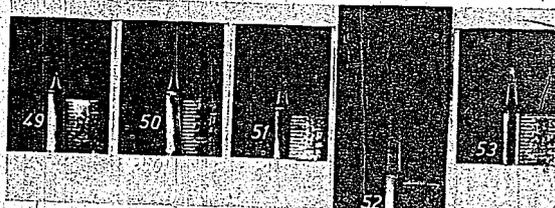
$$v_0 = C \cdot F$$

wobei C die dem Brenner zugehörige Gasmenge in cm<sup>3</sup>/s bedeutet und F die Oberfläche des Brennerkopfes in cm<sup>2</sup>. F wurde als Oberfläche eines Rotationskörpers nach der Goldschmidts Regel  $F = 1,2 \cdot \pi \cdot L \cdot S$  aus der Länge L des Mantelkörpers des mit Hinsicht nachgerundeten Brennerkopfes und dem Abstand F' des Schwerpunktes von der Mantelrohrmitte berechnet. Bei diesen Versuchen kann man die Zylinder- oder die innere Brennerkopfoberfläche der Brennerrohre zugrunde legen. Bei den Versuchen wurde die äußere Brennerkopfoberfläche gewählt, da diese sich bei der visuellen Beobachtung der Flammoberfläche vermessbar ist. Bei den Hauptversuchen hingegen wurde für die beiden Brennerrohre die Leuchtzone je eine Flammgeschwindigkeit bestimmt. Im Allgemeinen war dieses Verhalten mit turbulenter Flamme gleichzeitig anzunehmen. Die gesamte Brennerkopfoberfläche des Bildes 4, insbesondere der Vergleich der Lichtbilder 33 und 35 mit 31 und 32 zeigt deutlich, daß die turbulente Flamme in der Weise aus der laminaren hervorgeht, daß die Brennerkopfoberfläche der laminaren Leuchtzone weiter ausgedehnt und gleichmäßig verschoben werden. In der turbulenten Flamme sind aber diese Zonen weit voneinander abgehängt und dann auch unregelmäßig begrenzt. Die jüngeren ausgedehnten Flächen, die man erkennen kann und die man dabei beide berücksichtigen muß, um ein einigermaßen quantitatives Bild von der gesamten Flamme, insbesondere zu gewinnen.

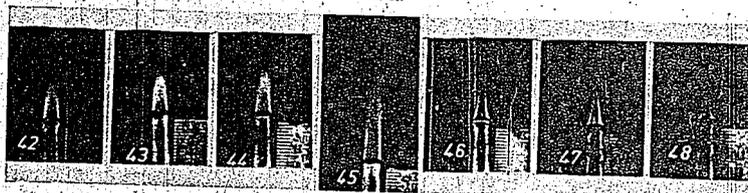
Beide Brennerrohre haben aber auch eine physikalische Bedeutung; sie liegen an der gewöhnlichen Ort der schnellsten, die Ursache der langsamen Verformung der turbulenten Flammgeschwindigkeit darstellenden der turbulenten Flamme bestimmen, wie Zahlentafel 2 und insbesondere Bild 5 zeigen. Für alle drei Rohre mit den Flammgeschwindigkeiten bei laminarer Strömung oberhalb gleichem Gemisch veranschaulicht. Dieses Ergebnis ist sehr bemerkenswert, denn eine höhere Flammgeschwindigkeit als bei laminarer Strömung kann man sich nur vorstellen, wenn die Brennerkopfoberfläche seiner völligen Verformung durch unregelmäßige Brennerkopfoberfläche, z. B. Verformungsspitzen, verändert wird, was bei stark turbulenter Nachbrennung in den oberen Teilen einer Flamme denkbar wäre. Vollständig spielt dieser Zustand bei den Versuchen 31 und 32, die allein aus der Reihe fallen. Eine Erörterung dieses Verhaltens ist über die Randstrahlung des Brennerkopfes unten nachzuverfolgen. Einmal aus dem Versuch 32 ist F<sub>max</sub> höher als die entsprechenden laminaren Flammgeschwindigkeiten (vgl. Bild 5 und bei Versuch 32 zeigte sich eine Unregelmäßigkeit in dem Verhalten v<sub>0</sub> vgl. Bild 6).

Von H. Korte, Die Physik der Verbrennungsvorgänge, Leipzig, 1914, S. 116.

Rohr I.



Rohr II.



Rohr III.

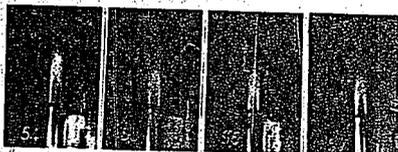


Bild 4. Die aufgenommenen Flammen.

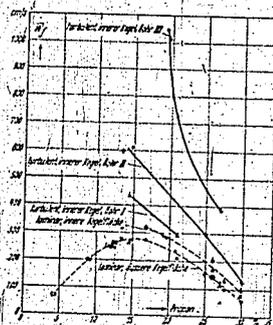
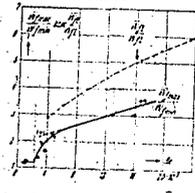


Bild 5. Die experimentell bestimmten Flammgeschwindigkeiten  $w_{fl}$  als Funktion der Propankonzentration.

Bild 6 a.



6b.

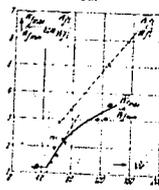


Bild 6. Die experimentellen  $w_{fl}^{exp}$ -Werte (ausgezogene Kurve) der turbulenten Flammengeschwindigkeit und Vergleich mit den  $w_{fl}^{theor}$ -Werten (gestrichelte Kurve), die für den Fall der anderen einfalligen Turbulenz theoretisch berechnet sind.

	$d$ in cm	$w_{fl}^{exp}$	$w_{fl}^{theor}$	$w_{fl}^{theor}$
Laminare Strömung	0,5	10	10	10
Turbulente Strömung	0,5	10	10	10
Turbulente Strömung	0,5	10	10	10
Turbulente Strömung	0,5	10	10	10

Zahlenliste II.

No. der Menge mit Stoßpaar	Stoßpaarabstände		W. Poren		Abmessung der Hohlraum- Stoßpaare		Länge des Stoßpaars		Mittlere Stoßpaar- weite		Druck in Stoßpaar		Flamm- geschwindigkeit	
	Stoßpaar- weite cm	Stoßpaar- weite cm	W. Poren cm	W. Poren cm	Stoßpaar- weite cm	Stoßpaar- weite cm	Stoßpaar- weite cm	Stoßpaar- weite cm	Stoßpaar- weite cm	Stoßpaar- weite cm	Druck in Stoßpaar cm Hg	Druck in Stoßpaar cm Hg	Flamm- geschwindigkeit cm/sec	Flamm- geschwindigkeit cm/sec
11	0,57	2,12	21,51	23,08	3,00	0,140	K	0,285	0,010	0,117	1571	202,0	30,4	3,00
12	0,57	2,07	18,31	20,83	12,10	0,133	K	0,212	0,010	0,078	1833	200,0	27,7	2,5
25	0,6	7,10	30,85	37,35	12,25	0,133	K	0,376	0,035	0,283	3366	216,5	32,9	2,5
26	0,6	6,08	28,29	33,28	11,72	0,130	K	0,400	0,011	0,171	2874	232,7	34,1	3,0
40	0,617	2,628	12,05	16,08	10,75	0,120	P	0,215	0,037	0,088	1012	215,0	31,5	3,0
60	0,6	3,01	10,23	13,07	20,02	0,117	P	0,230	0,125	0,060	928	115,2	33,1	3,0
61	0,6	7,00	21,05	27,45	21,0	0,123	P	0,200	0,031	0,069	928	211,4	33,1	3,0
62	0,6	0,34	27,65	38,10	27,07	0,110	P	0,238	0,177	0,128	2168	211,4	33,1	3,0
63	0,610	7,50	35,00	42,50	14,15	0,132	P	0,270	0,030	0,290	2537	202,0	35,1	3,0
											3500	211,7	30,0	3,0
28	0,534	0,650	14,08	15,31	4,38	0,147	K	0,10	0,000	0,218	111	72,2	24,4	3,0
37	0,510	15,42	68,90	112,32	15,40	0,133	K	0,05	0,002	0,201	3065	314,1	25,0	3,0
42	0,5	16,10	90,10	114,60	13,41	0,133	P	0,08	0,10	0,114	3077	272,4	20,0	3,0
43	0,5	16,00	90,75	109,25	14,07	0,132	P	0,033	0,007	0,092	2848	271,5	21,0	3,0
44	0,5	16,00	90,25	105,58	21,90	0,118	P	0,10	0,005	0,127	1700	163,0	19,0	3,0
46	0,5	17,80	111,10	138,05	36,15	0,112	P	0,10	0,072	0,222	2900	290,0	19,0	3,0
40	0,53	13,15	10,15	13,18	29,10	0,113	P	0,07	0,007	0,108	1680	167,0	17,0	3,0
47	0,50	17,23	23,70	27,35	0,10	P	0,078	0,005	0,250	370	70,2	39,4	3,0	
48	0,50	4,82	35,70	38,62	20,01	0,117	P	0,07	0,002	0,180	438	100,8	34,8	3,0
											407	140,2	30,4	3,0
											407	105,5	30,4	3,0
51	0,5	85,5	231,8	317,3	20,05	0,110	P	0,080	0,110	0,229	6170	127,0	113	3,0
55	0,5	80,5	328,7	415,2	20,85	0,120	P	1,000	0,180	0,251	3650	237,0	120	3,0
50	0,5	87,4	309,1	400,3	10,37	0,125	P	0,883	0,103	0,323	7180	237,0	120	3,0
57	0,5	80,3	374,3	461,0	10,30	0,125	P	1,290	0,181	0,270	7000	225,0	120	3,0
											7000	187,0	120	3,0
											7000	140,1	120	3,0
											7000	110,0	120	3,0

\* K - K-Stoßpaarmessung, P - Photostadiometer

000153

Da das Verhältnis  $\frac{w_{rmax}}{w_{rmin}}$  somit ein Maß für die Erhöhung der Flammgeschwindigkeit durch Turbulenz ist, wurde es in Bild 6a und b über der Reynoldsschen Zahl  $Re = \frac{u \cdot d}{\nu}$  der

Rohrströmung bzw. über  $\sqrt{Re}$  aufgetragen. Die Bilder zeigen: Für  $500 \leq Re < 2300$  (Rohrdmr. = 1,385 und 2,18 mm) steigt  $\frac{w_{rmax}}{w_{rmin}}$  ungefähr proportional  $\sqrt{Re}$ , für  $8000 < Re < 18000$  (Rohrdmr. 2,18 und 2,78 mm) etwa linear mit  $Re$  an. Diese experimentell gefundenen Beziehungen sind aber vorerst nur als Näherungsgleichungen anzusehen, da die Meßpunkte beträchtlich streuen.

Schließlich sei noch erwähnt, daß bei Verwendung eines nur 500 mm langen Rohres von 2,718 mm Dmr., also mit einer relativen Anlaufstrecke  $L/d = 184$ , an der äußeren Berandung der turbulenten Bannzone von Zeit zu Zeit einzelne gut unterscheidbare Gasballen zu erkennen waren, die für sich abbranden. Diese Erscheinung trat jedoch nicht mehr auf bei dem doppelt so langen Brennerrohr III. Es scheint also bei jenem 500 mm langen Rohr die Anlaufzänge nicht ausgereicht zu haben, um die Ausgangsgase vollständig zu mischen.

### III. Theoretischer Teil und Diskussion der Versuchsergebnisse.

#### 1. Die Theorie der laminar angeströmten stationären Flamme.

Wir teilen die Flammenfront in eine Vorbereitungszone (im Schittung) meist als »Vorwärmszone« bezeichnet) und eine Reaktionszone. An der Grenzfläche beider Zonen herrscht die Zündtemperatur  $\theta_0$ . Diese Abgrenzung ist als Näherung auch noch für unsere heutige kinetische Auffassung der Verbrennungsvorgänge brauchbar; denn diese haben als Kettenreaktionen stets eine gewisse Induktionszeit; ist der das Gemisch durch Bilden oder lineinführender aktiver Zwischenprodukte sowie durch Wärmezufuhr erst auf die Zündung vorbereitet werden muß. Dabei bleibt der gesamte chemische Umsatz zunächst noch sehr gering, meist unter 1%. An der Stelle der Zündtemperatur  $\theta_0$  sind die Konzentrationen der aktiven Kettenträger sowie die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Elementarreaktionen dann so groß geworden, daß die gesamte Umsatzgeschwindigkeit plötzlich hinaufschneilt. Hier beginnt die Reaktionszone.

Nur in einem Punkte unterscheiden sich unsere heutigen Vorstellungen wesentlich von den früheren: Wir dürfen die Zündtemperatur nicht als eine charakteristische physikalische Konstante des Ausgangsgemisches auffassen, vorausgesetzt vor allem, W. Jost und L. v. Muffling<sup>1)</sup> hingewiesen haben. Man kann auch nicht erwarten, daß die in der Flamme an der Grenze zwischen Vorbereitungs- und Reaktionszone auftretende Zündtemperatur  $\theta_0$  übereinstimmt mit den Zündtemperaturen, die man für dasselbe Ausgangsgemisch nach der Nerstischen Methode der adiabatischen Kompression oder mit dem Brennerrohr nach Dixon ermittelt. Wahrscheinlich wird  $\theta_0$  in der Flamme kleiner sein, denn die Zündung erfolgt hier unter günstigeren Bedingungen als in den anderen beiden Fällen, wo die für die Zündung notwendigen Zwischenprodukte rein thermisch gebildet werden müssen. In der Vorbereitungszone der Flamme dagegen werden diese Stoffe durch Diffusion von der Reaktionszone her geliefert. Die thermische Neubildung aktiver Stoffe kann also kleiner sein oder auch ganz fehlen. Daß der Diffusionsstrom dieser aktiven Zwischenprodukte entgegen der eigentlichen Gasströmung beträchtlich ist, haben Jost und Muffling gezeigt.

<sup>1)</sup> M. E. Mallard, Ann. d. Mines Bd. 7 (1875), S. 353. — M. E. Mallard und Le Chatelier, Ann. d. Mines Bd. 4 (1883), S. 343. — E. Jouget, Compt. Rend. Bd. 66 (1893), S. 872, 1029. — J. Berthel, VDI-Zeitschrift Bd. 35 (1915), S. 873. — P. J. Daniell, Proc. Roy. Soc. London Bd. 4 (1850), S. 323. — Siehe auch die zusammenfassende Darstellung in B. Lewis und G. v. Elbe, Combustion, Flame and Explosions of Gases, Cambridge (1938), S. 205ff.  
<sup>2)</sup> W. Jost und L. v. Muffling, Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 4 (1928), S. 208. — W. Jost, Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 51 (1928), S. 637.

Die Verhältnisse in der stationär angeströmten Flammenfront werden durch folgendes Gleichungssystem bestimmt<sup>2)</sup>:

$$\text{Erhaltung des Impulses: } \rho(w \cdot \nabla)w = -\nabla p + \eta \left[ \Delta w + \frac{1}{3} \text{grad div } w \right] \quad (2)$$

Erhaltung der Energie:

$$0 = Q \cdot U - \text{div}(\epsilon_p \rho w \theta) - \text{div}(-\lambda \text{grad } \theta) \quad (3)$$

Erhaltung der Atomart:

$$0 = -w_j U - \text{div}(\rho_j w) - \text{div}(-D_j \text{grad } \rho_j) \quad (4)$$

Darin bedeuten:

- $w$  = Strömungsgeschwindigkeit,
- $\rho$  = Dichte,
- $p$  = Druck,
- $\theta$  = Temperatur,
- $\epsilon_p$  = Spezifische Wärme des Gemisches,
- $\eta$  = dynamische Zähigkeit,
- $\lambda$  = Wärmeleitfähigkeit,
- $Q$  = Wärmetönung,
- $U$  = chemische Reaktionsgeschwindigkeit: mol/cm<sup>2</sup>·s,
- $\rho_j$  = Zahl der Mole der Teilchenart  $j$  pro Volumeneinheit,
- $D_j$  = Diffusionskoeffizient der Teilchenart  $j$ .

Die Lösung erfordert die Integration sowohl in der Vorbereitungszone mit  $U = 0$  als auch in der Reaktionszone mit  $U \neq 0$ .

Nimmt man an allen Stellen den gleichen Gesamtdruck an (was bei der langsamen Verbrennung in normalen Flammen genau genug zutrifft, nicht allerdings bei Detonationsvorgängen) und beschränkt man sich auf das eindimensionale Strömungsproblem, so entfällt Gl. (2) und  $w$  wird allein bestimmt durch die Kontinuitätsgleichung:

$$\rho w = \text{konst} = \rho_0 w_0 \quad (5)$$

wobei der Index 0 den Anfangszustand kennzeichnet. Schließlich haben wir noch die Definitionsgleichung für die laminare Flammgeschwindigkeit

$$w_{fl} = w_0 \quad (6)$$

Integriert man die Gl. (3) über die Vorbereitungszone ( $U = 0$ ) zwischen dem Anfangszustand bei  $x = -\infty$  und der Zündstelle (Index  $z$ ) bei  $x = 0$  und berücksichtigt man dabei, daß  $\lambda \frac{\partial \theta}{\partial x} \rightarrow 0$  für  $x = -\infty$  ist, so folgt

$$\bar{\epsilon}_p \rho_0 w_0 (\theta_0 - \theta_{-1}) = \lambda_0 \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_z \quad (7)$$

wobei  $\bar{\epsilon}_p$  die mittlere spezifische Wärme des strömenden Gases zwischen  $\theta_0$  und  $\theta_{-1}$  darstellt. Nimmt man die Wärmeleitfähigkeit in der Vorbereitungszone als konstant an, oder rechnet man mit einem geeigneten Mittelwert  $\lambda = \bar{\lambda}$ , so folgt durch Integrieren von Gl. (3) für den Temperaturverlauf in der Vorbereitungszone<sup>3)</sup>

$$\theta - \theta_0 = (\theta_0 - \theta_{-1}) \frac{\bar{\epsilon}_p \rho_0 w_0 x}{\bar{\lambda}} \quad (8)$$

Daraus läßt sich eine Dicke der Vorbereitungszone  $\delta_p = -x$  abschätzen, wenn man für dieses  $x$  z. B.  $\frac{\theta - \theta_0}{\theta_{-1} - \theta_0} = 1$  annimmt. Es ergibt sich dann

$$-\delta_p = \frac{\bar{\epsilon}_p \rho_0 w_0}{\bar{\lambda}} (\theta_0 - \theta_{-1}) \quad (9)$$

oder unter Berücksichtigung von Gl. (6)

$$\delta_p \sim \frac{\bar{\epsilon}_p \rho_0 w_0}{\bar{\lambda}} \quad (10)$$

Die Dicke der Vorbereitungszone ist damit auf die Bestimmung der laminaren Flammgeschwindigkeit  $w_{fl}$  zurückgeführt. Leider kann man die so berechneten Werte von  $\delta_p$  bis heute noch nicht unmittelbar experimentell nachprüfen. Sie werden uns aber beim Verständnis des Turbu-

<sup>2)</sup> Vel. G. Damköhler, Chem.-Ing. III, 1 (1927), S. 365ff.  
<sup>3)</sup> Die Formel findet sich schon bei H. Marie, Die Physik der Verbrennungsvorgänge, Leipzig 1919, S. 20.

lenzeinflusses auf die Flammgeschwindigkeit von Nutzen sein.

Eine Integration der Gl. (4) für jede Moleküllart existiert eine Gleichheit über die Vorbereitungszone würde zu Beziehungen führen, die den Gl. (7) ähnlich sind, nur daß die Temperatur  $\theta$  durch die Konzentration  $n_i$  ersetzt wären und die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  durch die Diffusionskoeffizienten  $D_i$ . Durch einige weitere Zusatzannahmen könnte man sogar zu Gleichungen kommen, die der Gl. (8) entsprechen und die das Eindringen der aktiven Zwischenprodukte aus der Reaktionszone in die Vorbereitungszone beschrieben würden, sofern eine thermische Neubildung dieser Zwischenprodukte in der Vorbereitungszone selbst ausgeschlossen werden kann.

Wichtig für das Folgende ist die Integration derjenigen Gl. (4), die sich auf das Brennstoffteilchen (durch den Index  $b$  an Stelle von  $i$  gekennzeichnet) selbst bezieht, und zwar führen wir diese Integration gleich über die gesamte Flammzone aus. Vorbereitung  $\rightarrow$  Reaktionszone  $\rightarrow$  Umsatzfeld für das Brennstoffteilchen zu  $n_b = 1$  normiert, d. h.  $C$  gibt jeweils an, wieviel Mole Brennstoff sich pro Volumen und Zeiteinheit an einer Stelle der Reaktionszone umsetzen (in der Vorbereitungszone ist nach wie vor  $U = 0$ ) und berücksichtigt man gleichzeitig, daß an beiden Grenzen  $x = 0$  ( $n_b = 1$ ,  $\theta = \theta_0$ ) sowie  $x = \delta_2$  (Ende der Reaktionszone) die Ausdrücke  $D_i \frac{\partial n_i}{\partial x}$  verschwinden, daß ferner am Anfang  $n_b = n_{b0}$  und am Ende  $n_b = 0$  ist, so folgt:

$$n_b v_b = \int_0^{\delta_2} U dx = \int_0^{\delta_2} U_0 dx = U_0 \delta_2 \quad (11)$$

oder mit Gl. (6)  $n_b v_b = U_0 \delta_2$  (12)  
 $U$  stellt die mittlere chemische Reaktionsgeschwindigkeit ( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) innerhalb der Reaktionszone dar.  $C$  ist also unmittelbar mit der Dicke der Reaktionszone  $\delta_2$  und dem laminaren Zündgeschwindigkeit  $u_0$  verknüpft. Natürlich hätten wir mit Gl. (12) auch sofort aus Kontinuitätsgründen beschreiben können, aber man erkennt jetzt doch besser, welche physikalischen Gesichtspunkte bei der näherungsweise Lösung des verwickelten Gleichungssystems (3) und (4) eine Rolle spielen. In der Vorbereitungszone war es die Temperaturerhöhung<sup>11)</sup>, in der Reaktionszone war es das Verschwinden des Brennstoffs mit einer mittleren chemischen Umsatzgeschwindigkeit  $U$ .

Jetzt fehlt nur noch eine Beziehung, die den stetigen Anschluß der Reaktionszone an die Vorbereitungszone gewährleistet. Wir setzen nun ähnlich wie A. Eucken<sup>12)</sup>  $\left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_0 = \frac{\theta_0 - \theta_1}{\delta_2} f$  (13)  
 wobei  $f$  einen zunächst noch offenen Zahlenfaktor darstellt, der aber von  $f$  nicht allzuweit entfernt sein kann, und  $\theta_1$  die Temperatur am Ende der Verbrennung bezeichnet. Man erkennt dies an dem wirklichen Temperaturverlauf in der Flammzone, der in Bild 7a und 7b maßstäblich auf Grund der später berechneten Zahlenwerte gezeichnet ist. Aus den Gl. (6), (7) und (13) folgt jetzt die Dicke der Reaktionszone:

$$\delta_2 = \frac{f \lambda_2 (\theta_0 - \theta_1)}{E_0 c_p n_{b0} (\theta_0 - \theta_1)} \quad (14)$$

Entfernen wir schließlich aus den Gl. (12) und (14) noch  $\delta_2$ , so bekommen wir im wesentlichen eine Beziehung zwischen der Flammgeschwindigkeit  $u_0$ , der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_2$  und der mittleren chemischen Reaktionsgeschwindigkeit  $U$ :

$$u_0^2 = \frac{f \lambda_2 U (\theta_0 - \theta_1)}{E_0 c_p n_{b0} (\theta_0 - \theta_1)} \quad (15)$$

Natürlich kann man Gl. (15) auch nach  $U$  auflösen und damit läßt sich die mittlere chemische Reaktionsgeschwindigkeit

in der laminaren Flamme als lauter experimentell zu ermittelnde Größen bestimmen. Wir werden dies später tun und uns dann überlegen, ob  $U$  bei der normalen Flamme wirklich so klein ist, daß man sich rein reaktionskinetisch noch wesentlich größere  $U$ -Werte vorstellen kann, die dann z. B. bei Detonationsvorgängen auftreten müßten.  
 Formel (15) stimmt im wesentlichen überein mit den Beziehungen von Jouget, Nusselt und Daniell, es ist aber kein spezielles Gesetz für die chemische Reaktionsgeschwindigkeit  $U$  angenommen, sondern dafür der Faktor  $f$  eingeführt.

2. Zahlenwerte für Vorbereitungszone, Reaktionszone, Zündtemperatur und chemische Reaktionsgeschwindigkeit im Kegel der laminaren Bunsenflamme.

Für ein Gemisch von 15% Propan und 85% Sauerstoff ergeben sich aus den oben mitgeteilten Nebenergebnissen bzw. aus der Literatur folgende Daten:

- Molekulargewicht:  $M = 34,1$ .
- Dichte:  $\rho_0 = 1,52 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$  bei NPT (= 760 mmHg und 0°C).
- Anfangskonzentration:  $n_{b0} = 6,7 \cdot 10^{19} \text{ mol cm}^{-3}$  Propanstoff NPT.
- Flammgeschwindigkeit:  $u_0 = 300 = 30 \text{ cm s}^{-1}$  bei NPT.
- Anfangstemperatur:  $\theta_0 = 0^\circ \text{C}$ .
- Endtemperatur:  $\theta_1 = 2500^\circ \text{C}$  (angenommener Zahlenwert).
- Zündtemperatur:  $\theta_2 = 250^\circ \text{C}$  bzw.  $250^\circ \text{C}$ .
- mittlere Temperatur in der Vorbereitungszone:  $\bar{\theta} = 230^\circ \text{C}$  bzw.  $100^\circ \text{C}$ .

Es sind hier verschwiegen zwei Zündtemperaturen angenommen, da man über die wirkliche Größe von vornherein nichts ablesen kann. Die spezifischen Wärmen  $c_p$  wurden additiv berechnet aus den Molwärmen  $c_p$  der einzelnen Gase. Die angegebenen Werte sind in der nachfolgenden Zahlentafel 4 enthalten, wobei die Fehlergrenze der Propanwerte alskhthn sehr hoch angesetzt wurde.

Zahlentafel 4.

$\theta$ °C	$c_p(\text{Propan})$ cal mol <sup>-1</sup> grad <sup>-1</sup>	$c_p(\text{Sauerstoff})$ cal mol <sup>-1</sup> grad <sup>-1</sup>	$c_p(\text{Gemisch})$ cal mol <sup>-1</sup> grad <sup>-1</sup>
100	7,15	16,4 ± 3,1	8,54 ± 0,45
250	7,50	24,3 ± 3,1	10,1 ± 0,09

Daraus ergeben sich für  $c_p = \frac{E_0}{34,1}$  die Zahlenwerte:  
 Bei  $\bar{\theta} = 100^\circ \text{C}$ :  $c_p = 0,25 \pm 0,01 \text{ cal g}^{-1} \text{ grad}^{-1}$   
 Bei  $\bar{\theta} = 250^\circ \text{C}$ :  $c_p = 0,30 \pm 0,02 \text{ cal g}^{-1} \text{ grad}^{-1}$

Die Wärmeleitfähigkeiten des Gemisches wurden additiv aus den Werten für die reinen Komponenten berechnet unter Benutzung der folgenden Zahlenwerte  $\lambda$  in  $\text{kcal m}^{-1} \text{h}^{-1} \text{ grad}^{-1}$ , wobei die Fehlergrenzen wiederum sehr reichlich bemessen sind.

Zahlentafel 5.

$\theta$ °C	$\lambda_0$	$\lambda_1$	$\lambda_2$
100	0,027	0,027 ± 0,003	0,027 ± 0,003
250	0,031	0,041 ± 0,015	0,035 ± 0,002
250	0,033	0,047 ± 0,029	0,035 ± 0,003
500	0,048 ± 0,006 <sup>14)</sup>	0,080 ± 0,040	0,049 ± 0,010

Damit folgt für  $f$  in CGS-Einheiten  
 $\bar{\theta} = 100^\circ \text{C}$ :  $f = (130 \pm 20) \cdot 10^{-4} \text{ cal cm}^{-1} \text{ grad}^{-1}$   
 $\bar{\theta} = 250^\circ \text{C}$ :  $f = (37 \pm 9) \cdot 10^{-4} \text{ cal cm}^{-1} \text{ grad}^{-1}$   
 $\bar{\theta} = 250^\circ \text{C}$ :  $f = (59 \pm 9) \cdot 10^{-4} \text{ cal cm}^{-1} \text{ grad}^{-1}$   
 $\bar{\theta} = 100^\circ \text{C}$ :  $f = (52 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ cal cm}^{-1} \text{ grad}^{-1}$

<sup>11)</sup> Nach Tab. 10, S. 119 (1937) S. 121.  
<sup>12)</sup> Nach Chem. Abh. Bd. III, 1, S. 101. Ergeben sich bei 257°C für  $C_{H_2}$ ,  $C_{H_2}$  und  $C_{CO_2}$  die Werte  $f = 2$  für Propan bei der Zündtemperatur  $\theta_2 = 125^\circ \text{C}$  und  $f = 1$  für Propan bei der Zündtemperatur  $\theta_2 = 112^\circ \text{C}$  annehmen. Die  $c_p$ -Werte für Temperaturen zwischen  $100^\circ \text{C}$  und  $250^\circ \text{C}$  wurden linear interpoliert.  
<sup>13)</sup> u. 7) Fußnoten siehe nächste Seite.

<sup>14)</sup> Muller-Praxler, Lehrbuch der Physik, Bd. III, 1, (1926), S. 527f.

Zahlentafel 6.

$\theta_2$ °C	$\rho_2$ cm	$\frac{d_2}{\rho_2}$ cm <sup>2</sup>				
500	$(3.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$	$(5.0 \pm 1.2) \cdot 10^6$	$0.40 \pm 0.10$	$f_1$	$(5.0 \pm 1.5) \cdot 10^{-3}$	
200	$(3.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$	$(2.6 \pm 0.3) \cdot 10^6$	$0.18 \pm 0.02$	$f_1$	$(10.9 \pm 1.3) \cdot 10^{-3}$	

Aus den Gl. (10), (7), (12) und (4) erhält man dann für die beiden angenommenen Zündtemperaturn  $\theta_2 = 500$  bzw.  $200^\circ\text{C}$  die Daten der Zahlentafel 6. Die angegebenen Fehlerbereiche entsprechen allein der Unsicherheit der benutzten  $\rho_2$ ,  $Z$  und  $Z_0$ -Werte.

Gegen die so berechneten Werte läßt sich allerdings ein Bedenken vorbringen: Es ist nämlich fraglich, ob die soeben benutzten  $\rho_2$ - und  $Z$ -Werte, die ja experimentell bei langsam verlaufenden Vorgängen bestimmt wurden, auch noch bei den schnell verlaufenden in der Flamme gültig sind. Denn

einerseits geht hier die Vorwärmung in ungefähr  $3 \cdot 10^{-3} = 10^{-3}$  vor sich, wobei ein einzelnes Molekül nur etwa  $10^6$  Stöße erleidet. Andererseits weiß man heute, daß ein Molekül zur Überführung seiner Schwingungsquanten in Translationsenergie  $10^4$  bis  $10^5$  mal gestoßen werden muß, und daß diese Zahl nur in Ausnahmefällen kleiner ist; nämlich dann, wenn kein Stoß gleichsam der Komplex einer existenzfähigen chemischen Verbindung vorgelagert wird<sup>17)</sup>. Es ist also durchaus möglich, daß für die Flammen kleinerer  $\rho_2$  und kleinere  $Z$ -Werte gelten mit nur teilweise oder gar nicht anzureichenden Schwingungswärmen. Der letztere Fall läßt sich allerdings quantitativ durchrechnen, wenn man berücksichtigt, daß sich gaskinetisch die Molwärme  $C_p$  und die Wärmefähigkeit  $Z$  in folgender Weise darstellen:

Bei völliger Einstellung der Schwingungsquanten gilt:

$$C_p = C_1 + C_2 + C_3 + \dots + R \quad (16)$$

$$Z = k(C_1 + 2C_2 + C_3 + \dots) \quad (17)$$

bei nicht eingestellten Schwingungsquanten:

$$C_p = C_1 + C_2 + R \quad (18)$$

$$Z = k(C_1 + 2C_2 + C_3) \quad (19)$$

Dabei ist  $k$  eine Konstante, die nur von der mittleren Molekulargeschwindigkeit  $\bar{c}$ , der freien Weglänge  $\lambda$  und der Dichte  $\rho$  abhängt<sup>18)</sup>.

St ist die Gaskonstante,  $C_1$  bzw.  $C_2$  bzw.  $C_3$  sind die Translations-, Rotations- und Schwingungsanteil der Molwärme.  $C_1$  berechnet die effektive Molwärme, die in den gaskinetischen Ausdruck für die Wärmefähigkeit nach den Arbeiten von Chapman und Enskog einzusetzen ist. Es gilt also allgemein:

$$C_1 - C_2 = C_3 = 1.5R - R = 2.5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ grad}^{-1} \quad (20)$$

Die Zahlenwerte, die man in dieser Weise gewinnt, sind in der nachfolgenden Zahlentafel 7 enthalten, wobei die Werte für das Gasgemisch additiv aus den Werten der einzelnen Komponenten nach der Mischungsregel berechnet wurden.

<sup>17)</sup> Für Propan wurde  $k$  linear interpoliert zwischen 6,013 für  $0^\circ\text{C}$  und 6,519 für  $300^\circ\text{C}$ . Der erste Wert ist interpoliert aus der Reihe  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  mit  $a = 0,0225$ ,  $6,0135 = 6,0105$  (Elementarangeben des Landolt-Börnstein). Der Wert 6,519 bei  $300^\circ\text{C}$  wurde nach der gaskinetischen Formel  $k = \frac{1}{2} \bar{c} \lambda \rho$  abgeleitet für die mittlere Molekulargeschwindigkeit  $\bar{c}$  = mittlere freie Weglänge  $\lambda$  = effektive freie Molwärme  $C_p$  von Müller-Poilliet Bd. III, 2 (1923), S. 32) unter der Annahme, daß sich beim Übergang von  $0^\circ\text{C}$  auf  $300^\circ\text{C}$  der Ausdruck  $\frac{1}{2} \bar{c} \lambda \rho$  verdoppelt (genau so wie beim Sauerstoff, wo ja die effektive spez. Wärme  $C_p$  praktisch konstant bleibt) und daß sich  $\rho$  verdreifacht.

<sup>18)</sup> Für Sauerstoff ist bei  $500^\circ\text{C}$  nicht bekannt, wohl aber für Stickstoff, der dort den Wert 6,016 besitzt. Die Sauerstoffwerte wohl unter dieser Annahme etwas höher, so daß der Wert  $6,014 = 6,016$  ist.

<sup>19)</sup> A. Hückler, Z. techn. Physik Bd. 19 (1938), S. 517.  
<sup>20)</sup> Vgl. Müller-Poilliet, Lehrbuch der Physik Bd. III, 2 (1923), S. 32.

Zahlentafel 7.

$\theta_2$ °C	Propan			Sauerstoff			Gasgemisch (20% Propan, 80% Sauerstoff)		
	$C_p$	$C_2$	$C_3$	$C_p$	$C_2$	$C_3$	$C_p$	$C_2$	$C_3$
100	16,4	8,0	18,9	10,5	7,5	7,6	9,65	9,5	18,54
200	22,0	8,0	24,5	10,5	7,5	7,6	9,88	9,5	19,57
300	24,8	8,0	27,3	10,5	7,5	7,6	10,0	9,5	20,1
500	33,0	8,0	37,5	10,5	7,6	7,6	10,5	9,5	22,1

Beachten wir jetzt, daß nach den Gl. (16) und (14):

$$\delta_2 = \frac{Z}{C_p} = \frac{C_1}{C_p} \quad (21)$$

$$\text{und} \quad \delta_2 = \frac{Z}{C_p} = \frac{C_1}{C_p} \quad (22)$$

gilt, und kennzeichnen wir jetzt die mit nicht eingestellten Schwingungsquanten berechneten Größen wiederum durch einen obigen Strich, so folgt mit den oben berechneten Mischwerten der Zahlentafel 7:

$$\text{bei } \theta_2 = 500^\circ\text{C} \quad \frac{\delta_2}{\delta_2'} = \frac{C_{p1}}{C_{p1}'} = \frac{C_{p2}}{C_{p2}'} = 1,18 \quad (23)$$

$$\text{und} \quad \frac{\delta_2}{\delta_2'} = \frac{C_{p1}}{C_{p1}'} = \frac{C_{p2}}{C_{p2}'} = 0,94 \quad (24)$$

$$\text{bei } \theta_2 = 200^\circ\text{C} \quad \frac{\delta_2}{\delta_2'} = \frac{C_{p1}}{C_{p1}'} = \frac{C_{p2}}{C_{p2}'} = 1,04 \quad (25)$$

$$\text{und} \quad \frac{\delta_2}{\delta_2'} = \frac{C_{p1}}{C_{p1}'} = \frac{C_{p2}}{C_{p2}'} = 0,96 \quad (26)$$

Die berechneten Lücken der Vorbereitungs- bzw. Reaktionszonen verändern sich also nur ganz unwesentlich, wenn man an Stelle der vollständigen Schwingungseinstellung nur eine teilweise oder gar keine annimmt.

Bei  $A_2$  wäre allerdings noch eine andere Möglichkeit in Betracht zu ziehen, nämlich die, daß sich zwar in Gl. (14) bei  $\rho_2$  die Schwingungswärme vollständig einstellt, nicht aber bei  $Z_0$ . Denn entsprechend der physikalischen Ableitung der Gl. (14) aus 7 und 11. läßt sich  $Z_0$  auf die gesamte Vorbereitungszone und in ihr vornehmlich die Gaskinnetischen Längs als in der unmittelbaren Umgebung der Zündstelle, wo  $\theta_2$  zu bilden ist. Für die mit dieser Annahme etwas extremen Annahme verschiedenen Reaktionszonen-dicken  $\delta_2'$  ergibt sich:

$$\text{bei } \theta_2 = 500^\circ\text{C} \quad \frac{\delta_2'}{\delta_2} = \frac{C_{p1}}{C_{p1}'} = \frac{C_{p2}}{C_{p2}'} = 0,96 \quad (27)$$

$$\text{bei } \theta_2 = 200^\circ\text{C} \quad \frac{\delta_2'}{\delta_2} = \frac{C_{p1}}{C_{p1}'} = \frac{C_{p2}}{C_{p2}'} = 0,94 \quad (28)$$

In diesem Falle waren also die  $\delta_2'$  kleiner als unsere oben betrachteten  $\delta_2$  keineswegs, also größer.

Diese Überlegungen zeigen, daß die nach den Gl. (16) und (14) definierten Vorbereitungs- bzw. Reaktionszonen doch verhältnismäßig genau berechenbar sind und obwohl die Fähigkeiten nicht allzu genau bekannt sind, und obwohl nicht einmal genau entschieden ist, ob die Schwingungsübersetzungsgrade der Moleküle bei den kurz- und mittelfristigen in der Flammenfront völlig, wenig oder überhaupt nicht angeregt werden.

Eine etwas nähere Betrachtung erfordern nun die chemische Reaktionsgeschwindigkeit  $C$  einerseits und die Dicken  $\delta_2$  bzw.  $\delta_2' = \delta_2$  andererseits.

Die chemische Reaktionsgeschwindigkeit  $U \approx 0,2$  und  $U \approx 0,3$  ist nicht hoch, denn wenn man berücksichtigt, dass in der Reaktionszone im Mittel erdbrennendegemische  $2 \cdot 10^{-2}$  und  $10^{-2}$  Bräunstoff vorhanden sein werden (im Anfang fall  $\eta = 6 \cdot 10^{-2}$  und  $10^{-2}$ ), so ergibt sich eine mittlere Verbrennungsgeschwindigkeit von  $2 \cdot 10^{-2}$ . Diese Zeit ist außerordentlich kurz, verglichen mit demjenigen Reaktionsradius, für die sie gilt: ungefähre Löslichkeitsgeschwindigkeiten existieren; denn bei reaktionskinetischem Untersuchungen nach der statischen Methode ungeschlossenes Reaktionsgefäß, in dem das Fortschreiten der Reaktion durch Beobachtung der Veränderung des Druckes oder einer anderen physikalischen Eigenschaft verfolgt wird, kann man im allgemeinen nur noch Zeiten bis hinab zu etwa 1 s verfolgen; bei der bekannten Strömungsmethode kommt man nur hinab bis  $10^{-2}$  oder  $10^{-3}$  s, sofern man einengenadefinierte Druck- und Temperaturverhältnisse in der Reaktionszone herstellt. Trotzdem ist aber eine Reaktionsdauer von 10<sup>-2</sup> s immer noch nicht die kürzeste, die man sich für einen Verbrennungsversuch vorstellen kann; denn ein Bräunstoffteilchen erfordert in der Regel noch etwa  $10^2$  s. Würden diese zu einem vollständigen Umsatz eines Bräunstoffteilchens schon etwa  $10^2$  Stöße auf dasselbe kommen, was dementsprechend entsprechend und geeigneten Stoßpartnern durchaus denkbar wäre, so müßte die Verbrennungsgeschwindigkeit  $10^2$  mal größer sein. Tatsächlich sind solche ungeschlossenen Verbrennungsversuche auch schon beobachtet worden, nämlich bei Detonationen, wo die Wandungsgeschwindigkeit der Turbulenzen lokal hin und her schließt, während man bei den normalen Zündgeschwindigkeiten in der Bunsenbrenner nicht über einige cm hinauskommt.

Hydrodynamisch ist ein Vergleich der Lücken der Verbrennungszone  $A$  sowie der Reaktionszone  $B$  mit der Größe  $d$  in der turbulenten Strömung aufzutretenden Turbulenzlücken, Gusslöcher mit jeweils unterschiedlichen Geschwindigkeitsverteilung interessant.

Reaktionskinetisch interessiert der Vergleich der berechneten Größen  $A$  und  $B$  mit der experimentell direkt beobachteten Länge der Leuchtzone  $A_0$ . Diese würde bei den oben angegebenen Versuchsbedingungen bei  $(10 \pm 2) \cdot 10^{-2}$  cm betragen, und zwar hinsichtlich der Fallgrenzen unabhängig von der Propagationsrichtung. Auch ergeben sich keinerlei Anzeichen dafür, daß diese Leuchtzone durch irgendeine Flackerbewegung der Flamme für die Äuge bzw. die Photoplatte kinematisch vergrößert werden. Damit erhalten wir nach Zählentafel 6 folgende Möglichkeiten:

- $d = 0,1$  Fall A:  $500^\circ\text{C}$  und  $f = 1$  Fall I (1) Abb. 1
  - $d = 0,1$  Fall A:  $500^\circ\text{C}$  und  $f = 2$  Fall II (2) Abb. 2
  - $d = 0,1$  Fall A:  $200^\circ\text{C}$  und  $f = 1$  Fall III (3) Abb. 3
- Welcher von diesen drei Fällen in Wirklichkeit vorliegt, läßt sich heute noch nicht eindeutig entscheiden; zumal unbekannt ist, in welcher Weise sich die ermittelten Ergebnisse auf die einzelnen Abschnitte der Leuchtzone verhalten. Wir können aber wahrscheinlich zwei Annahmen A und B machen:

A) Das Leuchten erstreckt sich auf Verleuchtungs- und Reaktionszone; Dikini wäre nach Zählentafel 6 als Zündtemperatur  $500^\circ\text{C}$  anzunehmen, also ein Wert, der sich im Gegensatz zu den Betrachtungen bei  $f = 8$  ungeheuer deckt mit den Zündtemperaturen, die man nach der Versuchen Methode der adiabatischen Kompression bzw. mit dem Diskontinuitätskoeffizienten, Schwereverhältnissen bildet, abnimmt dabei, wenn das Leuchten der Verbrennungzone, wo doch praktisch kein chemischer Umsatz stattfindet, ungefähr mit derselben Intensität auftreten sollte wie in der Reaktionszone.

B) Das Leuchten tritt nur in der Reaktionszone auf. Dann wäre im Fall II mit  $f = 2$  als Zündtemperatur  $200^\circ\text{C}$  anzunehmen, was im Gegensatz zu den Versuchen Methode der adiabatischen Kompression

temperatur  $500^\circ\text{C}$  anzunehmen (vgl. Zählentafel 6, also die gleiche Zündtemperatur wie unter der Annahme A, oder z. B. Fall III mit  $f = 1$   $200^\circ\text{C}$  d. h. eine wesentlich tiefere Zündtemperatur; Fall II es aber dabei der unwahrscheinlichen. Er ergäbe zwar eine Reaktionslänge  $A_0$ , die mit der Größe der experimentellen Leuchtzone  $A_0$  übereinstimmt (vgl. Zählentafel 6); diese Größe  $A_0$  könnte aber nicht chemisch leuchten, sondern praktisch nur auf der ersten Ebene leuchten, wenn man schon annimmt, daß das Leuchten nur in der Reaktionszone auftritt, so wird die Intensität desselben verhältnismäßig parallel gehen mit dem chemischen Umsatz und damit dem jeweiligen Temperaturgradienten  $\frac{dT}{dx}$  in der Reaktionszone A? Der Verlauf desselben unterscheidet sich aber wesentlich in den beiden Fällen II und III, und zwar so, daß im Falle II der größten Werte des Temperaturgradienten nur etwa auf die ersten Hälfte der Reaktionszone auftritt, während im Falle III der Temperaturgradient konstant auf der gesamten Länge  $A_0$  konstant ist. Man erkennt dies sofort, wenn man sich für beide Fälle ein Temperaturprofil aufzeichnet. Man kann dies vgl. Bild 2 und 3), da sowohl für den Anfang als auch der Endpunkt von A, Absolutwert und Gradient der Temperatur bekannt sind. A. Zählentafel 6 und beachte, daß  $\frac{dT}{dx} = 4$  für  $x = 0$ , sein muß.

Durch Vergleich der experimentellen Leuchtzone  $A_0$  mit den berechneten  $A_0$  bzw.  $B_0$ -Werten können wir also mit großer Wahrscheinlichkeit zu folgenden Schlüssen kommen:

1) Erweitert man die experimentell bestimmte Leuchtzone  $A_0$  auf die Verbrennungszone  $B$ , und auf die Reaktionszone  $A$ , dann ergibt sich die Zündtemperatur  $500^\circ\text{C}$  in der Flamme etwa genau so hoch wie man der Methode der adiabatischen Kompression bzw. aus dem Diskontinuitätskoeffizienten oder der Leuchtzone  $A_0$  errechnet hat, nur über die Reaktionszone  $B$ , dann ist die Zündtemperatur  $200^\circ\text{C}$  in der Flamme höher als bei adiabatischer Kompression oder in Zählentafel 6.

Von diesen beiden Fällen hat der Verfasser vorläufig den letzteren Fall für die wahrscheinlichere. Eine weitere Klärung ist vor allem von spektroskopischer Seite her zu erwarten, wobei Art und Intensitätsverteilung der Spektrale in der Leuchtzone untersucht werden müßten.

Bei den chemischen Betrachtungen der beiden vorangehenden Abschnitte wurde absichtlich etwas weiter abstrahiert, um auch dem Leser stehende Leses verstanden zu sein. Mit dieser Absicht zugleich anzunehmen, daß ein Teilchen einer adiabatisch erhiteten Mischung, die bei  $500^\circ\text{C}$  zündet, nach der Zündtemperatur  $200^\circ\text{C}$  zündet, ist bei dem Vergleich der Zündtemperatur  $200^\circ\text{C}$  mit der Zündtemperatur  $500^\circ\text{C}$  sicher völlig verfehlerhaft, denn die letztere ist nicht nur in der Zündzone von etwa  $10^{-2}$  cm, sondern auch im Bereich der Verbrennungszone von etwa  $10^{-2}$  cm, und damit ist die Zündtemperatur  $200^\circ\text{C}$  in der Flamme höher als bei adiabatischer Kompression oder in Zählentafel 6.

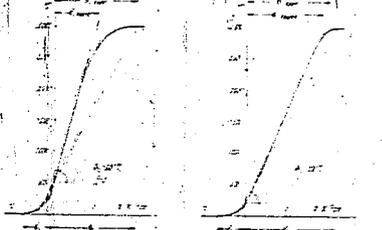


Bild 2. Temperaturverläufe in der turbulenten Flamme bei verschiedenen experimentellen Zündtemperaturen  $A_0$  und verschiedenen  $f$ -Werten.

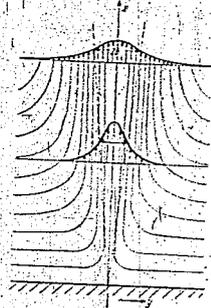


Bild 8. Die Verbreiterung eines laminaren Freistrahles, nach H. Schlichting.<sup>1)</sup>

machen, daß hier wirklich schon bestimmte, quantitativ formulierbare Vorstellungen vorhanden sind, die durchaus mit den experimentellen Befunden in Einklang stehen. Jetzt können wir wiederum zu der rein hydrodynamischen Seite der Düsenflamme zurückkehren.

3. Verbreiterung eines laminaren Freistrahles und Form des darin möglichen Düsenkegels.

Um die Gestalt der Brennfäche einer Düsenflamme bei laminarer Strömung quantitativ zu erhalten, betrachten wir zunächst den einfachen Freistrahls ohne Verbrennung und weisen nach, daß er sich unter den oben benutzten experimentellen Bedingungen ( $Re > 600$ ) im Abstände einiger Rohrdurchmesser, entsprechend der Höhe der gemessenen Flammenkegel, nur ganz unwesentlich verbreitert.

Nach einer Arbeit von H. Schlichting<sup>2)</sup> über die laminare Strahlverbreiterung hängt die Halbwertsbreite  $2b$  des Geschwindigkeitsprofils (vgl. Bild 8, das dieser Arbeit entnommen ist) allein ab von dem kinematischen Gesamtimpuls  $K$ , von der kinematischen Zähigkeit  $\nu$  und von dem Abstände  $x$  gemäß der Formel

$$\frac{2b}{x} = 2,57 \sqrt{\frac{10\pi}{3K}} \quad (29)$$

mit

$$K = \int_0^{\infty} 2\pi u^2 r dr \quad (30)$$

Zwar gilt Gl. (29) zunächst nur für einen Strahl, der aus einem unendlich kleinen Loch austritt, aber wir werden sie trotzdem auf unseren Fall des Strahles aus einem endlichen Rohrdurchschnitt anwenden können, wenn wir die linke Seite von (29) als Maß der Strahlverbreiterung ansehen. Für die stationäre Rohrströmung mit parabolischem Geschwindigkeitsprofil kann man dann sofort den kinematischen Impuls an allen späteren Strahlquerschnitten derselbe sein muß nach Gl. (30) berechnen und erhält:

$$K = \int_0^R 2\pi (2\bar{u})^2 \left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right]^2 r dr = \frac{4\pi u^2 R^2}{3} = \frac{\pi}{3} \bar{u}^2 d^2 \quad (31)$$

Durch Einsetzen in (29) folgt

$$\frac{2b}{x} = 2,57 \sqrt{\frac{10\pi}{3} \frac{3}{\pi \bar{u}^2 d^2}} = \frac{10,28}{Re} \quad (32)$$

Die relative Verbreiterung des laminaren Freistrahles, der mit der Reynoldsschen Zahl  $Re$  aus einem Rohr austritt, ist also dieser umgekehrt proportional und wird bei dem kleinsten Wert  $Re = 612$  unserer Versuche

<sup>1)</sup> H. Schlichting, Zs. f. angew. Math. u. Mech., Bd. 13 (1933), S. 266.

<sup>2)</sup> Im radiellen Abstände  $\bar{x}$  ist die Geschwindigkeit jeweils halb so groß wie auf der Strahlfläche, gleichen Strömungsquerschnitt vorausgesetzt.

$$\frac{2b}{x} < \frac{10,28}{612} \approx 0,017 \quad (33)$$

Das ist sehr wenig, so daß im Abstand von ein paar Durchmesser von der Mündung noch keine merkliche Änderung des Geschwindigkeitsprofils vorhanden sein kann. Die Brennzonen wird natürlich die Strömungsverhältnisse in den heißen Teil jenseits des Brennkegels erheblich ändern. In seinem inneren hingegen, also zwischen diesem und der Rohrmündung wird das ursprüngliche Geschwindigkeitsprofil kaum geändert sein; denn es würde sich hier um die Veränderung eines Strömungsbildes vor einem Strömungszentrum (nämlich der Brennfäche) handeln, und solche Veränderungen sind erfahrungsgemäß gering, es sei denn, daß das Strömungszentrum eine vollständige Umlenkung der Strömung notwendig macht, was aber hier nicht der Fall ist.

Es erscheint daher die Annahme gerechtfertigt, daß alle Gasteilchen mit derselben Strömungsgeschwindigkeit in die Brennfäche eintreten, mit welcher sie die Mündung des Brennerrohres verlassen haben.

Wir können jetzt die Gestalt der Brennfäche berechnen, wenn wir weiterhin annehmen, daß dort die Flammengeschwindigkeit  $u_f$  an allen Stellen dieselbe ist und erst auf der Basis plötzlich Null wird<sup>3)</sup>. Dann folgt sofort in Analogie zu Gl. (1) auf S. 5 für jedes einzelne Flächenelement des Brennkegels mit den horizontalen bzw. vertikalen Koordinaten  $r$  und  $h$

$$u_f r \cdot 2\pi r \left[1 - \left(\frac{dh}{dr}\right)^2\right] dr = u \cdot 2\pi r dr \quad (34)$$

oder unter Berücksichtigung des parabolischen Geschwindigkeitsprofils bei laminarer Strömung (mit der mittleren Strömungsgeschwindigkeit  $\bar{u}$ )

$$u = 2\bar{u} \left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right] \quad (35)$$

$$\frac{dh}{dr} = - \frac{2\bar{u}}{u_f} \left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right] \quad (36)$$

Die letztere Beziehung wurde für verschiedene angelegene Werte von  $\frac{u}{u_f}$  graphisch quasi-integriert und die in Bild 9

dargestellten Kegelformen gefunden. Diese stimmen nicht völlig überein mit den experimentellen Brennkägeln, wie man insbesondere aus Bild 10 ersieht, wo der Versuch 47, für welchen gerade

$$\frac{u}{u_f} = \frac{638}{128} = 4,98 \text{ bzw. } \frac{638}{100,8} = 6,33$$

gilt (vgl. Zahlentafel 3), mit der theoretischen Kurve für  $\frac{u}{u_f} = 6$  verlichen ist. Vielmehr ergeben sich zwei wesentliche Unterschiede:

- a) Die Basis des experimentellen Flammenkegels überdeckt nicht nur wie im theoretischen Fall den inneren Brennerrohrröhrenquerschnitt, sondern greift über denselben hinaus.
- b) Das obere Ende des experimentellen Brennkegels ist im Gegensatz zum theoretischen abgerundet und liegt wesentlich tiefer.

Der Befund a) ist vermutlich folgendermaßen zu erklären: das Gas wegen der guten Wärmeableitung durch das Brennnach außen gerichtete Strömung vorhanden sein, da im Inneren des Brennkegels stets ein höherer Druck  $p_0$  herrscht wie außen ( $p_1$ ). Dieses radial abströmende Gas kann sich erst später in einem gewissen Abstände vom Brennerrohr entzünden, und damit wird die Basis des Brennkegels über die Brennermündung hinausgezogen. Der Druckunterschied  $p_0 - p_1$  ergibt sich nach dem Impulssatz zu<sup>4)</sup>

<sup>3)</sup> Vgl. H. Maché, Die Physik der Verbrennungserscheinungen, Leipzig 1918, S. 161f., Formel Michelson. Über die normale Entzündungsgeschwindigkeit der Knallgasgemische, Moskwa 1904.

<sup>4)</sup> Es ist hierbei vorausgesetzt, daß das Gas an der Rohrwand durchgeföhrt hat, dort irrtümlicherweise die Wöcherkeit übermerklichen Stellen in Betracht zu ziehen.

<sup>5)</sup> Vgl. H. Maché, Die Physik der Verbrennungserscheinungen, Leipzig 1918, S. 141.

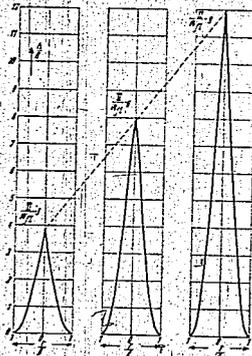


Bild 10 (rechts). Vergleich eines experimentellen Brennkegels bei laminarer Strömung (Versuch 47) mit dem theoretisch berechneten Kegel.

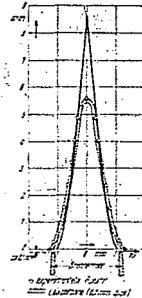


Bild 9. Theoretisch berechnete Bunsenkegel bei laminarer Strömung.

$$p_a - p_b = c_a w^2 \left[ \frac{c_a}{c_b} - 1 \right] \quad (37)$$

so daß wir für den in Bild 10 dargestellten Versuch 47 mit  $c_a = 1,50 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-2}$ ,  $w = 114,4 \text{ cm s}^{-1}$

$$\frac{c_a}{c_b} = \frac{p_a - p_b}{w^2} = \frac{273}{273} = 1$$

$$p_a - p_b = 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 1,31 \cdot 10^4 \cdot \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} = 210 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} = 0,22 \text{ cm H}_2\text{O} \quad (38)^*$$

Dieser Druckunterschied ist recht beträchtlich. Fassen wir ihn als Staldruck bei der Dichte  $c_a$  auf, so können wir ihm eine Geschwindigkeit  $w$  zuordnen, die ein ungefähres Maß darstellen muß für die radial nach außen gerichtete Geschwindigkeit unmittelbar über dem Brennerrohrrand. Wir erhalten also aus Gl. (37)

$$\frac{c_a w^2}{c_b} = \frac{p_a - p_b}{c_b} \left[ \frac{c_a}{c_b} - 1 \right] \text{ oder } w = w' \sqrt{\frac{c_a}{c_b} - 1} \approx 4,7 \text{ m s}^{-1} \quad (39)$$

Die letztere Bestimmung ist in dem bisherigen Schrifttum noch nicht zu finden. Sie ist jedoch von Bedeutung, da man mit ihr sofort zu entscheiden vermag, ob durch den freien Spalt zwischen Brennerrohrrand und Brennekegelbasis Luft von außen in das Kegelmantel hineindiffundieren kann oder nicht. Es scheint im allgemeinen das letztere der Fall zu sein: Denn nimmt man für die radiale Dicke der Diffusionsschicht den schon sehr kleinen Wert  $w' = 0,61 \text{ cm s}^{-1}$  an und für den Diffusionskoeffizienten der Luft  $D = 0,2 \text{ cm}^2/\text{s}$ , so folgt für die Diffusionsgeschwindigkeit der Luftteilchen nach innen

$$\frac{D}{x} = \frac{0,2}{0,01} = 20 \text{ cm/s} \quad (40)$$

während sich für die radial nach außen gerichtete Strömungsgeschwindigkeit  $w = 4,7 \cdot 114 = 536 \text{ cm/s}$  ergeben würde.

Natürlich wäre es noch denkbar, daß die über den Brennerrohrrand radial nach außen strömenden Gasteile erst zur Verbrennung gelangen, nachdem sie sich schon merklich mit der Umgebungsluft vermischt haben. Dabei würden sie langsamer oder rascher abtrennen (verlangsamt bei ursprünglicher brennstoffarmen Gemischen, beschleunigt bei ursprünglicher brennstoffreichen Gemischen mit 16,7% Propan. Rest Sauerstoff, würde gleich)

\*) Für ein stochiometrisches Gemisch mit 16,7% Propan. Rest Sauerstoff, würde gleich

$$w = 1,14 \cdot 10^3 \text{ g cm}^{-2}, w' = 300 \text{ cm s}^{-1}, c_b = 12$$

$$\text{und damit } p_a - p_b = 125 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} = 1,42 \text{ cm H}_2\text{O}$$

lich reichen Gemischen. Die gemessenen Flammgeschwindigkeiten könnten um so fehlerhafter sein, je größer der Gasdruck ist, der sich in der untersten Randzone des experimentell vermessbaren Flammkegels umsetzt. Gerade bei kleinen Brennerrohrdurchmessern wäre also dieser Effekt zu beachten. Doch scheint er bei den oben mitgeteilten Messungen keine Rolle gespielt zu haben; denn die mit den Brennerrohren I ( $d = 0,193 \text{ cm}$ ) und II ( $d = 0,218 \text{ cm}$ ) gefundenen laminaren Flammgeschwindigkeiten gruppieren sich innerhalb der Fehlergrenze von etwa  $\pm 10\%$  gut um die gestrichelte Kurve von Bild 5. Der Befund h) der Abbrundung und tiefen Lage des olieren Endes des experimentellen Brennekegels ist wohl so zu erklären, daß an der Kegelspitze die Flammgeschwindigkeit  $w_f$  größer ist als auf den übrigen Flächenelementen des Kegelmantels; denn die Gasteilchen, die in der Kegelspitze zur Verbrennung kommen, empfangen je Wärme und aktive Kettensträger nicht nur aus dieser Kegelspitze, sondern auch von den unmittelbar angrenzenden Mantelflächen-Partien, so daß Zümlung- und damit auch Verbrennung erleichtert werden. Diese Deutung wird insbesondere auch dadurch gestützt, daß die Krümmungshalbmesser am oberen Ende der gemessenen Brennekegel von derselben Größenordnung sind wie die Dicken der Leuchtzonen, nämlich 0,01 cm.

#### 4. Prandtl'sche Austauschgröße und Mischungsweg im turbulenten Frostrahl (Kern- und Randturbulenz).

a) Allgemeine Betrachtungen. Die ausgebildete Turbulenz einer stationären Strömung läßt sich nach L. Prandtl in jedem Punkte des Strömungsfeldes durch Angabe zweier ortsunabhängiger Größen kennzeichnen, nämlich durch den Mischungsweg  $l$  und die turbulente Austauschgröße  $\epsilon$ . Der erstere ist als Länge definiert und stellt den ungefähren mittleren Durchmesser der Turbulenzballen dar (das sind Gebilde nahe heilanderliegender Teilchen, die jeweils einen einheitslichen Vektor der Strömungsgeschwindigkeit aufweisen), die letztere Größe ist ein effektiver Diffusionskoeffizient von der Dimension  $\text{cm}^2/\text{s}$ ). Physikalisch begründet ist die Einführung dieser beiden Größen durch die weitgehende Analogie sämtlicher Transportvorgänge einerseits in einem ruhenden Gas, andererseits in einem turbulent strömenden Medium, soweit sie wenigstens im letzteren Falle der Hauptströmung überlagert sind. Diese Transportvorgänge (also Diffusion = Transport einer bestimmten Teilchenart, Zähigkeit = Transport von Impuls, Wärmeleitung = Transport von Energie) sind in beiden Fällen zurückzuführen auf ungeordnete Bewegungen, im

\*) L. Prandtl, Z. angew. Math. Mech. Bd. 5 (1925), S. 136; Verh. Internat. Kongr. f. Tech. Mech. Zürich (1927), S. 622; Z. f. d. B. 17 (1929), S. 102. Vgl. weiterhin die Artikel von W. Tollmien, Handb. d. Experimental-Physik Bd. 17 (1931), S. 309ff. sowie von G. Danköbler, Chemingenieur Bd. 11, (1931), S. 394ff.

Falle des ruhenden Gases auf die der Gas molekule, im Falle des turbulenten Mediums auf die der Turbulenzballen. In einem ruhenden Gas bewegen sich die einzelnen Moleküle ungeordnet mit einer mittleren Geschwindigkeit  $c^*$  und bewegen sich zurück. In einem turbulently strömenden Medium besitzen die einzelnen Turbulenzballen außer der stationären mittleren Strömungsgeschwindigkeit  $U$  eine ungesicherte, schnell wechselnde Zusatzgeschwindigkeit  $w$ , und sie behalten dieselben im Mittel jeweils über eine Wegstrecke  $l$ , den Mischungsverhältnis bei. Gemäß wie sich nun in der kinetischen Gastheorie der Diffusionskoeffizient zu

$$D = \frac{1}{2} l c^* \quad (41)$$

ergibt, definiert L. Prandtl seine Austauschgröße

$$s = l \cdot w \quad (42)$$

$w$  bedeutet darin den zeitlichen Mittelwert (durch Überstreichen gekennzeichnet) des absoluten Betrages von  $w$ .

Der skalare Faktor  $\frac{1}{2}$  in Gl. (41) ist in der Bezeichnung

(42) in die Größen  $l$  bzw.  $w$  mit einbezogen. Dies ist auch physikalisch sinnvoll, denn der Mischungsweg  $l$  bei der turbulenten Strömung müßte aus Kontinuitätsgründen von der selben Größenordnung sein, wie der Durchmesser der Turbulenzballen, und dieser Durchmesser läßt sich nicht ohne Willkür festlegen, da jeder dieser Gasballen von einer mehr oder minder dicken Randzone umgeben ist, in der stetig die unterschiedlichen Strömungszustände der benachbarten Ballen aufeinander wirken.

Zahlenwerte für die Austauschgröße  $s$  kann man auf verschiedenen Wegen erhalten. Für ganz solche Abschätzungen genügt es z. B. die in Gl. (42) eingehenden Größen  $l$  und  $w$  getrennt zu bestimmen (z. B. durch Hitzefahrmessungen und Ermittlung des Korrelationskoeffizienten für die stochastischen Geschwindigkeitsschwankungen an zwei benachbarten Punkten<sup>1)</sup>), und diese Werte dann einfach miteinander multiplizieren. Man wird damit aber aus der Größenordnung von  $s$  erhalten. Da die Turbulenzballendurchmesser  $l$  nur mit größerem Spielraum anzugeben sind, sind die Werte für  $s$  lassen sich durch Vermessen eines speziellen Transportvorganges in der turbulenten Strömung gewinnen. Wie werden im folgenden nur von solchen  $s$ -Werten Gebrauch machen, die nach diesem letzteren Verfahren gewonnen wurden.

Wir betrachten den speziellen Fall einer eindimensionalen Hauptströmung mit  $u = U + \delta u$ ,  $w = 0$ ,  $v = 0$ , der die turbulenten Geschwindigkeitsschwankungen  $w = \delta w = \delta' w = \delta'' w$  überlagert sind. Nehmen wir dann an, daß die Massenheit des strömenden Mittels an irgendeiner Stelle  $ds$  durch eine Zahl ausdrückbare, additive Eigenschaft  $s$  besitzt, die sich von Ort in Ort ändern möge, so läßt sich im Falle  $\frac{\partial s}{\partial y} = 0$  gemäß Bild 11 ein stoffschichtstrom  $\Sigma_x$  quer zur Hauptströmungsrichtung  $x$  berechnen, d. h. die Menge der Eigenschaft  $s$ , die pro Zeiteinheit durch die Flächeneinheit in der  $y$ -Richtung transportiert wird.

<sup>1)</sup> Es muß aber  $w$  gemittelt werden, weil ja der zeitliche Mittelwert von  $w$  definiert werden muß.  
<sup>2)</sup> Auf einem im Wege weggelassenen Versuchsaufbau trachten sich die Turbulenzballen der Luftströmung direkt ab, so daß sich für diesen Fall die Größe der Ballen mit einer Berücksichtigung der mittleren Mischgeschwindigkeit auch die mittlere Geschwindigkeitsschwankung  $w$  angeben läßt.

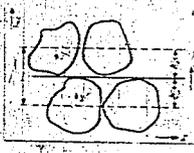


Bild 11 Berechnung des stoffschichtstroms  $\Sigma_x$  in einer turbulenten Strömung eines Transportvorganges in einem dem Prandtl'schen Mischungsverhältnis  $s$  gehorcht.

$$\Sigma_x = \rho \left[ \overline{u \delta u} + \frac{\partial s}{\partial y} \delta u \right] = \rho \left[ \overline{u \delta u} + \frac{\partial s}{\partial y} \delta u \right] \quad (43)$$

oder unter Berücksichtigung von Gl. (42)

$$\Sigma_x = \rho \left[ \overline{u \delta u} + \frac{\partial s}{\partial y} \delta u \right] \quad (44)$$

Bedeutet dazu z. B. den mittleren Impuls der Massenheit in der Hauptströmungsrichtung, also  $\rho U$ , so wird  $\Sigma_x$  die quer zur Hauptströmungsrichtung übertragene Schubspannung  $\tau$  und damit meist bei einer inkompressiblen Flüssigkeit

$$\tau = \rho s \frac{\partial U}{\partial y} \quad (45)$$

d. h. aber, die Austauschgröße  $s$  läßt sich sofort angeben, wenn für die betreffende Strömung die geträgerte Verteilung der Schubspannung sowie der Geschwindigkeits  $U$  gemessen sind. Bedenkt man Gl. (45) so auf einen willkürlichen Nullpunkt bezogene Zustände  $u, w$  einer praktisch inkompressiblen Flüssigkeit, so erhält

$$\Sigma_x = \rho s \frac{\partial U}{\partial y} \quad (46)$$

einen Wärmestrom  $q$ , und damit erhalten wir einen effektiven Wärmeleitkoeffizienten in der turbulenten Strömung

$$\lambda_{eff} = \rho s c_p \quad (47)$$

Interessiert uns schließlich die Zahl  $N_s$  der Teilchenart  $z$ , die allein durch turbulente Mischvorgänge in einem Konfraktionsfälle  $\frac{\partial s}{\partial y}$  in der  $y$ -Richtung per Zeit und Flächeneinheit transportiert wird, so setzen wir in Gl. (45)  $\Sigma_x = N_s$  und  $\rho s \frac{\partial U}{\partial y} = N_s$  ein und erhalten

$$N_s = \rho s \frac{\partial U}{\partial y} \quad (48)$$

Diese Gleichung zeigt besonders deutlich, daß  $s$  eine Größe von der Art eines Diffusionskoeffizienten ist.

Uns wird im folgenden aber nicht an die Austauschgröße  $s$ , sondern auch der Mischungsweg  $l$  interessieren, obwohl er nur größenordnungsmaß für den Turbulenzballendurchmesser anzeigt, denn  $l$  stellt für die turbulente Strömung zweifellos eine charakteristische Länge dar, genau so wie die Vorbestimmungslänge  $l_0$  und die Reaktionslänge  $l_r$  charakteristische Längen der laminar angetriebenen statischen Flammenfront waren.  $l$  kann man nun, wie schon oben hervorgehoben wurde, aus der Korrelation der Geschwindigkeitsschwankungen an zwei benachbarten Punkten bestimmen. Esch beschreiben sich Prandtl und seine Schule zum Teil eines anderen Verfahrens. Prandtl fand nämlich durch Kontinuitätsbetrachtungen, daß in der stoffschichtstrom Hauptströmung näherungsweise

$$\Sigma_x = \rho s \frac{\partial U}{\partial y} \quad (49)$$

gilt, so daß sich für die Austauschgröße

$$s = l w \quad (50)$$

ergibt, oder durch Einsetzen in Gl. (45)

$$\tau = \rho s \frac{\partial U}{\partial y} \quad (51)$$

In dieser letzteren Gleichung sind  $\tau$  und  $\frac{\partial U}{\partial y}$  experimentell meßbar, so daß  $l$  unmittelbar berechnet werden kann.

Die Gl. (45) und (51) sind die Austauschgrößen gemessen, nach welchen in den von uns besprochenen Arbeiten die Größen  $s$  und  $l$  ermittelt wurden.

$s$  Kern- und Randturbulenzen im Freistrahle. Um die bei turbulenter Strömung entstandenen Flammerschichtungen zu deuten, benutzten wir  $s$  und  $l$  als Funktion des Ortes für den turbulenten Freistrahle der stationär aus einem Rohr austritt. Dieser Fall ist zwar in seiner Gesamtheit bis

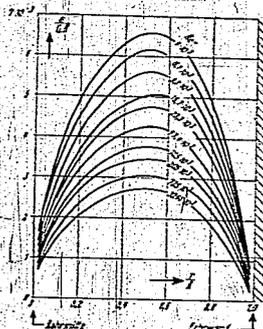


Bild 12. Die dimensionslos gemachte turbulente Austauschgröße  $\frac{E_t}{u}$  in der Rohrströmung als Funktion des relativen Abstandes  $\frac{r}{R}$  von der Rohrmittellinie  $\frac{r}{R}$  für verschiedene Reynoldssche Zahlen  $Re$ .

her noch nicht experimentell untersucht worden. Dafür sind aber zwei andere Fälle bekannt:

a) Die Turbulenz im Innern eines stationär durchströmten kreisförmigen Rohres wurde von J. Nikuradse<sup>19)</sup> experimentell untersucht und die auftretenden  $\epsilon$ - und  $l$ -Werte bestimmt.

b) Die Turbulenz in der Vermischungszone zwischen einem turbulenten Freistrahle und der angrenzenden ruhenden Luft wurde von W. Tollmien<sup>20)</sup> rechnerisch behandelt und die einzige in der Theorie zunächst noch unbestimmte Konstante durch Vergleich mit Göttinger Windkanalmessungen ermittelt<sup>21)</sup>, so daß damit auch hier  $\epsilon$  und  $l$  bekannt sind. Wir können also sofort die Turbulenzverhältnisse im Freistrahle überblicken, wenn wir die Annahme machen, daß sich dieser zerlegen läßt in eine Kernströmung und eine Randströmung, und daß in ersterer noch der unveränderte Turbulenzzustand der einfachen Rohrströmung nach a) erhalten ist. Natürlich kann diese Zerlegung nicht bis zu beliebig großen Abständen  $r$  von der Rohrmündung gelten; denn die Randzone verbreitert sich dauernd, wobei das Gebiet der Kernströmung kegelförmig zusammenschrumpft. Aber wir werden sehen, daß ein wesentlicher Teil der turbulenten Verbrennungserscheinungen (und zwar gerade der interessanteste Teil) noch in das Gebiet der Kernströmung fällt.

Die Kernturbulenz im Freistrahle ist schematisch in Bild 12 und 13 wiedergegeben. In ersterer ist die dimensionslos gemachte Austauschgröße  $\frac{\epsilon}{u}$  ( $u$  = die über den Rohrschnitt und über die Zeit gemittelte Strömungsgeschwindigkeit,  $R$  = Rohrradius) gegen den relativen Abstand von der Rohrachse  $\frac{r}{R}$  aufgetragen<sup>22)</sup>, in Bild 13 der mit dem Rohrradius dimensionslos gemachte Mischungsweg  $\frac{l}{R}$ , ebenfalls gegen  $\frac{r}{R}$ . Aus Bild 12 ersieht man, daß  $\epsilon$  nicht etwa auf der Rohrmittellinie am größten ist, sondern ungefähr im Abstand  $r = \frac{1}{2} R$ . Man kann diesen

<sup>19)</sup> J. Nikuradse, VDI-Forschungsheft Nr. 316 (1923).  
<sup>20)</sup> W. Tollmien, Z. angew. Math. Mech. Bd. 8 (1928), S. 468.  
<sup>21)</sup> Erich G. Aeroeff, Versuchsanst. d. Göttingen, II. Lieferung (1925), S. 73; s. auch die spätere Arbeit von E. Förlin und J. G. Aeroeff. Es konnte dabei nicht unmittelbar die von J. Nikuradse gegebene graphische Darstellung verwendet werden, da dieser zur Dimensionsgemachung von  $\epsilon$  die sog. Scheinströmungsgeschwindigkeit  $u^*$  benutzte, die jedoch für unseren vorliegenden Zweck nicht verwendet ist wie die mittlere Strömungsgeschwindigkeit  $u$ .

Befund als eine experimentelle Bestätigung des Näherungsansatzes (49) ansehen; denn je mehr man von der Wand herkommend sich der Rohrachse nähert, desto mehr nimmt  $\frac{\epsilon}{u}$  ab, und da  $l$  nicht unbeschränkt wachsen kann, muß  $\frac{\epsilon}{u}$  wieder abnehmen. Nach Bild 13 ist der Mischungsweg kleiner als 8% des Rohrdurchmessers, also bei einem 2-mm-Brennerrohr kleiner als 0,16 mm. Die Turbulenzballen kämen demnach in Anbetracht der nicht willkürfreien Definition ihrer Durchmesser durchaus in die Größenordnung, die wir für die Dicke der laminaren Brennzonen gefunden hatten. Die

dimensionslosen Größen  $\frac{\epsilon}{u}$  sowie  $\frac{l}{R}$ , die wir später noch gebrauchen werden<sup>24)</sup>, sind für die Kernströmung in dem oberen Teil der Zahlenfolge 8 zusammengestellt, und zwar für verschiedene Reynoldssche Zahlen der Rohrströmung und verschiedene relative Abstände  $\frac{r}{R}$  von der Rohrachse.

Die Randturbulenz an der Grenze eines Freistrahls wurde von W. Tollmien an dem in Bild 14 dargestellten Strömungsbild untersucht. Dieses entspricht nicht völlig den Randbedingungen unserer Vorstufe; denn hier handelt es sich nicht wie in Bild 15 um den Austritt eines Freistrahls aus einer ebenen Wand (die man sich senkrecht

<sup>24)</sup> Die kinematische Zähigkeit  $\nu$  ist nach der kinetischen Gastheorie ungefähr gleich dem Diffusionskoeffizienten  $D$ ; bei einem reinen Gas besteht sogar völlige Übereinstimmung.

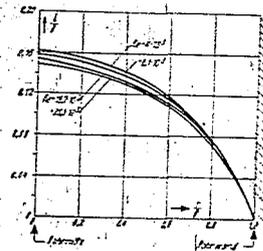


Bild 13. Der dimensionslos gemachte Mischungsweg  $\frac{l}{R}$  in der Rohrströmung als Funktion des relativen Abstandes von der Rohrmittellinie  $\frac{r}{R}$  für verschiedene Reynoldssche Zahlen  $Re$ .



Bild 14. Strömungsbild der turbulenten Randzone eines Freistrahls nach W. Tollmien.

Zahnrad & Kernströmung

Table with 4 columns: Re = 4.5 · 10^4, Re = 2.5 · 10^4, Re = 1.5 · 10^4, Re = 0.5 · 10^4. Each column has sub-columns for x and y. Rows contain numerical data points.

Fraktionierung

Table with 4 columns: Re = 4.5 · 10^4, Re = 2.5 · 10^4, Re = 1.5 · 10^4, Re = 0.5 · 10^4. Each column has sub-columns for x and y. Rows contain numerical data points.

Zur Zeichnung durch die y-Achse führt denken nach, sondern um den Ansatz eines Freestrahls aus einem Rohr vor erster Wandstärke für die Mündung noch verengt war. Freestrahle würden wir den von Teilchen be-  
stehenden Fall näher betrachten. Für das zweidimensionale ebene Problem des Teilchens an erster Stelle untersuchen und das auch um ein weiteres interessiert, waren die Ver-  
hältnisse.

dx/dx + dy/dy = 0

mit der Randbedingung

v\_x = 0, v\_y = 1

zu lösen. Es ist hierzu eine ziemlich hoch unbestimmte Kon-  
stante in dem Ansatz für den Mischungsver-  
hältnis

v\_x = v, v\_y = 1 - v

Gesetzt wurden die Differentialgleichungen und Hilfe einer  
Störfunktion für die Geschwindigkeiten v\_x und v\_y. Doch  
kann darauf hier nicht näher eingegangen werden. Nur das  
wichtigste Ergebnis sei mitgeteilt, und das ist folgendes. Be-  
zogen auf die Mündung liegt in einem Sektor, dessen Spitze an  
Randstärke liegt, immer Rohrwand; und der Wert wird von  
dem beiden Geraden

v\_x = 0.481, v\_y = 0.1

Für y > 0, ist die Strömungsgeschwindigkeit v\_x < 0. Für  
y < 0, ist v\_x > 0. Für die gleiche Breite der Vermischung-  
zone im Abstand x von der Rohröffnung folgt also

v\_x = 0, v\_y = 2.02

Die beste Übereinstimmung mit den Experimenten der Ge-  
schwindigkeit wurde erzielt mit

v\_x = 0.645, v\_y = 0.174

so daß wir für den Mischungsverhältnis

v\_x = 0.076, v\_y = 0.081

Der Mischungsverhältnis in der Fraktionierung ist also ungefähr  
7% ihrer jeweiligen Dichte aus, während wir in der Kernströmung  
die Fraktionierung für f weniger als 1% des Rohrdurchmessers  
gefunden hatten. Ferner gilt

Re = 4.5 · 10^4; v\_x = 0.481, v\_y = 0.174

An der ersten Gl. (15) folgt, daß für v\_x = 1, v\_y = 0 die  
innere Teilchen der Fraktionierung R wird, d. h. die Frak-  
tionierung erfolgt hier die entsprechend der Rohröffnung, so daß das  
Gesetz der Kernströmung mit dem ursprünglichen Turbulenz-  
verhältnissen im Rohr verwickelt

Innerhalb der Vermischungszonen ist die Strömung  
geschwindigkeit v\_x in erster Näherung linear von dem an-  
geordneten Wert v\_x in der Kernströmung auf den Wert 0  
in der Rohrwand. Es ist für den Freestrahls zweidimen-  
sionale Geschwindigkeitsverteilung anzunehmen die auch  
experimentell beobachtet wurden. Ferner ergibt sich für  
die mittlere Austauschweite

v\_x = 0.076, v\_y = 0.081

oder die dimensionslose Austauschweite, wenn wir die Reynold-  
sche Zahl der Rohrströmung Re = u · d / ν einführen

v\_x = 1.188 · 10^-4 · Re, v\_y = 0.431

Nachdem es diese Beziehung der Fraktionierung-Randwert  
nicht erfüllt, kann es wurde die Rechnung der ebenen  
Fall zugrunde gelegt im Gegensatz zu die uns zunächst  
interessierenden Randwert der Geschwindigkeit v\_x = 0  
mit Bild 14 gekennzeichneter v\_x, mehr auch also der inneren  
Teilchen, der Fraktionierung der Rohröffnung R nähert, durch  
große Unstimmigkeiten der beobachteten v\_x und v\_y Werte  
und zu erwarten. Wegen dieser Unstimmigkeiten werden auch  
in Gl. (15) nicht die rechenbaren v\_x Werte einbezogen, was auf  
Grund der Teilchenströmung Resultate durchaus möglich ge-  
wesen wäre, sondern der Mittelwert v\_x = 0.174 verwendet. Das  
mit konnte auch ein großer Teil der Rechnung erspart  
werden. Fraktionen können die unter dem Gl. (15) und (16)  
berechneten Austauschweiten und Mischungsverhältnis nicht ein-  
zu fassen sein; denn Teilchen sind in der genannten Arbeit  
auch im Fall der reaktionsfreien zylindrischen Freestrahls  
behandelt, der aus einem ebenen die zylindrischen Freestrahls  
Die Vermischungszonen nimmt hierbei die gleiche Lage ein  
mit gleicher Mischungsverhältnis. Der Mischungsverhältnis im Abstand  
x von der Austrittsstelle beträgt

v\_x = 0.076, v\_y = 0.081

und der jeweilige Kernströmungsverhältnis

v\_x = 0.214

$Re = 2000$

$\frac{r}{R}$	$\frac{v}{v_0}$	$\frac{v}{v_0}$
0.145	2.09	2.61
0.144	2.94	3.82
0.143	41.2	5.82
0.137	48.6	6.97
0.128	52.6	7.55
0.122	53.5	7.85
0.109	51.5	7.38
0.092	49.7	7.03
0.070	46.4	6.33
0.043	38.2	5.12
0.000	(1.0)	(1.0)

$Re = 2000$

$\frac{r}{R}$	$\frac{v}{v_0}$	$\frac{v}{v_0}$
4.68	27.7	32.6
6.30	33.4	74.4
7.22	33.1	9.1
11.1	11.1	10.1
10.1	128	11.7
16.7	11.7	11.9

$\beta = 0.255 \dots (61)$

ad für  $\beta = 12 R = 6 d$  die  
 gleich  $R$  wird, d. h. die Rand-  
 zone der Rohrwand ist die  
 die Mischungszone ist

$\beta = 1.189 \cdot 10^{-4} \dots (62)$

wenn wir die Reynoldszahl  
 $Re = \frac{v_0 R}{\nu}$  einführen

$Re = \frac{v_0 R}{\nu} \dots (63)$

zung der Freistrahls-Randzone  
 der Rechnung der ebenen  
 in der wir uns eigentlich  
 der Ebene zur  $\beta$ -Ebene  
 mehr sich also der inneren  
 der Rohrwand  $R$  nähert, desto  
 berechnen  $\beta$ - und  $\beta$ -Werte  
 der Unsicherheit wurden auch  
 $\beta$ -Werte eingesetzt, was auf

mit dem Durchmesser möglich ge-  
 $\beta$  verwendet. Da  
 Teil an Rechenarbeit gespart  
 nach dem Gl. (62) und (60)  
 und Mischungswege nicht all-  
 hat in der genannten Arbeit  
 symmetrischen Freistrahls  
 Höhe kleineres Loch austritt  
 wobei die Gestalt eines Kegel-  
 der Mischungswege im Abstand

$\beta = 1.189 \cdot 10^{-4} \dots (64)$

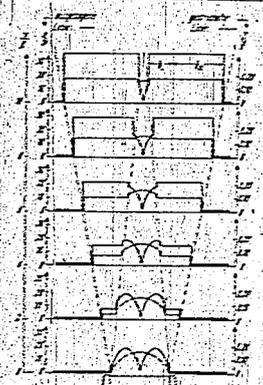


Bild 15.  $\beta$ - und  $\beta$ -Werte für Kern- und Randzone des turbulenten  
 Freistrahls bei verschiedenen relativen Abständen  $\frac{x}{R}$  von der Rohrwand.

Dieser Mischungswege unterscheidet sich von dem oben be-  
 nutzten  $\beta = 0.0174$  nur um 5%, während der Kegelhalb-  
 messer  $\beta$  von der oberen Breite der Randzone  $\beta = 0.255$  x  
 nur um 10% abweicht. Die mit den Werten (64) und (62)  
 berechneten Auslassgeschwindigkeiten unterscheiden sich aber noch  
 viel weniger von den früheren, nämlich nur um 2%, denn  
 durch Einsetzen in Gl. (52) erhalten wir:

$\frac{v}{v_0} = \frac{0.0154 \cdot x}{0.214} = 1.163 \cdot 10^{-4} \cdot x \dots (66)$

Die nach dem Gl. (60) und (62) berechneten Werte von  
 $\beta$  und  $\beta$  sind für verschiedene Reynoldszahlen der Rohr-  
 strömung und für verschiedene relative Abstände  $\frac{x}{R}$  von  
 der Rohrwand in dem unteren Teil der Zahlen tafel 5 ent-  
 halten. Die Spalte 2, in welcher  $\frac{x}{R}$  eingetragen ist, gibt un-  
 mittelbar an, wie weit die Randzone schon in das Gebiet der  
 ursprünglichen Kernströmung vorgedrungen ist.

Da in dem oberen Teil der Zahlen tafel 5 die Daten der Kern-  
 zone stehen, in dem unteren Teil die der Randzone, so ist  
 ein unmittelbarer Vergleich der Turbulenzeigenschaften in  
 beiden Strömungsgebieten möglich. Einen noch besseren  
 Einblick vermittelt Bild 15, in welchem profilartig die dimen-  
 sionslos gemachte Austauschgröße  $\frac{v}{v_0}$  (ausgezogene Kurve)  
 sowie der dimensionslos gemachte Mischungswege  $\frac{1}{R}$  (punk-  
 tierte Kurve) sowohl für die Kern- als auch für die Rand-  
 strömung aufgeschichtet sind, und zwar für verschiedene Ab-  
 stände  $\frac{x}{R}$  von der Rohrwand. Es ist bemerkenswert,  
 daß in der Nähe der Rohrwand (für  $\frac{x}{R} < 4$ ) die Turbu-

<sup>1)</sup> Man muß die Austauschgröße  $\beta$  mit der Dicke  $b$  druckver-  
 gleichen, weil an der Stelle, wo das Gebiet der Kernströmung von dem  
 der Randzone angeht ist, die gesamte Breite des Freistrahls  
 erhalte  $r$  bzw.  $\beta$  wird.  
<sup>2)</sup> Im in Gen. 8. 1. v. Kurven von Bild 15 aufzutreten sprunghafte  
 Übergänge zwischen Randzone und Kernzone bzw. zwischen  
 verschiedenen Abständen in der verschiedenen Abschnitten der die  
 die wirklichen Verhältnisse natürlich nur in erster Näherung beschreiben.

lenz in der Kernzone größer ist als in der Randzone, sowohl  
 hinsichtlich der Austauschgröße  $\beta$  als auch hinsichtlich des  
 Mischungsweges  $l$ . Wird jedoch der Abstand von der Rohrwand  
 mündung größer, so überhöhen die  $\beta$ -Werte der Randzone  
 sehr bald diejenigen der Kernzone, und je mehr die letztere  
 von der ersten angezogen wird, um so näher kommen sich  
 ihre Mischungswege. An der Stelle, wo die Kernzone ver-  
 schwindet, werden schließlich die Mischungswege in Kern-  
 und Randzone praktisch gleich. Dieser Umstand ist be-  
 achtenswert; denn er besagt, daß die Zahlenwerte, die aus  
 den zwei völlig unabhängigen Arbeiten von Tollmien und  
 Nikuradse abgeleitet wurden, nicht nur miteinander ver-  
 träglich sind, sondern sich sogar gut aneinander anschließen.  
 Dies aber muß man fordern, wenn unsere Turbulenzbe-  
 ziehung für den gesamten Freistrahls, die auf den Ab-  
 schnitten in 2 Teilgebieten beruht, einander die wirk-  
 lichen Verhältnisse wiedergeben soll.

5. Die verschiedenen, theoretisch denkbaren Turbulenzeffizienzen auf die Flammgeschwindigkeit und Deutung der experimentellen Versuchsergebnisse.

Will man die Flammgeschwindigkeiten in einem turbulent  
 strömenden Medium verstehen, so hat man von der Tatsa-  
 che auszugehen, daß in der turbulenten Strömung einzelne  
 Gasballen vorhanden sind, die eine unregelmäßige Zitterbe-  
 wegung ausführen und mit dieser in die Brennzonen einströmen.  
 Der unregelmäßige Durchmesser der Gasballen ist durch den  
 Mischungswege  $l$  gegeben, die unregelmäßige Zitterbewegung durch  
 die mittlere Geschwindigkeitsschwankung  $\overline{v}$ . Die in der  
 turbulenten Strömung verstärkten Transportvorgänge wer-  
 den erfüllt durch die als Diffusionskoeffizient definierte  
 Prandtlische Austauschgröße

$\beta = l \cdot \overline{v} \dots (67)$

Man kann sich nun leicht zwei turbulente Strömungen  
 1 und 2 vorstellen, die zwar bei makroskopischen Transport-  
 vorgängen (das sollen solche sein, die über den Weg von meh-  
 reren Turbulenzballen-Durchmessern hin erfolgen) gleich  
 wirksam sind, so daß

$\beta_1 = \beta_2 \dots (68)$

gilt; und trotzdem können sich die beiden Strömungen in  
 ihrer hydrodynamischen Struktur wesentlich unterscheiden.  
 Denn die Bedingung (68) bedeutet ja noch nicht, daß auch

$l_1 = l_2 \dots (69)$

und

$\overline{v}_1 = \overline{v}_2 \dots (70)$

sein müssen, sondern es wird lediglich die Gleichheit  
 des Produktes  $l \cdot \overline{v}$ ,  $\beta$ , gefordert. Es zeigt sich da-  
 mit, daß man die Turbulenz einer Strömung stets durch zwei  
 Zahlenwerte kennzeichnen muß. Im ersten Abschnitt  
 waren es die Prandtlischen Größen  $l$  und  $\overline{v}$ , jetzt sind es die  
 Größen  $l$  und  $\overline{v}$ . Man muß also unterscheiden zwischen  
 einer gleichmäßigen Turbulenz mit kleinen Geschwindig-  
 keitschwankungen und einer ungleichmäßigen Turbulenz mit  
 großen Geschwindigkeitschwankungen. Der Einfluß dieser  
 beiden Turbulenzarten auf die Flammgeschwindigkeiten kann  
 ein gänzlich verschiedener sein, wenn auch unter praktischen  
 Versuchsbedingungen wohl immer beide Größenordnungen  
 von Turbulenzballen vorliegen können.

Die Wirkung der großballigen Turbulenz mit  
 $l > 4 \cdot \overline{v}$  auf die Brennzonen kann man sich in folgender  
 Weise klarmachen: Wir betrachten eine rein laminare Stro-  
 mung mit dem in Bild 16a gezeichneten Geschwindigkeits-  
 profil. In dieser Strömung kann sich eine völlig glatte Brenn-  
 fläche dann an einer Stelle halten, wenn die Strömungs-  
 geschwindigkeit  $\overline{v}$  gerade mit der laminaren Flammgeschwin-  
 digkeit  $v_0$  übereinstimmt. Lassen wir nun in der Strömung  
 von Einseit in die Brennzonen plötzlich ein paar Turbulenz-  
 ballen auftreten, so daß für einen Moment Gas in Bild 16b  
 gezeichnete Geschwindigkeitsprofil entsteht, so wird in dem

<sup>1)</sup> Man ist die experimentell bestimmten Leuchtgeschwindigkeiten in der  
 laminaren Flamme sind sich entsprechende Leuchtgeschwindigkeiten der Turbulenz  
 laminaren Brennzonen wieder.

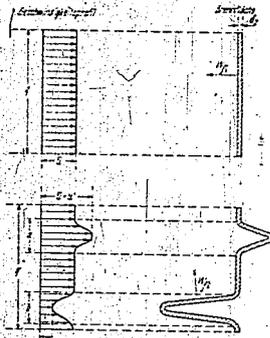


Bild 16. Schematische Darstellung des Einflusses der grobballigen Turbulenz auf eine ursprünglich ebene Brennfäche.

Abschnitt  $\alpha$  die Brennfäche eine Ausbuchtung in der Strömungsrichtung erfahren, ähnlich wie beim Bunsenbrenner, wo der laminare Brennkessel um so spitzer ist, je mehr die Strömungsgeschwindigkeit (in Bild 16) also  $\bar{u} + u'$  an der Stelle  $\alpha$  die normale Flammgeschwindigkeit  $w_{fl}$  übersteigt. In dem Abschnitt  $\beta$  hingegen, wo das Gas mit einer kleineren Geschwindigkeit als  $w_{fl}$  in die Brennfäche eintritt, wird diese dem Gas entgegen eilen (wie beim Zurückschlagen eines Bunsenbrenners). Es bildet sich ein umgekehrter Brennkessel aus, der sich fortwährend vergrößert und damit immer noch schneller gegen die Gasströmung anläuft. Ein Stillstand oder ein Umkehren dieser Flammenbewegung kann erst eintreten wenn in dem Abschnitt  $\beta$  plötzlich Gasballen mit wesentlich größeren Strömungsgeschwindigkeiten auftreten, die nicht nur  $\bar{u}$  sondern auch  $\bar{u} + u'$ , wie es an der Stelle  $\alpha$  angenommen war, wesentlich übersteigen müssen. Die grobballige Turbulenz rauht also die bei der laminären Strömung völlig glatte Brennfäche auf und kann sie sogar zerflattern lassen. Damit aber wird in der turbulenten Strömung die auf einen bestimmten Strömungsquerschnitt  $q$  entfallende wirksame Brennfäche wesentlich größer als bei der laminären Strömung, was der Vergleich von Bild 16b mit 16a unmittelbar zeigt. Daher kann die aufgerauhte bzw. zerflatterte Brennfäche nur dann von einer turbulenten Strömung stationär an einer Raumstelle festgehalten werden, wenn dort die mittlere Strömungsgeschwindigkeit  $\bar{u}$ , die ja gleich sein muß der auf den mittleren Strömungsquerschnitt bezogenen turbulenten Flammgeschwindigkeit  $w_{fl}$  größer ist als die laminäre Flammgeschwindigkeit  $w_{fl}$ .

Die grobballige Turbulenz bewirkt also eine Steigerung der auf den Strömungsquerschnitt bezogenen Flammgeschwindigkeit, selbst wenn die Flammgeschwindigkeit in den einzelnen mikroskopischen Brennfächenelementen, die ja größtenteils schief zur Hauptströmungsrichtung stehen werden, durchaus dieselbe ist wie bei laminärer Strömung, nämlich  $w_{fl}$ .

Damit ist qualitativ der Einfluß der grobballigen Turbulenz wiedergegeben. Um auch quantitative Aussagen machen zu können, müßte man berechnen, um wieviel die ursprünglich ebene, laminare Brennfäche (vgl. Bild 16a) vergrößert wird, wenn in der Strömung plötzlich Geschwindigkeitsschwankungen von der Größe  $u'$  auftreten und die Turbulenzballen Mittel den Durchmesser  $l$  besitzen. Eine solche Rechnung dürfte allerdings in der Form des völligen Zerflatters der Brennfäche kaum durchführbar sein. So lange jedoch nur eine leichte Wellung oder Aufrauung der Brennfäche auftritt, wie sie etwa in Bild 16b dargestellt

wurde, könnte man die Brennfäche annähern durch eine Reihe nebeneinanderstehender laminarer Bunsenkegel mit verschieden gerichteten Kegelspitzen, ähnlich wie ja beim Mekerbrenner die gesamte Brennfäche aus einer Reihe unmitttelbar nebeneinanderstehender kleiner Bunsenkegel besteht, die hier nur alle gleichgerichtet sind. Genau so wie beim Bunsenbrenner die Mantelfläche des Brennkessels in erster Näherung proportional der mittleren Strömungsgeschwindigkeit im Brennerrohr ist, muß man wohl bei der aufgerauhten Brennfäche annehmen, daß die Oberflächen der einzelnen positiven und negativen Teilkegel proportional sind den Geschwindigkeitsschwankungen  $\pm u'$ . Damit käme man durch Mittelung über den gesamten Strömungsquerschnitt die Proportionalität

$$w_{fl} \sim \bar{u} \quad (71)$$

oder bei konstant gehaltenen Turbulenzballen-Durchmessern  $l$ , die ja im allgemeinen nur von der Gefäßbesetzung abhängen (vgl. Bild 13, das für die turbulente Rohrströmung gilt)

$$w_{fl} \sim \epsilon \quad (72)$$

oder schließlich, falls  $\frac{\epsilon}{Re}$  annähernd konstant ist (wie es ebenfalls bei der Rohrströmung = Kernströmung im Freistrahle näherungsweise gilt; vgl. Bild 12)

$$w_{fl} \sim Re \quad (73)$$

Die turbulente Flammgeschwindigkeit müßte also unter diesen Voraussetzungen, aber deren Zutreffen in beliebig gestalteten Reaktionsräumen wir allerdings heute noch nichts sagen können, proportional sein der Reynoldsschen Zahl  $Re$ .

Was sagt nun hierzu das Experiment? Unter den oben mitgeteilten Voraussetzungen spielt die grobballige Turbulenz zweifellos bei den größeren Brennerrohren II und III noch am ehesten eine Rolle. Für die Rohrdurchmesser  $d = 2,18$  und  $2,78$  mm ergeben sich nämlich nach Bild 13 als maximalen Mischungsweg  $l = 0,17$  und  $0,21$  mm, während die Dicke  $\delta$ , der experimentellen Leuchtzone bei laminarer Strömung nur etwa die Hälfte betrug, nämlich  $0,10$  mm. Betrachten wir nun die gefundenen maximalen Flammgeschwindigkeiten  $w_{fl,max}$  für die beiden Rohre II und III, so zeigen sie zwar nicht eine diskrete Proportionalität mit  $Re$ , aber doch immerhin eine ungefähre lineare Abhängigkeit, vgl. Bild 6:

$$w_{fl,max} = A \cdot Re + B \quad (74)$$

Möglicherweise erfährt dabei das erste Glied auf der rechten Seite den Einfluß der grobballigen Turbulenz. Dazu kommt aber noch ein zweiter Effekt in dem Gliede  $B$ , der ebenfalls die Flammgeschwindigkeit erhöht und besonders ins Gewicht fällt, bei den kleinen Reynoldsschen Zahlen, wie sie beim engen Rohr auftreten. Hier aber waren die Turbulenzballen schon durchaus von derselben Größenordnung wie die Dicke der Leuchtzone  $\delta$ , denn für einen Rohrdurchmesser  $d = 1,385$  mm errechnet man nach Bild 13 einen maximalen Mischungsweg  $l = 0,11$  mm. Damit wird wahrscheinlich gemacht, daß auch die „feinballige“ Turbulenz, bei der die Turbulenzballen kleiner sind als die Dicke der laminären Leuchtzone, bei unseren Versuchen eine Rolle spielte.

Wir wollen daher den Einfluß dieser Turbulenzart im äußersten Grenzfalle  $l \ll \delta$ , näher betrachten. Hier wird man nicht mehr eine Aufrauung der Brennfäche erwarten können; denn die Turbulenzballen haben dazu einen viel zu kleinen Durchmesser. Aber es muß ein anderer Effekt auftreten, nämlich eine Verstärkung eines jeden mikroskopischen Transportvorganges in der Brennfäche, insbesondere auch zwischen der Reaktionszone und der Vorheizungszone. Diese Transportvorgänge, die  $\epsilon$  in den Übertritt von aktiven Teilchen oder von Wärme aus der Reaktionszone in die Vorheizungszone bewirken, bestimmen nun aber ganz maßgeblich die Flammgeschwindigkeit, was Gl. (15) auf Seite 9 sofort erkennen läßt. Hiernach ist die Flammgeschwindigkeit proportional der Quadratwurzel aus der Transportgröße  $\epsilon$ , also

$$\eta \sim \frac{\lambda}{\epsilon_p \epsilon_a} \quad (75)$$

Diese Größe  $\frac{\lambda}{\epsilon_p \epsilon_a}$  ist bei Gasen bis auf einen nur wenig von 1 abweichenden Faktor gleich dem Diffusionskoeffizienten  $D$  bzw. der kinematischen Zähigkeit  $\nu$ . Beachtet man nun weiter, daß in der turbulenten Strömung gemäß der Gl. (47) von Seite 12 diese Transportgröße durch die Prandtl'sche Austauschgröße  $\epsilon$  zu ersetzen ist, so muß man fordern, daß im äußersten Grenzfall der feinalbigen Turbulenz das Verhältnis der turbulenten Flammgeschwindigkeit zur laminaren Flammgeschwindigkeit

$$\frac{w_{fl}}{w_{fl0}} = \sqrt{\frac{\epsilon}{\nu}} \quad (76)$$

wird. Diese Formel ist zu einer zahlenmäßigen Nachprüfung unserer Überlegungen geeignet, da sie nicht nur eine Proportionalität darstellt, wie die Beziehung (73), (die einen Grenzfall der groballigen Turbulenz wiedergibt), sondern eine zahlenmäßig wirklich auswertbare Gleichung ist. Man ist also hier bei der feinalbigen Turbulenz wesentlich besser dran als bei der groballigen.

Ist nun unsere Vorstellung richtig, daß bei den kleineren Brennerrohrdurchmessern die feinalbige Turbulenz neben in den turbulenten Versuchen beobachteten maximalen Flammgeschwindigkeiten  $w_{fl, \max}$  größenordnungsmäßig nicht allzu sehr abweichen von den Flammgeschwindigkeiten, die wir mit der Gl. (76) und den aus dem vorigen

Kapitel bekannten  $\frac{\epsilon}{\nu}$ -Werten im Freistrahle berechnen können. Diese Berechnung ist noch dadurch erleichtert, daß wir eigentlich nur die  $\frac{\epsilon}{\nu}$ -Werte des Freistrahlkernes zu berücksichtigen brauchen, die ja voraussetzungsgemäß mit den Werten in der Rohrströmung übereinstimmen, selbst wenn die größten Flammgeschwindigkeiten werden in unseren Versuchen zweitlos auf der inneren Berandung der turbulenten Brennzonen angenommen, und diese innere Berandung der groballigen Versuchen bestimmt innerhalb der Kernzone des Freistrahls, wie sie in Bild 15 gestrichelt eingezeichnet ist. Aus Zahlentafel 9 kann man nämlich entnehmen, daß das Verhältnis der entsprechenden experimentellen Kegelmantellinien zum Brennerrohrdurchmesser, d. h.  $\frac{S}{d}$ , stets wesentlich kleiner war als 6. Wir können uns also jetzt eine innere Berandung der turbulenten Brennzonen berechnen nach der Differentialgleichung

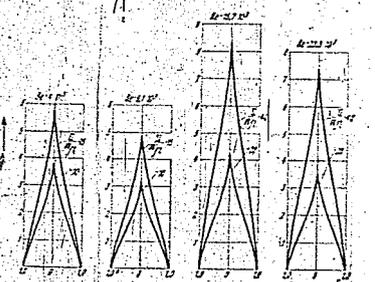


Bild 17. Die für den äußersten Grenzfall der feinalbigen Turbulenz theoretisch berechneten Brennkegel.

$$\frac{d(A/R)}{d(R/H)} = \sqrt{\left(\frac{u_{\max}}{u}\right)^2 + \left(\frac{u}{u_{\max}}\right)^2} \quad (77)$$

Diese Gleichung entspricht völlig der Beziehung (3a) von Seite 12, nur mit dem Unterschiede, daß an Stelle der bei laminarer Strömung geltenden parabolischen Geschwindigkeitsverteilung, die für die turbulente Strömung maßgebenden  $u_{\max}$ -Werte eingesetzt sind, und an Stelle der laminaren Flammgeschwindigkeit  $w_{fl}$ , die nach Gl. (76) angenommene turbulente Flammgeschwindigkeit  $w_{fl}$ . Die Differentialgleichung (77) wurde graphisch ausintegriert für solche  $\frac{u}{u_{\max}}$ -Werte und solche Reynoldsschen Zahlen  $Re$ , die ungefähr den obigen Versuchen entsprechen und für die direkt  $\frac{u}{u_{\max}}$ -Werte aus der Arbeit von J. Nikuradse<sup>2)</sup> entnommen werden konnten. Die benutzten Zahlenwerte von  $Re$  und  $\frac{u}{u_{\max}}$  sind in Zahlentafel 9 enthalten. Die durch Integration der Gl. (77) erhaltenen Brennkegel sind in Bild 17 dargestellt. Es wurden nun wie bei der Auswertung der experimentellen Brennkegel wiederum die Länge  $S$  der Mantellinien und deren Schwerpunktradius  $R$  (siehe die Zahlen der 4. und 5. Reihe in Zahlentafel 9) bestimmt, und daraus ließen sich dann leicht die über die gesamten Kegel gemittelten Flammgeschwindigkeiten  $w_{fl}$  berechnen; denn es muß ja gelten

$$\bar{w}_{fl} = \frac{u}{2\pi S R} \quad (78)$$

oder, wenn wir das Verhältnis zur laminaren Flammgeschwindigkeit bilden,

$$\frac{\bar{w}_{fl}}{w_{fl0}} = \frac{R^2}{2R^2 S} \frac{u}{w_{fl0}} \quad (79)$$

Zahlentafel 9.

$Re$	$4 \cdot 10^3$	$6,1 \cdot 10^3$	$16,7 \cdot 10^3$	$23,3 \cdot 10^3$
$\sqrt{f/c}$	63,2	78,0	129,1	192,7
$u/w_{fl0}$	10	15	10	15
$S/R$	3,925	5,925	3,265	4,910
$R^2/S$	0,435	0,440	0,460	0,450
$\frac{\bar{w}_{fl}}{w_{fl0}}$	2,93	2,88	3,33	3,39
$\frac{u}{w_{fl0}}$	5,04	5,17	6,03	5,87
Mittelwert für $\frac{\bar{w}_{fl}}{w_{fl0}}$	2,90	3,26	5,10	5,95

Diese Verhältniswerte sind in der vorletzten Zeile der Zahlentafel 9 wiedergegeben. Sie zeigen bei festgehaltenen Reynoldsschen Zahlen keinen systematischen Gang mit  $\frac{u}{w_{fl0}}$ , so daß wir jeweils die Mittelwerte bilden dürfen (vgl. letzte Zeile der Zahlentafel 9<sup>2)</sup>).

Die so berechneten turbulenten Flammgeschwindigkeiten stellen also Größen dar, die man aus der gesamten Oberfläche eines Brennkegels berechnen würde, der in der Kernzone des turbulenten Freistrahls liegt und auf dem die Flammgeschwindigkeit eines jeden Brennelementes

im Verhältnis  $\frac{u}{w_{fl0}}$  gegenüber der laminaren Flammgeschwindigkeit erhöht ist.  $\bar{w}_{fl}$  sollte nun größenordnungsnahe mit den experimentell gefundenen  $w_{fl, \max}$ -Werten übereinstimmen, wenn der feinalbigen Turbulenz kein wesentlicher Einfluß auf die Flammgeschwindigkeit zukame. Und tat

<sup>2)</sup> J. Nikuradse, VDI-Forschungsheft Nr. 356 (1932).  
<sup>3)</sup> Die Abweichung der einzelnen Werte  $\frac{\bar{w}_{fl}}{w_{fl0}}$  von diesen Mittelwerten beträgt nicht einmal 2% und liegt damit durchaus im Fehlerbereich des benutzten graphischen Auswertungsverfahrens. 11:2

sächlich scheint dies der Fall zu sein: in Bild 6 sind als gestrichelte Kurve die oben eben geschilderten Wege erhaltenen  $\frac{w_{T1}}{w_{T2}}$ -Werte eingetragen. Der Vergleich derselben mit den experimentellen  $\frac{w_{T1}}{w_{T2}}$ -Werten zeigt, daß letztere nur etwa um 30% von ersteren abweichen, so daß die Größenordnung beider Quotienten bestimmt dieselbe ist. Eine völlige Übereinstimmung können wir natürlich nicht erwarten; denn die Voraussetzung der extremen feinalbigen Turbulenz, wo die Turbulenzballen wesentlich kleiner sein sollen als die Dicke der laminaren Brennfäche, ist bei den oben mitgeteilten Versuchen nicht ganz erfüllt.

Aus Bild 6b ersieht man ferner, daß  $\frac{w_{T1}}{w_{T2}} \sim Re$  ist, ähnlich wie es in erster Näherung auch für die experimentell bestimmten  $\frac{w_{T1}}{w_{T2}}$ -Werte bei kleinen  $Re$ -Zahlen gefunden wurde. Allerdings ist der Proportionalitätsfaktor für beide Quotienten verschieden und dies beweist wiederum, daß bei den Versuchen außer der feinalbigen Turbulenz sicher auch noch ein anderer Effekt, eben die grobballige Turbulenz, eine Rolle gespielt hat. Dafür spricht auch, daß die Form der berechneten inneren Begrenzungskegel, die in Bild 17 dargestellt sind, nicht genau mit den experimentell gefundenen übereinstimmt. Die letzteren Kegel sind nämlich bauchiger wie man aus den in Bild 4 wiedergegebenen Flammenphotographien entnehmen kann.

Beachtungswert ist noch, daß die beobachteten  $\frac{w_{T1}}{w_{T2}}$ -Werte kleiner sind als die theoretisch berechneten  $\frac{w_{T1}}{w_{T2}}$ .

Das aber bedeutet: Bei Transportvorgängen über Wegrecken gleich oder kleiner als der Prandtl'sche Mischungsweg  $\lambda$  ist die Austauschgröße  $\alpha$  nur mehr mit einem Teilbetrag wirksam. Dieser Befund erscheint jetzt nachträglich vielleicht trivial, doch ist dem Verfasser bisher kein Versuch bekannt geworden, aus dem man solches hätte exakt ableiten können.

Nun noch ein paar Worte über die äußere Berandung der turbulenten Brennzonen. Sie greifen in ihrem oberen Teil besonders bei den größten der benutzten Brennröhre (Rohr III) weit über den inneren Rohrquerschnitt hinaus. Auch hier mag der Druckunterschied vor und nach der Verbrennung eine Rolle spielen, ähnlich wie bei der Verbreiterung der Basis eines laminaren Bunsenkegels. Doch muß außer diesem möglichen Druckeffekt noch ein anderer Umstand maßgebend gewesen sein, und dieser ist wohl mit Sicherheit in der Randturbulenz des Freistrahls zu suchen. Die äußeren Begrenzungsflächen der turbulenten Brennzonen liegen nämlich zum großen Teil bei den Versuchen mit den Röhren II und III bestimmt in dem Gebiet der Randturbulenz. Man erkennt dies sofort, wenn man die Formen dieser Begrenzungsflächen mit der in Bild 15 dargestellten kegelartigen Kernzone des Freistrahls vergleicht, und wenn man ferner berücksichtigt, daß das Verhältnis  $\frac{S}{d}$  für diese Begrenzungsflächen sich beim Übergang von Rohr I  $\rightarrow$  Rohr II  $\rightarrow$  Rohr III immer mehr dem Werte 6 nähert bzw. ihn sogar überschreitet (vgl. Zahlentafel 3). Die Zahl 6 aber beschreibt für die kegelförmige Kernzone des turbulenten Freistrahls das Verhältnis von Mantellinie zu Rohrdurchmesser (s. Bild 15 sowie Zahlentafel 8). Bei den Versuchen 52 und 45 war  $\frac{S}{d} = 12,5$  bzw. 7,3, so daß hier die Brennekegel besonders weit in das Gebiet der Randturbulenz hineinragten. Damit wird aber das auf Seite 5 beschriebene abweichende Verhalten dieser beiden Versuche in der dort vermuteten Weise verständlich.

Kehren wir jetzt zu dem Ausgangspunkt unserer Fragestellung zurück, welchen Einfluß hat die Turbulenz einer Strömung auf die Flammgeschwindigkeit, so können wir darauf antworten: Die Turbulenz erhöht stets die auf den mittleren Strömungsquerschnitt bezogene Flammgeschwindigkeit, und zwar in zweierlei Weise: Bei groben Turbulenzballen, die größer als die laminare Flammendicke wird, die Brennfäche effektiv vergrößert, und zwar dadurch, daß sie aufgeraut wird oder schließlich zerflattert. Bei Turbulenzballen kleiner als die laminare Flammendicke tritt diese Erscheinung vermutlich in den Hintergrund, doch wird die Flammgeschwindigkeit dadurch erhöht, daß sämtliche Transportvorgänge zwischen Reaktionszone und Vorfluchtzone in der Brennfäche wegen der turbulenten Mischungsbewegung verstärkt werden. Der Einfluß dieser feinalbigen Turbulenz läßt sich heute schon vorausberechnen, der der grobballigen Turbulenz dagegen noch nicht. Im Motor spielt höchst wahrscheinlich die letztere Turbulenzart die ausschlaggebende Rolle. Denn feinalbige Turbulenz kann nur erzielt werden, wenn die Strömung aus sehr engen Röhren oder Spalten austritt, deren Abmessungen unter 1 mm liegen müßten, und solche engen Querschnitte wird man bei groben Strömungsgeschwindigkeiten zu vermeiden suchen, da sie beträchtliche Strömungswiderstände mit sich bringen.

IV. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen.

1. Nach der Bunsenbrennermethode wurden an verschiedenen Propan-Sauerstoffgemischen die Flammgeschwindigkeitsmessungen ausgeführt in dem Bereiche der Reynoldszahlen  $Re = 612$  bis  $17\ 300$  (bezogen auf den inneren Brennerrohrdurchmesser), so daß die Erscheinung der turbulenten Bunsenflamme mit der der laminaren verglichen werden konnte. Die inneren Durchmesser  $d$  der verwandten Röhren I bzw. II bzw. III betragen 1,385 bzw. 2,18 bzw. 2,718 mm.
2. Die laminare Bunsenflamme brannte völlig geräuschlos. Sie zeigte eine scharf abgegrenzte glockenförmige Brennfäche, deren Basis etwas über den inneren Brennerrohrquerschnitt hinausgriff. Die Spitze des Brennegels war abgerundet mit einem Krümmungsradius, der dieselbe Größenordnung besaß wie die Leuchtdicke  $\delta$  der Brennfäche selbst.  $\delta$  wurde jeweils kurz oberhalb der Kegelspitze ausgemessen und betrug in sämtlichen laminaren Versuchen  $0,10 \pm 0,02$  mm.
3. Die turbulente Flamme gab sich akustisch durch lautes Pfeifen zu erkennen. Die Brennzonen, die in ihrer Basis ebenfalls über den inneren Brennerrohrquerschnitt hinausgriffen, waren nicht mehr scharf, sondern verwaschen. Die Zonen besaßen nur noch beim engsten Rohr I eine glockenförmige Gestalt; bei dem weiteren Rohr II waren sie schon mehr bolzenförmig geworden und bei dem weiteren Rohr III waren sie in ihrem oberen Teil sogar wesentlich gegenüber der Basis verbreitert.
4. Aus den, wenn auch unscharfen Begrenzungsflächen der turbulenten Brennzonen lassen sich die darin vorkommenden größten und kleinsten Flammgeschwindigkeiten  $w_{Tmax}$  bzw.  $w_{Tmin}$  ungefähr berechnen.

Die kleinsten Flammgeschwindigkeiten  $w_{Tmin}$  stimmen mit Ausnahme von zwei Versuchen stets überein mit den entsprechenden Flammgeschwindigkeiten  $w_{T1}$  bei laminarer Strömung. Die zwei herausfallenden Versuche können jedoch ebenfalls gedeutet werden.

Das Verhältnis  $\frac{w_{T1}}{w_{Tmax}}$  steigt bei kleinen Reynoldszahlen (Rohr I und II mit  $Re = 2300$  bis  $3000$ ) ungefähr proportional  $1/Re$ , bei großen Reynoldszahlen (Rohr II und III mit  $Re = 5000$  bis  $18000$ ) ungefähr linear mit  $Re$ .

5. Die Theorie der laminar angeströmten, stationären Flammenzone wird kurz behandelt. Die Begriffe Vorfluchtzone, Reaktionszone, Zündtemperatur, chemische Reaktionsgeschwindigkeit und Flammgeschwindigkeit werden erläutert und die zwischen diesen Größen bestehenden mathematischen Beziehungen abgeleitet. Zahlenwerte für die Größen werden auf Grund des Versuchsmaterials angegeben.

6. Die mittlere chemische Umsatzgeschwindigkeit in der Reaktionszone beträgt bei den Versuchen etwa 0,2 Mol



TITLE PAGE

13. Reaktionsprodukte eines in Motor kurzzeitig komprimierten  
aber nicht gezündeten Benzin-Luft-Gemisches.  
Reaction products of a gasoline air mixture rapidly  
compressed in a motor, but not ignited.

Frame Nos. 169 - 198

000169

Sonderdruck aus "Zeitschrift für physikalische Chemie", (1914) 67, 169-192, 197.  
 Akademisches Verlagsgesellschaft Beyer & Berne, Königsberg, Leipzig.

### Reaktionsprodukte eines in Motor kurzzeitig komprimierten aber nicht gezündeten Benzol-Luft-Gemisches.

Von  
 Richard Imkeller und Walter Eggersküll.  
 (Mit 4 Abbildungen im Text.)  
 (Eingegangen am 7. 1. 1914.)

#### (Einführung.)

1. Einleitung. — II. Versuchsanordnung a) Motor, b) Brennstoff, c) Probenahme, d) Behandlung der Probe für Analyse. — III. Analyse der Reaktionsprodukte a) Kohlenwasserstoffe, b) Sauerstoff, c) Wasser, d) Aldehyd, e) Alkohole, f) Zersetzungsprodukte der Analyseprodukte. — IV. Diskussion der Versuchsergebnisse. — V. Zusammenfassung.

#### I. Einleitung.

Am ehesten mit Fremdmotoren ohne Zündung laufenden Ethylindol-Dre-Motor haben Eisner, Sauerer und K. Müntzer versuchsweise Brennstoff-Luft-Gemische schichtweise für kurze Zeit verdichtet und die Temperaturerhöhung des ausgedehnten Gemisches (ausgesaugt) (wenigstens als Maß für die Intensität der Verrecktionen untersucht). Dabei schlugen Sauerer und Müntzer, um die chemische Untersuchung der entstehenden Reaktionsprodukte vor. Wir waren dem unweit längerer Zeit laufenden Versuchsleiter für wichtigeren Analysen betrachten wir noch teilweise als abgeschlossen, und wir haben Substanzen einwandfrei analysieren zu können, die gleichzeitig qualitativ und quantitativ sein sollen. Fremdmotoren Untersuchungen haben uns aber schließlich doch veranlaßt, die Analysen wenigstens zu wagen, weil wir in folgenden Absichten. Zwar sind wir der Überzeugung, daß zu einer wirklichen Übersicht über den Mechanismus der Verrecktionen im Dre-Motor nicht nur noch wesentlich mehr Versuche gefahren und ebenfalls ausgewertet werden müssen, sondern daß auch Motorbedingungen und Analysemethoden in vieler Hinsicht verbesserungsbedürftig sind. Aber es läßt sich schon heute übersehen, daß auch geringere Zeit verrecktionen wird, die sich nicht

1) Diese Arbeit ersucht demnach an anderer Stelle.

100  
Verhältnis zwischen Wasser und Wasser dampf

Verhältnis zwischen Wasser und Wasser dampf. Wie hat es über die Ver-  
änderung dieses Verhältnisses festgestellt, so  
sicher, als wir in einem gewissen Punkt, nämlich der von dem  
Wasserdampf, das Wasser in großen Mengen verdampfen kann, bis zu  
bestimmten Schmelzpunkten kommt, und sich selbst weiterhin die  
Höhe seiner Schmelzpunkte ergeben haben, die nun, bei späteren  
Veränderungen wird beobachtet werden.

II. Vergleichsergebnisse  
— 10° C.

Die Kurve Luft-Dampf wurde in einem dicht abgedeckten  
beim Erhitzen des Wasser ohne abströmende Zündung vorzüglich  
bestimmt. Sein Inhalt beträgt 1000 mg. Bei einem Ver-  
dichtungsverhältnis von 2,250 hat der Dampf mit 1000 g Wasser  
in der Minute der Luftverdichtung von 20,250 mg (20,25) bei einem  
Druck im Ansauger von 217 mm Hg (Barometerstand 16° C). Der  
Barometerstand war 761,2 mm Hg, relative Feuchtigkeit 0,75. Der  
Wasserdampfdruck beträgt 2,61 kg/cm<sup>2</sup>. Es ergibt sich somit die  
Mischungsverhältnisse von Wasser und Luft  
folgende: 1000 mg Wasser zu 16,0 g für den vor-  
liegenden Wasserdampf, der größtenteils aus Heptan bestand (vgl.  
weiter unten), bei nachher (Abbildung 1, II, 110, 112, 113, 114)  
das stochiometrische Luft-Wasserdampf-Mischungsverhältnis 16,2, so  
dass sich ein Luftverhältnis von 162 = 11-fachen des stochiometrischen  
Verhältnisses ergibt.

Das obenstehende Luft-Wasserdampf-Verhältnis wurde bis zum Re-  
sultat in der 8-Stunden auf 140° C. vorgebracht. Die Temperatur des  
nach der Kondensation aus dem Zylinder entnommenen Gases betrug  
202,5° C., bei dem die Luft allein die Temperatur von 133° C. so daß  
die Temperaturerhöhung durch die Verdichtungen in 4° C. zunahm.  
In dem von E. Schuppert und E. Mönchhausen mitgeteilten  
von Erich Zeit Dingmannen werden sich die Verdichtungen erst  
hinter dem Maximum der Densitätskurve bemerkbar. Dasselbe dürfte  
auch für die Temperatur-Zeit Kurve gelten. Für den vorliegenden  
Versuch mit dem Verdichtungsverhältnis 2,25 ergibt sich dann der  
in Abb. I dargestellte stochiometrische Temperaturverlauf. Das Wasserdampf-  
Luft-Verhältnis hat für die Dauer von etwa 5 bis 10 min die Tem-  
peratur von mehr als 140° C.

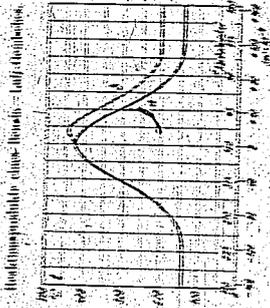


Abb. I. Temperatur-Zeitkurve bei der Kondensation von Luft (10° C.) ohne  
Heptan-Luftmischung (1).

10° C.

Als Kuchstoff wurde das H<sub>2</sub>-Sulfidwasser (H<sub>2</sub>S) (Gefäßung  
198 700) verwendet. Die dem Kuchstoff beigefügten Analysen  
sind in der folgenden Tabelle I. zusammen mit einigen eigenen Be-  
stimmungen wiedergegeben.

Tabelle I. Analysen von H<sub>2</sub>-Sulfidwasser (10° C.)

Alorsion	Bestimmung	Ergebn
1000 g. Substanz bei 30° C.	Gasdruck	0,719
1000 g. Substanz bei 100° C.	Gasdruck	70
Verdichtung bei 100° C. bei 10	Gasdruck	110,97
Wasserdampfdruck	Gasdruck	1,676
Luftdruck	Gasdruck	1
1000 g. Substanz bei 100° C.	Gasdruck	107,321
1000 g. Substanz bei 100° C.	Gasdruck	110
1000 g. Substanz bei 100° C.	Gasdruck	101
1000 g. Substanz bei 100° C.	Gasdruck	100
1000 g. Substanz bei 100° C.	Gasdruck	100

1) Kuchstoff und Platinblech vgl. H. Schuppert, Chemische  
Analyse, 1900, S. 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200.

600172

100. Gerhard, Damkohler und Walter: Festsatzung  
Tabelle 1. (Fortsetzung)

	IG.	Eigen- Bestimmung
Alkohole	0	0
Aromaten + Olefine	30	30
Olefine (aus Jodzahl berechnet)	0	19
Paraffine	270	77
Naphthene	200	183
Blasgehalt	0	0
Jodzahl nach Rosenmund	107	—
Kupferferment bei 20° C	Blank	—
Gesamthalten	12	—
Elementaranalyse	87	—
Unterer Heizwert	10000 + 400	—

Die von der IG. angegebenen Werte weichen nur unwesentlich von den unsrigen ab. Auch die Siedekurven (Abb. 2) stimmen gut überein.

Aus dem Verlauf der Siedekurve kann geschlossen werden, dass der Kohlenstoff etwa als  $n$ -Heptan anzusprechen ist ( $C_7H_{16}$ ). Molekulargewicht = 100. Die Elementaranalyse ist hierfür eine Bestätigung, wie aus einem Vergleich mit Heptan (81% C, 19% H) deutlich wird. Der etwas höhere Kohlenstoffgehalt und etwas niedrige Wasserstoffgehalt wird durch die 20% Naphthene erklärt, die entsprechend der Formel  $C_{10}H_{18}$  kohlenstoffreicher und wasserstoffärmer sind als die Paraffine  $C_nH_{2n+2}$ .

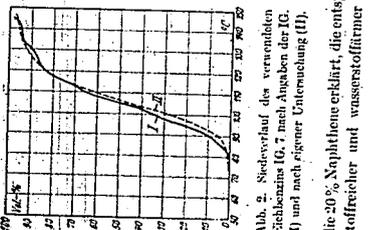


Abb. 2. Siedeverlauf des verwendeten Eichenzins IG. 7 nach Angaben der IG. (I) und nach eigener Untersuchung (II).

Das zu analysierende Gas wurde durch ein Glasrohr entnommen, welches in das Auspuffrohr seitlich eingeführt war und unmittelbar vor dem Auspuffventil einfiel. Das abgemessene Gas kam also mit den von Schneider benutzten heißen Metallwänden der Auspuffleitung praktisch nicht in Berührung. Das Absaugen erfolgte mit einer großen

c) Die Probenahme.

600173

Reaktionsprodukte eines Bogen-Luft-Gemisches  
101.  
Ojimaie über ein System von Kühlfallen, an welches sich eine Gasuhr und eine Wocrrsche Flasche mit Hahn zur Kontrolle der Abgasgeschwindigkeit anschloß (vgl. Abb. 3).

Die fünf Kühlfallen waren mit kurzen Gummistücken (Glas auf Glas) verbunden. Die erste Kühlfalle war wegen der sich im Absaugrohr (dewa I in lang in Luft) kondensierenden Produkte mit diesen versehen. Sämtliche Kühlfallen wurden in Dry-Air-Gefäßen gekühlt, die erste mit Eis, die zweite mit Methanol-Trockeneis auf -75° C, die letzten drei mit flüssigen Sauerstoff (-183° C). Durch

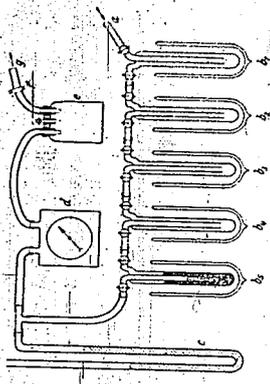


Abb. 3. Versuchsanordnung (schematisch). 1-5 = Absaugleitung vom Meter,  $b_1$  = Eschsch-Fuhr (I),  $b_2$  = Jethanol-Fuhr (-75° C (II),  $b_3$  und  $b_4$  = flüssige  $O_2$ -Bad-Fuhr (III und IV),  $b_5$  = Aktivkohle-Fuhr (V),  $e$  = offenes  $H_2$ -Manometer,  $d$  = Gasuhr,  $f$  = Wocrrsche-Flasche,  $j$  = Quecksilber,  $g$  = Absaugleitung zur großen Ölpumpe.

Nachfüllen von Eis, fester Kohlenstaube und flüssigem Sauerstoff wurden die Kühlbedingungen während des ganzen Versuches konstant gehalten. Die ersten vier graduierten Kühlfallen waren auseinanderzunehmen (Normalgeschiffe, die in der schematischen Abb. 3 nicht gezeichnet sind); die fünfte Kühlfalle war mit etwa 20 g Aktivkohle gefüllt (etwasgroße Stücke, die im Stickstoffstrom ausgeheizt waren).

Um möglichst große Mengen an Reaktionsprodukten zu bekommen, wurde versuchsweise zunächst eine Abgasgeschwindigkeit von 300 l/h eingestellt. Diese war jedoch zu groß, da Nebel bis in die letzte Kühlfalle übergingen. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde deshalb sofort reduziert. Insgesamt wurden in 2 Stunden 200 l

300174

169 Gerhard Danneberg und Walter Eggenshuh

Gas (NTP) (= 0,10 mol/l) mit gleichbleibender Geschwindigkeit abgesaugt. Das Vakuum nach Ende des Versuchs etwas vergrößert werden, da der Strömungswiderstand durch abgesetztes Benzol in den Kühlfallen zugunommen hatte; anfangs betrug der Druck in der Zugschleife unmittelbar vor der Uebuhr 738 mm gegen Ende 659 mm *Hg*.

Wegen der relativ hohen Strömungsgeschwindigkeit von 103 l/h (NTP) = 28,6 cm<sup>3</sup>/sec (NTP) wurde die heftigste Trennung der Reaktionsprodukte durch fraktionierte Kondensation nur unvollständig erreicht (vgl. Gesamt-CO<sub>2</sub>-Menge S. 103 und Säuren in der Aktivkohle-Falle S. 162).

Alle der abgesaugten Luft wurden insgesamt = 2,01 mol, 204 = 157,8 g Benzol (= 0,158 mol Benzol) oder die daraus entstehenden Produkte abgesaugt.

4) Die Behandlung der Probe bis zur Analyse.

Falle I (0° C). In der Falle befanden sich zwei Schichten, die obere bestand aus gelbem Öl (etwa 0,4 cm<sup>3</sup>), die untere war farblos (2,5 cm<sup>3</sup>). Bis auf das gelbe Öl war die Flüssigkeit bei - 57° C fest.

Falle II (- 75° C). Im Methanolbad von - 80° C war etwa 1,3 cm<sup>3</sup> flüssig, etwas feste Substanz; kein Überdruck.

Falle III (- 183° C). Der Inhalt war weiß und fest. Im Methanolbad auf - 70° C gebracht, bildeten sich 0 cm<sup>3</sup> einer gelblichen mit Äther mischbaren Flüssigkeit, in der noch einige feste Flecken vorhanden waren. Zum Abgleich des in der\*Falle vorhandenen Überdrucks wurde bei Erwärmung auf - 57° C Gas abgezogen, dessen Menge, über Wasser aufgefangen, 150 cm<sup>3</sup> betrug.

Falle IV (- 183° C). Der Inhalt der Falle war weiß und fest, der beim späteren Auflösen zu einigen farblosen Tropfen zusammenfiel. Bis - 58° C wurde 120 cm<sup>3</sup> Gas entnommen, das ebenfalls über Wasser aufbewahrt wurde.

1) Wir beschreiben (etwa nach Vorgang des AEF folgend) hier die Zahlenangaben mit dem Gramm-Mol, mit dem das 1000-mal größere Kilogramm-Mol. Diese Bezeichnungswiese hat sich in einem Laborn, in dem neben den kleinen Ansätzen des präparativen bzw. analytischen Chemikers auch mit den großen Ansätzen des Technikers gearbeitet wurde, als zweckmäßig erwiesen. Die immer einblühende Schreibweise war nun so unvollständig, als der Ingenieur das Kamd wofür mit Mol bezeichnete, während der Chemiker unter Kilogramm lieber das Gramm-Mol verstand.

300175

Reaktionsprodukte eines Benzol-Luft-Gemisches

103

Falle V (Aktivkohle-Falle, - 183° C). Insgesamt wurden aus der Aktivkohle-Falle bis + 30° C 5,5 l Gas desorbiert, das über Wasser aufgefangen wurde. Unter Spülung mit sauerstofffreiem Stickstoff wurde die Falle dann auf 200° bis 300° C erwärmt. Das in einer mit flüssigem Sauerstoff gefüllten Falle aufgetragene Destillat wurde aufgetaut und sofort analysiert. Das Destillat bestand aus *H<sub>2</sub>O* und etwas farblosem ätherischen Öl. Der Gravitationsverlust der Aktivkohle-Falle bei dieser zweiten Desorption betrug 0,38 g.

In einem Blindversuch mit Luft unter denselben Druck- und Temperaturbedingungen, wie im Versuch, wurde festgestellt, daß in der verwendeten Aktivkohle-Falle etwa dieselbe Gasmenge adsorbiert wurde wie im Versuch gefunden.

Nach Druckausgleich wurden die Fallen II bis IV ihrer Nuclei in flüssigem Sauerstoff aufbewahrt. Falle I im Methanolbad von - 70° bis - 22° C, nachdem sie vorher in der Kälte mit sauerstofffreiem Stickstoff) gesäubert waren. Zur Herstellung der zur Analyse verwendeten Lösungen wurden die Fallen I bis IV in Eisbäder gestellt, so daß nach kurzer Zeit der Fallinhalt größtenteils flüssig war. Es wurde nun soviel peroxylfreier Äther<sup>1)</sup> und sauerstoffreies destilliertes Wasser<sup>2)</sup>, das im folgenden *N<sub>2</sub>*-Wasser genannt wird, in die graduierten Fallen gegeben, daß die wässrige und die ätherische Lösung je 10 cm<sup>3</sup> betrug. Nach gutem Schütteln der Fallen wurden die beiden Schichten im Scheidetrichter abgetrennt und von jetzt ab gesondert im Methanolbad von - 80° C aufbewahrt. Es ergaben sich so insgesamt acht Proben, von der die wässrige jeweils den Index *w*, die ätherische Lösung den Index *a*e erhielt. Zur Ermittlung von Proben wurden die Gefäße in Eisbäder gestellt und aufgetaut. Sodann wurden mit *N<sub>2</sub>* gesäubert und wieder auf - 80° C gebracht.

### III. Analyse der Reaktionsprodukte.

#### a) Kohlenäure.

Zur Bestimmung der Kohlenäure wurden die desorbierten Gase wegen ihrer zwei hintereinandergeschaltete Absorptionsgefäße mit 0,35 norm. Barylauge geleitet. Der Überschub der Barylauge wurde

1) Es wurde Bombenäther<sup>3)</sup> durch ein Rohr mit Kupferringeßblech von 200° C geleitet. Vgl. auch F. J. MYERS und G. ROSE, Angew. Chem. 42 (1930) 927.

2) Es war über *N<sub>2</sub>* aufbewahrt und ergab beim Schütteln mit blankem *H<sub>2</sub>* keine Schwarzfärbung. 3) Dieses wurde durch Desalieren von, benanntem destilliertem Wasser im 0,26-litern *N<sub>2</sub>*-Strom hergestellt.

300176

Gerhard Dankohler und Walter Eggenshüll

mit  $1/10$  norm.  $HCl$  (Phosphorwolframsäure) zurücktitriert. Ingesamt wird den die in der Tabelle 2 angeführten  $CO_2$ -Mengen bestimmt.

Tabelle 2. Menge (in g) und die darin enthaltenen  $CO_2$ -Mengen.

	Gefundene Menge (in g)	In dem gefundenen Gas enthaltene Menge $CO_2$
Fallo III	120 cm <sup>3</sup>	$124 \cdot 10^{-4}$ mol $\approx 37$ cm <sup>3</sup> NPT
Fallo IV	120 cm <sup>3</sup>	$326 \cdot 10^{-4}$ mol $\approx 7$ l <sup>1</sup> cm <sup>3</sup> NPT
Fallo V (A-Kohle)	5500 cm <sup>3</sup>	$275 \cdot 10^{-4}$ mol $\approx 100$ cm <sup>3</sup> NPT
Gesamt	5770 cm <sup>3</sup>	$717 \cdot 10^{-4}$ mol $\approx 1602$ cm <sup>3</sup> NPT

Die insgesamt gefundenen 1602 cm<sup>3</sup>  $CO_2$ -Ionen in der angesaugten Luft enthalten gewesen sein. Es würde sich ein Gehalt von 20660  $\approx 0,08\%$   $CO_2$  ergeben. Nach allgemeinen Angaben) beträgt der normale  $CO_2$ -Gehalt der Luft 0,3%. Da der Partialdruck der Kohlendioxid gering ist, kommt bei der Analyse in der Spermfluidekeit nur eine vernachlässigbare Menge gelöst sein. Der zu geringe Gehalt der desorbierten Luft an  $CO_2$  kann also nur dadurch verdrängt werden, daß durch die zu große Absorptionseffizienz nicht das gesamte  $CO_2$  angetrieben wurde.

Es kann geschlossen werden, daß sich während der Vorreaktion keine größeren Mengen  $CO_2$  gebildet haben.

Eine  $CO_2$ -Bestimmung wurde nicht angeführt aus den mit S. 176 angegebenen Gründen.

b) Säuren.

Zu je 0,5 cm<sup>3</sup> der Probe ( $\approx 1/10$  der Ausgangslösung) wurde 10 cm<sup>3</sup>  $N_2$ -Wasser gegeben und mit  $1/10$  norm.  $NaOH$  (Phosphorwolframsäure) titriert. Bei den Ätherproben unter gutem Schütteln (gleichzeitigen). In der folgenden Tabelle 3 sind die gefundenen Säuremengen angegeben, bezogen auf die gesamte Analysenlösung (10 cm<sup>3</sup>).

Tabelle 3. Gefundene Säuremengen.

Probe	$I_a$	$I_b$	$I_c$	$III_a$	$IV_a$	$V$
Säure in 10 <sup>-1</sup> mol	16,2	8,8	11	2,9	0,4	12
Verdünnungskoeffizient						0
$H_2O_2$ -eq. Äther-Lsg.	173,1			22,1		(175,1)

1) BERTH. LEWIS, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, S. 40ff.  
 Berlin, Julius Springer 1931, Bd. I, S. 837; Ferner K. A. HORRIGAN, Analytische Chemie, 8. Aufl., Braunschweig 1939, S. 284.

300177

Bestandteile eines Berolin-Luft-Gemisches

Ingesamt wurde also  $36,0 \cdot 10^{-4}$  mol Säure festgestellt. Die aus Fallo V (Aktivkohle-Fallo) desorbierten Säuren waren dem Geruch nach höhere Fettsäuren, die sich jedoch offenbar wegen ihres geringen Partialdruckes bei der hohen Absorptionseffizienz in den mit flüssigem Sauerstoff gefüllten Fallo nicht auskondensiert hatten).

Zur Bestimmung einzelner Säuren wurde in Säuregemischen vornehmlich die Methode der Verteilungskoeffizienten, zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten gut geeignet). Insbesondere auch deshalb, weil hierbei die Produkte schonend behandelt werden. Zum Vergleich der in Tabelle 3 gefundenen Verteilungskoeffizienten wurden von obigen behandelten Säuren Verteilungskoeffizienten bestimmt.

Ausführung der Versuche: Es wurde die Säure mit 25 cm<sup>3</sup>  $H_2O$  + 25 cm<sup>3</sup> Äther im Schütteltrichter bei Raumtemperatur (20° C) 2 Minuten durchgeschüttelt und abgetrennt. Je 1 cm<sup>3</sup> der wässrigen und ätherischen Lösung wurde dann mit  $1/10$  norm.  $NaOH$  titriert (Phosphorwolframsäure) bei sehr geringer Säurekonzentration wurden 10 bzw. 20 cm<sup>3</sup> zur Analyse eingesetzt.

Die folgende Tabelle 4 gibt die Verteilungskoeffizienten ( $V/A$ ) von Perchlorsäure, Dichlorsäure, Oxysäuren und ungesättigten Säuren.

Beim Vergleich der in Tab. 3 gefundenen Verteilungskoeffizienten mit den Werten der Tab. 4 ergibt sich, daß in Fallo I ( $V/A = 1,73$ ) und Fallo II ( $V/A = 2,3$ ) vorwiegend Anisessigsäure oder Essigsäure bzw. eine Mischung aus beiden vorliegen muß. Der höhere Verteilungskoeffizient in Fallo III ( $V/A = 4,3$ ) kann durch Vinylaldehyd, der Säurebestimmung insbesondere in III, hervorgerufen sein).

Wäre der gefundene  $V/A$ -Wert von 4,5 richtig, so müßte man ungesättigte Säuren, Dichlorsäure oder Oxysäuren in Betracht ziehen, wovon die Bildung der letzteren viellicht als am wahrscheinlichsten anzusehen wäre.

1) 1 · 10<sup>-1</sup> mol Säure entspricht einem Partialdruck von 1 · 10<sup>-1</sup> · 10<sup>-3</sup> atm. im Ausgases der aber auch bei der flüssigen Säure, der Anisessigsäure, nicht unter höherer der mit flüssigen Sauerstoff gefüllter Fallo herrschen dürfte, wenn dort schließlich ein Gas vorliegt. — 18° C angenommen werden wäre.  
 2) K. A. HORRIGAN und C. H. WILKINSON, Ind. Engng. Chem. Analyt. Ed. 3 (1931) 8, 291 bis 293.  
 3) E. JAKREZ, Die fraktionierte Destillation und das fraktionierte Verdünnen als Methode der Trennung von Stoffgemischen (Drehhaus Monographien Verlag Chemie 1932. — 9) L. FEENE, Z. analyt. Ch. 121 (1911) 315.  
 4) W. C. BEANES, Z. analyt. Ch. 69 (1929) 97.  
 5) Ingesamt wurde hier 1,2 · 10<sup>-1</sup> mol Säure gefunden. Die Titration mußte jedoch mit  $1/10$  dieser Menge durchgeführt werden, so daß man ein Verbrauchs von nur 0,03 cm<sup>3</sup>  $1/10$  norm.  $NaOH$  vorlag.

Tabelle 4. Verteilungskoeffizienten ( $D_1$ ),  $D_2$  organischer Säuren,  $\beta$ -Naphthol in  $\text{H}_2\text{O}$  und im Äther ( $\beta$ ).

	$D_1$	$D_2$	$\beta$	$D_1/D_2$	$\beta/D_1$	$\beta/D_2$
Ameisensäure	0,718	0,204	2,30	2,94	1,0	
Essigsäure	0,410	0,204	2,01	1,98	1,0	
Propionsäure	0,182	0,738	0,404	0,530	1,7	
n-Buttersäure	0,061	0,780	0,157	0,140	1,0	
iso-Valeriansäure	0,021	0,784	0,025	0,045	1,0	
n-Valeriansäure	0,0051	0,1148	—	0,0445	1,0	
n-Capronsäure	0,00366	0,221	—	0,0113	1,0	
Palmitinsäure	0,010	0,630	0,0152	—	—	
Oxalsäure	0,252	0,17	14,9	10,4	1,0	
Malonsäure	0,330	0,0225	9,9	—	—	
Itaconsäure	0,250	0,040	6,4	5,6	1,0	
Milchsäure	0,354	0,012	31,1	10,1	1,0	
Äpfelsäure	0,203	0,060	3,22	2,92	1,0	
Weinsäure	0,407	0,0225	20,9	20,7	1,0	
Glucuronsäure	0,241	0,00185	130	125	1,0	
Melonsäure	0,061	0,0788	7,1	—	—	

## e) Peroxyde.

Es braucht kaum erwähnt zu werden, daß gerade die Peroxyd-analyse einer weitgehenden Vervollkommnung bedarf, an der auch gearbeitet wird. Hier wurde nach dem üblichen K<sub>2</sub>J-Verfahren gearbeitet.

Je 0,5 cm<sup>3</sup> Substanz wurden mit 10 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub>-Wasser, festem K<sub>2</sub>J 10 cm<sup>3</sup> 2 norm. HCl und Stärkelösung versetzt. Nur im Ansatz L<sub>1</sub> trat eine schwache Jodfärbung ein, die jedoch nach Zugabe von 0,02 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  norm. N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> verschwand. Die ausgeglichene Jodmenge entsprach 0,2 · 10<sup>-4</sup> mol Peroxyd in der Falle L<sub>1</sub>.

Derselbe Ansatz wie oben ohne HCl, 40 Minuten im Dunkeln gelassen, ergab nach nur bei L<sub>1</sub> eine schwache Bläunung. Zu diesen Ansätzen wurde etwas festes FeSO<sub>4</sub> gegeben, doch wurde auch hierdurch keine weitere Jodanschleibung bewirkt.

1) H<sub>2</sub>J-Werte aus L<sub>1</sub>-Ansatz; Bismutanz, Physikal.-chem. Tabellen, 3. Aufl. 1923, Bd. 1, S. 743ff. angenommen (5<sup>-2</sup> interpretiert, c<sub>2</sub> extrapoliert). 2) Trotz Wiederholung der Versuche konnten hier keine hin L<sub>1</sub>-Literaturwerte näherliegenden Werte erhalten werden.

Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an Peroxyden, wurden zu 0,5 cm<sup>3</sup> Substanz 10 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub>-Wasser, festes K<sub>2</sub>J 10 cm<sup>3</sup> 2 norm. HCl und festes FeSO<sub>4</sub> gegeben. Nach 15 Minuten Stehen (bei dem Ätherproben wurde häufig durchgeschüttelt) wurde mit  $\frac{1}{10}$  norm. N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> nach Zugabe von Stärkelösung titriert. Wegen der etwas schmutzigen Färbung einiger Proben ließ sich die Entfärbung schlecht feststellen. In diesem Falle wurde die mit  $\frac{1}{10}$  norm. N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> überfärbte Lösung mit  $\frac{1}{10}$  norm. Jodid-Jodat-Lösung zurücktitriert. In der folgenden Tabelle 5 sind die so gefundenen Peroxydmengen zusammenge stellt, bezogen auf die gesamte Äthylperoxydsubstanz.

Tabelle 5. tetramoleküle-äquivalente Menge Peroxyd.

Probe	I	II	III	IV	V
Peroxyd in 10 <sup>-2</sup> mol	0,06	0,29	0,40	0,20	0
	0	0	0	0	0

Die Gesamtmenge der gefundenen Peroxyde beträgt also 1,6 · 10<sup>-4</sup> mol, wovon vielleicht 0,2 · 10<sup>-4</sup> Mol Äthylhydroperoxyd sein dürften.

## 4. Alkoholde.

## I. Chlorimetrische Bestimmung mit Benzoylhydroxamsäure (ANONAL-REIßS).

Die Bestimmung wurde nach einem vorher durch vielseitige Blindversuche belegten Verfahren durchgeführt: Zu 10 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O werden 2 cm<sup>3</sup> einer frischen  $\frac{1}{10}$  mol. methylenkoholischen Benzoylhydroxamsäurelösung, dann 0,5 bzw. 0,05 cm<sup>3</sup> der zu prüfenden Lösung gegeben und dazu 10 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  norm. KOH. Nach halbständigem Stehen im Dunkeln wird mit 2 norm. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutralisiert (Phosphthalen) und 2 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  mol. FeCl<sub>3</sub>-Lösung hinzugefügt. Die so erhaltenen Forststofflösungen wurden dann mit entsprechenden Lösungen von bekanntem Proportionalgehalt in Chlorimetern abgelesen. Bei dieser Bestimmung ist darauf zu achten, daß etwa ein vierfacher Überschuß an Benzoylhydroxamsäure vorhanden ist, da sonst die Erfassung der Alkohole nicht quantitativ ist. Die nach dieser Methode bestimmten Aldehydmengen sind in der Tabelle 6 zusammenge stellt, berechnet für die gesamte Analysesubstanz (gesamter Falleneinhalt).

1) In einem Blindversuch wurde festgestellt, daß in einer Lösung von 10 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub>-Wasser, K<sub>2</sub>J und 10 cm<sup>3</sup> 2 norm. HCl durch FeSO<sub>4</sub> in 15 Minuten nach beim Schütteln mit Äther kein Jod frei gemacht wurde.

108 Gerhard Dankeker und Walter Koenig

Tabelle 6. Menge der mit Bromäthylacetat aus dem Destillat erhaltenen Alkohole.

Probe	$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_4$	$V_5$	$V_6$	$V_7$	$V_8$	$V_9$	$V_{10}$	$V_{11}$	$V_{12}$	$V_{13}$	$V_{14}$	$V_{15}$	$V_{16}$	$V_{17}$	$V_{18}$	$V_{19}$	$V_{20}$
Alkohole in 100 ml	714	667	708	475	610	590	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Insgesamt wurden also 2223.10 ccm Alkohol gefasst.

2. Bestimmung der Alkohole

mit 1 mol. Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung. Zu 10 ccm 1 mol. N/1000-NaOH wurde 1 ccm Lösung II<sub>10</sub> gegeben, geschüttelt und mit 1/10 norm. NaOH in Gegenwart von Methylorange neutralisiert. Zur Erkennung des Umsetzungsproduktes (vom rot nach orange, nicht gelb) ist umbedingt eine Vergleichslösung erforderlich. Bei weiterer die gesamte Lösung III<sub>10</sub> gefasst 83.3 · 10<sup>-3</sup> mol Alkohol, was mit dem nach der volumetrischen Methode gefundenen 91.0 · 10<sup>-3</sup> mol (Tabelle 6) genügend gut übereinstimmt.

3. Bestimmung der Aldehyd- mit-Crotonaldehyd-Ätze Säure (Sauer's Reagenz)

Bei dieser Bestimmung ist die Molverhältnis der fuchsinblauen Säure zu dem Alkohol bemerkenswert; die letztere ist nämlich stets im Unterschall anzuwenden

Bei dem Eindampfen mit Fern.-Acet. und Propionaldehyd wurden zu 5 ccm Sauer's Reagenz I (ca. 3.3 · 10<sup>-3</sup> mol Fuchsin und 1.65 · 10<sup>-3</sup> mol 80% fuchsin 10 ccm wässrige Aldehydlösung gegeben mit einem Gehalt von 2.5 · 10<sup>-3</sup> bis 2.0 · 10<sup>-3</sup> mol Aldehyd. Nach 10 Minuten wurden die Lösungen mit Wasser auf 100 ccm<sup>3</sup> (die verdünnten Lösungen auf 20 ccm<sup>3</sup>) aufgedilut und nach weiteren 20 Minuten colorimetriert. Beim Vergleich der Farbtintensitäten von je zwei Lösungen, deren Aldehydkonzentrationen sich etwa um den Faktor 2 unterscheiden, ergab sich, daß nur in einem relativ engen Bereich eine Proportionalität zwischen den Farbtintensitäten und den Konzentrationen vorhanden war. Um dies zu veranschaulichen, wurde in einem relativen Maßstab der Extinktionskoeffizient gegen die ein gewogene Aldehydmenge C<sub>2</sub> (denn gegen das Molverhältnis Alkohol/Fuchsin) aufgetragen (vgl. Abb 4). Als Ordinate wurde der Quotient  $\frac{E_{100}}{C_2} \cdot \frac{V_2}{V_1}$  benutzt, der außer den eingewogenen Aldehydmengen

<sup>1)</sup> Nach E. Marck, Prüfung der Reagenzien auf Reinheit, 6. Aufl. 1926, S. 671, sind in 1000 ccm Lösung 0.25 g, 2.42 g, 4.0 g und Fuchsin enthalten und nach eigener Bestimmung auf Auflösung 0.2 · 10<sup>-3</sup> und 0.2 g; Fuchsinacetat.

109 Bestimmungsmethode eines Benzol-Paraffinmischens

C<sub>2</sub> annahm, die für gleiche Extinktion notwendigen Schichtdicken L<sub>1</sub> enthält, der Index n entsprechende der Luftschicht, durch den Aldehydschicht, weitergekommen. Aldehydmengen; der Index M<sub>2</sub> bezog sich auf die Maximum der Extinktionskurve, in welchem Proportionalitätsverhältnis die Extinktionskurve mit Aldehydmenge besteht (E<sub>100</sub> ist die Extinktion bei 100 ccm<sup>3</sup>). Dieser Bereich, in welchem nur, von einer einzigen Extinktionskurve, unabhängig ist, eignet sich besonders für genaue Messungen. Er liegt für Propyl-, Acet- und Forminaldehyd

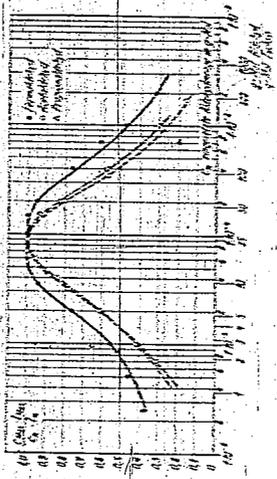


Abb. 4. Relative Extinktion  $\frac{E}{E_{100}}$  des von Fuchsinlösungen aus 6 ccm Sauer's Reagenz I 10 ccm<sup>3</sup> Aldehydlösung, die nach dem Zusammengeben nach 10 Minuten auf 100 ccm<sup>3</sup> aufgedilut und nach weiterer 20 Minuten colorimetriert wurden.

bei den eingewogenen Fuchsinmengen 0.09 · 10<sup>-3</sup> und Alkohol (Molverhältnis Alkohol/Fuchsin ≈ 25:1) und bei für Forminaldehyd etwas kleiner als für Acet und Propionaldehyd.

Daß sich die Alkohole mit einem Unterschall an fuchsinblauer Flüssigkeit quantitativ colorimetrieren lassen, leuchtet wohl-darauf, daß das Gleichgewicht

fuchsinblauflüssige Säure + Alkohol = fuchsinblauflüssige Säure + Alkohol nach der linken Seite hin verschoben ist, so daß nur ein Bruchteil der eingewogenen fuchsinblauflüssigen Säure in Formstoff umgewandelt wird.

000132

Gerhard Donkötter und Walter Eppershoff

170

Bei der eigentlichen Analyse sollten zunächst die früheren Zahlenwerte der Tabelle 6 kontrolliert werden: je  $0,1 \text{ cm}^3$  der Lösungen I<sub>1</sub> bis IV<sub>1a</sub> wurden mit  $5 \text{ cm}^3$  Scurrefs Reagenz versetzt und mit  $10 \text{ cm}^3$  Wasser verdünnt. Vergleiche mit entsprechenden, frisch hergestellten Lösungen aus Form-, Acet- und Propionaldehyd, bei welchen die der Tabelle 6 entnommenen Aldehydmengen eingesetzt waren, ergaben, daß die in Tabelle 6 angegebenen Aldehydmengen stimmen.

Zur Beantwortung der Frage, ob der gefundene Aldehyd-Formaldehyd oder ein höherer Aldehyd ist, wurden die Erfahrungen untersucht, die aus Aldehyd- und Scurrefs Reagenz bei Anwesenheit von  $\text{HCl}$  entstehen<sup>1)</sup>. Es wurde zunächst festgestellt, daß die aus  $0,3 \cdot 10^{-4}$  mol Formaldehyd in  $5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $5 \text{ cm}^3$  Scurrefs-Reagenz und  $2 \text{ cm}^3$  konzentrierter  $\text{HCl}$  entstandene Blaufärbung einige Zeit beständig ist. Die Colorimetrierung erfolgt nach 15 Minuten, da die blauen Lösungen zum Teil nach weiterem Stehen allmählich wieder die normale Aldehyd-Scurrefs-Reagenz-Farbe annehmen.

Es wurde nun von den zu untersuchenden Lösungen I<sub>1</sub> bis III<sub>1a</sub> (nach Tabelle 6) jeweils soviel eingesetzt, daß sämtliche Ansätze  $0,3 \cdot 10^{-4}$  mol Aldehyd enthielten. Eine Versuchsreihe wurde ohne  $\text{HCl}$ -Zusatz, die andere mit  $\text{HCl}$ -Zusatz gemacht. In der Tabelle 7 sind die Ergebnisse der Colorimetrierung eingetragen, die Vergleichslösungen enthielten  $0,3 \cdot 10^{-4}$  mol Formaldehyd.

Tabelle 7. Relativer Farbtintensitäten von Lösungen aus Scurrefs Reagenz und Analysenlösungen mit und ohne  $\text{HCl}$ -Zusatz.

Probe	I <sub>1</sub>	I <sub>1a</sub>	I <sub>2</sub>	II <sub>1</sub>	III <sub>1</sub>	III <sub>1a</sub>
Ohne $\text{HCl}$	19	19	19	19	19	19
Mit $\text{HCl}$	19	0,5	19	0,1	0,4	0

Daß mit Scurrefs Reagenz ohne  $\text{HCl}$ -Zusatz hier immer die vollen Farbtiefen erhalten wurden, bestätigt nochmals die Richtigkeit der früheren Aldehydbestimmung (Tabelle 6).

In den Proben I<sub>1</sub> und I<sub>1a</sub> wurde auch mit  $\text{HCl}$ -Zusatz die volle Farbtiefe gefunden, d. h. also, daß der hier vorliegende Aldehyd nur Formaldehyd ist. Analog-Proben II<sub>1</sub>, II<sub>1a</sub> und III<sub>1</sub> ließen jedoch nur noch ein Teil des gefundenen Aldehyds als Formaldehyd vor, während

<sup>1)</sup> Formaldehyd ergibt bekanntlich bei Anwesenheit von  $\text{HCl}$  mit Scurrefs Reagenz Blaufärbung, während bei den anderen aliphatischen Aldehyden eine solche ausbleibt.

000133

Reaktionsprodukte eines Benzol-Luft-Gemisches

171

der in III<sub>2</sub> gefundene Aldehyd-sogar frei von Formaldehyd ist. Aus den Tabellen 6 und 7 ergibt sich nun folgende Aufteilung der gefundenen Aldehyde in Formaldehyd und höhere Aldehyde:

Tabelle 8. Aufteilung der gefundenen Aldehyde in Formaldehyd und höhere Aldehyde

Probe	Gesamte Aldehydmenge in $10^{-4}$ mol	Formaldehyd in $10^{-4}$ mol	Höhere Aldehyde in $10^{-4}$ mol
I <sub>1</sub>	714	714	0
I <sub>1a</sub>	66	33	33
I <sub>2</sub>	198	198	0
II <sub>1</sub>	155	14	142
III <sub>1</sub>	019	364	513
III <sub>2</sub>	200	0	500
Summe	2223	1323	900

Insgesamt wurden also gefunden:  $132,3 \cdot 10^{-4}$  mol Formaldehyd und  $90,0 \cdot 10^{-4}$  mol höhere Aldehyde.

Wie bei den Säuren besteht auch hier die Möglichkeit, auf Grund der Verteilungskoeffizienten der Aldehyde zwischen Wasser und Äther weitere Rückschlüsse über die Art der Aldehyde zu ziehen.

Die Verteilungsverhältnisse der Aldehyde zwischen Wasser- und Äther wurden auf folgende Weise bestimmt. Der Aldehyd wurde mit  $25 \text{ cm}^3$  Wasser und  $25 \text{ cm}^3$  Äther einige Minuten geschüttelt. Dann wurden die wässrige und ätherische Schicht getrennt und Teile der Lösungen mit Scurrefs Reagenz versetzt und colorimetriert—die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 9 zusammengefaßt.

Tabelle 9. Verteilungskoeffizienten aliphatischer Aldehyde. 5-Äquivalente je Liter im Wasser (W) und im Äther (Ä).

Formaldehyd Acetaldehyd Propionaldehyd n-Butyraldehyd Ghamaldehyd	W		Ä		% Aldehyd im Äther
	I	II	I	II	
Formaldehyd	0,97	0,93	1,00	1,00	95
Acetaldehyd	0,92	0,93	2,78	2,78	26,5
Propionaldehyd	0,107	0,330	0,55	0,55	35,5
n-Butyraldehyd	0,046	0,400	0,11	0,11	90,1
Ghamaldehyd	0,00115	0,298	0,004	0,004	97,6

<sup>1)</sup> Im Lakonanz-Bausserius findet sich für Formaldehyd bei  $\text{W} = 0,0382$  und  $\text{Ä} = 0,0043$  ein  $\text{W} : \text{Ä}$ -Wert von 0,2. Trotz Wiederholung des Versuchs wurde derselbe Wert von 0,20 gefunden. Aus Tabelle 8 würde sich bei der Verteilung



500133

139

Gerhald Drazkähler und Walter Eggersfeld

Substanz	IV <sup>20</sup>	IV <sup>100</sup>	III <sup>100</sup>	III <sup>10</sup>	II <sup>100</sup>	II <sup>10</sup>	I <sup>100</sup>	I <sup>10</sup>
Zinn	152	838	414	290	1000	1300	0	0
Formaldehyd	0	0	0	0	0	0	0	0
Acetaldehyd	714	1938	114	204	121	0	0	0
Äthylaldehyd	0	0	0	0	0	0	0	0
Alkohol	0	0	0	0	0	0	0	0
Äther	0	0	0	0	0	0	0	0
CO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
H <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0	0	0	0

Table 11. Die aus 206 Liter abgekantem Gas in den verschiedenen Kalen und Ansätzen (re - H<sub>2</sub>O-Ansatz, re - Kohlenwasserstoff-Ansatzungen in 10<sup>-4</sup> mol bei einer Ausgangsmenge von 1680 · 10<sup>-4</sup> mol Benzol (Heptan).

gestellt; 50 sind entstanden aus 178 g Benzol  $\approx 1680 \cdot 10^{-4}$  mol Heptan.

Die in der Eifelie I gefundene Menge Formaldehyd (74 · 10<sup>-4</sup> mol) wäre nach seinem Partialdruck im abgesaugten Auspuffgas = 110 mm Hg nach Tabelle 10) unerschindlich, wenn sich nicht gleichzeitig Wasser (2,5 g) ausgeschieden hätte. Eine etwa 9% ige wässrige Formalinlösung, die zu Beginn der Analyse in Falle I vorgegeben hatte, besitz nämlich bei 17°C einen Formaldehydgehalt von 100 mm Hg<sup>1)</sup>. Das sich abscheidende Wasser, schon ausgeschiedene Wasser hat also Formaldehyd aus der Gasphase mit ausgewaschen. Allerdings stellte sich in Falle I bei der konzentrierten Strömungsgeschwindigkeit von 28 cm<sup>3</sup> sec das Gleichgewicht zwischen flüssiger und gasförmiger Phase, nur unvollkommen ein. Eben in den Fällen II und III konnten noch 370 · 10<sup>-4</sup> mol = 43,5% der gesamten Formaldehydmenge gefunden werden<sup>2)</sup>.

1) L. S. 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000.

500137

Bei dieser Betrachtung ist angenommen, daß der Formaldehyd schon primär in dem abgesaugten Auspuffgas vorhanden war und sich nicht erst nachträglich in der ersten Kühlfalle aus einem weniger flüchtigen und damit leichter kondensierbaren Zwischenprodukt gebildet hatte. Die letztere Möglichkeit wäre an sich ebenfalls denkbar, wir möchten sie aber doch für äußerst unwahrscheinlich halten aus drei Gründen: 1. atmen, die in der ersten, mit Eis gekühlten Falle zurückgelassenen 50,5% Formaldehyd beim Hauptversuch sehr gut überein mit dem etwa 57% beim Blindversuch, wo eine nachträgliche Formaldehydbildung ausgeschlossen war; 2. In den anderen Aufträgen schon vor aus Formaldehyd bei Vorreaktionen nachgewiesen, sogar im Motorjehnder selbst durch das Absorptionspektrum<sup>3)</sup>; 3. ließ sich in der vorliegenden Arbeit ein leichter kondensierbares Zwischenprodukt, aus welchem der Formaldehyd hätte entstehen können, nicht in ausreichender Menge beobachten. Denn als solches Zwischenprodukt kämen wohl nur Peroxyde in Frage (vgl. auch Tabelle 13 auf S. 181). Da sie nicht gefunden wurden, hätten sie sich also praktisch zu 100% in der nach Möglichkeit immer auf tiefer Temperatur gehaltenen Kühlfalle zersetzt haben müssen. Das aber ist eben kaum vorstellbar. Natürlich wird man bei späteren Versuchen auf die eventuelle zeitliche Veränderung abgefangener Zwischenprodukte achten, aber dabei sind zu einwandfreien Beobachtungen, doch noch erhebliche Verfeinerungen der Analysemethoden erforderlich.

Das letztere gilt auch für die Alkoholbestimmung: Die in der siebenten Zeile von Tabelle 11 angegebenen Werte sind nur als oberste Grenzerte zu betrachten, die in Wirklichkeit aber erheblich (eventuell um mehrere Zehnerpotenzen) unterschritten sein könnten.

Die in der letzten Zeile von Tabelle 11 angeführten Wassermengen setzen sich zusammen aus dem ursprünglich in der Ausaugluft enthaltenen Wasser und dem durch die Vorreaktionen gebildeten. In 206 l Ausaugluft wären bei 15° C und 64% relativer Feuchte  $12388 \cdot 206 \cdot 0,064 = 1680 \cdot 10^{-4}$  mol H<sub>2</sub>O = 178 g H<sub>2</sub>O enthalten. Wären die  $746 \cdot 10^{-4}$  mol Acetaldehyd nach der Gleichung



in denen sich einige Kubikzentimeter Wasser befanden, und durch eine Waschflasche mit Scurrs Reagenz. Die in den drei Fällen gefundene CH<sub>2</sub>O-Mengen verhielten sich etwa wie 4:2:1, so daß etwa 1/2, so 57% in der ersten Falle zurückgehalten wurden, wie es im Hauptversuch ebenfalls gefunden wurde.

1) Vgl. Fußnote 2 auf S. 176.  
2) Physik. Chem. Abt. II, Bd. 24, Heft 2.  
3) Vgl. Fußnote 2 auf S. 176.

entstanden, so hätten sich daher allein schon  $6 \cdot 740 \cdot 10^{-4} = 448 \cdot 10^{-4}$  mol  $H_2O = 0,806$  g  $H_2O$  bilden müssen (vgl. dazu Diskussion der Wasserflanz S. 180).

Von der Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes der Aligase wurde aus folgenden Gründen abgesehen:

In der abgeaugten Gasmenge (0,10 mol) konnte auf Grund der gemessenen Temperaturerhöhung und der daraus erchenbaren Reaktionswärme lediglich  $0 \cdot 10^{-3}$  mol  $CO$  erwartet werden (vgl. die Diskussion, insbesondere die Gleichungen (1) bis (5) auf S. 177/178). Dies entspricht absoluten einem Gehalt von 0,6%  $CO$  im Aligase. Ein so geringer  $CO$ -Gehalt hätte in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen und vielleicht auch Wasserstoff ermittelt werden müssen. Dazu reicht aber die übliche Ores- oder Verbrennungsanalyse nicht aus; sondern es hätte einer entsprechenden Hochvakuumanalyseinrichtung bedurft. Mit einer solchen haben wir auch schon Vorversuche gemacht. Dabei stellte sich aber heraus, daß umfangreichere Blindversuche nötig sind, wenn die Messungen einwandfrei sein sollen. Solche Blindversuche legen aber noch nicht vor.

#### IV. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die vorliegende Analyse ist mit den Ergebnissen anderer Autoren im Einklang. Stets wurden bei der langsamen, unvollständigen Oxidation Aldehyde gefunden, darunter in überwiegender Menge Formaldehyd. Der Säure- und Peroxydanteil ist im allgemeinen wesentlich kleiner. Eine gute Übersicht über die gesamte Literatur gibt das Buch von W. Jost<sup>1)</sup>. Beim laufenden Motor konnten sowohl Wasser und Wirtnow<sup>2)</sup> als auch Eiterer<sup>3)</sup>, Sturz<sup>4)</sup>, Unterzöngler<sup>5)</sup> in dem nach Unverbrannten kurz vor Durchgang der Flamme betrachtlichen Formaldehydgemenge nachweisen. Die ersten Autoren beobachteten das Absorptionsspektrum, die letzteren saugten zu bestimmten Zeitpunkten Gasproben ab und analysierten sie. Das Spektrum der kalten Flammen wird nach den Untersuchungen von H.-J. Emeleis<sup>6)</sup> von V. Kosturczew<sup>7)</sup> und von A. R. Unterzöngler<sup>8)</sup> heute

<sup>1)</sup> W. Jost, Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen, Berlin 1920, insbesondere die S. 416 bis 490 sowie 529 bis 538. <sup>2)</sup> G. M. Wassowalen und L. Wirtnow, Ind. Engng. Chem. (Ind. Ed.) 25 (1933) 623 bis 621, 1930 bis 1926. <sup>3)</sup> A. Eiterer, F. L. Sturz und A. R. Unterzöngler, Philos. Trans. Roy. Soc. London 251 (1931/32) 123 bis 121.

allgemein dem Formaldehyd zugegeschrieben). Das Hauptreaktionsprodukt der Katalysatorenreinigung ist, nach Fuerrne Acetaldehyd<sup>9)</sup>. Kalte Flammen wurden auch von Dezaruk und Mitarbeitern im Motor beobachtet<sup>10)</sup>.

Die vorliegende Analyse geht quantitativ über bisher Bekanntes hinaus. Sie fällt sich aber doch in besonderer Weise reaktionskinetisch ansetzen, weil einerseits bei diesem Versuch die Reaktionswärme bestimmt wurde durch Messung der Temperaturerhöhung zwischen Ausgas- und Ausgasflamme und andererseits eine quantitative Wasserflanz möglich ist. Diese beiden, voneinander unabhängigen Umstände führen uns zu dem Schluß, daß der Formaldehyd auf einem grundsätzlich anderen Wege entstanden sein dürfte wie die höheren Aldehyde. Wir wollen diesen Schluß im einzelnen verfolgen und dabei alle diejenigen Punkte hervorheben, denen man bei späteren Versuchen sein besonderes Augenmerk widmen wird.

Das Brennstoff-Luft-Gemisch hatte sich unter dem Einfluß der Vorreaktionen um  $40^\circ C$  erwärmt. Da sich dabei die mittlere Molwärme kaum geändert haben dürfte, beträgt die in der abgeaugten Gasmenge frei gewordene Reaktionswärme unkorrigiert

$$Q_{\text{Gas}} = 717 \text{ [mol Luft} \cdot C_{\text{Luft}} + \text{mol Benzol} \cdot C_{\text{Benzol}}]$$

$$Q_{\text{Gas}} = 69 \cdot 19 \cdot 10^{-4} + 0 \cdot 168 \cdot 4571 = 3340 \text{ cal.}$$

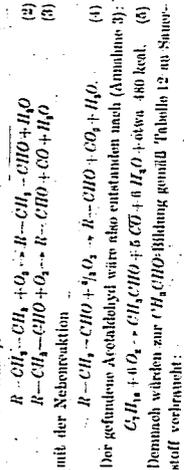
Die wirklich frei gewordene Reaktionswärme wird allerdings noch etwas größer sein, weil das verdichtete heiße Gas sicher Wärme an die kälteren Zylinderwände abgegeben hat. Betrag dieser Wärmeverlust etwa 10% (Annahme 1), so wäre als wirkliche Reaktionswärme  $Q_{\text{Gas}} = 4800 \text{ cal}$  anzusetzen. Dazu müßten aber etwa  $684 \cdot 10^{-4} = 0,000684 \text{ mol} \cdot 10^{-4}$  mol  $O_2$  umgesetzt werden sein, vorausgesetzt, daß sich wärmeverbrauende Reaktionen im Zylinder nur in vernachlässigbarem Maße abgespielt haben (Annahme 2, vgl. die Abschätzung weiter unten); denn nach Tabelle 12 ist im Vorreaktionsgebiet die je g-Mol  $O_2$  frei werdende Reaktionswärme etwa 80 kcal<sup>11)</sup>.

<sup>1)</sup> H.-J. Emeleis, J. chem. Soc. London 1926, 2918; 1929, 1733. V. Kosturczew, Z. Physik 63 (1920) 322. A. R. Unterzöngler, Proc. Roy. Soc. London (A) 125 (1929) 354, 374. Vgl. auch Jost, loc. cit., S. 232. <sup>2)</sup> M. Fuerrne, Ann. (N. F.) 407, 193 (1933) 7, 209, 533; 7 (1932) 909; 11 (1936) 660. Bull. Soc. chim. France (4) 31 (1925) 1192 bis 1117. Vgl. auch Jost, loc. cit., S. 531. <sup>3)</sup> L. A. Eiterer, S. G. van Houschoten, J. Sauerbrunn und F. L. Kosturczew, Chabre et Ind. 26 (1929) 129 bis 126.

Tabelle 12. Brutto-Oxidationsreaktionen für Vorraktskatalysat (Ausgangswerte und Reaktionsprodukte geförig).

Substanz	Reaktion	Wärme (in kcal)
$C_2H_4$	$C_2H_4 + O_2 \rightarrow CH_3CO + H_2O$	+ 76
$C_2H_6$	$C_2H_6 + O_2 \rightarrow CH_3CHO + H_2O$	+ 76
$C_2H_5OH$	$C_2H_5OH + O_2 \rightarrow CH_3CHO + H_2O$	+ 150
$CH_3CHO$	$CH_3CHO + O_2 \rightarrow CH_3CO + H_2O$	+ 72
$CH_3CO$	$CH_3CO + O_2 \rightarrow CH_3CO + H_2O$	+ 76
$CH_3CO + H_2O$	$CH_3CO + H_2O + O_2 \rightarrow CH_3CO + H_2O$	+ 76
$2 CH_3$	$2 CH_3 + O_2 \rightarrow 2 CH_3OH$	+ 80
$2 C_2H_5$	$2 C_2H_5 + O_2 \rightarrow 2 C_2H_5OH$	+ 72
$2 C_2H_5OH$	$2 C_2H_5OH + O_2 \rightarrow 2 C_2H_5OH$	+ 72
$CH_3CHO$	$CH_3CHO + O_2 \rightarrow CH_3CO + H_2O$	+ 102
$3 C_2H_5$	$3 C_2H_5 + O_2 \rightarrow 3 C_2H_5 + H_2O$	+ 100
$\frac{1}{2} C_2H_6$	$\frac{1}{2} C_2H_6 + O_2 \rightarrow CO + H_2O$	+ 80

Die höheren Aldehyde sind wahrscheinlich durch schrittweisen Abbau des Ausgangsreinstoffes entstanden nach dem Brutto- reaktionschema 1):



$$6 \cdot 74,5 \cdot 10^{-3} \approx 448 \cdot 10^{-3} \text{ mol } O_2$$

Für die Bildung der anderen gefundenen Reaktionsprodukte (hauptsächlich Formaldehyd und Säuren) würden also nur noch 1870 bis 1880.

1) J. C. Fox, F. A. W. J. J. van der Vliet, und G. E. Egan, J. Amer. chem. Soc. 51 (1929) Die zu ihrem Bruttochemie geborenen Reaktionsketten sind vermutlich:

$$R-CH_2-CH_2 + O_2 \rightarrow R-CH_2-CHO + H_2O$$

$$R-CH_2-CHO + O_2 \rightarrow R-CHO + CO + H_2O$$

$$R-CH_2-CHO + H_2O \rightarrow R-CHO + H_2O$$

$$R-CH_2-CHO + H_2O \rightarrow R-CHO + H_2O$$

$$R-CH_2-CHO + H_2O \rightarrow R-CHO + H_2O$$

Vgl. z. B. W. J. J. van der Vliet, loc. cit., S. 942.

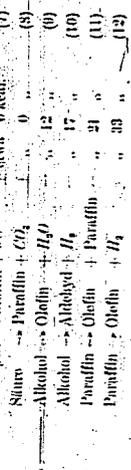
Reaktionswärme eines Brutto-Isobutens

1600 J. 1000 = 418 · 10<sup>-3</sup> mol O<sub>2</sub> = 132,5 · 100 · 10<sup>-3</sup> mol O<sub>2</sub> verfügbar sein. Das aber ist viel zu wenig für eine Formaldehydbildung durch schrittweisen Abbau der Kohlenwasserstoffkette gemäß der Gleichung (2) und (3); denn hierüber hätte man nach Tabelle 12 wissen:

$$C_2H_6 + O_2 \rightarrow CH_3CO + 6 CO + 7 H_2O + \text{etwa } 500 \text{ kcal.} \quad (6)$$

mindestens 132,5 · 10<sup>-3</sup> mol O<sub>2</sub> = 132,5 · 100 · 10<sup>-3</sup> mol O<sub>2</sub> verbraucht werden müssen. Die bei der Formaldehydbildung nach Gleichung (6) gebildete Wärme wäre mit 132,5 · 10<sup>-3</sup> · 500 · 10<sup>3</sup> cal = 7410 cal fast doppelt so groß wie die gesamte aus der Temperaturerhöhung erhaltene Wärme.

Etwas Abschätzung des O<sub>2</sub>-Überschusses kann auch durch die bestehende Unsicherheit bei der obigen Annahme 2 nicht merklich beeinträchtigt sein, denn als endotherme Reaktionen kommen in Frage:



Die endothermen Wärmungen dieser Reaktionen sind aber um mehr als eine Zehnerpotenz kleiner als die exothermen Wärmungen der Bruttoreaktionen (6) und (7).

Als H<sub>2</sub> und Olefin hätte also schon etwas das 30fache der gefundenen Formaldehydmenge gebildet werden müssen, wenn diese nach Gleichung (9) entstanden sein sollte. Solch große H<sub>2</sub>- bzw. Olefinmengen sind aber bisher noch nie bei Vorraktskationen beobachtet worden.

Wir möchten also schließen: Wenn sich der gefundene Acetaldehyd nach dem von Pore, Dyckman und Egan angegebenen Bruttochemie gebildet hat, nämlich durch schrittweisen oxidativen Abbau der Kohlenwasserstoffkette

1) Eine andere Bildungsmöglichkeit des Acetaldehyds besteht in dem oxidativen Zersplittern einer R-C-C-Bindung, die allerdings unzureichend ist, um bei der Kohlenwasserstoffverbrennung noch nicht diskutiert wurde. Ein Abbau nach der Gleichung  $R-CH_2-CH_2 + O_2 \rightarrow R-CHO + CO + H_2O$  würde jedoch kein H<sub>2</sub> liefern, das bei Vorraktskationen immer gefunden wurde.

ketto, so kann der größte Teil des gefundenen Formaldehyds nicht auf dem gleichen Wege entstanden sein. Dies folgt aber nicht nur aus der obigen Wärme- bzw. Säurestoffbilanz, sondern davon unabhängig auch aus der Menge des abgefangenen Wassers, die  $1600 \cdot 10^{-4}$  mol = 2,04 g betrug (vgl. Tabelle 1). Sie stimmt nach S. 175 einerseits aus der Arsenprobe (= 1,78 g), andererseits aus den Vorkontingen, wobei für die Acetaldehydbildung allein schon 0,800 g anzurechnen wären. Bei der Bildung der anderen Reaktionsprodukte könnten also nur noch  $3 \cdot 04 = 0,78 + 0,800$  g  $H_2O = 0,44$  g  $H_2O = 252 \cdot 10^{-4}$  mol  $H_2O$  entstanden sein. Das dürfte etwa ausreichen für die gefundenen Säuren ( $38,0 \cdot 10^{-4}$  mol) und höheren Aldehyde ( $15,4 \cdot 10^{-4}$  mol). Letzterwegs aber mehr für den Formaldehyd ( $132,3 \cdot 10^{-4}$  mol), wenn er durch schrittweisen Abbau der Kohlenwasserstoffkette nach Gleichung (6) gebildet wäre; denn in diesem Falle hätten noch weitere  $132,3 \cdot 10^{-4} = 920 \cdot 10^{-4}$  mol  $H_2O = 1,67$  g  $H_2O$  gefunden werden müssen.

Dem Schluß von W. Jost<sup>1)</sup> „Es scheint, daß höhere Aldehyde, sofern sie auftreten, sehr schnell zu Formaldehyd abgebaut werden“ können wir daher nicht beipflichten. Das gleiche gilt bis zu einem gewissen Grade auch für die Ansicht der englischen Autoren, die sich allerdings wesentlich unklarer ausdrücken: A. R. Unverzandt<sup>2)</sup> sagt: „On slow combustion the aldehydes burnt away, and generally gave rise to formaldehyde.“ Und in der Arbeit von A. Engeros, F. L. Sarri und A. R. Unverzandt<sup>3)</sup> heißt es: „... higher aldehydes are present which are rapidly burnt and only the formaldehyde survives.“ Dem entgegen steht allerdings der Befund von J. C. Porre, F. J. Dyrnska- und G. Ebnak<sup>4)</sup>, daß bei der langsamen Oxidation<sup>5)</sup> im heißen stationär durchströmten Rohr die höheren Aldehyde schneller abgebaut werden als die niedrigeren, in Übereinstimmung mit unserem Ergebnis. Der schrittweise oxydative Abbau der höheren Aldehyde kommt offenbar beim Acetaldehyd zu einem gewissen Stillstand. Das wäre übrigens auch eine seltsame Erklärung für den schon oben angeführten Befund von M. Preacter, daß bei kalten Flammen als Hauptreaktionsprodukt stets Acetaldehyd<sup>6)</sup> gefunden wurde.

1) W. Jost, loc. cit., S. 234. 2) A. R. Unverzandt, Proc. Roy. Soc. London (A) 124 (1929) 382. 3) A. Engeros, F. L. Sarri und A. R. Unverzandt, Phil. Mag., Trans. Roy. Soc. London (A) 231 (1931, 33) 484. 4) J. C. Porre, F. J. Dyrnska und G. Ebnak, J. Amer. chem. Soc. 51 (1929) 1875 bis 1886. 5) M. Preacter, Bull. Soc. chim. France (4) 41 (1932) 1137.

Auf welchem Wege kann nun der Formaldehyd entstanden sein? Hier gibt es grundsätzlich drei Möglichkeiten, die in Tabelle 13 zusammengefaßt sind:

- I. durch die Reaktion von valenzmäßig noch außen abgesetzigten Molekülen, die allerdings unterwiegend inert sein müßten
- II. durch Radikalketten,
- III. durch Radikalrekombination.

Tabelle 13. Bildungsmöglichkeiten für den Formaldehyd

I. Reaktionen valenzmäßig abgesetzigter Moleküle:

$$R-CH_2OOH \rightarrow 2RH + 2CHO + O_2 \quad \text{etwa } 12 \text{ kcal}^1)$$

$$R-CH_2OOH \rightarrow ROH + CHO \quad \text{„ } 25 \text{ „ }^2)$$

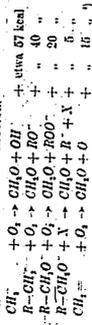
$$R-CH_2-O \rightarrow R-R + 2CHO \quad \text{„ } 14 \text{ „ }^3)$$

$$CH_3OOH \rightarrow CH_3O + H_2O \quad \text{„ } 62 \text{ „ }^4)$$

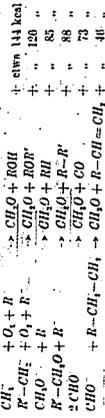
$$(CH_2)_n-CHO + O_2 \rightarrow CH_2O + CO + H_2O \quad \text{„ } 72 \text{ „ }^5)$$

$$(R-CH=CH_2 + O_2 \rightarrow RCHO + CHO \quad \text{„ } 16 \text{ „ }^6)$$

II. Radikalketten.



III. Radikalrekombinationen<sup>9)</sup>.



1) Es wurden unter anderem die Bindungsenergien von E. C. Bignall und M. Polanyi, Nature 1946, 682, benutzt. Insbesondere  $C=O \approx 86$  kcal,  $H+O \rightarrow H_2O = 116$  kcal.

2) Eigene Schätzungen der Wärmetönung nach den Versuchsdaten von E. C. Bignall und A. C. Eckroos, Trans. Faraday Soc. 46 (1940) 606 sowie von E. J. Haines, Proc. Roy. Soc. London (A) 173 (1939) 126 bis 146. 3) Diese beiden Reaktionen sind nur der Vollständigkeit halber mit aufgenommen. Sie scheiden jedoch bei der Diskussion aus, da sie nur als Bräute, nicht aber als Elementarreaktionen anzusehen sind. 4) R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc. London 149 (1935) 36 bis 47. 5) R bzw. R' = Alkyl.

000191

Gerhard Dunkelbier und Walter Egerstedt

182. Hätte der Fall I allein vorgelegen, so müßten sich die Vorreaktionen in einem Stadium befinden haben, wo zwar noch keine Radikale vorhanden waren, wo aber doch schon durch direkte Verbindung von Brennstoff und Sauerstoff labile Stoffe (wahrscheinlich Peroxyde, die hier als Primäroxide bezeichnet seien) gebildet wurden, die beim Zerfall Formalddehyd lieferten. Allerdings dürfte in diesen Fall die beobachtete Menge des Formalddehyds nicht größer sein als die Menge der ursprünglich gebildeten Primäroxide. Für sie läßt sich eine obere Grenze abschätzen; wenn man annimmt, daß jeder Zweierstoß zwischen einem Brennstoff- und einem Sauerstoffmolekül erfolgt, <sup>1820</sup>so, so wären etwa eine Aktivierungsenergie von 40 kcal. (in zwei quadratischen Energietermen) zur Verfügung steht. Da unter den Versuchsbedingungen im Motorzylinder ( $T \approx 473^\circ \text{K}$ , Verdichtungs- $\epsilon = 5$ ) jeder Brennstoffmolekül <sup>1820</sup>geräddlich etwa  $2 \cdot 10^{10}$  mal mit Sauerstoffmolekülen zusammenstößt, so hätten sich aus ihm während der Vorzeit von  $6 \cdot 10^{-3}$  sec (siehe unter Motorbedingungen) an Primäroxiden bilden können:

$$5 \cdot 10^{10} \cdot 2 \cdot 10^{10} \cdot 6 \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{17} \cdot 2 \cdot 10^{10} \cdot 10^{-3} = 1 \cdot 10^{21} \quad (12)$$

Für die  $0.158$  mol Brennstoff, die in der zur Analyse abgezogenen Gasmenge ursprünglich vorhanden waren, ergäbe das also nur  $1.58 \cdot 10^{-4}$  mol Primäroxid. Diese Menge ist wesentlich kleiner als die gefundene Formalddehydmenge ( $132.3 \cdot 10^{-4}$  mol), so daß unsere Vorreaktionen sicher schon in das Stadium der laufenden Kettenreaktionen, die nun als Radikalketten aufzufassen hat, eingetreten waren. Wäre der Start dieser Ketten nicht durch Bildung eines Primäroxids erfolgt, sondern durch Spaltung einer C—C-Bindung im Kohlenwasserstoff mit einer Aktivierungsenergie von  $61.9$  kcal, so hätte sich aus einem Brennstoffmolekül im Motorzylinder an Primäradikalen bilden können<sup>1)</sup>:

$$6 \cdot 10^{17} \cdot 2 \cdot 10^{10} \cdot 6 \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{17} \cdot 10^{-3} = 4 \cdot 10^{14} \quad (13)$$

Aus den ursprünglichen  $0.158$  mol Brennstoff in der zur Analyse zugeführten Gasmenge hätten also nur etwa  $0.22 \cdot 10^{-4}$  mol Primäradikale entstehen können, was noch wesentlich weniger ist als die oben abgeschätzten  $1.58 \cdot 10^{10}$  mol Primäroxid.

<sup>1)</sup> Vgl. W. Jost, loc. cit., S. 301. Es werden die Daten für den thermischen Zerfall des n-Octans benutzt.

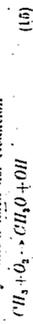
000192

Radikalprodukte eines Benzol-Luft-Gemisches

183. Neben den beiden, Abschätzungen (13) und (14) erscheint der Kettensart durch direkte Verbindung einer  $O_2$ -Molekel an ein Brennstoffmolekül mindestens ebenso wahrscheinlich wie durch Spaltung einer C—C-Bindung im ursprünglichen Kohlenwasserstoff; denn das wesentlich, indem Ergebnis der Glühung (13) gegenüber Glühung (14) kommt durchaus überein, daß durch thermischen Zerfall des Primäroxids (—O—O—) Bildung <sup>1830</sup>von sekundären, ebenso wie eventuell sogar noch mehr Radikale entstehen als durch direkten thermischen Zerfall des ursprünglichen Kohlenwasserstoffes (—C—C—) Bindung <sup>1830</sup>von etwa 80 kcal).

Weiter die abgeschätzte Menge der Primäroxide noch die der Primäradikale erreicht, aber auch nur großordnungsmäßig die gefundenen Formalddehydmengen. Sie sind also offensichtlich in den laufenden Radikalketten selbst gebildet worden. Dann aber kommen in erster Linie die in Tabelle 13 unter II aufgeführten Reaktionen in Frage; denn die unter III stehenden Radikalreaktionen sind wesentlich seltener, weil jeweils nicht ein sondern zwei Radikale in Reaktion treten, wobei häufig sogar noch ein dritter Stoffpartner zur Abführung der Energie notwendig sein dürfte. Allerdings möchten wir vermuten, daß gerade gewisse Rekombinationsreaktionen der Gruppe III für das bei kalten Flammen beobachtete Formalddehydspektrum verantwortlich sind; denn dieses erstreckt sich bis etwa  $2800 \text{ \AA}$ ), was einer Anregungsenergie von etwa  $114$  kcal entspricht. Solche Energien werden aber in einem Reaktionsstadium nur bei einigen Radikalreaktionen der Gruppe III frei, nicht dagegen bei den anderen Bildungsreaktionen des Formalddehyds in Tabelle 13.

Die Hauptmenge des analysisch erfahbaren Formalddehyds dürfte jedoch durch die Radikalreaktionen II der Tabelle 13 gebildet sein. Ob und inwieweit dabei einzelne Reaktionen eine besondere Rolle spielen, läßt sich heute noch nicht übersehen, <sup>1830</sup>Witte sich der Formalddehyd allein nach der Reaktion



gebildet, so könnte man die mittlere Konzentration der  $OH_2$ -Radikale im Motorzylinder aus der analysisch gefundenen  $CH_2O$ -Menge ab-

<sup>1)</sup> Vgl. W. Jost, loc. cit., S. 232. <sup>2)</sup> Die Reaktion  $CH_2 + O_2 \rightarrow CH_2O + O$  kommt allerdings im Vorreaktionsgebiet kaum in Frage. Vgl. W. Jost, loc. cit., S. 460.

[84] Gerhard Dautlicher und Walter Bogenregul

schätzen; J. R. Hayes und E. Strasser<sup>1)</sup> haben beide platonischen  $\text{CH}_2/\text{Zerfall}$  in Gegenwart von  $\text{O}_2$  gefunden, daß bei 273° aber die Reaktions- (15) etwa 10mal langsamer verläuft als die Reaktion



Wäre die letztere Reaktion bei jedem Stadi vorhanden, was in Anbetracht der geringen Dissoziationswärme des  $\text{I}_2$  von 36.5 kcal nicht unannehmlich ist, so ergäbe sich für die Reaktion (15) ein  $10^{-10} - 10^{-11}$  eine Aktivierungsenergie

$$q = 220 \text{ kcal} \quad (17)$$

welch sich bei 673° K die Reaktion (15) bei jedem

$$\frac{10^{10} \cdot 10^6}{10^{10} \cdot 10^6} = 10^{10} \text{ mal} \quad (18)$$

Stoff abspielen würde. Da ein  $\text{CH}_2$ -Radikal unter den Bedingungen im Motorzyklus sekundlich etwa  $10^{10}$  mal von  $\text{O}_2$ -Molekülen getroffen wird, so gilt

$$\frac{d[\text{CH}_2]}{dt} \approx k_1 [\text{O}_2] [\text{CH}_2] \approx 10^9 [\text{CH}_2] \quad (19)$$

Aus der Analyse folgt

$$\frac{d[\text{CH}_2]}{dt} \approx \frac{1233 \cdot 10^{-3}}{2000 \cdot 10^6} \cdot 10^9 = 0.6 \cdot 10^{-4} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3 \text{ sec} \quad (20)$$

Damit ergäbe sich eine Radikalkonzentration

$$[\text{CH}_2] \approx 6 \cdot 10^{-5} \cdot 10^6 \text{ mol/cm}^3 \quad (21)$$

bei einer Bromradikalkonzentration von

$$\text{Bromradikal} \approx \frac{0.05 \cdot 5}{1.0 \cdot 10^6} = 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3 \quad (22)$$

woraus der Konzentrationsverhältnis

$$\frac{[\text{CH}_2]}{\text{Bromradikal}} \approx 2 \cdot 10^6 \quad (23)$$

folgen würde. Dieses Verhältnis wäre für laufende Radikalketten kettenwegs ungewöhnlich. Natürlich könnte der Formalddehyd auch noch durch andere Reaktionsbedingungen der Gruppe II in Tabelle I3 gebildet sein. Wenn ihre sämtlichen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von derselben Größenordnung wie die der Gleichung (15), so würde der Ausdruck (23) die relative Konzentration sämtlicher Alkyl- und Alkoxymethylale bedeuten.

Wohle Radikale vorwiegend an der  $\text{CH}_2/\text{O}$ -Bildung beteiligt sind, kann man experimentell durch systematische Folgebromierungen

1) J. R. Hayes und E. Strasser, J. Amer. chem. Soc. 53 (1931) 1669 bis 1701.

Reaktionsprodukte eines Katalysators.

gefunden werden?). Die Arbeiten werden nicht ganz einfach sein. Das Radikal aber ist doch sehr verdächtig; aus der leicht bestimmbaren Menge des gelblichen Formalddehyds auf die Konzentration gewisser Radikale für Reaktionsraum zu schließen. Die Methode wäre allerdings für Parawasserstoffmethode, bei der man dem reingewaschenen Methan-Parawasserstoff zusetzt und aus der Menge des in Ortho-Parawasserstoff umgewandelten Parawasserstoffes auf die Radikalkonzentration schließt nach der Gleichung

$$\frac{d[\text{H}_2\text{para}]}{dt} = k[\text{H}_2\text{para}][\text{Radikal}] \quad (24)$$

die ganz analog wie Gleichung (19) aufgestellt ist.

V. Zusammenfassung.

1. In einem leicht angereichenen Dreu-Motor, ohne abstriche Zündung wurde ein vorgewärmtes Benzin-Luft-Gemisch kurzzeitig komprimiert, die dabei entstandenen Reaktionsprodukte abgefangen und analysiert. Die bei verwendeter Reaktionswärme konnte aus der Temperaturerhöhung zu seiner Auswertung und Auswertung ermittelt werden.

2. Im Auspuffgas wurden quantitativ bestimmt: Kohlendioxid, Wasser, Sauer, Formalddehyd, Acetaldehyd und höhere Alkohole. Die Peroxyde wurden jodmetrisch abgeschätzt. Für die Alkohole konnte eine obere Grenze angegeben werden, was jedoch weit unterschritten sein kann. Die Alkohole wurden bestimmt: Dimethyläthylhydrat, Methyläthylhydrat, sekundärisch mit Benzaldehydhydrat, tertiärisch mit Acetaldehydhydrat (Acetonehydrat) und schließlich mit fuchschwarzfärbiger Säure (Sauerz Reagenz). Höhere und niedrigere Alkohole bzw. Säuren konnten durch die Verteilungskoeffizienten (die sämtlich neu bestimmt wurden) zwischen Wasser und Äther unterschieden werden. Da bei der Analyse solcher Vorkonzentrate

1) In der späteren Arbeit von L. T. Jensen und J. R. Hayes (2. Amer. chem. Soc. 55 (1933) 2296, der eine Äther ist dieselbe wie in Kolbarts I auf S. 1849) über die photochemische Oxidation des Äthylalkohols wird allerdings nicht die Bildung von  $\text{CH}_2/\text{O}$  diskutiert, das nach unserer Tabelle II über die Reaktion  $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2/\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$  hätte entstehen sein können. Solche würde in der anschließenden Arbeit die Kinetik offenbar nur auf Grund der reißfähigen Druckänderung vorliegt, denn Analysenangaben fehlen. Wir möchten daher die Bildungsmöglichkeit des Formalddehyds aus Ethylen-Äthylalkoholen, eventuell über ein intermediäres Peroxyätherradikal heute noch nicht ausschließen.

186 G. Döschler u. W. Eggenscht, Reaktionsprodukte eines Benzol- $\gamma$ -Isotoms, produktionsmittelte: Fehlerquellen bestehen, wurden auch Einzelheiten angegeben.

3. Sowohl aus der Wärmebilanz, die den Sauerstoffverbrauch liefert, als auch aus der Wasserbilanz kann geschlossen werden: Wenn die gefundenen Mengen Acetaldehyd (und höherer Alkohole) nach dem heute allgemein angenommenen Bruttochema von Pörr, Dyserna und Euzan gebildet wurden, nämlich durch schrittweisen oxidativen Abbau der Kohlenwasserstoffkette, so kann der gefundene Formaldehyd nicht auf dem gleichen Wege entstanden sein.

4. Es wird vermutet, daß der Abbau der Kohlenwasserstoffkette bei der Stufe des Acetaldehyds zu einem gewissen Stillstand kommt, in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund von Pinnerus, daß Acetaldehyd stets Hauptprodukt der Kalkflammenverdünnung ist.

5. Es werden die verschiedenen Bildungsrichtungen für Formaldehyd diskutiert und dabei wahrscheinlich gemacht, daß die Hauptmenge des abgefangenen Formaldehyds in Radikallisten entstanden ist. Möglicherweise wird man bei geschlossenem Aushalt der Methanation der Alkyl- bzw. Alkoxyradikale im Reaktionsraum nachhaken können. Das Verfahren wäre ein gewisses Gegenstück zur Parawasserstoffmethode. Für den vorliegenden Versuch wird ganz roh das Molverhältnis  $\frac{[\text{Formaldehyd}]}{[\text{Benzol}]} \approx 2 \cdot 10^{-4}$  abgeschätzt.

6. Der das Kalkflammenpektrium emittierende Formaldehyd dürfte allerdings aus energetischen Gründen nicht in Radikallisten, sondern durch Radikalrekombination entstanden sein, wobei die Mitwirkung eines  $\text{O}_2$ -Moleküls sehr wahrscheinlich ist.

7. Beim Kettenstart der Vorraktionen ist neben dem rein thermischen Zerfall des Kohlenwasserstoffmoleküls in Radikale als durchaus gleich wahrscheinlicher Vorgang auch der direkte Angriff des  $\text{O}_2$ -Moleküls am Brennstoffmolekül in Betracht zu ziehen.

Braunschweig, Aus dem Institut für Motorforschung  
der Luftfahrtforschungsanstalt Hermann Göring.

TITLE PAGE

II. Papers by Ernst Schmidt and associates at "Institut fuer Motorenforschung der Luftforschungsanstalt Hermann Goering".

1. Die Entstehung von Eisnebel aus den Auspuffgasen von Flugmotoren.  
The formation of vaportrails in the exhaust of airplane engines.

Frame Nos. 199 - 220

000199

Sonderdruck von Heft 41  
der Schriften der Deutschen Akademie der Luftfahrtforschung.

Zur für den Dichtgedruck

Die Entschlung von Ebnchel  
aus den Auspuffgasen von Flugmotoren  
von Ernst Schmidt

Der Deutschen Akademie der Luftfahrtforschung  
vorgelesen  
am 15. März 1940

00200

## Die Entstehung von Eisnebel aus den Auspuffgasen von Flugmotoren

Von Ernst Schmidt

Die Bedingungen für die Eiseinebildung durch die Auspuffgase in einer mäßig, nicht überschüssigen Atmosphäre werden untersucht. Mit Hilfe eines L-Diagramms für niedrige Temperaturen und Drücke wird gezeigt, bei welchen atmosphärischen Zuständen in verschiedenen Höhen Eiseinebildung zu erwarten ist. Dabei ergibt sich, daß die Art des Brennstoffes von wesentlichem Einfluß ist. Zum Schluß werden die möglichen Maßnahmen zur Bekämpfung der Eiseinebildung besprochen.

### I. Einleitung

Bekanntlich beobachtet man hinter Flugzeugen in großen Höhen manchmal die Bildung eines Nebelstreifens, der in einiger Entfernung wieder verschwindet. Bei klarem Wetter ist diese hell beleuchtete Nebelfahne für Kriegeszeuge sehr un bequem, weil sie das Auffinden und die Bekämpfung erleichtert. Da diese Erscheinung nur in großer Höhe bei Temperaturen unter  $0^{\circ}$  auftritt, muß der Nebel ebenso wie die hohen Cirruswolken aus Eispartikelchen oder aus unterkühlten Wassertropfen bestehen. In folgenden sollen die Bedingungen für das Entstehen und Wiederverschwinden solcher Eiseinebildungen hinter Flugzeugen untersucht werden<sup>1)</sup>.

Gelegentlich kommt es auch vor, und zwar schon in geringeren Höhen, daß der von einem Flugzeug hervorgerufene Nebelstreifen sich dauernd vergrößert und zu einer Wolkenbank auswächst. Dann muß in der Atmosphäre ein Zustand der Übersättigung geherrscht haben, und das Flug-

<sup>1)</sup> Versuchsberichte der Deutschen Forschungsanstalt für Segelflug (vgl. ZVL Forschungsbericht Nr. 1134) und die von Herrn Geörgen gezielte Frage, ob sich die Eiseinebildung durch künstliche Trübung der Luft bewerkstelligen läßt, geben die Anregung zu dieser Arbeit.