

bedingter stationärer Zerfall in zwei Phasen. Man kann in Analogie zur Bedingung des Phasenerfalls in thermodynamischen Gleichgewicht $d^2x/dr^2 < 0$ (für freie Energie) unsere Bedingung auch formalieren

$$\frac{d^2A(x)}{dx^2} > 0,$$

da diese Stabilitätsbedingung die vorübergehende ergibt.

Jost¹⁾ hat bereits, ohne Kenntnis der Enskog'schen Arbeiten, die Vermutung ausgesprochen, dass die Brennfächenauflebung als die Auswirkung eines Prinzips schnellster Entropieverzehrung aufzufassen sei. Halten wir uns die Ähnlichkeit zwischen dem stationären und stationären Phasenerfall vor Augen, so liegt es nahe, die statische Gleichgewichtsbedingung $f = \text{Extremum}$ im stationären Fall durch die Forderung $v = \text{Extremum}$ zu ersetzen.

Es sei nebenbei bemerkt, dass nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität auch der Umkehr effekt auftreten muss, der sich darin äußern müsste, dass in einem Feld mit starkem Diffusionsstrom eine locale Aufspaltung senkrecht zum Diffusionsstrom durch ohmsische Umwandlung statt fände.

Bei den Gasentladungen wird die Energie anstatt durch eine chemische Umwandlung durch den elektrischen Strom geliefert. Man muss die Gasentladungen unterscheiden in raumladungsfreie oder Townsendentladungen und raumladungsbeschwerte Entladungen, zu denen die Glüh- und Bogentladungen gehören. Die erste Klasse von Entladungen hat zwischen den Elektroden ein Potential konstanter Feldstärke, die zweite Klasse zeichnet sich durch eine Feldverzerrung aus. Die Townsendentladung existiert nur bei kleiner Stromstärke, dem Übergang zum zweiten Typ vollzieht sich mit steigender Stromstärke, in dem das homogene Feld bei einem kritischen Wert instabil wird. Für Kästner daher vermuten, dass dieser Vorgang eine analoge Bedeutung hat, wie die soeben diskutierte Auflebung einer homogenen Brennfäche.

Wie bereits erwähnt, lag wegen der negativen Charakteristik für Glüh- und Bogentladungen die Aufstellung eines Extremalprinzips für diese besonders nahe. Und zwar bezieht sich die Anwendung auf zwei-erlei Erscheinungen, den normalen Kathodenfall²⁾ und den

1) W. Jost, Z. phys. Chem. 193 (1944) 352

2) H. Steenbeck, Z. f. Phys. 153 (1929) 153

000407

Durchmesser des Lichtbogens¹⁾, im letzteren Fall wird auch speziell vom Steenbeckschen Minimumprinzip gesprochen.

Eine zufällige Störung des homogenen Feldes wird sich dann durch Raumladung verstärkend zum Kathodenfall ausbilden, wenn die Energieabfuhr nach aussen mit geringerer Intensität als der Feldstärke steigt als die Energiebildung; als Stabilitätsbedingung ergibt sich

$$\frac{1}{B(E)} \frac{dB(E)}{dE} > \frac{1}{A(E)} \frac{dA(E)}{dE}$$

E = Feldstärke
B = Energiebildung
A = Energieabfuhr

Die Verzerrung der Feldverteilung durch Raumladung vollzieht sich so weit, bis es durch Kopplung mit kinetischen Vorgängen, für welche vor allem die relativen Geschwindigkeiten und freien Weglängen von Elektronen und positiven Ionen als Parameter zu gelten haben, zu Ausbildung eines stationären Zustandes kommt, der im Zusammenhang mit den kinetischen Bedingungen eine minimale Energieabfuhr nach aussen gewährleistet, d.h., dass bei gegebenem Strom die Potentialverteilung sich so einstellt, dass die Brenns spannung ein Minimum ist, da die Energiebildung (Spannung mal Strom) im stationären Zustand gleich der Energieabfuhr sein muss. Die qualitative, anschauliche Erklärung von Steenbeck für den Kathodenfall beruht ebenfalls auf dem Prinzip der Selbstverstärkung und lautet wörtlich²⁾, der Mechanismus, nach welchem sich ein solches Optimales Feld aufbaut, ist die von Steenbeck beschriebene gegenseitige Steigerung von Ursache und Wirkung beim Aufbau der positiven Raumladung vor der Kathode und der dadurch bewirkten Feldaufstellung, solange das Feld schwächer ist als das Optimale, und die entsprechende Schwächung von Ursache und Wirkung nach Überschreiten des optimalen Feldes.

1) H. Steenbeck, Phys.Z. 33 (1932) 809

2) H. Steenbeck, Z.f.Phys. 72 (1931) 505

100008

4. ^{Unbestimmtheit der Grössen} Umr: die Unbestimmtheit von Grössen in der Anwendung auf den stationären Zustand.

Wir sind im vorgehenden Abschnitt über eine Schwärzigkeit prinzipiellen Charakters hinweg gegangen, deren Besprechung hier, soweit sie im Rahmen dieser Arbeit notwendig erscheint, nachgeholt sei. In der Diskussion über die Auflösung einer homogenen Brennstoffschicht haben wir uns nur für den Diffusionsstrom und dessen Ursache, für die effektive Konzentrationsenke interessiert. Nun sieht man sofort, dass die Reaktionsgeschwindigkeit im Brennfleck umso höher liegt, je niedriger die für die Diffusion wirksame Konzentration ist. Nun widerspricht dieser Zusammenhang von Konzentration und Reaktionsgeschwindigkeit aller Erfahrung und Theorie der normalen Kinetik, und es ist zu fordern, dass für die Reaktion eine andere effektive Konzentration gilt, die mit der Reaktionsgeschwindigkeit synch geht. Diese zwei unterschiedlichen "effektiven" Konzentrationen haben offenbar überhaupt nur eine fiktive, also rein formale Bedeutung und wir stellen die Frage, ob sich ein Konzentrationswert für den stationären Zustand der Brennstoffschicht und scharf definieren lässt. Wir denken uns einen hinreichend kleinen Bruchteil der Brennstoffschicht, dieser umfasst eine scharf angebbare Menge von jeder vorhandenen Atomart, es lassen sich daher die Atomkonzentration exakt angeben. Anders ist es dagegen mit dem für uns ausserordentlich kleinen Bruchteil, der in die Reaktion verwickelten Atome gross sein, die sich gerade im Übergangszustand der Reaktion befinden, d.h. von denen sich weder eindeutig noch scharf aussagen lässt, ob sie schon als abgefragt zu gelten haben oder nicht. Das ist eine atomistische Erklärung des phänomenologisch fest zu stehenden Befundes, dass der Brennstoffkonzentration als Ursache zweier kinetischer Effekte gleichzeitig zwei Werte zukommt, die sich gegensätzlich ändern und somit, wenn wir diese Werte als objektive Grössen ansehen würden, ausschliessen. Dieser Sachverhalt erinnert sehr an quantenmechanische Erörterungen über die Begriffe Welle und Korpuskel, und man darf wohl auch in unserem Fall behaupten, dass es sich um eine wahre Komplementarität der phänomenologisch-kinetisch zu fordernden "effektiven" Konzentrationen handelt, wobei "effektiv" in diesem Zusammenhang dieselbe Rolle spielt, wie in der Quantenmechanik die Ausdrucksweise "klassisch". Denken wir in üblichen "klassischen" ^{klassischen} Begriffen, so hat der Konzentrationsbegriff eine Unschärfe, die umso grösser ist, je stärker die Kopplung

von Diffusion und Reaktion ist. Wir werden in Näherung mit zwei unterschiedlichen effektiven Konzentrationen rechnen dürfen, exakt wäre jedoch wie in der Quantenmechanik mit Größen zu operieren, die des komplementären Charakter angepaßt sind.

Es wird im folgenden klar werden, dass für die Erzeugung und Leitung von Energie und dem Temperaturbegriff ganz entsprechende Überlegungen gelten. Z.B. kommt eine Unschärfe des Temperaturbegriffs in der Flammenfront gleichfalls dadurch zustande, dass ein gewisser Energiebetrag im Zustand der Erzeugung sich befindet, der für die Wärmeleitung eine andere Wirksamkeit hat als für die Reaktionsgeschwindigkeit, sodass auch in diesem Fall mit verschiedenen effektiven Temperaturen für Wärmeleitung und Reaktionsgeschwindigkeit gerechnet werden muss. Als weitere Schwierigkeit kommt hinzu, dass Abweichung von der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung auftreten, wodurch die Anwendung des Temperaturbegriffs nur noch näherungsweise möglich ist.

Da im stationären Zustand immer ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Erzeugung und Dissipation einer Größe herrscht, muss in jedem Fall einer exakten Behandlung geprüft werden, wie weit die üblichen Begriffsbildungen zur Beschreibung hinreichend sind.

5. Stabilitätsüberlegungen zur Verteilung im stationären Zustand.

Wir kommen jetzt zu Erscheinungen, wo man nicht überraschende Unstetigkeiten von Verteilungen beobachtet, sondern wir wollen untersuchen, welche qualitativen Aussagen sich über die Verteilung im stationären Zustand auf Grund von Stabilitätsüberlegungen zur Kopplung zweier irreversibler Vorgänge gewinnen lassen. Wir sind jedoch in Fälle der Flammen in der glücklichen Lage Erscheinungen zu benennen, die wiederum ursächlich mit einer negativen Charakteristik zusammenhängen, die Selbsterregung von Flammenschwingungen in Rohrstecken. Wie in einer früheren Arbeit näher auseinander gesetzt, geben die Flammenschwingungen einen Hinweis auf die Kopplung von chemischer Reaktion sowohl mit Diffusion, wie mit Wärmeleitung in der Richtung der Flammenfortpflanzung.

Während uns die Kopplung von Reaktion und Diffusion in der Brennzone schon aus der Brennstichenaufbau vertraut ist, bedarf die Kopplung mit der Wärmeleitung einer geordneten Betrachtung. Wir vergegenwärtigen uns den Temperaturverlauf in der Flammenfront und machen uns klar, dass eine Ableitung von Wärme aus der Hauptreaktionszone im Gegensatz zur Diffusion von Frischgas in diese Zone

die Reaktionsgeschwindigkeit wegen der Erniedrigung der Reaktions-
temperatur nicht steigert. Von einer Selbstbeschleunigung kann in-
folge dessen keine Rede sein. Jetzt wollen wir aber eine dünne Zö-
ne am Abhang des Temperaturberges ins Auge fassen. Die Energiebil-
anz dieser differentiellen Zone lautet:

Wärmezufuhr + Wärmebildung durch Reaktion = Wärmeabfuhr.
Nun besteht durchaus die Möglichkeit, dass der Temperaturkoeffi-
zient der Wärmebildung grösser ist als der Temperaturkoeffizient
von Wärmeabfuhr weniger Wärmezufuhr. Unter dieser Bedingung, die
formelmässig ganz entsprechend der früher aufgestellten lautet wür-
de, liegt aber eine Selbstbeschleunigung vor, die wiederum eine der-
artige Temperaturverteilung in der Flammenfront herstellt, dass im
stationären Zustand maximale Flammgeschwindigkeit resultiert. Und
es lässt sich feststellen, dass unter den Bedingungen der Flammen-
zündung immer die Voraussetzung der Selbstversteifung des Tempera-
turverlaufs vorliegen muss, denn wäre der Temperaturkoeffizient der
Energieabfuhr grösser als der Temperaturkoeffizient der Energiebil-
dung, so würde die Brennzone zerfliessen und es gäbe nicht erst zur
Zündung kommen. Die Temperaturverteilung wird sich also solange
aufsteigern, bis für jedes Zonenelement gilt¹⁾:

$$\frac{dB(T)}{dT} = \frac{A}{\lambda} \frac{A(T) - B(T)}{dT}$$

A = Energieabfuhr
B = Wärmezufuhr
B = Energiebildung

Unsere Überlegungen gelten für eine rein thermische Flamme ohne
Mitwirkung von Kettenverzweigung. Selbst wenn wir den Gegenfall,
die isotherme Flamme als geg^h Voraus, so gelten ganz entsprechende
Überlegungen für die Radikalkonzentrationen und deren Diffusion
gegen das Frischgas; bei der quantitativen Formulierung muss man
entsprechend die Änderung der Kettenträgerbildung mit der Kettenträ-
gerkonzentration zu Grunde legen. Bei der Mehrzahl der Flammen,
bei denen sowohl Temperatursteigerung wie Kettenverzweigung be-
schleunigend wirken, sind die Überlegungen zu kombinieren, wodurch
sich aber nichts wesentlich Neues ergibt.

Es ist jetzt leicht zu zeigen, dass unsere Überlegungen den Ansät-
zen der thermisch-kinetischen Theorie der Flammenfortpflanzung von
Zeldowitch und Frank-Kammetzki²⁾ widersprechen. Die Differential-
gleichung für das Normale eindimensionale Problem lautet:

- 1) Die in den früheren Stabilitätsbedingungen vor den Differential-
koeffizienten stehenden Faktoren kürzen sich im Gleichgewicht weg
- 2) J.B.Zeldowitch und D.A.Frank-Kammetzki, Acta physicochim.
U.R.S.S. 9 (1938) 341.

$$-\lambda \frac{d^2x}{dx^2} + u c_p \frac{dx}{dx} - Q(x) = 0$$

λ = Wärmeleitfähigkeit x = Ortskoordinate
 u = Flammgeschwindigkeit, c_p = Wärmekapazität
 $Q(x)$ = Wärmebildungsgeschwindigkeit.

Die Wärmebildungsgeschwindigkeit in diesem Ausdruck liefert den für die Anwendung eines Extremalprinzips notwendigen Freiheitsgrad, wobei zu bemerken ist, dass nach der Ausführung des vorigen Abschnittes streng genommen die für die Wärmebildungsgeschwindigkeit $Q(x)$ massgebliche Temperatur von der Wärmeleittemperatur verschieden ist. Die Kopplung von Wärmebildung und Wärmeleitung, die uns in unserer Überlegung leitete, findet in dieser Differentialgleichung volle Berücksichtigung. Was diese Differentialgleichung aber nicht ohne weiteres erkennen lässt, ist die durch die Wärmebildung bewirkte Versteifung der Temperaturverteilung, die der thermisch-kinetischen Theorie der Flammenfortpflanzung das Recht gibt, eine Reaktionszone mit annähernd gleichmässiger Temperaturverteilung von der Vorbereitungszone abzugrenzen. Man müsste das Resultat anzweifeln, wenn man glaubte, dass für die Abfuhr der erzeugten Energie unbedingt ein starker Temperaturgradient vorhanden sein muss, der Widerspruch löst sich, wenn berücksichtigt wird, dass die für die Reaktion gültige effektive Temperatur eine andere Verteilung aufweist als die für die Wärmeleitfähigkeit massgebende. Der in der obigen Begründung der Temperatureinteilung benutzte Temperaturbegriff bezieht sich daher auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei der Temperaturverteilung quer zur Achse der Lichtbogensäule ist der Sachverhalt ganz ähnlich. Hier ist es die Stromdichte i , die eine Funktion der Temperatur ist. Die Stromdichte bestimmt zusammen mit der Feldstärke E die Wärmebildung L gemäss $L = E \cdot i$, so dass Wärmebildung und Wärmeleitung ähnlich wie in der Flammenfront gekoppelt sind. Auch hier ist der Temperaturkoeffizient der Wärmebildung zunächst grösser als der der Wärmeableitung, da andernfalls die Lichtbogensäule zerfliessen würde. Es folgt also auch hier eine Aufsteilung des radialen Temperaturverlaufs in der Säule.

Für den Entladungskanal des Lichtbogens ist nun von Elenbaas und Heller eine Differentialgleichung aufgestellt worden, die die radiale Temperaturverteilung wieder gibt unter der Voraussetzung, dass die Energieableitung nach aussen durch Wärmeleitung und Strahlung geschieht. Unter Berücksichtigung der Zylindersymmetrie und der Rand-

bedingungen lässt sich unter Verwendung der klassischen Wärmeleitungs- und der Wien-Planckschen Strahlungsformel die Energiebilanz des Bogens aufstellen und die Temperaturverteilung ermitteln¹⁾. Sowohl Elenbaas²⁾ als auch andere Autoren²⁾ haben darauf hingewiesen, dass bei der Aufstellung der Planck-Bellerschens Differentialgleichung für den Lichtbogen für ein Extremalprinzip kein Raum ist, vielmehr eine Überbestimmung des Problems vorliegen würde und somit beide Behandlungsweisen nicht miteinander verträglich wären. An der Sachlage ändert sich zwar nichts, wenn man andere Formen der Energieableitung berücksichtigen würde, wodurch lediglich die Differentialgleichung komplizierter würde.

Wir wollen jedoch zeigen, dass das Extremalprinzip in der exakten Theorie, die die Verteilung mit Differentialgleichungen beschreibt, implizit im Ansatz enthalten ist und deshalb logisch gar kein Widerspruch auftreten kann. Zu diesem Zweck brauchen wir uns nur klar zu machen, dass die physikalischen Grundgesetze, auf die wir unsere Stabilitätsüberlegungen aufbauen, die Erhaltungssätze der Energie und der Masse sind. Das Gesetz der Selbstverstärkung bei der Wärmeexplosion beruht auf den Energieerhaltungssätzen, denn der Eintritt einer Wärmeexplosion bei Störung des thermischen Gleichgewichts wird ja durch die Aufstellung einer Energiebilanz und der Anwendung des Energiesatzes abgeleitet. Bei der Erklärung der Kettenexplosion oder der Brennstoffschichtauflösung benutzen wir für die Bilanz den Erhaltungssatz der Massen oder genauer gesagt, der Zahl der einzelnen Atomarten. Für die Bedeutung der Erhaltungssätze des Impulses für Stabilitätsrechnungen haben wir keine Belege gebracht, aber es soll nur erwähnt werden, dass hierfür der Übergang der laminaren in die turbulente Strömung beim Überschreiten des kritischen Wertes der Reynoldsschen Zahl ein bekanntes Beispiel bietet. Die Erhaltungssätze bilden den Ausgangspunkt bei der Aufstellung der Differentialgleichung für den Transport von Masse, Impuls und Energie. In der exakten vollständigen Theorie liegt daher durch das Extremalprinzip überhaupt keine neue Bestimmungsgleichung vor, es kann daher auch nicht von einer Überbestimmung des Problems die Rede sein.

Enskog hat den Extremalsatz aus der Boltzmannschen Fundamentalgleichung der Gaskinetik abgeleitet. Er betrachtet die Abweichung

1) R. Mannkopff, Z.f. Phys. 120 (1943) 228

2) Vergl. R. Rompe u. E. Weisel, Z.f. Phys. 120 (1943) 31.

von der Maxwell'schen Geschwindigkeitverteilung bei Einwirkung einer äusseren Kraft. Die sich für die Abweichung ergebende homogene Integralgleichung ist, wie Hilbert nachwies, nur lösbar, wenn die aus den Erhaltungssätzen folgenden Kontinuitäts-, Bewegungs- und Energiegleichungen gelten. Es ist also auch hier der Zusammenhang von Extremalsatz und Erhaltungssätzen gegeben.

6. Anwendung des Extremalprinzips auf Modellverteilungen zur Bestimmung des stationären Zustandes.

Die bisherigen Ausführungen betrafen lediglich Stabilitätsverhältnisse, für die ein ausdrückliches Extremalprinzip nicht notwendig gewesen wäre. Die Überlegungen sind im Grunde nur Anwendungen der Erhaltungssätze. Es soll jetzt jedoch das Extremalprinzip selbst zur Ermittlung der Verteilung im stationären Zustand herangezogen werden.

Nach der Variationsrechnung müssten wir unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen die sich aus dem Extremalprinzip ergebenden Euler'schen Gleichungen bilden. Dieses Vorgehen müsste uns auf die die Verteilung beschreibenden Differentialgleichungen führen. Wegen der sich hierbei ergebenden mathematischen Schwierigkeiten ist sowohl an der Physik der Flammen als auch der Gasentladungen ein Näherungsverfahren ausgebildet, das auf eine normale Extremalaufgabe der Differentialrechnung hinaus läuft. Es wird nämlich eine bestimmte Art der Feldverteilung ^{mit einem festgelegten Wert} modellmässig angenommen, d.h. eine schematische Verteilungsfunktion wird als bekannt vorausgesetzt und der Extremalwert der Funktion gesucht¹⁾. Wir wollen dies zunächst am Beispiel der Flammenfortpflanzung ausführen, deren Kinetik Zeldowitsch und Semenov unter Zugrundelegung des Prinzips maximaler Flammengeschwindigkeit behandelten²⁾.

Im Gegensatz zur älteren Wärmetheorie der Flammenfortpflanzung, die eine bestimmte Zündtemperatur annahm, bei welcher die Reaktion plötzlich mit hoher Geschwindigkeit einsetzen sollte, setzt die Reaktionsgeschwindigkeit nach der kinetischen Theorie schon bei niedrigen Temperaturen ein und steigt wie üblich exponentiell mit der Temperatur an³⁾. Zur Charakterisierung der Reaktionsgeschwindigkeit

- 1) Für die Extremaltheorie des Kathodenfalls sind diese Überlegungen ausgeführt von R. Seeliger, Phys.Z. 45(1944) 141.
- 2) J.B. Zeldowitsch u.N.Semenoff, Journale exp.theor.Phys.(russ.) 10 (1940) 1116 und 1427.
- 3) Siehe W.Jost, Explosions- u. Verbrennungsvorgänge in Gasen, Berlin 1938.

wählen wir den Faktor f . Im Falle eines isothermen Reaktionsablaufs würde gelten:

$$f \sim e^{-\frac{E}{RT}} \quad (E = \text{Aktivierungsenergie})$$

Im Falle einer grossen Aktivierungsenergie läuft die Reaktion bei einem Anstieg der Reaktionstemperatur von Frischgastemperatur T_0 bis zur Verbrennungstemperatur T_V zum überwiegenden Teil in Höhe der Verbrennungstemperatur ab. Vergewärtigen wir uns nun den ungefähren Temperaturverlauf in der Flammenfront, so lässt sich feststellen, dass wir infolge des fast horizontalen Verlaufs der Temperaturkurve in Höhe der Verbrennungstemperatur annähernd so rechnen dürfen, als ob die ganze Reaktion bei einer effektiven Temperatur T_Z isotherm wenig unterhalb von T_V abläufe. Das bedeutet aber praktisch nichts anderes, als die Annahme, eine Zündtemperatur T_Z im Sinne der Wärmetheorie, die somit durch kinetische Überlegungen unter der Voraussetzung einer grossen Aktivierungsenergie gerechtfertigt werden kann. Der Unterschied gegenüber der Wärmetheorie ist allerdings der, dass T_Z nicht eine konstante vorgegebene Grösse ist, sondern von dem gesamten Temperatur-Zeitablauf der Flammenreaktion abhängt. Das hat zur Folge, dass in unserem Modell T_Z wesentlich höher als die in der Wärmetheorie angenommenen Zündtemperaturen liegt.

Man ist jetzt berechtigt, für die Flammengeschwindigkeit den Ausdruck der Wärmetheorie zu verwenden:

$$u = \sqrt{\frac{\lambda(T_V - T_Z)}{\rho(T_Z - T_0)}}, \quad \lambda = \text{Temperaturleitfähigkeit} \quad \rho = \text{Dichte}$$

zeit $\frac{1}{\rho \cdot c_p}$

in welchem wir noch den die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Temperatur T_Z kennzeichnenden Faktor \bar{v} durch $\rho^{-1} \lambda^{1/2}$ ersetzen.

Aus der sich ergebenden Gleichung ergibt sich nun, dass für den stationären Zustand der Flammenfront gültige T_Z dadurch, dass wir das Prinzip der maximalen Flammengeschwindigkeit anwenden, also nach T_Z differenzieren und das Ergebnis gleich Null setzen. In guter Näherung erhalten wir sodann

$$T_Z = T_V - \frac{RT_V^2}{E}$$

Wir haben also dadurch, dass wir die Flammenfront schematisch in eine Vorbereitungszone und eine Reaktionszone unterteilt haben, wobei wir der letzteren eine in Höhe von T_V liegende mittlere Reaktionstemperatur T_Z zuordnen, das zu dem Extremalprinzip gehörige Variationsproblem in eine gewöhnliche Extremalaufgabe umgewandelt.

Während bei Zeldowitsch und Semenov das Modell einer Hohlkathoden isothermen Reaktionszone aus Gründen mathematischer Vereinfachung angenommen wurde und für die Anwendung des Extremalprinzips jegliche Begründung fehlt, sind die von den Flammenarbeiten unabhängigen, aber ganz ähnlichen Ansätze in der Physik der Gasentladungen das Thema gründlicher Diskussionen gewesen, wobei ein wichtiger und mit unserer Auffassung im wesentlichen übereinstimmender Beitrag von Seeliger stammt¹⁾, ohne das dieser Autor allerdings erkannte, dass das Extremalprinzip durch die Erhaltungssätze bereits in den vollständigen Differentialgleichungen enthalten ist und deshalb ein Widerspruch nicht auftreten kann.

Wir wollen hier kurz die wesentlichen Seiten des Problems für das Steenbecksche Minimumprinzip skizzieren, wegen Einzelheiten sei auf Seeliger und andere Autoren²⁾ verwiesen. Das Prinzip besagt, dass der Durchmesser des Lichtbogenkanals eine solche Größe annimmt, dass bei konstantem Strom die Brennspannung ein Minimum ist. Hier ist einfach das Prinzip einer schnellsten Entropievermehrung invers formuliert, d.h. bei konstantem "Strom" muss die notwendige "Kraft" ein Minimum sein. Was für die Flammenfront die Reaktionszone bedeutet, das ist für den Lichtbogen der Entladungskanal; und zwar hat das Kanalmodell seine besondere Berechtigung, weil sich sowohl beim freien Lichtbogen wie auch bei einer Rohrentladung selbständig und visuell wahrnehmbar ein Kanal bestimmten Durchmessers d , der von den Versuchsbedingungen abhängt, bildet. Nimmt man nun näherungsweise über den gesamten Kanal konstante Temperatur T und damit konstante Stromstärke an, so ist die Energieerzeugung in der Säule eine Funktion der Parameter d , T und der Säulenfeldstärke E . Der Energieverlust der Säule, der im stationären Zustand gleich der Energieerzeugung sein muss, ist abhängig von T und d . Es ergeben sich zwei unabhängige Bestimmungsgleichungen mit drei Unbekannten, nämlich T , d und E . Die zur Bestimmung der Unbekannten notwendige dritte Bedingungsgleichung liefert das Extremalprinzip.

- 1) R. Seeliger, Z.f. Phys. 116 (1940) 207.
- 2) M. Steenbeck, Phys. Z. 33 (1932) 809
R. Rompe und W. Weisel, Z.f. Phys. 120 (1943) 31
R. Mankopf, ebenda 120 (1943) 228.

Die sich aus dem Kanalmodell in Verbindung mit dem Extremalprinzip ergebenden Aussagen, z.B. umgekehrte Proportionalität zwischen E und \sqrt{I} , sind im besten Einklang mit dem Experiment.

Ganz ähnlich ist die Sachlage bei dem in den Elementarvorgängen noch komplizierteren Problem der Extremaltheorie des Kathodenfalls. Wir begnügen uns mit dem Hinweis, dass die wahre Feldverteilung durch ein Näherungsmodell von Engel und Steenbeck mit linearem Feldstärkenabfall im Kathodenfallgebiet ersetzt wird und dadurch das Variationsproblem der richtigen Feldverteilung in ein gewöhnliches Extremalwertproblem umgewandelt wird¹⁾.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die Annahme eines vereinfachten Modells der Verteilung im stationären Zustand das Extremalprinzip gegenüber der vollständigeren Theorie mittels Differentialgleichungen erst einen heuristischen Wert besitzt. Vom logischen Standpunkt aus bedeutet diese Aussage, dass zwar in der exakten Theorie das Extremalprinzip ähnlich in den Differentialgleichungen enthalten ist, da in beiden Fällen die Erhaltungssätze die physikalische Grundlage bilden, dass aber das speziellere Extremalprinzip zusammen mit unabhängigen und mit dem Prinzip verträglichen Modellannahmen einen neuen Aussagenbereich bildet, wobei die Ergebnisse umso genauer mit der Wirklichkeit übereinstimmen, je brauchbarer das Modell ist. Als grundsätzlich wichtig sei hervorgehoben, dass durch die Hinzunahme von Modellvorstellungen für den stationären Zustand das Extremalprinzip der Kinetik einen selbständigen, unabhängigen Anwendungsbereich und damit seine eigene Bedeutung und Lebensberechtigung erlangt. Bei der Aufstellung eines geeigneten Modells können Stabilitätsüberlegungen von Nutzen sein, wie am Beispiel der Flammenfront erläutert wurde.

Stationäre Zustände sind in der unbelebten und belebten Natur in mannigfacher Form verwirklicht und die phänomenologische Kinetik dürfte gerade in den Fällen von Vorteil sein, wo es an einer genauen Kenntnis der Elementarvorgänge mangelt. Vor allem dürften Probleme der Astro- und Geophysik zu einer Bearbeitung in diesem Sinne verleiten. Daneben stellen alle Organismen Systems im stationären Zustand dar und es ist zu vermuten, dass gerade hier die Methode von Vorteil sein wird.

1) Vergl. R. Seeliger, Phys.Z. 45 (1944) 141, Z.f.Phys.122(1944) 209

TITLE PAGE

4. Zur Struktur und Verbrennungskinetik von Diffusionsflammen, by H. Behrens.
On the structure and combustion kinetics of diffusion flames, by H. Behrens.

Frame Nos. 417 - 420

- ... eine Änderung des Brechungsindex. Die hiermit verbundene Ablenkung des Lichtstrahles zeichnet sich im Schattenbild als Hell-Dunkel-Streifen ab.
- 1) Vergl. H. Schardin in "Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften", Band 20 (1942) Seite 303. Das hier in Anwendung gekommene Verfahren ist dort Seite 349 ff. näher beschrieben.
 - 2) H. Behrens, "Abbildungstechnik".

-2-

000418

Da sich in der kohlenstofffreien Wasserstoffflamme kein Russ bilden kann, erklärt sich ohne Weiteres das Fehlen eines Effektes im Schattenbild der Diffusionsflamme. Da ferner im Schattenbild der Diffusionsflamme jegliche Andeutung der Leuchtzone sowohl des Wasserstoffes als auch der Kohlenwasserstoffe fehlt, muss der weitere Schluss gezogen werden, dass in der Brennzonen von Diffusionsflammen keine starken Temperatur- oder Dichtegradienten vorhanden sind.

Hiernach ist also anzunehmen, dass ein wesentlicher Bruchteil des Kohlenwasserstoffes nicht als solcher verbrennt, sondern vor der Oxydation durch rein thermische Einwirkung zu Russ und Wasserstoff gespalten wird, wobei die Menge mit der Crackgeschwindigkeit steigt. Man kommt zu dem in Abb. 4 wiedergegebenen schematischen Bild des Aufbaues der Brennzonen, wenn zur Vereinfachung von der Verdünnung der Frischgase durch Verbranntes abgesehen wird. Für die Verfolgung der Verbrennungskinetik in Diffusionsflammen ist daher grundsätzlich davon auszugehen, dass effektiv zur Oxydation ein Brennstoffgemisch aus Russ, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen vorliegt, wobei Letztere im Allgemeinen thermische Umwandlungsprodukte des Ausgangskohlenwasserstoffes darstellen. Da Russ nun im Wesentlichen reine Kohlenstoffteilchen darstellt, kann auf die Untersuchungen über die Verbrennung des festen Kohlenstoffs zurückgegriffen werden, die als wesentliches Ergebnis gezeigt haben, dass reine Kohlenstoffteilchen schwer sünden und recht langsam verbrennen, dagegen ein Gehalt an flüchtigen Bestandteilen die Oxydation wesentlich fördert. ³⁾ Auf die Verhältnisse in der Diffusionsflamme übertragen folgt, dass die Disproportionierung des Ausgangskohlenwasserstoffes in Russ und Wasserstoff ein außerordentliches Hemmnis für die Verbrennung bedeutet, das umso stärker ausgeprägt ist, je höher das C/H-Verhältnis steigt.

Einige Besonderheiten von Verbrennungsvorgängen der Praxis, bei denen die Komponenten durch Diffusion in der Flamme sich vermischen, werden durch diese Überlegung verständlich: Die

- 3) Vergl. die ausführliche Darstellung von K. Fischbeck in "Chemie - Ing." Band 3/1 (1937) Seite 242 insbesondere Seite 273.

Vertreibung des Wasserstoffs vor dem Kohlenstoff sowie die Schwierigkeiten in der Feuerung von hochmolekularen Aromaten in technischen Ölf Feuerungen und die Nachteile aromatischer Anteile in Lenabystrohm. Diese schwierige Verbrennung von Aromaten gegenüber Kohlenwasserstoffen nicht aromatischer Natur dürfte zum Teil auch auf deren Gaseffizienz zurückzuführen sein. Allerdings zeigt der starke Hell-Dunkel-Effekt im Schattenbild des relativ stabilen Acetylen (Fig. 1), dass dem hohen C/H-Verhältnis bei den langen Reaktionszeiten in der Brennung von Diffusionsflammen mehr Gewicht als der Gaseffizienz beizulegen ist, sodass der Effekt beim wasserstoffarmen Acetylen stärker ist als bei Äthan und anderen gasförmigen Paraffinen.

47 Siehe z. B. E. Berl "Chemie - Ing. Technik, Band I (1934) Seite 311.



Abb. 1
Schattenbild einer Flamme von $C_2H_2 + CO_2$, in der Luft brennend.

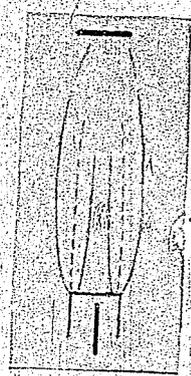


Abb. 2
Schematische Skizze der Flamme in Abb. 1

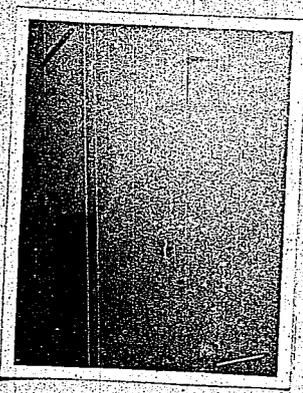


Abb. 3
Schattenbild einer Flamme von $H_2 + CO_2$, in der Luft brennend.

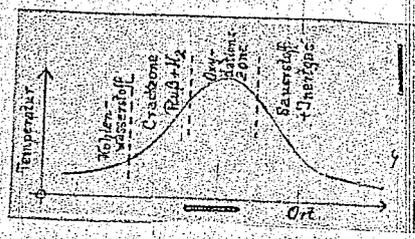


Abb. 4
Aufbau der Brennzone einer Diffusionsflamme (schematisiert)

TITLE PAGE

5. Stand der kinetischen Theorie der Flammenverbrennung.
H. Behrens.
Status of the kinetic theory of flame combustion,
by H. Behrens.

Frame Nos. 421 - 439

000421

Stand der kinetischen Theorie der Flammenverbrennung.

von
E. Behrens.

Übersicht:

Nach einer Auseinandersetzung mit den Begriffsbildungen der Verbrennungslehre werden die Ergebnisse insbesondere russischer Arbeiten über Flammenfortpflanzung und die Kinetik von Flammenreaktionen kritisch revidiert und die Grenzen der gegnerischen Theorie und deren Entwicklungsmöglichkeiten aufgezeigt.

Gliederung:

- 1.) Abgrenzung und Erläuterung des Stoffgebietes.
- 2.) Theorie der Flammenfortpflanzung in Gasen.
- 3.) Kinetik von Flammenreaktionen in der Gasphase.
 - a) Druck- und Temperaturabhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit.
 - b) Konzentrationsabhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit.
 - c) Anwendung auf Kohlenoxydverbrennung und Absolutwert der Verbrennungsgeschwindigkeit.
 - d) Grenzen der gegnerischen Theorie und deren Entwicklungsmöglichkeiten.
- 4.) Theorie der heterogenen Verbrennung.

Stand der kinetischen Theorie der Flammenverbrennung.

1.) Abgrenzung und Erläuterung des Stoffgebietes.

Wird ein Gebiet, das seine Grundlegung den Anwendungen verdankt, wissenschaftlich durchgearbeitet und von den Elementarvorgängen her aufgebaut, so zeigt es sich oft, dass die Begriffsbildungen schärfer gefasst und vielleicht auch zweckmäßig abgeändert werden sollten. Während die Verbrennungs- und Explosionserscheinungen, die oft zusammen genannt und auch begrifflich weitgehend identifiziert werden, zunächst ein verhältnismäßig isoliertes Gebiet der Ingenieurwissenschaften und technischen Chemie waren, ist in den letzten 15 Jahren insofern eine Wandlung eingetreten, als mit der Ausbreitung der Lehre der Kettenreaktionen die physikalische Chemie, in Sonderheit die Kinetik, sich in zunehmendem Maße diesen Erscheinungen angenommen hat. Insbesondere konnten Comenoff und Mitarbeiter in Fortsetzung ihrer kinetischen Arbeiten und älteren Überlegungen von van 't Hoff die Selbstzündung von explosiblen Gasgemischen auf zwei theoretisch-quantitativ behandelbare Grunderscheinungen zurückführen, die als Wärme- und Kettenexplosion bezeichnet werden und für die Vorgänge im Dieselmotor sowie für die Klopferscheinungen im Otto-Motor grundlegende Bedeutung gewonnen haben. Es ist angebracht, den Begriff der Explosion in engeren Sinne überhaupt auf Selbstzündungsvorgänge zu beschränken. Dem Gegensatz zu den Explosionserscheinungen bilden in dieser Terminologie die Verbrennungsvorgänge - in engeren Sinn -, die nur durch Fremdzündung ausgelöst werden können. Bei der Verbrennung ist es unterscheidbar zwischen normaler Verbrennung, wie sie von der Bunsenbrennerflamme bekannt ist, und zwischen detonativer Verbrennung, z.B. von Kohlenwasserstoff-Sauerstoffgemischen in Rohrleitungen. Während die Verbrennung in der Flamme je nach Reaktionsfähigkeit des Gemisches mit einer Geschwindigkeit von etwa 0,2 bis 10 m fortschreitet, ist die Geschwindigkeit der detonativen Verbrennung gegeben durch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der vorwiegend von hydrodynamisch-thermodynamischen Faktoren abhängigen Stoß- oder Detonationswelle, die in der Größenrechnung von einigen km/sec. liegt.

Findet eine Verbrennung in einem abgeschlossenen Gefäß oder Zylinder statt, so steigen im Laufe des Verbrennungsprozesses Temperatur und Druck des Gasgemisches an, was eine fortlaufende Beschleunigung des Vorganges bewirkt, so dass der Vorgang seiner äußeren Erscheinung nach einer echten Explosion ähnlich wird, ganz abgesehen davon, dass ein unverbrannter Restteil infolge der Temperaturerhöhung durch Kompression und Wärmeleitung selbstzündend und damit explosiv reagieren kann (Klopfen des Otto-Motors). Zugrunde liegt jedoch auch der Verbrennung in abgeschlossenen Zylinder der Prozess der normalen Verbrennung, nur dass durch die besonderen äußeren Bedingungen Sekundäreinflüsse sich wesentlich überlagern.

Die normale Verbrennung ohne störende Nebenumstände kann am besten an der Flamme auf einem Bunsenbrenner oder in einer einseitig geschlossenen Rohrstricke untersucht werden, wo bei einer Messung der Verbrennungsgeschwindigkeit wegen ihrer Einfachheit besonders gern die Bunsenbrennermethode angewandt wird. Als kennzeichnend für die ungestörte Verbrennung darf der Ablauf unter konstantem Druck angesehen werden, d.h. sie ist ein isobarer Vorgang.

Art der Zündung	Selbstzündung	Fremdzündung
Bezeichnung der Reaktion	Explosion	Verbrennung normal schnell
Gasgemisch	Wärme oder Kettenexplosion	isobar unter Druck- u. Temperaturerhöhung
Beispiel	Dieselprozess Klopfen des Otto-Motors	Flamme Verbrennung in einer od. Otto- in Rohr-Motor stricke
Pulver	Verpuffung	Rakete Verbrennung in Geschütze
Beispiel		Granate

Die Begriffsbildungen, die weitgehend auf den Untersuchungen der homogenen Verbrennungen in der Gasphase abgeleitet sind, lassen sich auch ohne weiteres auf die heterogenen Erscheinungen an Pulvern oder Explosivstoffmassen übertragen, wie das in vorstehendem schon dargestellt ist. Sines weiteres speziellen Typ stellt die Verbrennung in der kalten Flamme dar, die von manchen Autoren, besonders in der angelsächsischen Literatur, nicht ganz glücklich als langsame Verbrennung bezeichnet wird. Es ist üblich, auch in jenen Fällen von Verbrennung zu sprechen, wo kein Oxydationsvorgang zu Grunde liegt, z.B. bei der HCl-Flamme; in diesem allgemeineren Sinn ist auch die Verbrennungsgeschwindigkeit zu verstehen. Für die theoretische Behandlung ist es gleichgültig, ob eine Oxydation oder eine andere exotherme Reaktion vorliegt.

Grundsätzlich anders werden die Verhältnisse, wenn nicht wie bisher angenommen, Brennstoff und Sauerstoff vorgegischt sind, sondern diese erst zueinander transportiert werden müssen; bei der homogenen Verbrennung spricht man dann von einer Diffusionsflamme (z.B. leuchtende Bunsenbrennerflamme), weil Brennstoff und Sauerstoff erst nach Diffusion in Reaktion treten können. Bekannte Beispiele auf heterogenem Gebiet liefern die Kohlenstaub- und Ölfeuerungen, bei denen der Diffusionsnach ein Aufbereitungsprozess vorbergeht, wie Verbrennung nicht vorgezischter Systeme soll hier nicht behandelt werden.

Dieser Aufsatz soll kritisch die neueren und z.T. schwer zugänglichen Ergebnisse der Untersuchungen zur Verbrennung in der Flamme wiedergeben, da neuerdings auch dieses Gebiet eine quantitative Durcharbeitung erfahren hat und in die Gesamtgebiete der physikalisch-chemischen Kinetik eingegliedert worden ist. Dies ist umso beachtenswerter, als auch die isobare Verbrennung für die Vertriebszwecke von Bedeutung geworden ist und in diesen Zusammenhang die Arbeiten ausländischer, insbesondere der auf dem Verbrennungsgebiet erfolgreichsten russischen Vorschaustratten, unsere Aufmerksamkeit verdienen. Zunächst wird die homogene Verbrennung behandelt, in

1) Bezüglich der Anwendung der thermisch-kinetischen Theorie auf heterogene Verbrennung siehe A.F. Belajev, Acta Physicochim. U.R.S.S. 8(1938)763 und 19(1941) 523.

412.5

2.) Theorie der Flammenfortpflanzung in Gasen

Die langsame Verbrennung stellt eine chemische Reaktion dar, die sich selbständig gegen das Frischgas mit einer bestimmten, experimentell leicht meßbaren Fortpflanzungsgeschwindigkeit fortpflanzt. Die Fortpflanzung stellt dabei ein charakteristisches Merkmal dar, das zunächst in einem Maße in Vordergrund des Interesses stand, dass darüber die zugrundeliegende chemische Reaktion fast vergessen wurde. Maßgebend für den Gesamtprozess sind die chemischen Reaktionsvorgänge, charakterisiert insbesondere durch die Reaktionsgeschwindigkeit, sowie physikalische Transportvorgänge, die als Sekundärerscheinungen von den Reaktionsvorgängen abhängig sind. Während in der ersten Theorie der Verbrennung, der sogenannten Wärmetheorie¹⁾, die Abgabe der im Verlauf der Reaktion frei werdenden Reaktionswärme an das Frischgas ausschließlich betrachtet wurde, erkannte man nach der Entdeckung der Kettenexplosionen, verursacht durch zusätzliche Produktion von aktiven Teilchen durch Kettenverzweigung, dass von gleicher Wichtigkeit für die Flammenfortpflanzung die Diffusion aktiver Teilchen in das Frischgas sei. Während die Vernachlässigung des letzteren Transportvorganges noch nicht als ein grundsätzlicher Mangel angesehen zu werden braucht, kann die Wärmetheorie vor allem deshalb nicht als Basis einer fruchtbaren Diskussion dienen, weil sie durch Einführung einer Zündtemperatur, bei deren Erreichung die Reaktion sprunghaft einsetzen soll, eine tiefer-

¹⁾ Eine neuere Darstellung der Wärmetheorie bei G. Dornhöfer, Z.f. Elektrochemie 46 (1940) 501.

gehende reaktionskinetische Betrachtung unmöglich macht. Erst wenn man die Abhängigkeit der Zündtemperatur von der Induktionszeit und von einer vorgegebenen Radikalkonzentration berücksichtigt und so durch eine Hintertür die reaktionskinetischen Vorgänge in die Betrachtung einführt, kann die Wärmetheorie in gewissen Grenzen von Nutzen sein.

Für die Verbrennungsgeschwindigkeit v gilt der Zusammenhang

$$v = \frac{\lambda + \rho \cdot \frac{\gamma v - \lambda_0}{\lambda_0 - \lambda_0}}{c + \rho} \cdot \frac{\gamma v - \lambda_0}{\lambda_0 - \lambda_0} \quad (1)$$

- λ = Wärmeleitfähigkeit,
- ρ = Dichte des Ausgangsgemisches,
- c = mittlere spezifische Wärme,
- T = Temperatur
- F = Geschwindigkeitsfaktor (Reziproke der zum vollständigen Reaktionsablauf notwendigen Zeit)
- α = Ausgangszustand,
- β = Zustand an der Zündstelle,
- v = Verbrennungs- oder Endzustand.

Eine vollständige Theorie der langsamen Verbrennung muss von der Reaktionskinetik ausgehen und ausserdem sowohl die Diffusions- wie die Wärmeleitvorgänge in gleicher Weise berücksichtigen.¹⁾ Das letztere ist insofern besonders einfach, weil nach der kinetischen Gastheorie die Koeffizienten der Temperaturleitfähigkeit und der Diffusion eines reinen Gases exakt, eines Gemisches umso annähernder gleich sind, je weniger sich die Komponenten im Molekulargewicht unterscheiden. Beachtet man sodann noch, dass die Differentialgleichungen der Wärmeleitung und der Diffusion formal gleichartig gebaut sind, so kann man, wie Zeldowitsch und Frank-Kamenetaki²⁾ zeigen konnten, nach den obigen Voraussetzungen die Ähnlichkeit von

1) Vgl. dazu insbes. W. Joet: Explosions- und Verbrennungsvorgänge von Gasen, Berlin 1938.
2) J.B. Zeldowitsch u. D.A. Frank-Kamenetaki, Acta physicochim. U.R.S.S., 9 (1938), 341.

- 1) Vgl. hierzu insbes. W. Justi: Explosions- und Verbrennungsvorgänge von Gasen, Berlin 1938.
 2) J.S. Zeldowitsch u. D.A. Frank-Kamenetski, Acta physicochim. U.R.S.S., 9 (1938), 341.

- 6 -

000427

Temperatur- und Konzentrationsfeld ableiten, die sich in der Formel ausdrückt:

$$\frac{T_x - T_0}{a_x - a_0} = \frac{v_x - v_0}{a_x - a_0}$$

wo a Konzentration eines Ausgangs- oder Verbrennungsproduktes und die Indices 0 , v und x sich auf Ausgangszustand, Verbrennungszustand oder auf die Stelle x in der Brennschicht beziehen. Durch diese Beziehung sind beide in Betracht zu ziehenden Transportvorgänge in einfachster Weise gekoppelt, womit eine wesentliche Vereinfachung in der mathematischen Behandlung, insofern erzielt ist, als eine einzige Differentialgleichung, z.B. die der Wärmeleitung, für den Ansatz ausreicht, wenn zudem die Gültigkeit des Arrhenius'schen Geschwindigkeitsausdrucks:

$$k = a e^{-\frac{E}{RT}}$$

- k = Geschwindigkeitskonstante
 E = Aktivierungsenergie
 R = Gaskonstante
 T = absolute Temperatur

und die Aktivierungsenergie E als nicht klein ($E \gg \frac{RT}{2}$) angenommen wird, so dass die Reaktion zum überwiegenden Teil in der Nähe der Verbrennungstemperatur stattfindet und die zur Erreichung der "Reaktionszone" auf Verbrennungstemperatur notwendige Wärmemenge näherungsweise vernachlässigt werden darf, wird die Integration der zugehörigen Differentialgleichung relativ einfach und führt zu folgendem Ausdruck für die Verbrennungsgeschwindigkeit v :

$$v = \frac{1}{\rho L} \left(2 \lambda v \right)^{\frac{1}{2}} u dT, \quad (2)$$

wo L Heizwert des Ausgangsgases, λ die Wärmeleitfähigkeit der Reaktionsprodukte für T_v , E die Reaktionswärme und u die Reaktionsgeschwindigkeit in der Volumeneinheit bedeuten,

- 7 -

Wegen der Notwendigkeit von Näherungsmahnahmen ist auch die Formel (2) der neueren, "thermisch-kinetischen" Theorie nicht als exakt gultig zu betrachten, wohl aber dürfen die Vorstellungen über den Reaktionsablauf und den Mechanismus der Flammenfortpflanzung als theoretisch begründet gelten, weshalb auf dieser Basis eine fruchtbare Diskussion der Kinetik der langsamen Verbrennung aussichtareich erscheint. Damit gewinnen die Bemerkungen, aus den experimentell leicht zugänglichen Verbrennungsgeschwindigkeiten Rückschlüsse auf Kinetik und Mechanismus der Flammenreaktionen zu ziehen, Aussicht auf Erfolg. Dieses Ergebnis ist umso bemerkenswerter, als eine reaktionskinetische Untersuchung von schnellen Reaktionen bei hohen Temperaturen methodisch recht schwierig ist, andererseits aber von großem Interesse ist, können doch die Ergebnisse auch der Aufklärung von Explosionsvorgängen sowie der allgemeinen Reaktionskinetik zugute. Von Wichtigkeit ist die Aufklärung der Gesetzmäßigkeiten der Verbrennung nicht zuletzt für die vollkommene technische Beherrschung eines Verbrennungsvorganges.

5.) Kinetik von Flammenreaktionen in der Gasphase.

Der Ausbau der thermisch-kinetischen Theorie der Flammenfortpflanzung zu einer Kinetik der Flammenreaktionen mit der speziellen Anwendung auf die CO-Verbrennung wurde von Zeldovitch und Semanoff¹⁾ vorgenommen. In folgenden sollen vor allen die allgemeinen Leitgedanken der Methode wiedergegeben werden. Insbesondere wird Wert darauf gelegt werden, wie weit eine Kopplung zwischen den in die Theorie eingehenden, verschiedenen Voraussetzungen und den Ergebnissen vorhanden ist, und was die Methode noch zu leisten vermag, wenn eine Voraussetzung nicht mehr erfüllt ist.

1) Zeldovitch und Semanoff, Journ. exp.theor.Physik (russ.) 10 (1940) 1116.

a) Druck- und Temperaturabhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit.

Zur kinetischen Aufklärung einer Reaktion wird zunächst deren Abhängigkeit von Druck, Temperatur und den Konzentrationen, d.h. der Reaktionsordnung bezüglich der Reaktionspartner untersucht. In gleicher Weise wird auch hier vorgegangen, wobei als wichtig zu beachten ist, dass die Verbrennungsgeschwindigkeit v proportional der Wurzel aus der Reaktionsgeschwindigkeit ist, eine Tatsache, die auch in der Formel (1) der Wärmetheorie zum Ausdruck kommt und deshalb als gleichartiges Ergebnis beider Theorien als gesichert angesehen werden darf.

Soweit nur dieser Zusammenhang zwischen v und u wesentlich, lassen daher auch Wärmetheorie und Kinetisch-thermische Theorie zum gleichen Resultat bezüglich der Gesetzmäßigkeiten führen. Dies ist der Fall für den Druckeinfluss. Es gilt die Beziehung $u \sim p^n$, wo n die Ordnung der Plasmareaktion bedeutet. Wegen $v \sim u^{\frac{1}{2}}$ folgt daraus $v \sim p^{\frac{n}{2}}$. Liegt also z.B. eine Reaktion 2. Ordnung der Verbrennung zu Grunde, so ist v unabhängig vom Druck.

Bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Verbrennung kommt bereits die Überlegenheit der Reaktionskinetischen Betrachtungsweise klar zum Ausdruck. Nach der Wärmetheorie müsste bei Annäherung der Ausgangstemperatur an die Zündtemperatur ein sprunghafter Anstieg der Verbrennungsgeschwindigkeit eintreten. Diese Aussage wird durch die experimentellen Befunde nicht bestätigt. Sachsse¹⁾ fand bei Untersuchungen mit Kohlen-Sauerstoffgemischen eine stetige Zunahme bis zu Ausgangstemperaturen von 1000° C. Auf Grund der Wärmetheorie lassen sich solche Befunde nur durch Annahme von hohen Zündtemperaturen verstehen.²⁾

1) Sachsse, Z. Phys. Chem. A 180 (1937) 305.

2) Siehe hierzu die ausführliche Diskussion des Verfassers in der Arbeit "Untersuchungen über Aussehen und Gestalt von Brennerflammen".

Zeldowitsch und Semennoff gehen in der Festlegung der Temperatur des überwiegenden Reaktionsablaufs von der Formel (4) der Wärmetheorie aus und berücksichtigen die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit dadurch, dass sie eine Reaktionszeit $\tau = \frac{1}{k}$ einführen und diese gleich

$$\tau = \frac{1}{k} = e^{\frac{E}{RT}}$$

setzen. Sodann setzen die Autoren stillschweigend und ohne nähere Begründung ein Extremalprinzip im Bereich der Verbrennung voraus, differenzieren, um maximale Flammgeschwindigkeit zu erhalten, wie üblich, den sich ergebenden Ausdruck und setzen den Differentialquotienten gleich Null. In guter Näherung ergibt sich dann

$$T_s \approx T_v - \frac{RT_v^2}{E} \quad (5).$$

Dieses Vorgehen muss wegen der Wahl einer Formel der Wärmetheorie zunächst als inkonsequent erscheinen. Dadurch, dass eine Reaktionszone als Näherungsmodell der Brennsone in der thermisch-kinetischen Theorie angenommen werden und mit isothermer Reaktions-temperatur T_s in der Reaktionszone gerechnet wird, kehrt man bezüglich der praktischen Rechnung zur Wärmetheorie zurück, allerdings mit dem grundsätzlichen Unterschied, dass die Zündtemperaturen zu wesentlich höheren isothermen Reaktionstemperaturen geworden sind und das ganze Verfahren als Näherungsverfahren erkannt und kinetisch fundiert ist. Eine nähere theoretische Fundierung hat die ganze Methode einschliesslich der Verwendung des Extremalprinzips zur Gewinnung einer Bestimmungsgleichung für T_s in einer Arbeit des Verfassers erfahren¹⁾. Unter Heranziehung von Untersuchungen zur Gaskinetik von Emskog und über Gasentladungen von Steenbeck, Seeliger und anderen konnte gezeigt werden, dass ein allgemeines Prinzip der schnellsten Entropievermehrung besteht, das zur Grundlage einer phänomenologischen Kinetik gemacht werden kann. Das Extremalprinzip führt bei exakter Behandlung eines stationären Zustandes auf ein Problem der Variationsrechnung, dessen Lösung die genaue Verteilung von Temperatur und Konzentration in der Flammenfront ergeben müsste; wegen der Kompliziertheit ist es jedoch zweckmässig, ein Näherungsmodell mit einem freien Parameter für die Verteilung zu wählen, wo dann die

1) H. Behrens, Der Emskogsche Extremalsatz als Grundlager einer phänomenologischen Kinetik und seine Anwendung auf Flammen und Gasentladungen.

Bestimmung des Parameters auf eine Extremalwertaufgabe der Differentialrechnung hinaus läuft. Das Röhrenmodell für die Flammenfront beruht auf der Annahme einer isothermen Reaktionszone, der freie Parameter ist die Reaktionstemperatur. Die Annahme einer isothermen Reaktionszone verbietet an sich die Benutzung der Formel (1) der Wärmttheorie, da diese unter der Annahme eines linearen Temperaturverlaufs in der Reaktionszone abgeleitet ist. Wie jedoch näher gezeigt werden konnte, kann auch bei annähernd gleichmässiger Reaktionstemperatur durch Kopplung von Wärmeerzeugung und Wärmeableitung im stationären Zustand eine Wärmeleitung zum Frischgas bewirkt werden, so dass gewissermassen mit einer speziell für die Wärmeleitung massgeblichen effektiven Temperatur zu rechnen ist, die von der effektiven Reaktionstemperatur verschieden ist. Infolge der Existenz zweier effektiver Temperaturverläufe, für Reaktion und Wärmeleitung, darf in Näherung mit der Formel der Wärmttheorie operiert werden.

Um den Einfluss der Ausgangstemperatur auf die Dichte auszuschalten, ist es vorteilhaft, die Massenverbrennungsgeschwindigkeit $m = u \cdot f$ einzuführen, so dass in dem sich ergebenden Ausdruck für m keine unmittelbar von T_0 abhängige Grösse mehr vorkommt. Sieht man von der Temperaturabhängigkeit von λ und w ab, so ergibt sich, da allgemein $u \propto \frac{-E}{RT}$ ist,

$$m \propto \frac{-E}{T_{\text{eff}} \cdot R} \cdot T_{\text{eff}} = \text{effektive Reaktionstemper.}^{1)}$$

Aus dem Ausdruck folgt der lineare Zusammenhang zwischen $\lg m$ und $\frac{1}{T_{\text{eff}}}$; durch eine Auftragung von $\lg m$ gegen $\frac{1}{T_{\text{eff}}}$ wäre also eine Bestimmung von E aus der Neigung der sich ergebenden Geraden möglich. Da T_{eff} nicht ohne weiteres bekannt ist, andererseits die Verbrennungstemperatur T_v sich im allgemeinen ohne grundsätzliche Schwierigkeiten berechnen lässt, und T_v eine mehr oder weniger gute Näherung für T_{eff} darstellt, solange die Reaktion eine starke Temperaturabhängigkeit zeigt, kann man ohne bedeutenden Fehler $\lg m$ gegen $\frac{1}{T_v}$ auftragen zur Ermittlung der Aktivierungsenergie. Der aus der Neigung der Geraden abzuleitende Wert fällt allerdings wegen der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit und anderer Glieder in dem Ausdruck für die Verbrennungsgeschwindigkeit um eine Grösse der Ordnung $R \cdot T_v$ zu hoch aus.

1) Wir bevorzugen die Bezeichnung T_{eff} , um ausdrücklich von dem Begriff einer Zündtemperatur im Sinne der Wärmttheorie abzurücken.

b) Konzentrationsabhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit.

Ein wichtiges Merkmal für jede Reaktion und die Grundlage jeder reaktionskinetischen Untersuchung stellt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der reagierenden Komponenten dar, d.h. die Reaktionsordnung. Die Ermittlung der Ordnung der Flammenreaktion aus der Verbrennungsgeschwindigkeit sollte nun verhältnismäßig leicht sein, da sowohl die Formel (1) der Wärmetheorie, wie auch die Formel (2) der neuen Theorie die Verbrennungsgeschwindigkeit v und Reaktionsgeschwindigkeit R in dem Sinne verknüpfen, dass R proportional v^2 ist; aus der Konzentrationsabhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit ließe sich daher auf dem Boden der Wärmetheorie auf die Kinetik der Flammenreaktion schließen, wenn nicht infolge des Nichtisothermen Ablaufs zwei wesentliche Eigenheiten der Flammenreaktion mitspielten, deren Berücksichtigung wesentliche zusätzliche Überlegungen fordert:

- 1.) bei der effektiven Reaktionstemperatur liegen nicht die bekannten Ausgangskonzentrationen des Gemisches vor, sondern infolge teilweiser Abreaktion ist mit abweichenden effektiven Konzentrationen zu rechnen;
- 2.) durch Variation der Gemischzusammensetzung tritt, besonders infolge Änderung der Verbrennungstemperatur, auch eine Änderung der effektiven Reaktionstemperatur ein.

Das Verdienst von Zeldowitsch und Semonoff besteht hauptsächlich darin, diese Schwierigkeiten klar aufgespiegelt und Wege gefunden zu haben, die trotzdem in verhältnismäßig einfacher Weise eine reaktionskinetische Behandlung der Flammenreaktion ermöglichen.

Zu einer Abminderung der effektiven Konzentrationen geht man von der Überlegung aus, dass bei der effektiven Reaktionstemperatur solche Konzentrationen der Reaktionspartner vorliegen müssen, dass bei der nachfolgenden adiabatischen Weiterreaktion bis zu den Endprodukten eine Reaktionswärme entsteht, die gerade eine Temperaturzunahme bis zur Verbrennungstemperatur hervorruft. Befand sich im Ausgangsgemisch eine Komponente in Unterschuss, so wird, von Sekundärre-

einflüssen abgesehen, die oberhalb T_{eff} freiwerdende Reaktionswärme von der Konzentration der überschüssigen Komponente unabhängig und allein durch die Konzentration der anderen Komponente bestimmt sein. Für effektive Konzentration C_{eff} der mangelnden Komponente gilt daher

$$C_{\text{eff}} = (T_v - T_{\text{eff}}) \cdot \frac{C}{q}, \quad (4)$$

wo C_p die Wärmekapazität des Gemisches und q der Wärmeeffekt der Reaktion ist. An Hand dieser Formel lässt sich nun abschätzen, dass die effektive Konzentration der mangelnden Komponente wesentlich geringer ist als deren Ausgangskonzentration und sich die Ordnung der Flammenreaktion bezüglich der mangelnden Komponente nicht aus der Verbrennungsgeschwindigkeit ohne weiteres ermitteln lässt.

Wesentlich günstiger liegen dagegen die Verhältnisse bezüglich der überschüssigen Komponente; die effektive Konzentration der letzteren ist nämlich nur wenig von deren Konzentration in den Verbrennungsprodukten verschieden, die sich auf Grund der Verbrennungsreaktion leicht stöchiometrisch berechnen lässt.

In Verbindung mit der Variation der überschüssigen Komponente lässt sich auch in einfacher Weise der zweiten Schwierigkeit, der Änderung der Reaktionstemperatur begegnen. Setzen wir eine große Temperaturabhängigkeit der Reaktion voraus, so dass T_{eff} annähernd gleich T_v angenommen werden darf, so werden wir ungefähr bei konstanter Reaktionstemperaturen arbeiten, wenn wir für konstante Verbrennungstemperaturen sorgen. Das ist aber leicht dadurch zu erreichen, dass wir die Konzentrationsänderung der überschüssigen Komponente in der Weise vornehmen, dass die Flammenreaktion in der Zerfall einer endothermen Verbindung z.B. des Methylnitrats oder Ozons, besteht, d.h. nur eine Komponente vorliegt, kann man konstante Verbrennungstemperatur bei Konzentrationsänderungen durch gegenläufige Änderung der Ausgangstemperatur bewirken.

Die Ordnung der Flammenreaktion bezüglich einer Komponente lässt sich auf die angeführte Weise nur jeweils im Überschneidungsgebiet, jedoch nicht über den gesamten Konzentrationsbereich ermitteln, z.B. nicht bezüglich H_2 für mageren Wasserstoff-Luftgemische. Die Ordnung bezüglich H_2 lässt sich so nur in überreichten Gemischen ermitteln. Man darf nun zwar mit Recht vermuten, dass die Ordnung bezüglich H_2 im mageren Gebiet dieselbe ist wie in fetten, aber beweisen lässt sich das auf diese Weise nicht.

c) Anwendung auf Kohlenoxydverbrennung und Absolutwert der Verbrennungsgeschwindigkeit.

Zeldovitch und Semenov haben auf Grund ihrer Theorie eine Untersuchung der Kohlenoxydverbrennung durchgeführt und die Brauchbarkeit ihrer Methoden an diesem Beispiel grundsätzlich erwiesen.

Die Druckabhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit lässt sich durch eine Gleichung der Form

$$v = p^n \text{ mit einem Wert des Exponenten von } 0,17 - 0,27$$

beschreiben. einer Reaktion 2. Ordnung würde $n = 2$ entsprechen; die Autoren zeigen, dass unter Berücksichtigung der starken Dissoziation der Verbrennungsprodukte eines stöchiometrischen Kohlenoxyd-Luftgemisches für diese Reaktionsordnung ein Exponentenwert von 0,1 bis 0,15 zu erwarten wäre. Obgleich hiernach nicht völlige Übereinstimmung zwischen der berechneten und beobachteten Druckabhängigkeit besteht, so ist doch nicht daran zu zweifeln, dass auf eine Reaktion 2. Ordnung geschlossen werden darf.

Die Ausgangstemperatur wirkt sich durch Beeinflussung der Verbrennungstemperatur aus und lässt sich in einer Darstellung von $\lg v$ (Massengeschwindigkeit) gegen $\frac{1}{T}$ durch eine Gerade gut wiedergeben.

Bei der Abhängigkeit von der Gemischzusammensetzung ist zu beachten, dass die Kohlenoxydverbrennung, wie seit langem bekannt, sehr empfindlich auf Änderungen im Wasserdampfgehalt reagiert. Die vorliegenden Ergebnisse der Literatur¹⁾ lassen sich mit ausreichender Genauigkeit wiedergeben durch

$$v \sim \sqrt{H_2O}$$

Bei konstantem Wasserdampfgehalt ergab sich in neuen Versuchsreihen bei gleichen Verbrennungstemperaturen in fettem Bereich Abhängigkeit von Kohlenoxydgehalt, die sich durch

$$v \sim \sqrt{(CO)}$$

beschrieben lässt, wo der Strich ansetzen soll, dass die Konzentration in den Verbrennungsprodukten zu wählen ist, da sich diese von der effektiven Konzentration verhältnismäßig wenig unterscheidet. Eine Änderung der Sauerstoffkonzentration in mageren Gemischen hatte jedoch keinen merklichen Einfluss. So ergab sich z.B. bei $T_b = 1670^\circ K$ ein Gemisch mit 4 % überschüssigen Sauerstoff (16 % CO , 12 % O_2 , 72 % H_2) eine nur um 6 % andere Verbrennungsgeschwindigkeit als ein Gemisch mit 75 % überschüssigen Sauerstoff (16 % CO , 24 % O_2). Der nicht zur Oxidation verwendete Sauerstoff spielt also in diesem Fall für den Reaktionsablauf die Rolle eines Inertgases. Unter Beachtung der Tatsache, dass die Verbrennungsgeschwindigkeit proportional der Wurzel aus der Reaktionsgeschwindigkeit ist, ergibt sich aus den Versuchen, bezüglich Wasserdampf und Kohlenoxyd die erste, bezüglich Sauerstoff die nullte Ordnung der Reaktion. Unter der Annahme, dass diese bezüglich der jeweils überschüssigen Komponenten ermittelten Reaktionsordnungen über den gesamten Konzentrationsbereich erhalten bleiben, lassen sich die Ergebnisse über die Kinetik der CO -Verbrennung in den Ausdruck zusammenfassen:

$$-\frac{d(CO)}{dt} = k(CO)(H_2O), \quad (5)$$

1) Da Änderungen des relativ geringen Wasserdampfgehaltes die Verbrennungstemperatur nicht merklich beeinflussen, sind Literaturangaben ohne weiteres verwertbar.

d.h. es läßt eine Reaktion 2. Ordnung vor, ein Ergebnis, das mit dem Schluss aus dem Druckeinfluss übereinstimmt.

Sie wollen jetzt noch, dem Vorgehen der Autoren folgend, die in der Gleichung auftretende Geschwindigkeitskonstante k mit der Verbrennungsgeschwindigkeit verknüpfen. Die Konstante läßt sich unter Heranziehung der Stoffzahl Z und des sterischen Faktors P durch folgenden Ausdruck darstellen:

$$k = Z \cdot P \cdot \frac{w}{c_{H_2O}} = Z \cdot w,$$

wo w die Reaktionswahrscheinlichkeit bedeutet.

Substituiert man für den Wärmeleitkoeffizienten den gaskinetischen Ausdruck $\lambda = \frac{1}{3} c \cdot l \cdot \rho \cdot c_p$ (l = freie Weglänge) und für $n = 1$ die Molekulargeschwindigkeit und setzt in den allgemeinen Ausdruck die speziellen Werte des CO-Luft-Gemisches ein, so ergibt sich folgender Ausdruck:

$$v^2 = 1500 \cdot w_v \cdot \frac{T_0^2 \cdot T_v^2}{L} \cdot \frac{(H_2O)(CO)_{off}}{(CO_2)^2} \quad (6)$$

w_v ist die Reaktionswahrscheinlichkeit bei T_v , (CO_2) die Kohlendioxidkonzentration in den Verbrennungsprodukten. Die letztere tritt in Member des Ausdruckes auf, weil nach Formel (2) v indirekt proportional dem Heizwert L ist, der seinerseits proportional der sich bildenden Menge Verbrennungsprodukt, d.h. der Kohlendioxidkonzentration ist. In der Gleichung treten w_v und L als Unbekannte auf, wobei L auch in w_v enthalten ist. Wir können beide Größen bestimmen, wenn v als Funktion von T_v bekannt ist. Zur Bestimmung beider Größen wählen wir ein Verfahren der sukzessiven Approximation, indem wir zuerst für w_v willkürlich einen T_v -Wert vorgeben und mit diesem Wert w_v für alle Gemische mit einer bestimmten Verbrennungsgeschwindigkeit berechnen. Dann tragen wir $-\lg w_v$ gegen $\frac{1}{T_v}$ ab und finden gemäß der Gleichung $-\lg w = -\lg P + \frac{E}{RT}$ den sterischen Faktor und die Aktivierungswärme. Den so gewonnenen T_v -Wert setzen wir wieder in die obige Gleichung ein.

setzen wir wieder in die obige Gleichung ein und korrigieren durch eine zweite Durchföhrung des Verfahrens den Wert. Das Verfahren konvergiert sehr schnell, da die exponentielle Abhängigkeit der Reaktionswahrscheinlichkeit von der Aktivierungswärme der linearen Abhängigkeit stark überwiegt. Für die Kohlenoxydverbrennung ergaben sich auf diese Weise Werte für w_p , die zwischen denen durch die Formeln

$$w = e^{-\frac{25300}{RT}} \quad \text{und} \quad w = 16 \cdot e^{-\frac{52400}{RT}}$$

sich berechnenden liegen. Die gesamten empirischen Ergebnisse über Kohlenoxydverbrennung lassen sich durch die kinetische Grundgleichung (3) verbunden mit den zwei Konstanten enthalten den Ausdrücken für die Reaktionswahrscheinlichkeit befriedigend darstellen.

In einem gesonderten letzten Teil ihrer Arbeit über die Kinetik der Flammenreaktionen¹⁾ unternahmen die Autoren den Versuch, die aus der Verbrennungsgeschwindigkeit abgeleitete Formel und deren Konstanten aus dem wahrscheinlichsten elementaren Reaktionsmechanismus der Kohlenoxydation abzuleiten. Der Erfolg dieses Unternehmens berechtigt die Schlussfolgerung, dass jedenfalls in diesem speziellen Fall eine vollständige reaktionskinetische Analyse der Flammenfortpflanzung und damit grundsätzlich der Einbau der Flammenvorgänge in das Gebiet der allgemeinen Reaktionskinetik gelungen sein könnte. Wenn zum Teil noch merkliche Differenzen gegenüber den empirischen Daten auftreten, so ist das nicht anders zu erwarten in Anbetracht des Bestandes, dass die ganze Theorie auch unter günstigsten Voraussetzungen nur eine Näherung darstellt.

1) Zeldowitch und Semanoff, Journ. exp. theor. Physik (russ.) 10 (1940) 1227.

Die Verbrennung von feuchtem Kohlenoxyd ist vielleicht auch nicht das einfachste Beispiel einer Flammenreaktion¹⁾, wobei allerdings zu bemerken ist, dass für die Anwendung geübteste Beispiele nicht allzu reichlich zu erwarten sind. Von den Autoren sind nur die notwendigen Voraussetzungen der Theorie allgemein diskutiert worden, wir wollen im folgenden Abschnitt darüber hinaus den stofflichen Anwendungsbereich abgrenzen.

d) Grenzen der gegenwärtigen Theorie und deren Entwicklungsmöglichkeiten.

Die Theorie in ihrer geschilderten Form wird umso genauer mit den experimentellen Tatsachen in Einklang stehen, je besser die eingehenden Voraussetzungen erfüllt sind; insbesondere muss eine starke Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vorliegen. Bei der Behandlung von Reaktionen mit geringen Temperaturkoeffizienten ist der Schritt der vereinfachten Integration, der zur Gleichung (2) führt, nicht mehr erlaubt. Auch die Gleichsetzung der effektiven Konzentration der überschüssigen Komponente mit deren Konzentration in den Vorversuchsprodukten ist dann nicht mehr erlaubt, wodurch das verhältnismäßig einfache Verfahren der Ermittlung der Reaktionsordnung in solchen Fällen unmöglich wird. Diese Umstände schliessen zwar die Anwendbarkeit der Theorie auf Reaktionen geringerer Temperaturabhängigkeit grundsätzlich nicht aus, machen jedoch einen erheblichen rechnerischen Aufwand notwendig, wodurch im gleichen Maße die Übereinstimmung mit der Erfahrung leiden muss. Dasselbe gilt für den Fall, dass

1) Es ist zu erwarten, dass die Bromwasserstoffbildung aus den Elementen eine geeignete Reaktion darstellt, da der elementare Mechanismus dieser Reaktion weitgehend aufgeklärt ist. In einem neueren, zusammenfassenden Referat von Semoff (Nature 151 (1943) 185) über kinetische Arbeiten seines Institutes ist mitgeteilt, dass die Bromwasserstofflampe inzwischen von Kokotchaschwili reaktionskinetisch mit voller Erfolg bearbeitet ist; nähere Angaben über Ort und Inhalt der Arbeit sind nicht gemacht.

Die Koeffizienten der Temperaturleitfähigkeit und der Diffu-
sion wesentlich verschieden sind, was insbesondere in Gemischen
mit Wasserstoff der Fall ist.

Lassen wir die Größe der Temperaturabhängigkeit und eine Ver-
schiebenheit von Temperaturleitfähigkeit- und Diffusionskoeffi-
zienten ganz außer acht, so ist trotzdem der Bereich der nach
den angegebenen Methoden der Behandlung anfrüchtlichen Flammen-
reaktionen recht eingeschränkt, da bei sämtlichen Kohlenwasser-
stoffen, die vor allem die Kategorie der praktisch interessie-
renden Brennstoffe stellen, Schwierigkeiten grundsätzlicher
Natur auftreten. Experimentelle und theoretische Untersuchun-
gen¹⁾ an Flammen überfetteter Kohlenwasserstoffgemische haben
nämlich ergeben, dass die überschüssige Kohlenwasserstoffmenge
nicht unverändert die Brennzone passiert, sondern infolge der
hohen Temperatur in allgem. innerhalb der Brennzone ge-
crackt wird. Wie aus der Art des Materials der strahlenden,
hiesigen Kautschiken aus dem Flammenkegel zu folgern ist, tritt
nur in Einzelfällen z.B. bei Acetylen die Cracking erst ausser-
halb der Brennzone ein. Die thermische Cracking mit ihren zu-
sätzlichen Effekten in der Wärme- und Stoffbilanz macht natür-
lich die kinetische Untersuchung im festen Gebiet und die Fest-
stellung der Reaktionsordnung bezüglich des Kohlenwasserstoffs
in der bisherigen Form unmöglich. Auswärtig zeigen die Auf-
teufen in dem ausserordentlich starken Temperaturgefälle
der Brennzone eine starke Thermodiffusion gegen das Reisingas.
Man müsste schon versuchen, die Reaktionsordnung bezüglich des
Brennstoffs im wärmeren Gebiet zu ermitteln, was bisher nicht
versucht ist, jedoch im Rahmen der Theorie grundsätzlich mög-
lich sein sollte, indem man die effektiven Größen für Konzen-
tration und Reaktionstemperatur ausrechnet und der weiteren
Untersuchung zu Grunde legt. Man sollte jedoch erst die Ver-
ifizierung der Theorie an einfachen Reaktionen abwarten, bevor diese
komplizierteren Vorgänge in Angriff genommen werden.

1) siehe hierzu die ausführliche Darstellung in der zitierten
Arbeit des Verf.

TITLE PAGE

6. Untersuchungen ueber klopfende Verbrennungen. Heinz
Roeger.
Investigations on knocking combustions, by Heinz
Roeger.

Frame Nos. 440 - 472

Untersuchungen über klopfende Verbrennung.

Hanns Kögner.

Inhaltsübersicht:

I. Einleitung : Problem und allgemeine Zielsetzung.

II. Untersuchungen über die Selbstzündung in der Gasphase.

§ 1. Untersuchungen anderer Stellen, Messmethoden.

§ 2. Untersuchungen anderer Stellen, Überblick über die Resultate.

§ 3. Eigene Messungen.

a) Spezielles Problem.

b) Versuchsanordnung.

c) Ergebnisse.

d) Vergleich mit Versuchsergebnissen anderer Stellen.

e) Vergleich mit motorischen Versuchsergebnissen.

f) Reaktionskinetische Deutungsansätze.

III. Schluss : Geplante Untersuchungen.

Problem und allgemeine Zielsetzung.

I. Wirkungsgrad und Leistung eines Otto-Motors werden durch das Klopfen begrenzt, das eine beliebige Steigerung des Verdichtungsverhältnisses und des Ladedruckes verbietet. Durch umfangreiche Versuche an Motoren wurden die günstigsten Betriebsbedingungen und die unterschiedliche Eignung der Kraftstoffe ermittelt. Damit sind auch Regeln gegeben, nach denen die durch das Klopfen gesetzten Grenzen hinausgeschoben werden können. Eine systematische Herabsetzung der durch die Klopferscheinung verursachten Schwierigkeiten ist jedoch nur auf Grund einer genauen Kenntnis des physikalischen Vorganges des Klopfens möglich. Extrapolation empirischer Regeln auf praktisch noch nicht verwirklichte Verhältnisse wird im allgemeinen nicht so zuverlässige Aussagen liefern, wie die Anwendung physikalischer Gesetze.

Beobachtungen an Motoren führten dazu, den Klopfvorgang als Selbstzündung eines Restteils der unverbrannten Ladung zu erklären. Dementsprechend wurden zahlreiche Untersuchungen über die Selbstzündung brennbarer Gasgemische ausgeführt. Zur Bestätigung der Hypothese muss zuerst geprüft werden, ob sich die über das Klopfen aufgestellten Regeln aus dem Selbstzündungsverhalten ableiten lassen. Darauf sind die Gesetzmäßigkeiten der Selbstzündung in möglichst grosser Allgemeinheit festzulegen und auf grundsätzliche physikalische Gesetze zurückzuführen.

Untersuchung anderer Stellen, Messmethoden .

II.54. Technisch am leichtesten lassen sich Selbstzündungsversuche durchführen, bei denen das brennbare Gemisch unter bestimmten Druck in ein erhitztes Gefäß bestimmter Temperatur eingelassen und die Explosion beobachtet wird. (7) In der zur Aufheizung des kalten Gemisches durch Wärmeleitung von der Wand erforderlichen Zeit können Moleküle von und zur Wand diffundiert sein, die die Entwicklung der Explosion in entscheidender Weise beeinflussen können, während im Motor die Erwärmung des Gemisches im Wesentlichen durch die adiabatische Verdichtung erfolgt und zwar so rasch, dass die Diffusion von Molekülen keine nennenswerte Rolle spielt, genauer, dass nur die wandnahen Gasschichten Teilchen an die Wand abgeben und von dort aufnehmen. Insofern können bei den geschilderten Versuchen wesentlich andere Reaktionen als im unverbrannten Restgemisch des Motors ablaufen.

Dagegen liegen dieselben Verhältnisse wie im Restgemisch des Motors vor bei adiabatischer Verdichtung des nur mäßig oder garnicht vorgewärmten Gasgemisches. Eine Reihe von Anordnungen für derartige Versuche wurde bereits entwickelt. Zwei verschiedene Arbeitsverfahren stehen nebeneinander : entweder wird das Gemisch in einem Zylinder durch einen Kolben fortlaufend verdichtet, bis die Zündung einsetzt und das in diesem Augenblick erreichte Verdichtungsverhältnis gemessen, oder die Verdichtung im Zylinder wird bei einem festgelegten Wert beendet und die, im allgemeinen nach einem bestimmten Zündverzögerung eintretende Zündung beobachtet. Der technische Aufwand ist bei dem ersten Beobachtungsverfahren verhältnismässig gering. Die Apparatur besteht im Prinzip aus einem Zylinder, einem Kolben und einer Antriebsvorrichtung für den Kolben. (8, 9) Das zweite Beobachtungsverfahren erfordert zusätzlich eine Vorrichtung zur Abbremsung und Verriegelung des Kolbens. Die älteste bekannt gewordene Konstruktion hierfür wurde von Tinard-Pye (10) angegeben. (Abb. 1a) Antrieb, Abbremsung und Verriegelung des Kolbens wird durch einen Kniegelenkhebel besorgt. Der Nachteil der Anordnung liegt darin, dass die Geschwindigkeit des Kolbens gegen Ende der Verdichtung sehr klein wird. Bei den Apparaturen von Jost und Reichmann (11) und von F.A.P. Schmidt und Mitarbeitern (12) wird die Kolbenbewegung durch Aufschlag auf den Apparaturrahmen begrenzt und der Kolben durch ein besonderes Schloss in der Endstellung festgehalten. (Abb. 1b und 1c) Bei der letztgenannten Ausführung wird der Stoss der Pleistringe, die eine plastische Verformung erfahren, gedämpft. Die Zündung wird entweder an der

* und während des bei diesen Messungen Sekunden bis Minuten betragenden Zündverzuges

Flammenerscheinung oder ein Druckanstieg festgestellt.

§ 2. Untersuchungen anderer Stellen, Überblick über die Resultate.

In Folgenden sei ein kurzer Überblick über die bereits vorliegenden Ergebnisse gegeben. Wir beschränken uns hierbei auf die Untersuchungen an reinen Kohlenwasserstoffen. Als Beispiel für die Verhältnisse, die vorgefunden werden, wenn das Gasgemisch in ein erhitztes Gefäß eingelassen wird seien in der zusammenfassenden Abb. 2 Ergebnisse von Fowand und Mitarbeitern angeführt. Als eine Veränderliche ist der Druck des Gasgemisches, ~~als die~~^{und} seine Temperatur aufgetragen, bei denen die Selbstzündung eintritt. Ganz allgemein lassen sich drei Abschnitte der Temperatur-Druckkurven unterscheiden. Bei niedrigen Temperaturen hat die Kurvenneigung $\frac{dT}{dp}$ einen kleinen negativen Wert, d.h. eine kleine Temperaturerniedrigung wird durch eine grosse Drucksteigerung kompensiert; nach höheren Temperaturen schliesst sich ein Kurvenabschnitt mit positiver Neigung an, dem bei noch höherer Temperatur wieder ein Abschnitt mit negativer Neigung folgt. In dem Bereich mit positiver Neigung treten vor der eigentlichen Entzündung die sogenannten kalten Flammen auf.

Die Ergebnisse neuerer Versuche von Reichmann (9) nach der Methode der fortlaufenden adiabatischen Verdichtung haben eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit den geschilderten älteren Resultaten. (Abb. 3) auch hier treten drei Kurvenabschnitte mit denselben Kennzeichen auf.

Stündvermessungen von Figgard und Eyr, (10) Just und Reichmann, F.A.F. Schmidt und Mitarbeitern (11) lieferten die in Abb. 4 - 6 auszugewiesene wiedergegebenen Resultate. Aufgetragen ist stets als Abszisse die reziproke absolute Temperatur, als Ordinate der Stündvermessung in logarithmischer Skala. Die Versuche der beiden erstgenannten Forschungsstellen liessen nur einen geringen Druckeinfluss erkennen; als Interpolationsformel für ihre Ergebnisse erwies sich der auch aus allgemeinen theoretischen Erwägungen nahegelegte Ausdruck

$$t = a \cdot p^{\frac{1}{n}} \cdot e^{\frac{b}{T}} \quad (1)$$

geeignet.

a Konstante, Dimension sec

p Druck in at

n Konstante

- E Konstante, Dimension $\frac{\text{cal}}{\text{Mol}}$, sog. Aktivierungsenergie
- T absol. Temperatur
- K Gaskonstante, 1,983 $\frac{\text{cal}}{\text{Mol} \cdot \text{Grad}}$
- T Zündverzögerung in sec.

Die Werte für E liegen zwischen 30 000 und 61 000 $\frac{\text{cal}}{\text{Mol}}$ für n in der Grössenordnung 1.

Die Ergebnisse von P.A.F. Schmidt lassen diesen verhältnismässig einfachen Zusammenhang nur als Grenngesetz bei sehr hohem Druck oder langen Zündverzögerungen erkennen.

§ 3. Eigene Untersuchungen.

a) Spezielles Problem. Beobachtungen über den Druckverlauf bei den Selbstzündungen liessen erkennen, dass der Druck je nach Verdichtungsdruck, Temperatur und Kraftstoff-Luftverhältnis mit sehr unterschiedlicher Geschwindigkeit während der Verbrennung ansteigt. Für die Wirkung der Selbstzündung ist aber die Geschwindigkeit des Druckanstieges von entscheidender Bedeutung. Bei der klopfenden Verbrennung treten im Zylinder starke Gasschwingungen auf, die nur entstehen können, wenn die Selbstzündungsreaktion mit einer bestimmten Mindestgeschwindigkeit abläuft. Wir stellten uns daher die Aufgabe, den genauen Druckverlauf während der Verdichtung und Entwicklung der Selbstzündung aufzunehmen und ausserdem den Zündverzögerung in einem Temperatur- und Druckbereich zu messen, der den Verhältnissen im unverbrannten Ladungsrest im Motor entspricht.

b) Versuchsanordnung. Die Abb. 7 zeigt schematisch den Aufbau unserer Anordnung. Der Antrieb des Verdichtungskolbens erfolgt durch Pressluft. Der Kolben wird in der Ausgangstellung durch einen Elektromagneten gehalten. Ken gegenüber allen anderen Apparaturen ist das Prinzip der Abbremsung. Diese erfolgt durch Aufschlagen eines Kolbenansatzes auf eine frei bewegliche Masse, deren Grösse so gewählt ist, dass der Kolben beim Stoss seinen gesamten Impuls abgibt. Bei streng elastischem Stoss müsste die Auffangmasse gleich der Masse des Kolbens sein, damit dieser zur Ruhe kommt. Enthält der Stoss noch unelastische Anteile, die etwa künstlich durch Einfügen plastischer oder weich-elastischer Schichten zwischen Kolbenansatz und Auffangmasse erzeugt werden,

so lässt sich wieder die gewünschte Geschwindigkeitsabnahme beim Stoss durch geeignete Wahl der Grösse der Auffangmasse erreichen. Die beim Stoss entstehenden elastischen Schwingungen können sich weder vom Kolbensystem noch von der Auffangmasse auf die übrigen Apparaturteile, insbesondere auf das Druckmess-element, übertragen. Eine besondere Verriegelung erweist sich als überflüssig, solange nur Vorgänge, die innerhalb $1/100$ sec nach dem Aufschlag ablaufen, zu beobachten sind. Der Antriebsdruck wird so gewählt, dass im Augenblick des Aufschlags auf Antriebs- und Verdichtungskolben die gleiche Kraft wirkt, so dass theoretisch keine Wiederbeschleunigung des Kolbensystems erfolgen sollte. Die Auffangmasse wird durch Federn verlagert und in entgegengesetzter Richtung wieder beschleunigt; der erwartete Zusammenstoss zwischen der jetzt bewegten Auffangmasse und dem ruhenden Kolbensystem erfolgt erst nach einem Zeitraum, innerhalb dessen die zu beobachtenden Vorgänge bereits abgelaufen sind. Abb. 8 zeigt die jüngste Ausführungsform der Anordnung. Alle ruhenden Apparaturteile sind an zwei Stellen befestigt, die unten in einem schweren gusseisernen Sockel endigen. Der Druck im Verdichtungs-zylinder wird mit einem Quarzdruckaufnehmer, Vorstärker, Braun'scher Röhre und rotierender Trommelkamera gemessen, und zwar wurde von uns der "Motor-indikator" mit "Termograph" der Firmen Zeiss-Jkon, Dresden benutzt. Wie weit durch den beschriebenen Bremsmechanismus eine störungsfreie Druckaufnahme erreicht ist, ergibt sich aus der Abb. 9a und 9b; in beiden Fällen wurde nur Luft verdichtet, Abb. 9a wurde an einer älteren Apparatur, Abb. 9b an der neuesten Ausführung (Abb. 8) gewonnen. Abb. 9b lässt kaum noch Störungen durch Apparaturerschütterungen erkennen. Die Auffangmasse wurde so gross gewählt, dass der Druck nach dem Aufschlag des Kolbens konstant bleibt. Nimmt man an, dass der Gaskern nur durch Expansion innere Energien abgibt, so bedeutet also konstanter Druck auch konstante innere Energie d.h. konstante Temperatur. Die Kraftstoffluftgemische wurden entweder in grösseren Mischgefässen hergestellt oder in der Weise, dass ein Luftstrom durch mit Kraftstoff gefüllte Waschflaschen, die auf einer bestimmten Temperatur gehalten wurden, geleitet wurde, oder dass dem Luftstrom durch eine Miniprillpumpe der Kraftstoff beigelegt wurde. Die Versuche wurden an chemisch einheitlichen Kraftstoffen, denen nur in Einzelfällen ein Antiklopffmittel in kleiner Konzentration zugefügt war, vorgenommen. Die Konzentration des Kraftstoffes in der Luft wurde mit einem Gasinterferometer nach Haber-Löwe

bestimmt und fortlaufend kontrolliert.

g) Ergebnisse. Zur Klärung der grundsätzlichen Abhängigkeit des Zündverzugs von Druck, Temperatur und Kraftstoff-Luftverhältnis wurde n-Heptan eingehend untersucht. Über diesen Kraftstoff, der bekanntlich den einen Endpunkt der Oktanzkala bildet, liegen bereits aus den Untersuchungen von Tizard und Pys, Jost und Mitarbeiter, Teichmann, F.A.F. Schmidt u.a. zahlreiche Angaben vor. Im Verlauf unserer Arbeiten ergab sich, dass charakteristische Eigenschaften einer Reihe von Kraftstoffen bei Zusatz von Methyläthyl besonders deutlich hervortreten. Wir haben daher für die grundlegenden Untersuchungen dem n-Heptan zwei Vol.-% Methyläthyl bezogen auf den Kraftstoff in der Gasphase, zugesetzt. Die Abbildung 16 zeigt den Druckverlauf während der adiabatischen Verdichtung des Zündverzuges und der Selbstzündung. Wir entnehmen ihr die wichtige Aussage, dass die Selbstzündung in zwei Stufen abläuft. Die erste Stufe tritt nach einem Zündverzug T_1 auf, führt aber nur zu einer mässigen Drucksteigerung, d.h. einem unvollständigen Umsatz; nach einem weiteren Zündverzug T_2 folgt dann die zweite, offenbar zu vollständigem Umsatz führende Reaktionsstufe. Bei allen anderen Aufnahmen lässt sich ebenfalls eindeutig die Zusammensetzung der Selbstzündung aus zwei Stufen feststellen. In der Abb. 16 ist getrennt T_1 und T_2 in Abhängigkeit vom Verdichtungsdruck aufgetragen. Bei diesen Messungen wurde sowohl das Dichtungsverhältnis als auch die Anfangstemperatur variiert. Zur numerischen Interpolation wurde die Formel (1) benutzt, es ergaben sich die beiden folgenden Formeln:

$$T_1 = 1000 - 2400 \log \frac{p}{p_0} - 1000 \log \frac{T}{T_0} \quad (2a)$$

$$T_2 = 1000 - 4000 \log \frac{p}{p_0} - 1000 \log \frac{T}{T_0} \quad (2b)$$

Die Kurven in Abb. 14 sind hiernach konstruiert worden. Während man versuchen wird, die Konstanten der Formel (2a) physikalisch zu deuten, hat Formel (2b) lediglich den Charakter einer Interpolationsformel, denn die darin eingesetzten Werte für Temperatur und Druck sind die am Ende der Verdichtung vom Gemisch vor Beginn jeder Reaktion angenommenen Werte des Gasgemisches, tatsächlich herrscht während des Zündverzuges T_2 infolge der bereits abgelaufenen ersten Reaktion ein höherer Druck und eine höhere Temperatur.

Grundsätzlich dieselben Verhältnisse wurden vorgefunden bei n-Heptan ohne Zusatz und den kürzerkettigen Kohlenwasserstoffen n-Pentan und n-Butan. Allgemein gilt offenbar die Regel, dass die Zusammensetzung

des Zündverzugs aus zwei Anteilen was deutlicher in Rechnung tritt, je höher das Molekulargewicht des n-Paraffins ist. Die Messergebnisse sind analog den Befunden an n-Heptan mit Klistetrahylansatz in den Abb. 12 bis 14 wiedergegeben; zur zumeist schon Interpolation wurden folgende Formeln, nach denen die in den Abb. 11 bis 13 wiedergegebenen Kurven konstruiert sind:

n-Heptan	$\tau_1 = 4.07 \cdot 10^{-7} \cdot p - 0.0001 \cdot p^2 + 0.0001 \cdot \frac{30.770}{T}$	(3a)
	$\tau_2 = 0.0001 \cdot p - 0.0001 \cdot p^2 + 0.0001 \cdot \frac{30.770}{T}$	(3b)
n-Pentan	$\tau_1 = 4.07 \cdot 10^{-7} \cdot p - 0.0001 \cdot p^2 + 0.0001 \cdot \frac{33.800}{T}$	(4a)
	$\tau_2 = 0.0001 \cdot p - 0.0001 \cdot p^2 + 0.0001 \cdot \frac{33.800}{T}$	(4b)
n-Butan	$\tau_1 = 4.07 \cdot 10^{-7} \cdot p - 0.0001 \cdot p^2 + 0.0001 \cdot \frac{41.100}{T}$	(5a)
	$\tau_2 = 0.0001 \cdot p - 0.0001 \cdot p^2 + 0.0001 \cdot \frac{41.100}{T}$	(5b)

Allgemein gilt bei den untersuchten Kraftstoffen: Der Zündverzug τ_1 nimmt mit wachsender Temperatur rasch ab, τ_2 dagegen langsam an; mit wachsendem Druck nimmt τ_2 rascher ab als τ_1 . Der Gesamtzündverzug ist nach den Formeln 2 bis 5 in den Abb. 15 bis 18 dargestellt. Diese geben, da sie stellenweise den durch Messpunkte belegten Bereich überschreiten, die grundsätzlichen Verhältnisse etwas schematisiert wieder. In den Abbildungen ist als Unabhängige die reziproke absolute Temperatur, als Kurvenparameter der Druck gewählt. Wegen der verschiedenen Druckabhängigkeit der beiden Zündverzugsanteile gilt bei hinreichend hohem Druck für den Gesamtzündverzug das Gesetz des Zündverzugs τ_1 , die Kurven in Abb. 15 bis 18 werden zu geraden Linien. Aus diesen Abbildungen sind weiter die zu einem konstanten Zündverzug ($\tau = 4 \cdot 10^{-7} \text{ sec}$) gehörenden Wertepaare für Temperatur und Druck entnommen und in den Abb. 19 und 20 wiedergegeben. Bemerkenswert ist, dass der Zündverzug τ_1 bei n-Heptan durch den Klistetrahylansatz nicht merklich beeinflusst wird, wir konnten in beiden Fällen dieselbe Interpolationsformel anwenden.

Die Zündverzögerung τ_1 und τ_2 bei verschiedenen Kraftstoff-Luftverhältnissen sind in Abb. 21 und 22 wiedergegeben, der untersuchte Kraftstoff war wieder n-Heptan mit zwei Vol% Mesityltriethyl. Unabhängige Variable ist der Verdichtungsdruck. Jede der Kurven ist bei konstantem Kraftstoff-Luftverhältnis aufgenommen. Mit Variation des Kraftstoffgehaltes ändert sich die spezifische Wärme des Gemisches und damit bei konstantem Verdichtungsdruck die Verdichtungsendtemperatur. Setzt man Endtemperatur und Enddruck in die Formel (2a) ein, die ja die Abhängigkeit des Zündverzögerung τ_1 von Temperatur und Druck wiedergibt, so erhält man die in der Abb. 20 eingezeichneten Kurven, die die Messpunkte befriedigend wiedergeben. D.h. die Änderung der Gemischzusammensetzung tritt gar nicht unmittelbar in Erscheinung, bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ist der Zündverzögerung τ_1 innerhalb der Messgenauigkeitsgrenzen unabhängig vom Kraftstoff-Luftverhältnis.

Dagegen wird der Verlauf des Zündverzögerung τ_2 bei veränderlichem Kraftstoff-Luftverhältnis nicht von der entsprechenden Formel (2b) erfasst. Hier liegt vielmehr ein besonderer Einfluss der Kraftstoff-Konzentration vor. Man wird den bereits gefundenen Druckeinfluss vornehmlich auf die vom Druck abhängige Konzentration der reaktionsfähigen Bestandteile des Gemisches, also des Kraftstoffes und des Luftsauerstoffes zurückführen; dementsprechend wird man das Glied p^m der Interpolationsformel durch

$$p_{KW}^{m_{KW}} \cdot p_{O_2}^{m_{O_2}} = x_{KW}^{m_{KW}} \cdot x_{O_2}^{m_{O_2}} \cdot p^m$$

ersetzen, dabei bedeuten p_{KW} , p_{O_2} die Partialdrücke des Kohlenwasserstoffes bzw. des Sauerstoffes, x_{KW} , x_{O_2} die entsprechenden Molbrüche; soll die Formel bei konstantem Kraftstoff-Luftverhältnis, d.h. bei konstantem x_{KW} und x_{O_2} in die ursprüngliche Form wieder übergehen, so muss gelten

$$m_{KW} + m_{O_2} = m$$

Bei unseren Versuchen war p_{O_2} konstant; $x_{KW}^{m_{KW}}$ kann demnach in die Konstante ϕ der Interpolationsformel (1) hineingegeben werden; setzt man ferner

$$\phi \cdot p_{O_2}^{m_{O_2}} = \frac{\text{Kraftstoffkonzentration}}{\text{stöchiometr. Kraftstoffkonzentration}}$$

so ergibt sich schliesslich statt Formel (1) die folgende

Die gestrichelten Kurven sind aus (2b) ohne das Glied $\frac{1}{r}$ berechnet, sie geben offensichtlich den experimentellen Befund nicht richtig wieder; die ausgezogenen Kurven sind nach (1a) mit M_{KW} im übrigen mit den Konstanten von (2b) berechnet. Natürlich ist dieser Wert für M_{KW} nicht sehr genau bestimmt, infolge der starken Streuung der Messpunkte. Bei konstanter Endtemperatur und konstantem Enddruck wird also mit wachsendem Kraftstoffgehalt der Zündverzögerung t_z klein im Vergleich zu t_1 .

Zwei grundsätzlich wichtige Bemerkungen sind nachzutragen:

1.) Zuerst wurden mit unserer Anordnung Versuche an reinem n-Heptan ausgeführt, hierbei ergab sich eine sehr grosse Streuung und infolge dessen eine grosse Unsicherheit der Temperatur- und Druckabhängigkeit. Darauf folgten die Versuche an n-Heptan mit Kieselzusatz, die eine bessere Reproduzierbarkeit zeigten; die anschliessend noch einmal ausgeführten Versuche an reinem n-Heptan zeigten dann ebenfalls eine geringere Streuung, ebenso die folgenden Versuche über den Einfluss des Kraftstoff-Luftverhältnisses und die Versuche an n-Pentan und n-Butan. Vielleicht spielte hier doch der Wandzustand -Adsorption bestimmter Molekülgruppen- eine Rolle. Bisweilen wurde der Zündverzögerung trotz völlig gleichbleibender Bedingungen von Versuch zu Versuch manchen sehr viel kürzer. Unsere Diagramme wurden nur aus Messreihen aufgebaut, die diese besonderen Effekte nicht zeigten. Wir nehmen an, dass diese Messreihen einem Normalzustand der Wandung und des Gemisches im Versuchszylinder zugehören und unter dieser Einschränkung allgemeine Gültigkeit haben.

Dieselbe Beobachtung wird sehr häufig bei Untersuchung von Explosionsreaktionen gemacht und erschwert oft die Herausfindung der allgemeinen Gesetze.

2) Der Wärmeübergang an die Wand kann nach den theoretischen Untersuchungen von H. Pfriem⁽⁹⁾ sehr bedeutend sein; bei unserer Berechnung der Endtemperaturen ist dieser Einfluss nicht berücksichtigt. Durch Korrektur der Werte würden sich natürlich die Zahlen der Interpolationsformel ändern; aber die Aussagen über die charakteristischen Eigenschaften der ersten und zweiten Zündung - Abhängigkeit der beiden Zündverzögerungen von Temperatur, Druck, Kraftstoff-Luftverhältnis - werden davon nicht berührt.

d.) Vergleichs mit Versuchsergebnissen anderer Stellen.
Die von F.A.F. Schmidt^(12, 15, 26) und H. Reichmann⁽⁹⁾ aus ihren Selbstzündungsversuchen gesogene Folgerung, dass für den Zündverzögerung mindestens zwei Bereiche von Temperatur und Druck mit gänzlich verschiedener Gesetzmässigkeit bestehen, lässt sich nach unseren Versuchen also wesentlich präzisieren dahin, dass tatsächlich im gesamten von ihnen betrachteten Bereich immer zwei Reaktionen vorliegen, deren jede einem sehr einfachen Gesetz gehorcht, und das aus der Überlagerung beider Vorgänge die verwickelte Abhängigkeit des Gesamtzündverzögerung von Druck und Temperatur zustande kommt.
Da das Ergebnis von Tizard und Pys, sowie Jost und Mitarbeitern, dass für den Zündverzögerung im ganzen von ihnen untersuchten Bereich das einfache Gesetz (1) gilt, lässt sich folgendes gegenwärtig liegen ihre Messpunkte in einem Bereich, in dem der erste Zündverzögerung überwiegt und damit der Gesamtzündverzögerung die einfache Gesetzmässigkeit für τ_1 zeigt; F.A.F. Schmidt und später H. Reichmann kennzeichneten bereits diesen Befund als Gültigkeit eines Grenzgesetzes. Zweitens bestimmten Jost und Mitarbeiter den Zündverzögerung aus dem ersten Auftreten einer Flamme. Nun wird aber die erste Reaktion bereits mit einer Flammerscheinung verbunden sein, d.h. also in den Beobachtungen von Jost- und Mitarbeitern wurde immer nur der Zündverzögerung der ersten Stufe festgestellt. Damit erklärt sich auch ganz ohne der weitere Befund von Jost und Mitarbeitern⁽¹⁴⁾, dass das Kleitetraäthyl auf den Zündverzögerung keinen Einfluss hat; nach unseren Feststellungen ist der von ihnen ausschliesslich beobachtete Zündverzögerung τ_1 tatsächlich unbeeinflusst vom Kleitetraäthylzusatz im Gegensatz zum Zündverzögerung τ_2 .

Die erste Selbstzündungsreaktion wird auch in den Versuchen von Schmidt und Bühner⁽¹⁸⁾ über Vorreaktion und Ottomotor bei abgestellter Zündung erfasst; daraus ergibt sich in qualitativer Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen, "dass die Stärke der Vorreaktion wesentlich durch die Endtemperatur der adiabatischen Verdichtung und deren Einwirkungsdauer bestimmt ist." Auch der Einfluss des Kleitetraäthyls auf die Vorreaktion erweist sich in Einzelfällen als sehr gering, obwohl die Oktanzahl des Kraftstoffes durch den Zusatz wesentlich erhöht wird.

Bei allen bisher zum Vergleich herangezogenen Versuchen handelt es sich um den Ablauf homogener Gasreaktionen. Sehr überraschend ist es, dass die hierbei festgestellten durchgängig gültigen Grundzüge im Verhalten der Gasgemische auch bei Selbstzündung in erhitzten Gefässen auftreten, obwohl hier die Mitwirkung von Wandreaktionen nicht ausgeschlossen ist. Die erste, bei unseren Messungen auftretende Reaktion entspricht nach ihren Eigenschaften der kalten Flamme, die zweite Reaktion der heissen Flamme bei Entzündung in erhitztem Gefäss. Dasselbe Gesetz der Form (1) gilt für den Zündverzögerung bei adiabatischer Verdichtung wie für den Zündverzögerung bis zum Auftreten der kalten Flamme. Dieser Zündverzögerung nimmt mit steigender Temperatur rasch ab, mit wachsendem Druck etwa in $-1.$ Potenz; der anschliessende Zündverzögerung bis zum Auftreten der heissen Flamme nimmt mit steigender Temperatur zu, mit steigendem Druck ab, verhält sich also genau so wie der zweite Zündverzögerung bei adiabatischer Verdichtung. Wir führen zwei genau untersuchte Fälle an: Aivazov (16) fand bei der Entzündung von Acetaldehyd-Sauerstoffgemischen in erhitzten Gefässen, dass der Zündverzögerung der kalten Flamme dem Gesetz $\tau \propto \frac{1}{\sqrt{RT}}$ gehorcht, dass die Zeit vom Erscheinen der kalten Flamme bis zur Hauptreaktion mit der Temperatur zu $-$, mit dem Druck und der Aldehyd-Konzentration abnimmt. Ebenso erwies sich die Explosion von Butan-Sauerstoffgemischen als zweistufiger Prozess (Andreev (17)); wieder nimmt der Zündverzögerung bis zur ersten Reaktion mit steigender Temperatur ab, der folgende bis zur zweiten Reaktion dagegen zu. Der Bereich mit positivem Wert für $\frac{d\tau}{dT}$ in unseren Abbildungen 18 - 19 entsteht dadurch, dass in dem Gesamtzündverzögerung der Anteil zwischen erster und zweiter Reaktion also zwischen kalter und heisser Flamme überwiegt. In diesem Bereich lässt sich daher die kalte Flamme leicht beobachten, während ihr im Gebiet mit negativem $\frac{d\tau}{dT}$ die heisse Flamme so rasch folgt, dass erstere sich der Beobachtung entzieht. Dementsprechend wurden von Townsend und Mitarbeitern die kalten Flammen nur in dem erstgenannten Bereich beobachtet (vergl. Abb. (2)). Entsprechend unseren in Abb. 19 wiedergegebenen Befund wird auch nach Townsend und Mitarbeitern das Gebiet mit positivem $\frac{d\tau}{dT}$ durch Bleitetraäthylansatz nach höheren Drucken verschoben, wie sich aus Abb. 23 ergibt, die durch Umzeichnung einer Abbildung aus einer Arbeit der genannten Verfasser erhalten wurde.

Erhöhung des Kraftstoffgehaltes verführt, nach unseren Versuchen den zweiten Anteil des Zündverzugs bei konstanter Temperatur und konstantem Druck; damit dieser Anteil wieder gross wird im Vergleich zum ersten Anteil und damit wieder der Bereich mit positiven $\frac{dI}{dP}$ und gutbeobachtbaren kalten Flammen erreicht wird, muss der Gesamtdruck erniedrigt werden. Gerade diese Wirkung einer Änderung der Kraftstoff-Konzentration gibt sich in den Resultaten von Teichmann und Mitarbeiter zu erkennen. (Abb. 24)

e). Vergleich mit motorischen Versuchsergebnissen

Wie bereits erwähnt, kann die Klopferscheinung im Motor nur durch eine Selbstzündungsreaktion gedeutet werden, die mit hinreichend hoher Geschwindigkeit abläuft, nachdem die Zündverzugszeit verstrichen ist. Alle Beobachtungen lassen nur eine mässige Geschwindigkeit des Druckanstiegs während der ersten Reaktionsstufe erkennen; der Klopfstoss im Motor kann nur durch die zweite Reaktionsstufe der Selbstzündung verursacht sein. Damit ist also für die Übertragung auf die motorischen Verhältnisse auch nur der Gesamtzündungsverzug bis zur zweiten Reaktionsstufe von Bedeutung. Die Abhängigkeit dieses Zündverzugs von Temperatur und Druck war bereits durch die Arbeiten von P.A.F. Schmidt und Mitarbeitern und von Teichmann bekannt. Von grösster Bedeutung war die Feststellung, dass es Temperatur- und Druckbereiche gibt, in denen der Temperatureinfluss auf den Zündverzug ausdehnt gegenüber dem Druckeinfluss; Teichmann (9) gibt z.B. an, dass Druckverdoppelung einer Temperaturerhöhung um 200 ° und mehr äquivalent sein kann in der Wirkung auf den Zündverzug. In dieser Grössenordnungsverhältnis stehen tatsächlich auch die Einflüsse von Temperatur und Druck auf die Klopfneigung im Motor bei vorwiegend paraffinischen und naphthenischen Kraftstoffen.

Unsere Versuche stellen eine Bestätigung dar: Im Bereich hohen Druckes und niedriger Temperatur, indem der Gesamtzündverzögerung mit dem der ersten Reaktion praktisch übereinstimmt, entspricht einer Druckverdoppelung eine Temperaturerhöhung von 6° (bei mittlerer Temperatur von 675° abs. und einer Aktivierungsenergie von 30 kcal). Bei höherer Temperatur und niedrigerem Druck ist der Gesamtzündverzögerung durch den zweiten Zündverzögerungsteil bestimmt; in diesem Bereich ist eine endliche Druckerhöhung einer beliebig grossen Temperaturerhöhung oder gar einer Temperaturerniedrigung (negativer Temperaturkoeffizient) äquivalent; zwischen diesen Grenzen wird monoton jedes Verhältnis von Druck- zu Temperatureinfluss angezogen.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass sich das Verhalten eines Kraftstoffes im Motor in Bezug auf Druck- und Temperatureinwirkung zwanglos aus den Gesetzen der Selbstzündung herleiten lässt.

Die Kenntnis der Wirkung des Kraftstoff-Luftverhältnisses auf den Zündverzögerung gestattet jetzt auch die Berechnung einer Klopfgrenzkurve durch die der zulässige Ladedruck in Abhängigkeit vom Luftüberschuss dargestellt ist. Diese numerische Auswertung soll einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

Die folgende theoretische Behandlung stellt einen Versuch dar, der die Beobachtungen in ein allgemeines Schema einordnet, das sich aus den grundsätzlichen Aussagen der Wärmetheorie der Explosionen ergibt. Es ist von vornherein nicht beabsichtigt, konkrete Aussagen über den chemischen Aufbau der Zwischenprodukte, die bei den einzelnen Reaktionsschritten auftreten, zu machen, da hier die Messungen keine genügenden Anhaltspunkte liefern. Die theoretische Behandlung der Erscheinungen wird dadurch wesentlich erleichtert, dass man nur in der homogenen Gasphase ablaufende Reaktionen zu berücksichtigen hat; in der für die Entwicklung der Explosion zur Verfügung stehenden Zeit von einigen tausendstel Sekunden kann die Diffusion von Teilchen zur Wand oder von der Wand in den Gasraum keinen bedeutenden Einfluss haben.

Für die reaktionskinetische Auswertung der Selbstzündungsvorgänge in homogener Gasphase stehen zwei Theorien zur Verfügung: Die Theorie der Wärmeexplosion und die der Kettexplosion. Zuerst sei die Entwicklung der ersten Reaktion behandelt.

Wärmeexplosion: (20) In unseren Versuchen ist der Zündverzögerung

und der Kettentheorie

so kurz, dass in dieser Zeit eine Wärmeabgabe aus dem Gaskern an die Wänden bei konstantem Druck zu vernachlässigen ist. Die bei einer exothermen Reaktion auftretende Wärme dient dann ausschließlich zur Temperatursteigerung des Gases; nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zu, so beschleunigt sich also die Reaktion von selbst und wird erst in einem späteren Stadium infolge des eingetretenen Verbrauchs an reagierenden Stoffen wieder langsamer. Nach dem bekannten Ansatz für die adiabatische Wärmeerzeugung

$$\bar{c}_v \cdot n_0 \cdot V \cdot \frac{dT}{dt} = a \cdot V \cdot c \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (6)$$

in dem V das Volumen des Gefäßes, \bar{c}_v die mittlere spezifische Wärme des Gasgemisches bei konstantem Volumen,

T die absolute Temperatur

t die Zeit

a die bei dem Umsatz von einem Mol einer Ausgangskomponente freiwerdende Wärme in cal,

$c \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ die Reaktionsgeschwindigkeit in Mol einer Ausgangskomponente pro sec und pro cm^3 ,

E die scheinbare Aktivierungsenergie,

$$R = 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{Grad} \cdot \text{Mol}}$$

n_0 die Gesamtkonzentration in Mol pro cm^3 zu Beginn der Reaktion

bedeutet, liefert für den Zündverzug τ den Ausdruck:

$$\tau = c \frac{E}{RT^2} \bar{c}_v \cdot n_0 \quad (4)$$

τ^2 verändert sich bei den üblichen Werten für T und E langsam im Vergleich zu $e^{-\frac{E}{RT}}$, kann also neben diesem Glied als konstant betrachtet werden; dann ist also

$$\log \tau = \text{const.} - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

Analysiert man eine einzelne Druckkurve, bei der man im allgemeinen den Druckanstieg proportional dem Temperaturanstieg annehmen darf, so muss gelten

$$\frac{dT}{dt} = \text{const.} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{nach Gleichung (6)}$$

Für E muss sich dabei derselbe Wert ergeben wie aus der Zündverzugs-

bestimmung.

Die Auswertung einzelner Druckaufnahmen nach diesem Gesichtspunkt lieferte so grosse Unterschiede für Σ in den beiden Fällen, dass schon daraus eine reine Wärmeexplosion sehr unwahrscheinlich gemacht wird.

Diese Beweisführung ist aus folgendem Grunde nicht völlig streng: Es wird eine im ganzen Raum gleichzeitig ablaufende Reaktion vorausgesetzt, nur dann kann aus dem Druckverlauf quantitativ auf den Umsatz geschlossen werden; die Zündung kann aber auch in irgend einem ausgezeichneten Punkt beginnen und sich als Flamme ausbreiten, dann ist der Druckverlauf durch die Flammfortpflanzung bestimmt, und die obige Schlussweise kann nicht mehr angewandt werden. Diese Frage bedarf einer besonderen Untersuchung etwa an Hand von Flammenaufnahmen oder Flammgeschwindigkeitsmessungen.

Kettenexplosion: (2) Das Grundprinzip der Kettenreaktionen ist bekanntlich folgendes: Ein sehr reaktionsfähiges Teilchen geht in eine Reaktion oder eine Reaktionsfolge ein, in der einerseits reaktionsträge Moleküle zum Umsatz gebracht werden, andererseits ein neues aktives Teilchen gebildet wird, das dieselbe Reaktion oder Reaktionsfolge aufs neue einleitet. In diesem Mechanismus bleibt die Zahl der aktiven Teilchen und damit bei sonst gleichbleibenden Bedingungen auch die Umsatzgeschwindigkeit konstant. Geht jedoch in jedem Reaktionszyklus ein aktives Teilchen ein und entstehen dabei mehrere neue, so steigt wieder bei sonst gleichbleibenden Bedingungen die Konzentration der aktiven Teilchen und damit die Reaktionsgeschwindigkeit exponentiell mit der Zeit an. Dieser Vorgang liegt den Kettenexplosionen zu Grunde.

Jedes vorhandene aktive Teilchen wird also in einer bestimmten Zeit mit einer Wahrscheinlichkeit f in eine Reaktion eingegangen sein, die zu einer Vervielfachung, etwa zur Verdoppelung der Zahl der Teilchen führt; mit der Wahrscheinlichkeit g ist aber das aktive Teilchen in derselben Zeit desaktiviert, etwa durch Ablagerung an ein anderes Molekül oder an eine Wand.

Ansonsten können zwei aktive Teilchen durch Verbindung miteinander -Rekombination- ausgeschaltet werden. Die Geschwindigkeit dieses Vorganges wächst quadratisch mit der Zahl der vorhandenen aktiven Teilchen. Schliesslich kann eine spontane Neubildung aktiver Teilchen mit einer

Geschwindigkeit M_0 stattfinden etwa durch thermischen Zerfall eines Moleküls in einzelne Bruchstücke mit freien Valenzen. In Verallgemeinerung des Ansatzes von Semsoff ergibt sich insgesamt für die zeitliche Änderung der Konzentration der aktiven Teilchen

$$\frac{dM}{dt} = M_0 + fM - gM^2 - k_2 M^2 \quad (9)$$

Der Zündverzögung entsteht dadurch, dass anfänglich nur sehr wenige spontan gebildete aktive Teilchen vorhanden sind, deren Zahl mit der Zeit lawinenartig anwächst, proportional mit dieser Zahl wächst der Umsatz des Gasgemisches, der schliesslich einen messbar grossen Wert annimmt. Für diesen ersten Stadium spielt der Kettenabbruch durch Wiedervereinigung, der quadratischen von der Teilchensahl abhängt, keine Rolle. Das Glied $k_2 M^2$ kann bei der Berechnung des Zündverzuges daher vernachlässigt werden. Die Integration der Gleichung liefert

$$M = \frac{M_0}{f-g} \left(\frac{f-gM_0 t}{M_0 - (f-g)t} \right) \quad (10)$$

für hinreichend grosses t einfacher

$$M = \frac{M_0}{f-g} e^{(f-g)t} \quad (11)$$

Als Zündverzögung τ sei die Zeit bezeichnet, in der die Konzentration der aktiven Teilchen auf einen bestimmten Wert M_0 gewachsen ist; dann gilt für τ

$$\tau \cdot (f-g) = \ln M_0 - \ln \frac{M_0}{f-g} \quad (12)$$

Die Verzweigungswahrscheinlichkeit f wird man ansetzen als proportional mit dem Produkt aus der Zahl Z der Zusammenstösse eines aktiven Teilchens mit stabilen Molekülen einer bestimmten Art und eines Exponentialfaktor $e^{-\frac{E}{RT}}$ der den Bruchteil der zur Reaktion führenden Stösse angibt; E hat dabei die Bedeutung der Aktivierungsenergie der Reaktion.

Nehmen wir f als gross im Vergleich zu g an, so gilt also für τ

$$\tau \approx \frac{\ln M_0 - \ln \frac{M_0}{f-g}}{f-g} \approx \frac{\ln M_0}{f-g} \quad (12a)$$

Den Fehler darf man bei Variation der Temperatur T als konstant betrachten, da die an und für sich mit der Temperatur veränderlichen Glieder M_0 und λ unter dem Logarithmus stehen, demnach ist

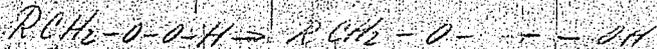
$$T \sim \frac{1}{4.0 - \frac{E}{RT}} \quad (13)$$

Die aus der Temperaturabhängigkeit von T errechnete Konstante ist nach dieser Vorstellung die Aktivierungsenergie der zur Kettenverzweigung führenden Reaktion.

Bei der Knallgasexplosion wird als wichtigster zur Kettenverzweigung führender Schritt die Reaktion



angenommen mit einer Aktivierungsenergie von der Grössenordnung 20 kcal⁽²⁷⁾. In Anlehnung hieran wurden von Jost und Mitarbeitern⁽⁵²⁾ sowie Ubbelohde⁽⁴⁴⁾ Kettenverzweigungsreaktionen der folgenden Art bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen angenommen:



Die letzte Reaktion führt also wieder durch Trennung einer -O-O-Bindung zur Kettenverzweigung wie bei der Knallgasreaktion.

Die von uns gefundenen Aktivierungsenergien lagen zwischen 16 und 30 kcal und dürften aus mindesten in der Grössenordnung gleich der Aktivierungsenergie der zur Erklärung vorgeschlagenen Verzweigungsreaktionen sein.

Die spontane Bildung von aktiven Teilchen kann in der Gasphase nur durch Sprengung einer Bindung eines abgesättigten Moleküls erfolgen. Die Geschwindigkeit M_0 dieses Vorganges ist daher abhängig von der Energie dieser Bindungen. Bei reinen Kohlenwasserstoffen liegt sie bei rund 100 kcal pro Bindung. Möglicherweise laufen aber schon bei tieferen Temperaturen - etwa 100°C - Oxydationsreaktionen an der Wand ab, diene Verbindungen führen, in denen einzelne Bindungen weniger fest sind, dann wird die spontane Bildung aktiver Teilchen nach der adiabatischen Verdichtung und

Erklärung natürlich um Größenordnungen rascher erfolgen. Das explosive Gemisch befindet sich je längere Zeit bei der Anfangstemperatur von rund 60 bis 160° im Zylinder, sodass Wandreaktionen bei dieser Temperatur nicht ausgeschlossen sind. Derartige Reaktionen hängen bekanntlich entscheidend vom Wandzustand ab. Wir möchten auf diesen Vorgang die bisweilen auftretende grosse Streuung der Zündverzögerwerte zurückführen. Bemerkenswert ist, dass der Bleitetraäthylansatz dem ersten Zündverzögerung nicht merklich kürzt, obwohl die Abspaltung eines Radikals aus diesem Molekül nur eine Aktivierungsenergie von etwa 40 bis 50 kcal erfordert.

Schwierigkeiten bereitet einer Erklärung die Beobachtung, dass bei konstanter Temperatur und konstantem Druck der Zündverzöger von n-Heptan über n-Butan zum n-Pentan grösser wird, während gleichzeitig die gefundene Aktivierungsenergie von 30 kcal über 23 kcal auf 16 kcal abnimmt; der einfache Stoßzahlansatz würde das nur mit einer Verringerung der Gesamtstoßzahl (in der ein sterischer Faktor enthalten ist) um Zehnerspotenzen erklären lassen; doch ist diese Deutung physikalisch mehr unwahrscheinlich.

Ein Beispiel für den zu beobachtenden Druckverlauf während der ersten Selbstzündungsreaktion gibt die Abb. 25. Wir wählen den relativen Druckanstieg $\frac{p}{p_0}$ als Mass für den Umsatz. Die Druckkurven zeigen die Tendenz, gegen einen Sättigungswert zu streben; allerdings setzt die zweite Reaktion bereits vorher ein, so dass der Sättigungswert für die erste Druckkurve nicht erreicht wird. Jedenfalls wird dieser Sättigungswert umso höher liegen, je höher der Anfangsdruck p_0 unmittelbar nach der Verdichtung ist. Die Frage lautet: ob sich für diese Beobachtung aus den bisher durchgerechneten Möglichkeiten eine Erklärung ergibt. Am weitesten ist in dieser Richtung theoretisch v. Siffert⁽²⁵⁾ vorgestossen. Der von ihm ergänzte Semenovsche Ansatz lautet:

$$\frac{dM}{dt} = M_0 + k_{12} c M - k_p M - k_q M^2 \quad (14a)$$

$$-\frac{dc}{dt} = k_p c M \quad (14b)$$

Die Verzweigungswahrscheinlichkeit ist als proportional mit der Konzentration c der Ausgangssubstanz angesetzt ($k_{12} c$), die lineare Abbruchwahrscheinlichkeit als unabhängig von der

Konzentration C angenommen. Der seitliche Ablauf der Reaktion wird durch das Gleichungssystem 14 unter Berücksichtigung des Verbrauchs der Ausgangssubstanz bestimmt. Die Reaktion hört nur dann bereits vor dem restlosen Verbrauch der Ausgangssubstanz auf, wenn ein linearer Kettenabbruch $k_p \cdot C_0$ auftritt, sonst führt sie immer zum restlosen Umsatz der Ausgangssubstanz. Die Konzentration C_0 , bei der im Fall linearen Kettenabbruchs die Reaktion zur Ruhe kommt, ist gegeben durch

$$1 - \frac{k_c}{k_0} - \frac{k_p}{k_1 C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_c}\right) = 0 \quad (15)$$

unter der Annahme, dass $k_1 = k_2$ ist, dass jede Reaktion, die zum Verbrauch eines Ausgangsmoleküls führt, auch Kettenverzweigung ergibt.

Der Zusammenhang ist in Abb. 28 wiedergegeben. Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Beziehung ist isothermer Ablauf der Reaktionen. Die von uns beobachteten Reaktionen laufen dagegen praktisch adiabatisch ab, der Druckanstieg ist proportional dem Temperaturanstieg, da mit einer wesentlichen Änderung der Molsahl wegen der hohen Konzentration des inerten Stickstoff der Inert nicht zu rechnen ist. Dann führt aber die v. Miffing'sche Theorie doch zu einer sehr wichtigen Abschätzung für unseren Fall. Damit überhaupt Selbstzündung, also ein exponentieller Anstieg der Konzentration aktiver Teilchen möglich ist, muss zu Beginn die Kettenverzweigung $k_1 \cdot C_0 \cdot n$ grösser als der lineare Kettenabbruch $k_p \cdot n$ sein;

$$\frac{k_1 C_0 n}{k_p n} > 1$$

Ist im weiteren Reaktionsablauf die Temperatur nur um 10% des Anfangswertes gestiegen, so ist bei einer Aktivierungsenergie von etwa 70 kcal k_1 um den Faktor 7 grösser, C_0 nur etwa um einen Faktor 0,9 kleiner geworden, d.h. jetzt ist bei temperaturunabhängigem k_p

$$\frac{k_1 C_0 n}{k_p n} > \frac{1}{6}$$

nach Abb. 31 würde zu diesem Wert die Reaktion erst bei hohen Werten für $\frac{C_0}{C_c}$ d.h. bei praktisch restlosem Verbrauch der Ausgangssubstanz endigen.

Der in Abb. 24 wiedergegebene Druckverlauf lässt sich also auch aus diesem erweiterten Ansatz zunächst noch nicht deuten.

Die zwangloseste Erklärung der Beobachtungen ergibt sich aus der Annahme, dass die Reaktion bei Erhöhung der Temperatur zum früheren Stillstand kommt dadurch, dass ein Zwischenprodukt in stabile Produkte übergeht, bevor es zur Kettenverzweigung führt. Die Kettenverzweigung erfolge nach dem Zusammenstoß eines Radikals mit einem stabilen Ausgangsprodukt mit normaler Aktivierungsenergie von schätzungsweise 20 - 50 kcal. Die Umlagerung des Radikals oder sein Zerfall zu reaktionsträgen Produkten erfolge in erster Ordnung, also mit einer von der Konzentration der sonstigen stabilen Moleküle unabhängigen Wahrscheinlichkeit und mit einer Aktivierungsenergie, die noch höher liegt als die der Kettenverzweigungsreaktion. Dann wird mit im Verlauf der Reaktion wachsender Temperatur die Umlagerung die Kettenverzweigung überholen und damit der Umsatz bald zum Stillstand kommen. Und zwar wird bei gleichbleibender Temperatur die Umlagerung die Kettenverzweigung umso früher überholen, je niedriger die Konzentration der an der Kettenverzweigung beteiligten stabilen Moleküle ist. Daraus folgt z.B., dass die wahre Aktivierungsenergie der Kettenverzweigungsreaktion nur bei sehr hohem Druck aus der Temperaturabhängigkeit des Zündverzugs erhalten wird. Daraus könnte sich weiter die Tatsache erklären, dass die bei höherer Temperatur als das n-Heptan zur Zündung kommenden Kraftstoffe eine geringere scheinbare Aktivierungsenergie im untersuchten Bereich aufweisen. Die wahre Aktivierungsenergie ist durch die entgegengesetzte Wirkung der Umlagerungsreaktion im Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit des Zündverzugs abgeschwächt. Eine Erweiterung des Druck- und Temperaturbereichs sollte eine Zunahme der gemessenen Aktivierungsenergie mit steigendem Druck bis zum Grenzwert der wahren Aktivierungsenergie der Kettenverzweigungsreaktion liefern. Aus Messungen von Steigerwald (aufgeführt bei H. Zeise (26)) an einem Kraftstoff-Luftgemisch ergab sich für den Zündverzug τ bei Verdichtungsdrücken zwischen 6,4 bis 6,7 at, 7,2 bis 7,3 at, 22 bis 23,1 at eine scheinbare Aktivierungsenergie von 5,15 bzw. 13,22 bzw. 23,00 kcal pro Mol.

Die Annahme, dass mit steigender Temperatur ein zur Kettenverzweigung befähigtes Zwischenprodukt schneller auf andere Weise verbraucht wird, wurde bereits von Jost und Mitarbeitern (23) und Obbelside (24) zur Erklärung des bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase auftretenden negativen Temperaturkoeffizienten der Umsatzgeschwindigkeit herangezogen.

Die zweite Reaktion, die zum vollständigen Umsatz führt, setzt erst nach einem weiteren Zündverzög ein, obwohl durch die erste Reaktion bereits eine gewisse Temperaturerhöhung bewirkt wurde. Das lässt sich am zwanglosesten deuten durch die Annahme, dass die Verzweigungsreaktion der zweiten Reaktionsstufe eine höhere Aktivierungsenergie erfordert als die Verzweigungsreaktion der ersten Stufe. Zur Einleitung dieser Hauptreaktion sind die Produkte der ersten Reaktion nicht erforderlich, denn die Hauptreaktion tritt auch auf, wenn die erste Reaktion durch hinreichend niedrigen Druck ganz ausgeschaltet ist. Die zweite Reaktion läuft also auf einem anderen Wege ab als die erste.

Die erste Reaktion hat auf die zweite nur rein physikalisch einen Einfluss, indem die Temperatur des Gemisches so weit erhöht, dass die zweite Reaktion anläuft. Damit ist die Übereinstimmung der von uns untersuchten Reaktionen auf ein allgemeines Schema gebracht:

- (I) Kettenverzweigungsreaktion höherer Ordnung,
- (II) Kettenabbruchsreaktion von niedrigerer Ordnung als (I) und höherer Aktivierungsenergie,
- (III) Kettenverzweigungsreaktion von höherer Aktivierungsenergie als (I).

Damit lassen sich auch die von Townend und Mitarbeitern (13) bestimmten Zündgrenzen in den Hauptzügen erklären.

III. Schluss: Angehend von dem Gedanken, dass die Kettenexplosion von Kohlenwasserstoff-Sauerstoff-Gemischen grundsätzlich analog der eines Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisches ablaufen wird, soll diese Explosion mit derselben Anordnung untersucht werden. Es ist zu erwarten, dass sich die experimentellen Resultate wegen der geringeren Zahl von möglichen Zwischenprodukten weitgehend theoretisch deuten lassen.

Das letzte Ziel dieser Untersuchungen ist die Aufstellung einer Molekulartheorie des Reaktionsablaufs, der voraussichtlich dieselbe Bedeutung für die Vorgänge in Verbrennungskraftmaschinen zukommen wird, die die statistische Theorie der Thermodynamik für die Gleichgewichtszustände und damit den Wirkungsgrad der Maschinen bereits heute hat.

Eine weitere eingehende Untersuchung soll sich auf der Selbstzündung der Aromaten erstrecken; über das Verhältnis von Vorreaktion zur Hauptreaktion liegen bei uns bisher vorwiegend qualitative Aussagen vor. Daraus sollen sich die Aromaten in eine ein-

Das letzte Ziel dieser Untersuchungen ist die Aufstellung einer Molekulartheorie des Reaktionsablaufs, der voraussichtlich dieselbe Bedeutung für die Vorgänge in Verbrennungskraftmaschinen zukommen wird, die die statistische Theorie der Thermodynamik für die Gleichgewichtszustände und damit den Wirkungsgrad der Maschinen bereits heute besitzt.

Eine weitere eingehende Untersuchung soll sich auf der Selbstzündung der Aromaten erstrecken; über das Verhältnis von Vorreaktion zur Hauptreaktion liegen bei uns bisher vorwiegend qualitative Aussagen vor. Dadurch sollen auch die Aromaten in eine sinnige Bewertungsskala mit paraffinischen Kraftstoffe auf Grund ihres Selbstzündungsverhaltens eingeordnet werden.

Schriften.

- (1) Ricardo, H.E.: Schnellaufende Verbrennungsmotoren, 2. Aufl. deutsch von A. Werner und P. Friedmann. Berlin: Julius Springer 1932.
- (2) Rothrock, A.M.: Ind. Engng. Chem. Bd. 48 (1941) S. 51.
- (3) Schmidt, F.A.F.: Verbrennungsmotoren. Berlin: Julius Springer 1939. Schriften der Deutschen Akademie der Luftfahrtforschung, Heft 54 (1942) S. 77.
- (4) Raszewaller, L.C. und G.M. Withrow: S.A.S.J. Bd. 32 (1936) S. 297. Ind. Engng. Chem. Bd. 29 (1936) S. 672.
- (5) Rothrock, A.M., und Spenser: N.A.C.A. Repp. Nr. 622 (1936)
- (6) Physikalische und chemische Vorgänge bei der Verbrennung im Motor. Schriften der Deutschen Akademie der Luftfahrtforschung, Heft 9 (1939).
- (7) Jost, W.: Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen. Berlin: Julius Springer 1939.
- (8) Weber, U.v.: Naturwiss. Bd. 27 (1939) S. 164.
- (9) Reichmann, H.: Schriften der Deutschen Akademie der Luftfahrtforschung Heft 1073/43 G, Berlin 1943, S. 19.
- (10) Fiaard, H.T. und D.R. Fye: Phil. Mag. (6) Bd. 44 (1922) S. 79. (7) Bd. 1 (1925) S. 1094.
- (11) Jost, W. und H. Reichmann: Naturwiss. Bd. 27 (1939) S. 318. Jost, W. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. 47 (1941) S. 262. Reichmann, H.: Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. 47 (1941) S. 297.
- (12) Schenermayer, H. und H. Steierwald: Motortechnische Zeitschr. (1943) Heft 8/9.
- (13) Townsend, D.T.A. und Mitarbeiter: Proc. Roy. Soc. Lond. A. Bd. 141 (1933) S. 484. Bd. 143 (1934) S. 168, Bd. 146 (1934) S. 113, Bd. 154 (1936) S. 95. Bd. 158 (1937) S. 415, Bd. 160 (1937) S. 174. J. chem. Soc. (1937) S. 436, (1938) S. 238. Chem. Rev. Bd. 21 (1937) S. 259.
- (14) Jost, W. u. H. Högener: Zeitschr. f. Elektrochem. 47 (1941) S. 307.
- (15) Schmidt, F.A.F.: Schriften der Deutschen Akademie der Luftfahrtforschung, Heft 24, S. 77.

- (16) Aivasov, V.B.: *Acta Physicochim.* Bd. 2 (1939) S. 617.
- (17) Andreev, E.A.: *Acta Physicochim.* Bd. 6 (1937) S. 57.
- (18) Schmidt, E. u. E. Mählner: *Schriften der Deutschen Akademie der Luftfahrtforschung*, Heft 54 S. 28.
Mählner, E.: *Luftfahrtforschung*, Bd. 19 (1942) S. 249.
- (19) Friem, H.: *Forschung Ing.-Wesen*, Bd. 11 (1942) Nr. 4.
- (20) Fodes, O.K.: *Acta Physicochim.* Bd. 2 (1936) S. 783.
- (21) Semenov, N.: *Chemical Kinetics and Chain Reactions*. Oxford (1935)
- (22) Geib, K.H.: *Habilitationschrift*, Leipzig (1937)
- (23) Jost, W., L.v. Miffling u. W. Rohmann: *Zeitschr. f. Elektrochem.* Bd. 42 (1936) S. 488.
- (24) Unbehohde, A.R.: *Proc. roy. Soc. London A*, Bd. 152 (1935) S. 354.
Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. 42 (1936) S. 468.
Science of Petroleum Bd. IV, S. 2937, Oxford (1938)
- (25) Miffling, L.v.: *Zeitschr. f. Physikal. Chem.* Bd. 122 (1944) S. 787.
- (26) Zeiss, H.: *Schriften der Deutschen Akademie der Luftfahrtforschung*, Heft 54 (1942) S. 112.

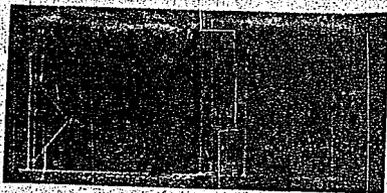


Abb.1 Schema verschiedener Versuchseinrichtungen zur adiabatischen Verdichtung von Kraftstoff-Luft-Gemischen.

- a. Anordnung nach Tizard und Pys.
- b. Anordnung nach Jost und Teichmann.
- c. Anordnung nach F.A.F. Schmidt, Scheuermeyer und Steigerwald.

(Entnommen aus Scheuermeyer u. Steigerwald. (12))

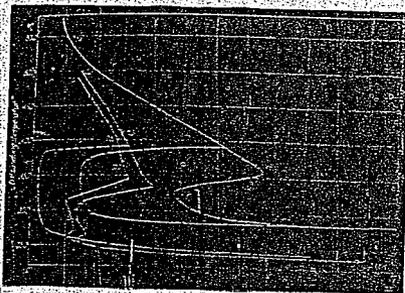


Abb.2 Zündung entsprechender Mischungen von (1) n-Okтан, (2) n-Heptan, (3) iso-Okтан in Luft; schraffiertes Gebiet kalter Flammen; schräge Ziffern = Zündverzögerung in sec.

(Nach Townend und Mitarbeitern. (11))

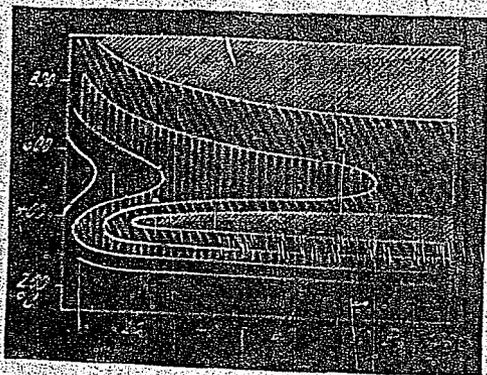


Abb. 3 Wahrscheinliche Geschwindigkeitsverteilung von selbst ablaufender Oxidationsreaktionen eines paraffinischen Kraftstoff-Luftgemisches nach einer Verweilzeit von 10^{-3} sec. Die Schraffierungen entsprechen Zehnerpotenzen der Reaktionsgeschwindigkeit.
(Nach H. Teichmann. (9))

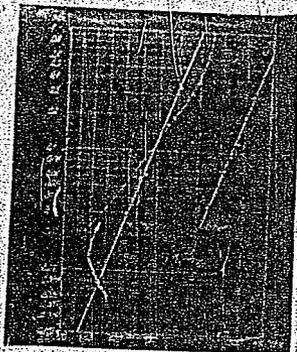


Abb. 4 Zündverzug bei adiabatischer Verdichtung verschiedener Gase in Luft.
(Nach Tizard und Pye. (10))

000465



Abb.5 Zündverzug bei adiabatischer Verdichtung stöchiometrischer Gemische von Benzol, 1-Oktan n-Heptan in Luft. Scheinbare Aktivierungsenergie in kcal. (Nach Jost u. Teichmann. (11))

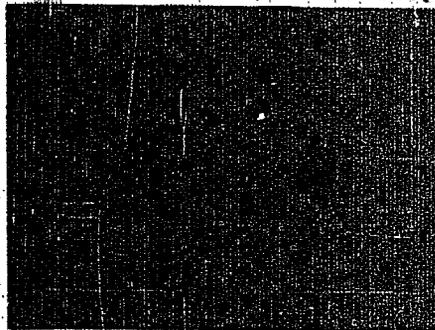


Abb.6 Zündverzug bei adiabatischer Verdichtung stöchiometrischer n-Heptan-Luftgemische. (Nach Scheuermeyer und Steigerwald. (12))

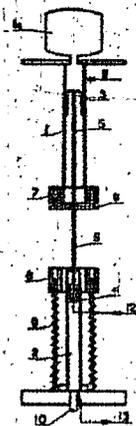


Abb.7 Schema unserer Versuchsanordnung

1. Antriebszylinder
- 1a. Zusatzbehälter für Pressluft
2. Verdichtungszyylinder
3. Antriebskolben
4. Verdichtungskolben
5. Kolbenstange
6. Ansatzplatte
7. Elektromagnet
8. Federnd gelagerte Auffangmasse
9. Federn
10. Druckmessenelement
11. Pressluftzufuhr
12. Gasmischungzufuhr
13. Gasmischungabfuhr

000466

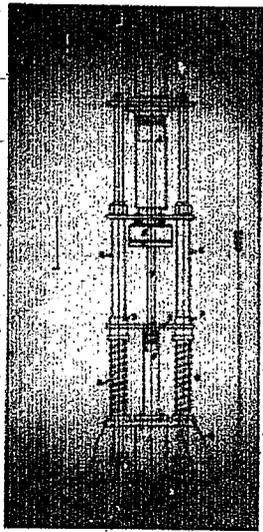


Abb. 8 Halbschematische Zeichnung der neuesten Ausführung unserer Apparatur zur adiabatischen Verdichtung.

1. Antriebskolben
2. Verdichtungskolben
3. Kolbenstange
4. Ansatzplatte
5. Elektromagnet
6. Apparaturrahmen (Rundsäulen)
7. Auffangmasse
8. Federn
9. Sockel

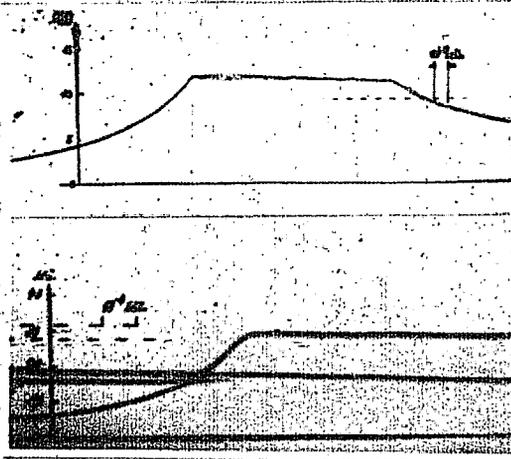


Abb. 9 Druckverlauf bei adiabatischer Verdichtung von Luft.

- a. in der ersten Versuchsanordnung (Abb. 7)
- b. in der neuesten Versuchsanordnung (Abb. 8)

000467

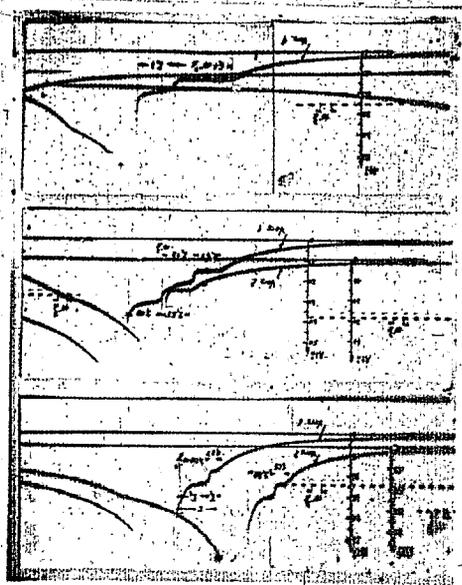


Abb.10 Druckverlauf bei der adiabatischen Verdichtung von n-Heptan + 2 Vol% Bleitetraethyl in der Luft.

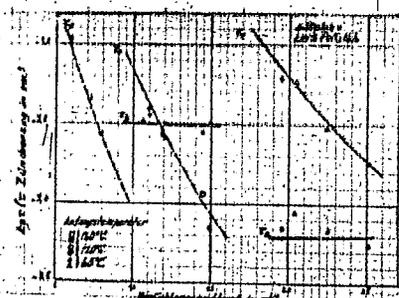


Abb.11 Zündverzögerung τ_z und τ_e in Abhängigkeit vom Verdichtungsdruck für n-Heptan + 2 Vol% Bleitetraethyl in Luft. Das Gemisch hat stöchiometrische Zusammensetzung.

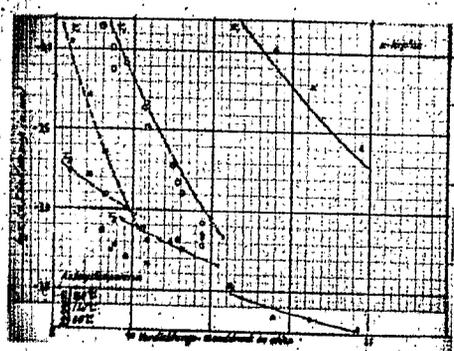


Abb.12 Zündverzögerung τ_z und τ_e in Abhängigkeit vom Verdichtungsdruck für n-Heptan in Luft. Das Gemisch hat stöchiometrische Zusammensetzung.

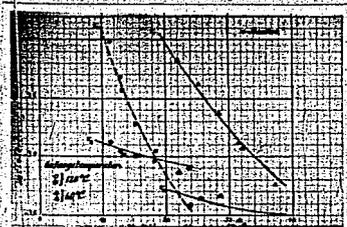


Abb.13 Zündverzögerung τ_1 und τ_2 in Abhängigkeit vom Verdichtungsdruck für n-Pentan in Luft. Das Gemisch hat stöchiometrische Zusammensetzung.

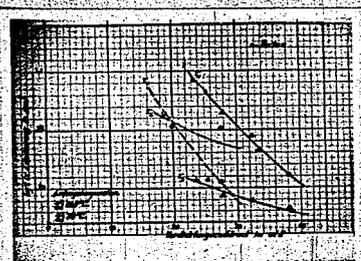


Abb.14 Zündverzögerung τ_1 und τ_2 in Abhängigkeit vom Verdichtungsdruck für n-Butan in Luft. Das Gemisch hat stöchiometrische Zusammensetzung.

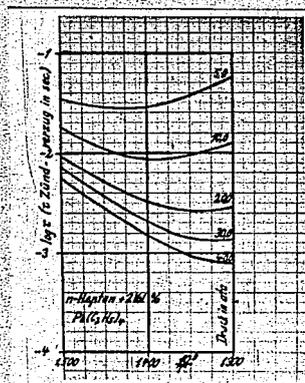


Abb.15 Gesamtzündverzögerung τ in Abhängigkeit von der reziproken absol. Verdichtungs-temperatur bei verschiedenem Verdichtungsdruck für n-Heptan + 2 Vol% Bleitetraäthyl in Luft.

800499

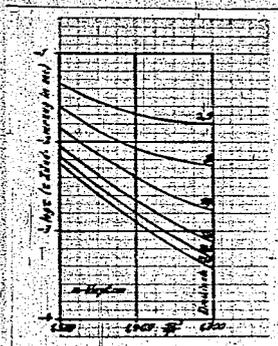


Abb.16 Gesamtzündverzögerung Z in Abhängigkeit von der reziproken absol. Verdichtungs-
endtemperatur bei verschiedenen Verdichtungsdruck für n-Heptan.

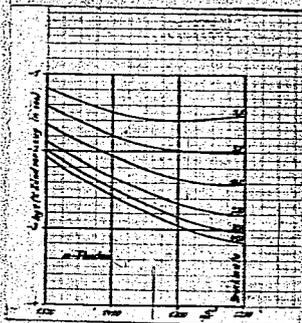


Abb.17 Gesamtzündverzögerung Z in Abhängigkeit von der reziproken absol. Verdichtungs-
endtemperatur bei verschiedenen Verdichtungsdruck für n-Pentan.

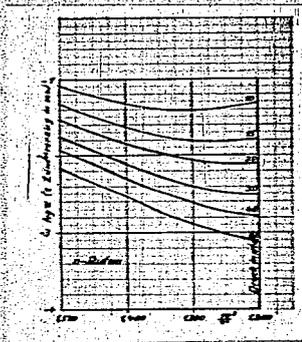


Abb.18 Gesamtzündverzögerung Z in Abhängigkeit von der reziproken absol. Verdichtungs-
endtemperatur bei verschiedenen Verdichtungsdruck für n-Butan.

000470

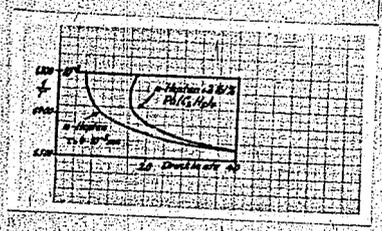


Abb.19 Verdichtungsdruck und reziproke absol. Verdichtungs-temperatur zu konstantem Zündverzug für n-Heptan + 2 Vol% Bleitetraäthyl in Luft.

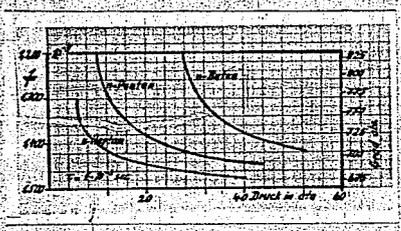


Abb.20 Verdichtungsdruck und rezi- proke absol. Verdichtungs-temperatur zu konstantem Zündverzug für n-Heptan, n-Pentan, n-Butan in Luft.

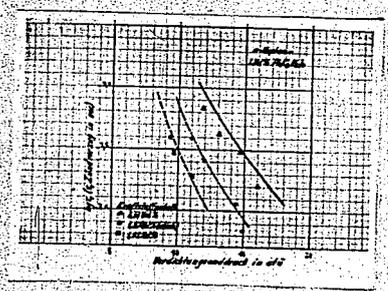


Abb.26 Zündverzug τ_z in Abhängigkeit vom Verdichtungsdruck bei veränderlichem Kraftstoff-Luftverhältnis für n-Heptan + 2 Vol% Bleitetraäthyl.

000471

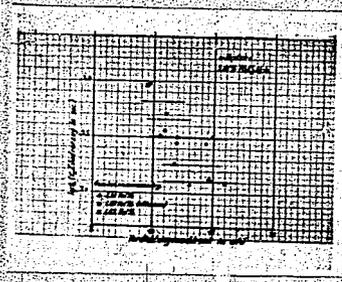


Abb. 22 Zündverzug τ_z in Abhängigkeit vom Verdichtungsdruck bei veränderlichem Kraftstoff-Luftverhältnis für n-Heptan + 2% Vol Bleitetraethyl.

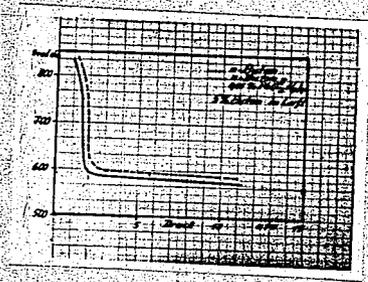


Abb. 23 Zünddruck und Zündtemperatur von Butan und Butan + 0,05 % Bleitetraethyl in Luft. (Umzeichnung nach Angaben von Townend und Mitarbeitern. (13)).

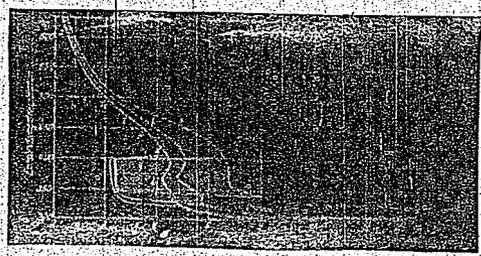


Abb. 24 Zünddruck und Zündtemperatur von Propan-Luftgemischen. (1) 2,6%, (2) 5%, (3) 7,5% Propan. Schräge Ziffern = Zündverzug. Schraffiertes Gebiet: kalte Flammen. (Nach Townend und Mitarbeiter (13)).

000472

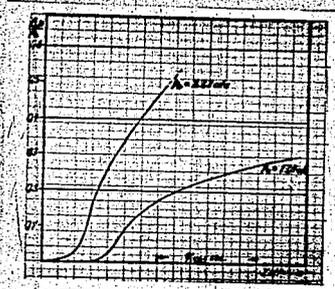


Abb. 25 Druckverlauf während der ersten Reaktionsstufe der Selbstzündung bei verschiedenem Verdichtungsdruck für n-Heptan + 2-Vol% Bleitetraäthyl in Luft.

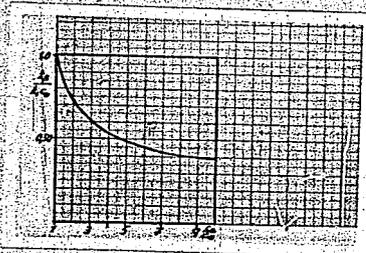
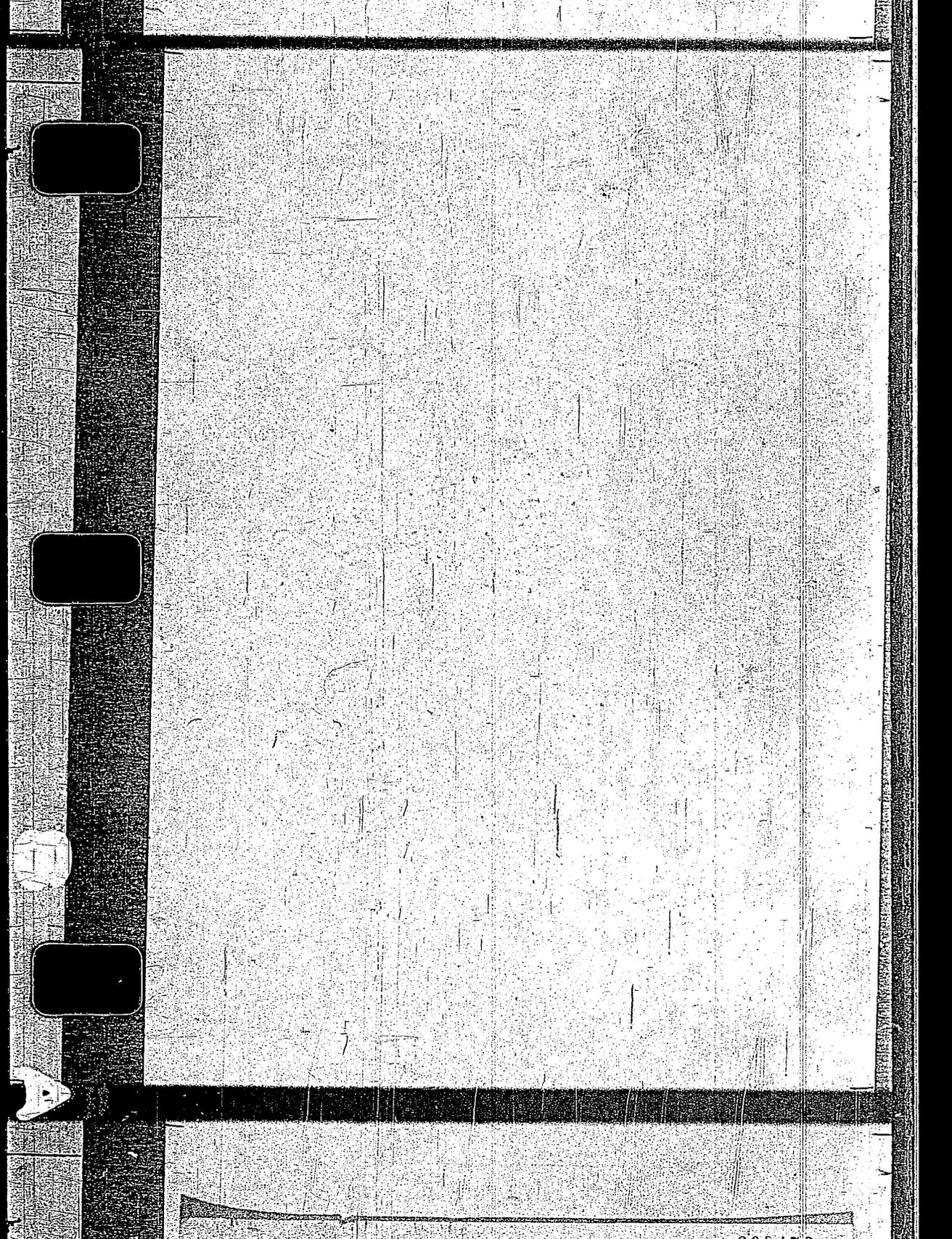


Abb.26 Verhältnis der linearen Abbruchwahrscheinlichkeit zur Verzweigungswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit vom Verhältnis der Ausgangskonzentration zur Endkonzentration der stabilen Ausgangssubstanz.
(Nach v.Muffling (25)).

TITLE PAGE

7. Auswertungen der Zuendverzugsmessungen an n-Heptan,
(stöchiometrisch) W. Jost.
Evaluation of ignition lag measurement of n-heptane,
(stoichiometric), by W. Jost.

Frame Nos. 473 - 479



000473

Auswertung von Zündversuchsmessungen an n-Heptan (stöchiometrisch)

30.1.44. W.JOST

Es wurden die Aufnahmen A bis I von Rögner-Braesch von Januar 1944 ausgewertet.

Die Aufnahmen A-E zeigen einen typischen Druckverlauf, wie in Massstab 10:1 in der Abb. 1 nach Aufn. C1 für den letzten Teil wiedergegeben ist (der erste Teil verläuft gradlinig). Es folgen zwei Induktionsperioden einander, der Druck-Zeitverlauf weist zwei Wendepunkte auf, die daraus als dP/dt entnommene Reaktionsgeschwindigkeit würde zwei Extrema, erst ein Maximum und dann ein Minimum zeigen. Die zweite Induktionsperiode, von dem ersten Wendepunkt bis zum Schluss (d.h. dem Zeitpunkt unvorhersehbarer schnellen Druckanstiegs) gerchnet, macht etwa $1/6$ (C1), $1/8$ (A2), $1/4$ (B1), bis fast $1/2$ (E1) der gesamten Induktionszeit aus, was in allen Fällen für die zweite Induktionszeit Werte von $\tau_2 = 0.0004$ sec ergibt.

In den Versuchen F-H ist die zweite Induktionsperiode vielleicht noch eben angedeutet, aber nicht mehr mit Sicherheit zu erkennen, und auf alle Fälle wesentlich kürzer als in den ersten Versuchen (Versuch 1,2 zeigt nur die erste Induktionsperiode und keine Zündung). Neben $\log \tau$ wurde in der Figur auch $\log \tau_2$ ($\tau_2 = \tau$) für die Versuche A-E eingetragen; τ_2 beträgt im Mittel etwa $3,9 \cdot 10^{-4}$ sec, mit den frühesten Schwankungen 4,55 und 3,55; ein eindeutiger Gang mit der Temperatur ist nicht zu erkennen.

Für τ erhält man näherungsweise

$$(A-E) \quad \tau = 8,57 \cdot 10^{-15} \exp(33\,600/RT)$$

die Versuchsschwankungen sind nicht unbeträchtlich. Für die Induktionsperiode der Versuche F-I (welche bei niedrigerer Anfangstemperatur und dafür höherem Druck ausgeführt sind) erhält man ebenso

$$(F-I) \quad \tau = 4 \cdot 10^{-17} \exp(45\,700/RT)$$

Um festzustellen, ob die erste Induktionsperiode einer Wärmeexplosion zugeordnet werden kann (was nach den Zahlenwerten der Interpolationsformel unwahrscheinlich) wurde folgendermaßen verfahren. Bis zum Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit steigt die Temperatur um weniger als 100° an (insgesamt ist der Temperaturanstieg während der ersten Induktionsperiode vergleichbar mit dem bei kalten Flammen, wo er 100 bis 200° beträgt); bei rund 2000° Temperaturanstieg für vollkommenen Umsatz wäre der Umsatz also nur zu grössenordnungsmaßig 1% erfolgt (auf eine zu irgend einer Aldehyd-o.S. Stufe führende Reaktion bezogen natürlich u.U. mehr). Man wird daher näherungsweise mit einer Reaktion 0-ter Ordnung zu rechnen versuchen. Für die Erhitzungsgeschwindigkeit bei adiabatischer Reaktion darf man dann ansetzen:

$$E \quad dT/dt = c \exp(-E/RT),$$

wo E die scheinbare Aktivierungsenergie der Reaktion, Man/nun zu verschiedenen Zeitpunkten die Steigung dT/dt aus der Registrierkurve entnehmen und kann diese vergleichen mit den Werten, welche man mit einem vernünftigen Werte von E erhält, beispielsweise etwa $30\ 000$.

Man erhält dann z.B. folgendes, Tab.1

Tab.1 Auswertung von Vers. A3 t_c = Zeit vom Ende der Kompression an, es gilt $\ln n = 2,82 \cdot 10^{-4} \text{ sec}$
 $\ln n = 0,90 \text{ atm}$

t sec	p atm	Steigung (Grade)	t_c	$T^\circ \text{ abs}$
0	15,8	< 3	< 0,035	750
$2,84 \cdot 10^{-3}$	15,8	< 3	< 0,035	759
$2,82 \cdot 10^{-3}$	15,8	7	0,135	759
$3,1 \cdot 10^{-3}$	16,3	18	0,325	763
$3,3 \cdot 10^{-3}$	17,8	25	11,4	855

000475

-3-

Bei rein thermischer Reaktion sollten sich die Tangenswerte wie die entsprechenden Exponentialfunktionen der Temperatur ^{erhalten}:

also gef. $< 1 : 1,3,5 : 9,3 : 326$

$$\exp(15000/750) : \exp(15000/755) : \exp(15000/783) \\ : \exp(15000/855)$$

$$= 1 : 1 : 1,77 : 9,15 \text{ ber.}$$

Die gefundenen Werte sind mit keiner vernünftigen Wahl einer Aktivierungsenergie wiederzugeben, selbst bei Annahme einer beträchtlichen Unsicherheit in der Ableitung der Winkel. Nimmt man z.B. an, bei dem dritten Messpunkt habe die Temperatur 15° über der des ersten gelegen, so brauchte man immer noch eine Aktivierungsenergie von 144 kcal um den beobachteten Geschwindigkeitsanstieg auf das 3,5-fache zu erklären. Dazu würden dann ausserdem die folgenden Punkte nicht passen.

Versuch A1 ist qualitativ analog.

Versuch B1 ergab folgendes: Tab.2

Tab.2 Auswertung von Vers.B1 $1 \text{ mm} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ sec}$ $1 \text{ mm} = 0,8 \text{ atm}$

t sec	p atm	Δ Grade	$t_2 \sim$	$T^{\circ} \text{abs}$
0	20,2	< 2	0,935	788
$1,36 \cdot 10^{-3}$	21,7	85	11,4	848

Geschwindigkeitsverhältnis gef. > 326

ber. 3,78 für $E = 30 \text{ 000}$

Vers.B2 analog, desgl. Vers.C

Vers.D ergab Tab.3:

Tab.3 Auswertung von Vers.D $1 \text{ mm} = 1,64 \cdot 10^{-4} \text{ sec}$ $1 \text{ mm} = 0,8 \text{ atm}$

t sec	p atm	Δ Grade	$t_2 \sim$	$T^{\circ} \text{abs}$
0	17,5	< 2	0,935	862/754
$2,8 \cdot 10^{-3}$	19	80	5,7	819

Geschwindigkeitsverhältnis gef. > 163

ber. 4,93 für $E = 30 \text{ 000}$

000476

-4-

Tab.4 Auswertung von Vers.E 1 mm=5,27.10⁻⁴sec 1 mm=0,9atm

t sec	p atm	α Grade	tg α	T ⁰ abs
0	25	2	0,355	862
7.10 ⁻⁴	25,3	88	28	882

Geschwindigkeitsverhältnis ref. 86,9

ber. 5,57 für E=30 000

In den Versuchen E bis I ist, wie oben bereits erwähnt, der Druckverlauf ein anderer. Beispielsweise ergab die Auswertung von Vers. G Tab. 5

Tab.5 Auswertung von Vers. G 1 mm=1,89.10⁻⁴sec 1 mm=0,9atm

t sec	p atm	α Grade	tg α	T ⁰ abs
0	20,6	2	0,035	764
4,7.10 ⁻³	20,6	2	0,035	704
5,31.10 ⁻³	21,8	74	3,6	745

Geschwindigkeitsverhältnis ref. 190

ber. 3,2 für E=30 000

Versuch 1,2 ist nicht zur vollen Zündung gekommen.

Auswertung der zweiten Induktionsperiode.

Bei Untersuchung der zweiten Induktionsperiode wurde folgendermassen verfahren. In der Abb. 2 wurde die Registrierkurve von Bild C 1 in 10-fachem Massstab aufgetragen. Für mm 4 (1), 14,5 (2), 15 (3) und 15,3 (4) wurden die Steigungen ausgemessen, ferner wurde aus den registrierten Drucken die Temperatur entnommen und es wurde dann $\log \text{tg } \alpha$ gegen $1/T$ aufgetragen; innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler liess sich durch die Messpunkte eine Gerade ziehen mit der Gleichung:

$$\text{tg } \alpha = 10^{5,4} \exp(-23000/RT)$$

Damit wird für (5) 13mm extrapoliert $\text{tg } \alpha = 0,33$ $\alpha = 18^\circ$ bei $T = 864^\circ \text{ abs.}$

Damit wurde graphisch die Kurve 4 3 2 1 nach rückwärts ergänzt (entsprechend einer Integration), wodurch sich ein hypothetisches Ausgangsniveau ergab, von dem diese zweite Explosion ausgegangen wäre.

Andererseits beträgt die tatsächliche Steigung bei (5) 75° , $\lg a = 3,73$ für die tatsächlich beobachtete Umsetzungsgeschwindigkeit müsste daher von der primären Reaktion unter der Voraussetzung der obigen Zerlegung ein Betrag von $\lg a = 3,46$ entsprechend $a = 73,5^\circ$ übrig bleiben. Unter Benutzung dieses Wertes und des hypothetischen Endniveaus für die Primärreaktion wurde dann die gestrichelte Kurve für den zweiten Teil der Primärreaktion gezeichnet. Wenn auch die Zerlegung nicht willkürlich ist, so überlegt man sich doch, dass für jeden Verlauf der Sekundärreaktion, welcher nicht in einem Frühstadium einen Wendepunkt des Druckanstiegs liefert, qualitativ die Zerlegung nicht merklich von der gezeichneten abweichen kann.

Es bleiben also nur zwei Möglichkeiten:

1.) Man akzeptiert die angegebene oder eine ähnliche Zerlegung. Dann folgt für die Primärreaktion ein asymmetrischer S-förmiger Druckanstieg, entsprechend einem zeitlich asymmetrischen Geschwindigkeitsverlauf, wie er nach v. Muffling bei Kettenabbruch nach der II. Ordnung zu erwarten ist. An diese primäre Kettenreaktion schliesse sich, die teilweise überlagernd, eine Sekundärreaktion an, für welche der Mechanismus einer Wärmeexplosion nicht von vornherein auszuschliessen, aber auch nicht zu beweisen ist. Der so konstruierte Verlauf der Primärreaktion hätte für eine Kettenexplosion viel innere Wahrscheinlichkeit für sich.

2.) Der Druckanstieg mit einem Wendepunkt entspricht formal einer Reaktionsgeschwindigkeit mit negativen Temperaturkoeffizienten, mit Temperaturkoeffizient $n < 0$ im Wendepunkt. Diese Reaktion müsste unmittelbar nach dem Geschwindigkeitsmaximum (erster Wendepunkt in der Druckanstiegskurve) sich an die Primärreaktion anschliessen. Dieser Verlauf ist natürlich auch nicht auszuschliessen, aber eine Reaktion mit echten negativen Temperaturkoeffizienten ist relativ unwahrscheinlich. Es würde nach den Diagrammen die Temperatur des zweiten Wendepunkts

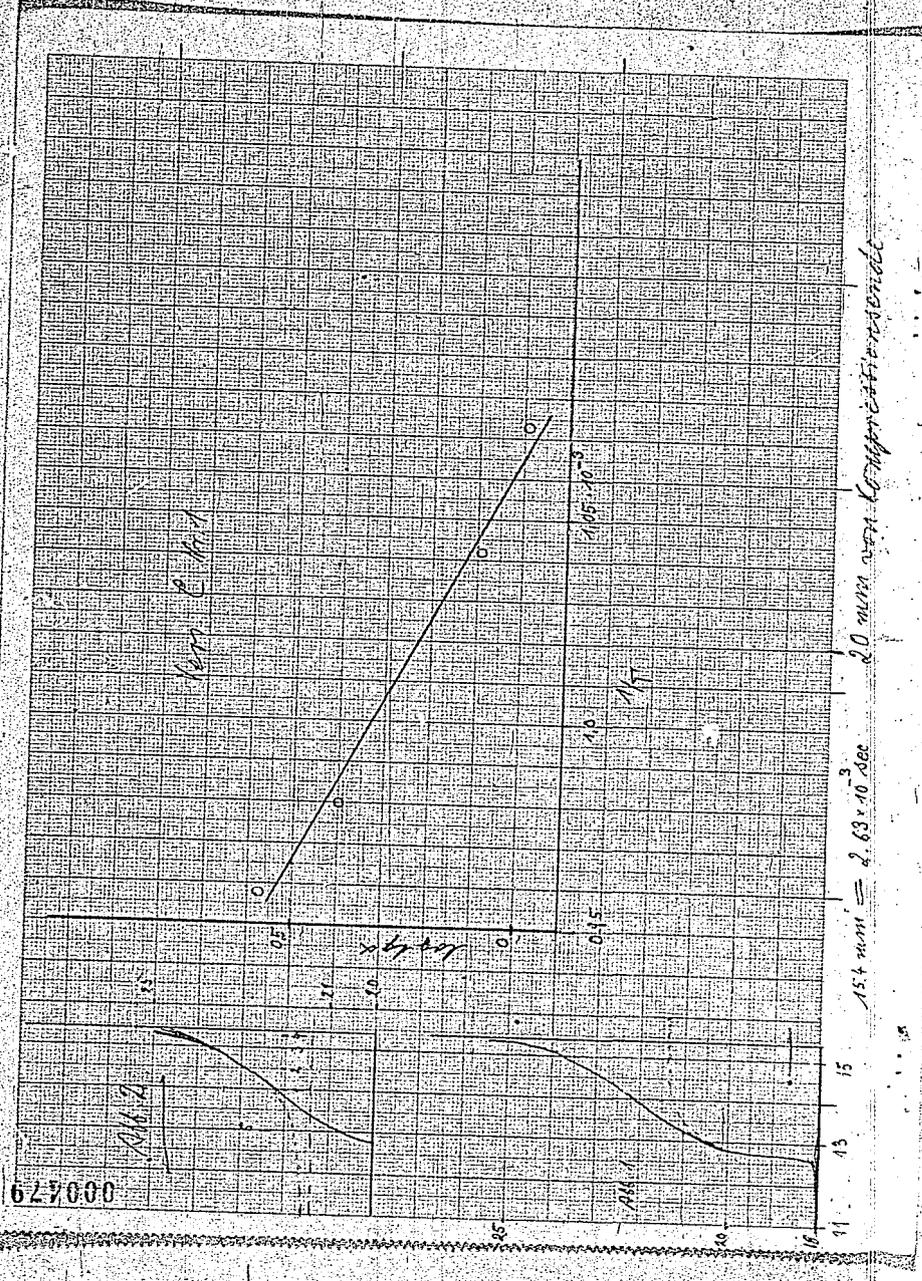
tes bestimmt, was nur recht ungenau möglich ist, Tab.6

Tab.6 Temperatur des zweiten Wendepunktes T_{II}° abs.

Vers.	A1	B3	B1	B2	C1	CE	D	E
	995	977	987	962	939	954	954	1040

Die Unsicherheiten in der Ableitung sind zu gross, als dass man daraus sichere Folgerungen ziehen könnte.

SALENTIUM



154 mm = $2.63 \cdot 10^3$ Sec

20 mm von Kompressionsende

TITLE PAGE

VI. Papers by E. Justi.

1. Zur Thermodynamik realer Gasgemische.
On the thermodynamics of mixtures of imperfect
gases.

Frame Nos: 480 - 484

E/66

000480

Forschung

auf dem Gebiete des Ingenieurwesens

Leitung: Prof. Dr.-Ing. Ernst Schmidt VDI, Braunschweig

Herausgeber: Verein deutscher Ingenieure im NSBDT. und sein wissenschaftlicher Beirat

Band 15

Berlin, Januar/Februar 1944

Nr. 1

Sonderabdruck

Zur Thermodynamik realer Gasgemische

Von E. JUSTI VDI



VDI-VERLAG GMBH, BERLIN NW 7

000481

Zur Thermodynamik realer Gasgemische¹⁾

Von E. JUSTI VDI

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Physik der Reichsuniversität Posen

Oftmals die Technik mehr mit Gasgemischen wie Sauerstoff, Sauerstoffgasen, Luft usw. als mit reinen Gasen arbeitet, besteht bisher noch keine durch Boltzmann und Einsteinsche Begründungse Theorie der Vermischung und Kohäsions-Eigenschaften von Gasgemischen. Nachstehend werden theoretische Grundlagen entwickelt, nach denen die realen Volumen, Drucke und Mischungen von Gasgemischen in einfacher Weise kalkülmäßig berechnet werden können.

1. **Erweiterte Zustandsgleichung.** Die Hauptschwierigkeit einer Thermodynamik der Gas-mischungen liegt offenbar darin, daß man ja selbst für Einstoff-Systeme noch keine zutreffende und universelle Zustandsgleichung besitzt. Insbesondere kann man sich ohne besondere physikalische Voraussetzungen o/so rein mathematischen Gründen von dieser Unsicherheit freimachen, wenn man die bekannten *van-der-Waals*-Entwicklungen etwa der *Onnes*-schen Form

$$pV = RT - Bp - Cp^2 - Dp^3 \quad (1)$$

benutzt und sich auf so niedrige Drücke bzw. so hohe Temperaturen beschränkt, daß man nach dem zweiten Glied der rechten Seite abbrechen kann. Diese Druck- und Temperaturbereiche lassen sich aus dem Theorem der korrespondierenden Zustände, d. h. für sämtliche Gase merklich allgemeingültig angeben, wenn man diese p, V, T -Größen als reduzierte Größen betrachtet. Es tritt also zu der idealen Gasgleichung $pV = RT$ nur ein einziger, dem Realzustand berücksichtigtes Korrekturglied B hinzu, wobei der „zweite Virialkoeffizient“ B lediglich von T , nicht von p abhängt. Bekanntlich ist $B_0 = B(T_0)$ für niedrige $T_0 = T_0$, stark negativ, um für hohe T_0 schwach positiv zu werden; die Nullstelle $B = 0$, die „Boyle-Temperatur“ ($T_0 \approx 3 T_0$), scheidet das Gebiet des Real- und Dampfzustandes ($T < T_0$) vom überkritischen Zustand ($T > T_0$), wie er bei Raumtemperatur nur für He und H, infolge ihrer niedrigen T_0 -Werte verwirklicht ist.

2. Der zweite Virialkoeffizient B . Bekanntlich läßt sich B gaskinetisch aus der Wechselwirkung $w(r)$ je zweier r (cm) entfernter Moleküle ableiten gemäß

$$B(T) = 2nN_A \int (1 - e^{-w(r)/kT}) r^2 dr \quad (2)$$

wo $N_A = 6 \cdot 10^{23}$ die Zahl der im Mol enthaltenen Moleküle und $k = R/N_A$ die Boltzmannsche Konstante bedeuten. *Levens*, *Jones* und *Cole* [2] konnten die gemessenen B -Werte reiner Gase gut durch den aus einem Abstoßungs- und einem Anziehungsglied bestehenden Wechselwirkungsansatz $w = a/r^4 - b/r^6$ wiedergeben.

Die gaskinetische Theorie des zweiten Virialkoeffizienten ist nun insofern praktisch wertvoll, als sie ausagt, daß dieser für n -komponentige Gasgemische eine quadratische Form

$$B_M = \sum_{i,j} c_i c_j B_{ij} \quad (3)$$

ist, also im einfachsten Sonderfall des binären ($n = 2$) Gemisches mit den Konzentrationen $c_1 = c$, $c_2 = (1 - c)$ betragen soll:

$$B_M = c^2 B_{11} + 2c(1 - c) B_{12} - (1 - c)^2 B_{22} \quad (4)$$

worin der auf den Wechselwirkungen w_{ij} zwischen ungleichartigen Molekülen beruhende Term B_{12} wieder gemäß Gl. 2 zustande kommt. Nach Einführen der Größe $\beta = 2 B_{12} - B_{11} - B_{22}$ kann man Gl. 4 einfacher schreiben:

$$B_M = c B_{11} - c(1 - c)\beta - (1 - c) B_{22} \quad (5)$$

3. Das Volumen von Gasgemischen. Nach dem angegebenen Gesetz, Gl. 5, ist das Volumen von binären Gasgemischen bei mäßigen Drücken und Temperaturen nur dann aus dem Volumen der beiden reinen Gase zu ermitteln, wenn die Wechselwirkung zwischen ungleichartigen Molekülen (B_{12}) gleich dem arithmetischen Mittel ($B_{11} + B_{22}$)²⁾ aus den Wechselwirkungen der reinen Gase ist. Dies trifft nach Zahlenfall 1 z. B. für Luft zu, weil deren Moleküle O_2 und N_2 je einander recht ähnlich sind. Dagegen sind meist die B_{12} und β -Werte durchaus von derselben Größenordnung wie die B -Werte der reinen Gase, und es ist deshalb unzulässig, ebensowenig diesen Mischungsbeitrag zu vernachlässigen und andererseits das Realvolumen der reinen Gase durch B_{11} bzw. B_{22} zu berücksichtigen.

¹⁾ Vortragsentwurf auf der Sitzung des VDI-Ausschusses für Wärmeübertragung am 25. Okt. 1943 in Bayreuth.

²⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern beziehen sich auf das Schrifttumsverzeichnis am Ende der Arbeit, S. 21.

Zahlenwert. Virialkoeffizienten für verdichtete Gemische zweier Gase. Bestimmt aus den Virialgleichungen für die Verdichtungen $p = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$ atm. In dieser Tabelle sind die Virialkoeffizienten $B_1, B_2, B_3, B_4, B_5, B_6, B_7, B_8, B_9, B_{10}$ für die Verdichtungen $p = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$ atm. angegeben. Die Virialkoeffizienten $B_1, B_2, B_3, B_4, B_5, B_6, B_7, B_8, B_9, B_{10}$ sind die Virialkoeffizienten für die Verdichtungen $p = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$ atm. angegeben.

Gasgemisch	Temperatur T (°C)	Virialkoeffizienten B_i (cm ³ mol ⁻¹)			
		B_1	B_2	B_3	B_4
H ₂ -O ₂	0	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	10	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	20	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	30	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	40	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	50	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	60	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	70	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	80	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	90	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ -N ₂	0	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	10	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	20	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	30	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	40	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	50	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	60	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	70	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	80	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	90	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ -CO ₂	0	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	10	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	20	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	30	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	40	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	50	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	60	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	70	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	80	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	90	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ -Ar	0	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	10	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	20	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	30	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	40	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	50	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	60	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	70	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	80	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	90	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
N ₂ -O ₂ (flüssig)	0	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	10	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	20	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	30	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	40	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	50	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	60	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	70	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	80	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000
	90	0,0000	-0,0000	0,0000	0,0000

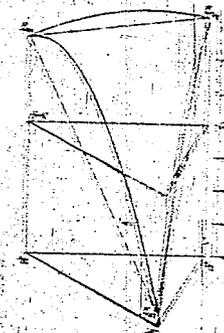


Abb. 2. Räumliche Darstellung der Virialkoeffizienten $B_1, B_2, B_3, B_4, B_5, B_6, B_7, B_8, B_9, B_{10}$ für die Verdichtungen $p = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$ atm. Die Punkte sind die Virialkoeffizienten für die Verdichtungen $p = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$ atm. angegeben.

Abb. 1. Zweifach Virialkoeffizienten B_2 für Gemische H_2, O_2 abhängig von der molaren Konzentration x_1 bei $T = 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90$ °C. Die Kurven sind die Virialkoeffizienten B_2 für die Verdichtungen $p = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$ atm. angegeben.

für beliebigen reiner Gase und der B_2 -Werten aller möglichen binären Mischungen $x_1 = 0$ bis $x_1 = 1$ durch:

$$B_2 = x_1^2 B_{21} + x_2^2 B_{22} + 2x_1 x_2 B_{212}$$

Dieser Fall ist in Abb. 1 und 2 für das System H_2-O_2 veranschaulicht. Bild 2. Aus der Zahlenreihe B_2 resultiert, dass $B_2 > 0$ ist, das Volumen also stets größer als nach der Mischungsgesetz berechnet ausfällt, einzelner der Komponenten beide übertrieben B_{21} und $B_{22} > 0$ System H_2-O_2 oder beide real B_{21} und $B_{22} < 0$ System N_2-O_2 sind, aber ein Bestandteil übertrieben, einer real $B_{21} > 0, B_{22} < 0$ System H_2-Ar . Ob dies Zufall ist oder Gesetz, sei noch thätiggestellt.

vielleicht kurz so im 2. Hauptpunkte begründet, denn bei der Mischung muß eine Mischdruckkurve Q bestimmten Vorzeichen annehmen, die bei konstantem Volumen

$$\Delta U = -T \epsilon (1 - \epsilon) \left(\frac{f_1}{T_1} - \frac{f_2}{T_2} \right) p \quad (7)$$

bei konstantem Druck

$$\Delta H = -T \epsilon (1 - \epsilon) \left[\frac{f_1}{T_1} - \frac{f_2}{T_2} + \epsilon \left(\frac{f_1}{T_1} - \frac{f_2}{T_2} \right) \right] p \quad (8)$$

4. Der Druck von Gasgemischen. Ganz anders als die Volumenkurve der Druck sowohl größer wie kleiner als die Summe der Teildrücke ausfallen. Setzt man nämlich im Korrektionsglied B_p der Zustandgl. 1 hinter Ziffern von Termen höherer Ordnung $p = B T^2$, so erhält man für die Drücke p_1, p_2 und p_{12} einer binären Gasmischung und ihrer Komponenten:



$$\begin{aligned} p_1 &= v_1 \frac{RT}{V} - v_1^2 \frac{RT^2}{V^2} B_{11} \\ p_2 &= v_2 \frac{RT}{V} - v_2^2 \frac{RT^2}{V^2} B_{22} \\ p_{12} &= (v_1 + v_2) \frac{RT}{V} - (v_1^2 + v_2^2) \frac{RT^2}{V^2} B_{12} \end{aligned} \quad (9)$$

Die Ausrechnung ergibt eine Druckänderung

$$\begin{aligned} \Delta p &= p_{12} - p_1 - p_2 \\ \Delta p &= (v_1 + v_2) \frac{RT^2}{V^2} \epsilon (1 - \epsilon) \quad (10) \end{aligned}$$

worin die Moleküln v_1 bzw. v_2 mit dem Konzentrationen ϵ bzw. $(1 - \epsilon)$ gemäß $\epsilon = v_1/(v_1 + v_2)$ bzw. $1 - \epsilon = v_2/(v_1 + v_2)$ zusammenhängen. Für ein Mol Gasgemisch ($v_1 + v_2 = 1$) wird die bei der Gemischung eintretende relative Druckänderung insbesondere

$$\Delta p/p = 2\epsilon(1 - \epsilon) B_{12} T \quad (11)$$

Das Dalton'sche Gesetz von der Additivität der Drücke ist also nur dann erfüllt, wenn die wechselseitigen Moleküle aufeinander überhaupt keine Wirkung ausüben ($B_{12} = 0$), also untereinander ein ideales Gas bilden. Diese Bedingung ist kaum zu erfüllen, im Gegensatz zu der Voraussetzung $2 B_{12} = B_{11} + B_{22}$ des Amagat'schen Gesetzes der additiven Volumina. So zeigt Luft ($N_2 + O_2$) zwar die additiven Volumina aber eine Druckminderung von 0,025 % bei der Mischung von je 1 Mol N_2 und O_2 . Wie Zahlenfeld 1 zeigt, kann der Druck bei der Mischung auch umgekehrt größer werden als die Summe der Teildrücke ($B_{12} > 0$), vgl. Bild 2.

Für ternäre Gasgemische kann der resultierende Druck leicht wieder auf die Drücke der binären Gemische zurückgeführt werden gemäß

$$\Delta p/p = 2 \{ \epsilon_1 \epsilon_2 B_{12} - \epsilon_1 \epsilon_3 B_{13} - \epsilon_2 \epsilon_3 B_{23} \} T \quad (12)$$

3. Die Molwärme von Gasgemischen. Die Aufgabe, Mischungsstücke auch für die bekannten Daten realer Gase halbempirisch zu berechnen, kann in der von Einsteifsystemen her bekannten Weise auf die oben gelöste Berechnung der thermischen Effekte (51, 57) zurückgeführt werden. Denn auch für die Gemische gilt die Clausius'sche Gleichung $(f C_p + p v) = -T (f^2 T + f^2 v)$, wovon die Druckabhängigkeit der isobaren Molwärme entgegengesetzt gleich dem Produkt aus absoluter Temperatur und Krümmung der Molwärmekurve im T, T -Diagramm ist. Das Realvolumen setzt sich additiv aus Idealvolumen und zweiten Virialkoeffizienten zusammen, und wegen $f v = RT p^{-1} (f^2 T + f^2 v) = 0$, so daß für mäßige p - und T -Werte

$$(f C_p + p v)_0 = -T (f^2 B / T^2) \quad (13)$$

gilt. Wegen der bekanntlich durchweg negativen Krümmung der B, T -Kurve wächst ϵ , mit steigendem Druck insgesamt stets. Das hindert nicht, daß die f, T -Kurve in allen untersuchten Fällen durchweg positiv gekrümmt ist. In dem Ausdruck

$$[(f C_p + p v)]_0 = -[\epsilon^2 B_{11} + \epsilon(1 - \epsilon)^2 B_{12} + (1 - \epsilon)^2 B_{22} + f^2 v] \quad (14)$$

für die Druckabhängigkeit (= Realkorrektur) der Molwärme einer binären Gasmischung hat also die Mischungsstück das umgekehrte Verhalten gegenüber dem Bezügen der beiden unvermischten Gase, so daß — nach den vorliegenden Erfahrungen — die Druckabhängigkeit $(f C_p + p v)$ der Molwärme für Gasgemische stets kleiner ist als additiv berechnet. Diese Folgerung wird durch zahlreiche Kurven quantitativ belegt, die Justi [4] der Ableitung der Gl. 14 beigefügt hat. So ist z. B. die Druckabhängigkeit der Molwärme des Gemisches H_2 -Ar fast ebenso klein wie die des überwiegen Gases H_2 allein.

Diese Folgerung hat *Justi* [5] auch quantitativ bestätigen können, indem er eine von ihm unter der Voraussetzung hinreichend temperaturunabhängiger Molwärme ($\partial C_p/\partial T \approx 0$) abgeleitete Beziehung

$$\partial \mu/\partial T = -(\partial C_p/\partial p)/C_p \quad (15)$$

anwandte, die aussagt, daß dann die Temperaturabhängigkeit des *Joule-Thomson*-Koeffizienten entgegengesetzt gleich der relativen Druckabhängigkeit der isobaren Molwärme ist. Damit konnten auch die bekannten *Drossel*-effekt-Präzisionsmessungen von *Roebuck* und Mitarbeitern [5] ausgewertet werden, die die obengenannte Folgerung bestätigen. Wenn die Abkühlung im *Drossel*-effekt bei äquimolarer Konzentration ihr Minimum erreicht [7], so erscheint dies vom Standpunkt der Deutung der Entropie als molekularer Unordnung einleuchtend. Damit wird aber umgekehrt nach Gl. 15 auch verständlich, warum die Druckkorrektur der Molwärme im Zusammenhang mit dem zweiten Hauptsatz für Gemische geringer ausfällt, als es der arithmetischen Mittelung über die unvermischten Komponenten entspräche.

Die Mischungswärmen von Gasgemischen. — Die an sich kleinen Mischungseffekte wären auch in der Technik von ausschlaggebender Bedeutung werden, so ist ja die Gleichgewichtskonstante K_p als kleine Differenz großer Zahlen; nämlich der freien Enthalpien G der beteiligten Gase, gemäß $R \ln K_p = -\Delta G/T$ gegeben; hier können demnach auch kleine Wärmetönungen das Gleichgewicht werden die beträchtlichen Druckabhängigkeiten von Ausbeuten, z. B. bei der Ammoniak-Synthese, verständlich und berechenbar.

Die von *Hildebrand* [8] entwickelte Thermodynamik nichtelektrolytischer Lösungen läßt auch anschaulich verstehen, wie die Mischungswärmen von Gasen zustande kommen. Mit sinkender Temperatur werden sich z. B. die Ar-Atome im He-Ar-System wegen ihres negativen B_{12} -Wertes möglichst schließlich schneckenartig auflockt. Mit steigender Temperatur wird diese Ordnung durch die Wärmebewegung verwischt, wodurch eine zusätzliche Unordnung = Entropievermehrung entsteht.

6. Zusammenfassung. Eine Thermodynamik realer Gasgemische läßt sich nur dann durchführen, wenn für reine wie gemischte Gase eine zutreffende thermische Zustandsgleichung vorliegt; aus rein mathematischen Gründen (Potenzreihen-Entwicklung) gilt bei Beschränkung auf hinreichend kleine p/p_k bzw. große T/T_k , $pV = RT + Bp$, wobei der 2. Virialkoeffizient B aus den zwischenmolekularen Kräften quantentheoretisch deutbar ist. Insbesondere ergibt sich in Übereinstimmung mit Messungen für Mischungen die quadratische Form $B_M = \sum_{i,k} c_i c_k B_{ik}$, also im besonderen für binäre Gasgemische $B_M = c^2 B_{11} + 2c(1-c) B_{12} + (1-c)^2 B_{22}$; $B_M = c B_{11} + c(1-c) B_{22}$. Der Volumunterschied beim Mischen ist erfahrungsgemäß stets positiv, erreicht seinen Höchstwert $\beta/4$ für äquimolare Mischungen ($c = 1 - c = 1/2$) und ist größenordnungsmäßig gleich der Realzustand ($pV \neq RT$) reiner Gase. Aus den B -Werten der reinen Gase und einem B_M -Wert für jede mögliche binäre Mischung lassen sich die Volumina von Gemischen mit beliebig vielen Komponenten berechnen. Verschiednet der Volumunterschied bei Mischung, falls der 2. Virialkoeffizient B_{12} (hervorgehen durch Kräfte zwischen ungleichartigen Molekülen) gleich dem arithmetischen Mittel ($B_{11} + B_{22}$)/2 der B -Werte (hervorgehen durch Kräfte zwischen gleichartigen Molekülen) ist, so verschwindet eine Nichtadditivität Δp des Druckes beim Mischen nur, wenn $B_{12} = 0$ ist, d. h. wenn ungleichartige Moleküle aufeinander überhaupt keine Kräfte ausüben. Δp kann ≈ 0 sein und ist ebenso leicht wie ΔV halbempirisch berechenbar. Eine Ausdehnung dieser Ergebnisse auf die kalorische Zustandsgleichung realer Gasgemische zeigt, daß die Realkorrektur (Druckabhängigkeit $(\partial C_p/\partial p)_T$) der Gemische kleiner ist als additiv für die noch unvermischten Realgase berechnet. Damit hängen Besonderheiten des *Joule-Thomson*-Effektes für Gemische sowie das Auftreten von technisch richtigen Mischungswärmen zusammen. Die anschauliche Deutung dieser Formeln wird angedeutet.

[RF 1275]

7. Schrifttum

[1] E. Justi: Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation (technischer Gase). Berlin 1937.
 [2] J. E. Lennard-Jones und W. R. Cooley, Proc. Roy. Soc. Lond. (A) Bd. 115 (1939) S. 324.
 [3] E. Justi: Feuerungstechnik, Bd. 27 (1939) S. 510, insbes. Abb. 6 und 7.
 [4] E. Justi: Feuerungstechnik, Bd. 27 (1939) S. 297/301.
 [5] J. R. Roebuck und H. Osterberg, J. Amer. chem. Soc. Bd. 60 (1938) S. 341/51.
 [6] E. Justi: Verfahrenstechnik Beih. Nr. 3 der VDI-Zeich. 1939 S. 101/02.
 [7] I. O. Hirschfelder und W. E. Rossow, J. phys. Chem. Bd. 43 (1939) S. 15/35.
 [8] I. K. Hildebrand: Solubility of Non-Electrolytes, New York 1936.

Forschung 15, Bd. Heft 1
 eine Mischungswärme Q
 (7).
 (8).
 der Druck sowohl großer
 Korrektionsglied B_p der
 halt man für die Drucke
 (9).
 $\partial \mu/\partial T = -(\partial C_p/\partial p)/C_p$
 känderung
 $B_{12} c(1-c)$ (10).
 den Konzentrationen
 bzw.
 werten
 wenn die verschieden-
 las untereinander ein
 Voraussetzung $2B_{12} =$
 t ($N_1 + O_2$) zwar ein
 on je $1/2$ Mol N_2 und O_2
 größer werden als die
 r auf die Drucke der
 (12).
 ch für die kalorischen
 der bekannten Weise
 führt, werden. Denn
 $V/\beta T^2$, wonach die
 e aus absoluter Tem-
 alvolumen setzt sich
 gen: $V_M = RT/p$ ist
 (13).
 wachst C_p mit stei-
 untersuchten Fallen
 $\partial C_p/\partial T$ (14).
 Mischung hat also das
 unvermischten Gase,
 der Molwärme für
 h zahlreiche Kurven
 die Druckabhängig-
 Gase.

TITLE PAGE

2. Neue Demonstrationversuche ueber das Verhalten
supraleitender Verbindungen.
New lecture room experiments on the behavior of
superconducting substances.

Frame Nos. 485 - 491

Neue Demonstrationsversuche über das Verhalten supraleitender Verbindungen

Von Eduard Justi *

I. Aufgabenstellung

Obwohl schon drei Jahrzehnte verlossen sind, seitdem *Kamerlingh Onnes* [1] erstmals das völlige Verschwinden des elektrischen Widerstandes beobachtet hatte, ist das Problem der Supraleitung inzwischen auch nicht einmal qualitativ gelöst worden, während im gleichen Zeitraum anscheinend viel allgemeinere Schwierigkeiten etwa durch die Quanten- und Relativitätstheorie völlig behoben wurden. Die Langsamkeit dieser Fortschritte ist zweifellos nicht nur von erkenntnistheoretischer Natur, sondern auch in dem erforderlichen ungewöhnlich großen technischen Aufwand begründet, der die Supraleitungsforschung auf nur wenige Laboratorien beschränkt, und der auch die Arbeitskapazität dieser Laboratorien zum überwiegenden Teil kältetechnisch in Anspruch nimmt. Diese Beschränkung der Supraleitungsforschung auf nur wenige Arbeitsstätten ist wiederum die Ursache dafür, daß selbst einschlägige Tatsachen von allgemeiner und grundlegender Bedeutung für die Elektrotechnik und den Magnetismus in weiten Kreisen recht unbekannt geblieben sind.

Mit den nachstehend beschriebenen Demonstrationsversuchen ist es gelungen [2, 3, 4], alle wichtigen elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Supraleiter selbst großen Auditorien ohne Aufwand an flüssigem He ($0,8 < T < 4,2$ abs) oder sublimierendem H₂ ($9,0 < P < 14,0$ abs) sicher vorzuführen; und zwar ist die Möglichkeit, solche Versuche lediglich mit siedendem H₂ ($14,0 < T < 20,4$ abs) auszuführen, durch die im Kälte Laboratorium der PTR seit 1931 gelungene Steigerung der Sprungtemperaturen gegeben, die vom Niobium ($T_s = 9,25$ abs) (*Meissner und Franz* [5]) über Niobkarbid ($T_s = 10,3$ abs) (*Meissner und Franz* [6]) und NbH ($T_s = 14$) [7] bis zu NbN ($T_s = 23$ abs) (*Aichermann, Friedrich, Justi und Krumer* [7]) führte, und damit die bis dahin höchste Sprungtemperatur (Pb; $T_s = 7,3$ abs), mehr als verdreifachte. Da zudem

nur sehr geringe Mengen von flüssigem H₂ gebraucht wurden, wie sie mit einem der bekannten Kleinverfüssiger [8] [9] herzustellen können, haben diese Versuche bereits Eingang in die Experimentalsphysik-Vorlesung gefunden.

Aus diesem Grunde wird nachfolgend eine Beschreibung der Anordnung und Durchführung der Versuche gegeben, die so ausführlich gehalten ist, daß bei sorgfältiger Beachtung der angegebenen technischen Einzelheiten die Experimente unbedingt sicher gelingen, und jede Gefährdung durch den an sich explosiblen H₂ ausgeschlossen ist. Eine eingehendere Darstellung der neu entwickelten Experimentiertechnik erscheint auch insofern nicht ohne allgemeineres Interesse, als sie mit geringem Aufwand Temperaturen unterhalb von 10° abs erreichen und damit weiteren Kreisen kältephysikalische Experimentalarbeiten ohne Aufwand von flüssigem He ermöglichen.

Nach allgemeinen Angaben über Herstellung der supraleitenden ¹⁾ Proben und der Gefäße (§ 2) zeigt der erste der beschriebenen Versuche ²⁾ unter didaktisch besonders günstigen Umständen den plötzlichen Eintritt der Supraleitung bei allmählicher Abkühlung, die thermische Hysterisis und die Wiederherstellung der Normalleitung durch Überkritische äußere Magnetfelder. Der zweite Versuch ³⁾ zeigt den absoluten Diamagnetismus der Supraleiter, wie er sich allein infolge des verschwindenden Ohmschen Widerstandes aus der 2. Maxwellischen Gleichung ergibt, die damit auch eine experimentelle Veranschaulichung erfährt. Die dritte Demonstration ⁴⁾ endlich stellt eine Abwandlung des Dauerstromversuches dar, die vor der klassischen Anordnung von *Kamerlingh Onnes* den Vorzug der experimentellen Einfachheit, und theoretischen Durchsichtigkeit besitzt. In diesem Versuch lernt man nicht nur das Einfrieren von Magnetfeldern schlecht-

¹⁾ Eine zusammenfassende allgemeinverständliche Darstellung der Supraleitung-Phänomene erscheint in *E. Justi, Elektrizitätslehre in Festkörpern*, Kap. VI, Verlag Gebr. Borntraeger, Berlin.

* Auch erschienen in der Zeitschrift für die gesamte Kälte-Industrie 34, 37—42, 1942.

hin, sondern auch das verschiedene Verhalten unter- und überkritischer Felder kennen.

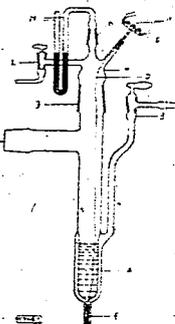
2. Allgemeines über die Herstellung der NbN-Präparate und der Gefäße

Das durch Glühen von Niobmetall im Wasserstoffstrom einfach herzustellende Niobhydrid zerfällt bekanntlich leicht in Pulver und ist daher für Demonstrationsversuche weniger geeignet als das sehr feste Niobnitrid. Die für den ersten und dritten Versuch erforderlichen Stäbchen werden zweckmäßig aus Niobpulver gepreßt, durch zweistündiges Sintern im Hochvakuum bei 1550°C verfestigt und anschließend durch etwa einständiges Glühen im Reinstickstoffstrom bei 1250°C nitrifiziert. Die für den zweiten Versuch benötigten Ringe werden aus etwa 2 mm starkem Niobblech ausgedreht, das ebenfalls durch Pressen und Sintern von Niobpulver gewonnen wird; nach dem Nitrieren lassen sich diese Formkörper wegen ihrer hohen Härte nur noch durch Schleifen bearbeiten. Da man bei dem ersten und dritten Versuch den Übergang von der Normalleitung zur Supraleitung zeigen will, muß die Sprungtemperatur ebenfalls unterhalb der Temperatur des offen siedenden H₂ (20,4° abs) liegen, und sie soll andererseits noch höher als die Erstarrungstemperatur des H₂ (14,0° abs) liegen, damit man die Sprungtemperatur leicht und ohne große Pumpen erreicht. Man ist praktisch auf die Verwendung des Niobpulvers handelsüblicher Reinheit²⁾ angewiesen, das als Abfall der Tantalgewinnung mit jeder Lieferung variierende Verunreinigungen von Ta, Ti, O und W im Gesamtwert von 1% aufweist; bei dieser wechselnden Zusammensetzung hat man naturgemäß Eintritt und Sprungtemperatur der Supraleitung nicht in der Hand. Es sei in diesem Zusammenhang nur noch nach den inzwischen erfolgten chemischen, röntgenographischen und elektrischen Untersuchungen von G. Aschermann, H. Nitka und dem Verfasser [11] reines Niob, wie es z. B. Brauer [12] aus Ta-freiem Koppit, vom Kaiserstuhl dargestellt hat, in Reinstickstoff voll nitrifiziert, kann ebenfalls werden. Wenn diese Supraleiter der Kürze halber nachfolgend trotzdem weiter als NbN bezeichnet werden, so geschieht dies unter dem ausdrücklichen Hinweis, daß die Supraleitungsfähigkeit nicht dieser Substanz an sich zukommen scheint, sondern daß es sich hinsichtlich stöchiometrischer N-Unterschub, Verunreinigungen und Kristallstruktur um kompliziertere Stoffe handelt.

Die Vakuummantelgefäße werden aus Hartglas hergestellt, wofür erfahrungsgemäß das ebenso lästige wie gefährliche Springen beim Einhebern des verflüssigten Gases trotz der großen Einschmelzung am oberen Rand des Vakuummantels sicher vermieden wird. Besonders empfehlenswert ist hier das Jenaer Gerätglas 20, weil es sich trotz ausreichender Härte mit nur geringer Saenstoffgrube leicht verarbeiten läßt und sowohl in Form von Böhren wie Schläffen und Hähnen geliefert wird. Die bekannte Durchlässigkeit der Hartgläser für H₂ und He [13], [14] ist hier zudem erheblich geringer, als z. B. für Duranglas (Pyrex), bei dem schon während eines längeren Versuches das Vakuum des Mantelraumes merklich schlechter wird. Die vom Verfasser [11], [13] angegebenen Hartglasgefäße sind nicht abgeschmolzen, sondern ihr Mantelraum wird über einen Eckhahn und Normalschiff kurz vor Beginn des Versuchs einige sec lang mittels einer Diffusionspumpe frisch angepumpt, wodurch man eine ausgezeichnete thermische Isolation und geringe Ver-

dampfungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs erreicht. Der geringe Strömungswiderstand des Eckhahnes läßt ein höheres Endvakuum schneller erreichen als die enge Kapillare einer Abschmelzstelle, die zum Abziehen erhöht große Mengen okkludierter Gase abgibt und dadurch das ursprünglich erreichte Vakuum wieder verschlechtert [16].

Außer von der Höhe des Mantelvakuums hängt die Güte der Gefäße wesentlich von der Dicke der inneren Wandung und der Qualität der Versierbung ab. Die Wandstärke des inneren Glasrohres darf nicht viel stärker als 0,5 mm sein, damit dieses nicht infolge des beträchtlichen Temperaturgradienten (etwa 250° auf 5 cm, zwischen Einschmelzstelle und Badoberfläche trotz seiner geringen Wärmeleitfähigkeit unzulässig viel Wärme zuleitet. Um auch entsprechende Wärmezufuhr durch Strahlung zu vermeiden, darf die Versierbung keine lichtdurchlässigen Stellen zeigen; diese treten besonders leicht an den verengten Ansätzen der Gefäße auf, wo die Versierbungsfähigkeit nur wenig Raum hat und sich daher schnell verbraucht. Die besten Ergebnisse erzielt man mit einer Schnellversierbungsfähigkeit⁴⁾, die während der etwa 10 min dauernden Verspiegelung über der Flamme koehend gehalten und kräftig geschüttelt wird. Damit die Lösung überall zirkulieren kann, darf der Mantelraum auch im Ansatz Bild 1. Verschieberichtung zur nirgends enger als 1 mm Demonstration des Verschwindens des Widerstandes sein.



3. Das Verschwinden des elektrischen Widerstandes und seine Wiederherstellung durch ein Magnetfeld

a) Herstellung des Gefäßes und der Probe

Zur Vorführung dieser Grundversuche dient das in Bild 1 dargestellte Gefäß⁵⁾, dessen innere lichte Weite etwa 32 mm bei etwa 45 mm Durchmesser des Außenrohres (A) beträgt; das NbN-Präparat befindet sich in einem 4 mm weiten verjüngten Ansatz (E), der wegen seines Außendurchmessers von nur 2 mm im engen Spalt eines Elektromagneten untergebracht werden kann. Außen- und Innenrohr dieses Ansatzes müssen aus stärkerem Glas eigens dünn ausgezogen werden; bei dem geringen Durchmesser genügt hier eine Wandstärke von etwa 0,5 mm. Der Glasbläser fertigt zweckmäßig zunächst das Innengefäß an und verschmilzt dieses dann in einem Arbeitsgang mit dem etwa 45 mm weiten Halsrohr, dem Extrudieransatz E und dem noch offenen, bis A reichenden äußeren Mantelrohr; bei A wird dann die untere Hälfte des Außenmantels mit dem inzwischen abgeschmolzenen engen Ansatzrohr angeblasen. Um die beiden engen Rohre ineinander zentrieren zu können, erwärmt man die Übergangsstelle zwischen dem weiten und engen Teil des Außenmantels und richtet dann das enge Außenrohr. Auf diese Weise vermeidet man Abbest-Zentrierstücke im Mantelrohr, die durch ihre Gasabgabe

²⁾ 12 g Silbernitrat und 4 g Natriumhydroxyd werden getrennt in destilliertem Wasser aufgelöst und ihrer Mischung soviele Ammoniak zugesetzt, bis die Lösung klar wird. Hierauf wird sie mit dest. Wasser auf 1 l aufgefüllt. Kurz vor Gebrauch werden anteilig 25 g Zucker in 300 g dest. Wasser, 7 Tropfen Salpetersäure und 60 cm³ Alkohol zugesetzt.

⁴⁾ In der PTR vom Glasbläser Herrn E. Walther angefertigt.

¹⁾ Erstmals öffentlich vorgeführt in der Jahreskonferenz der VDE Bezirk Berlin am 12. Februar 1941 [3].

²⁾ Erstmals öffentlich vorgeführt bei der Arbeitstagung des VDI-Fachausschusses für Kältewissenschaften am 20. Februar 1942 in Berlin und auf der Gastung der Berliner Physikalischen Gesellschaft am 10. Oktober 1942 [10].

³⁾ Erstmals öffentlich vorgeführt in der gemeinsamen Sitzung der Berliner Physikalischen Gesellschaft und der Deutschen Gesellschaft für technische Physik am 15. Juli 1941 in Berlin [4].

⁴⁾ Geliefert von dem Siemens und Halske Werk für Funkgerät, Berlin-Siemensstadt.

leitern die magnetische Induktion $B = 0$ ist; dieser Effekt erregte deshalb allgemeines Interesse, weil er nach vorherrschender Meinung im Widerspruch mit den Maxwell'schen Gleichungen zu stehen scheint. Nach Lippmann [19] hat man nämlich für Supraleiter in der 2. Maxwell'schen Gleichung $B = -c \operatorname{rot} E$ die Normalkomponente des elektrischen Wirbels rot $E = 0$ zu setzen, weil deren Komponenten als Tangentialkomponenten E_t der elektrischen Feldstärke E infolge unendlicher guter Leitfähigkeit κ zusammenbrechen. Damit erhält man auch $B_n = -c \operatorname{rot}_n E = 0$, d. h. der einen Supraleiter durchsetzende Normalfluß der Induktion ist zeitlich unveränderlich. Besteht insbesondere bei Eintritt der Supraleitung kein Magnetfeld (B bzw. $H = 0$), so kann auch ein solches nicht eindringen; der Supraleiter ist ein absolutes Diamagnetikum, solange das Magnetfeld nicht einen kritischen (temperaturabhängigen) Schwellwert überschreitet, der die Supraleitung vernichtet. Nach dieser klassischen Theorie muß aber auch eine bei Eintritt der Supraleitung vorhandene endliche Induktion B wegen $B_n = 0$ "einfrieren", während nach den Beobachtungen von Meissner und Ochsenfeld die ursprüngliche Induktion B aus einfach zusammenhängenden Supraleitern herausgedrängt wird. Für mehrfach zusammenhängende Supraleiter, wie z. B. die in diesem Versuch benutzten Ringe, darf indessen die Maxwell-Lippmannsche Gleichung $B_n = 0$ ebenso gebraucht werden wie die Formulierung der von Laue-Lorentz'schen Theorie [20], die einen absoluten Diamagnetismus als primäre Eigenschaft und die Supraleitfähigkeit als Folge hiervon ansieht und die ein den Energiebedarf der Supraleit-Elektronen-Beschleunigung berücksichtigendes Zusatzglied einführt, in dem als neue Materialkonstante die Größe λ auftritt, die "ausdrücklich durch die Eindringtiefe $c/\lambda \sim 10^{-3}$ cm des Supraleitstromes festgelegt ist. Nach dieser Theorie muß beim Dauerstromversuch — das elektrostatische Maßsystem vorausgesetzt — die Integralsumme $\int \lambda \pi c \int J_n d\omega + \int H_n d\omega$ für jede geschlossene, die Bohrung des Ringes umschließende Kurve C denselben zeitlich unveränderlichen Wert besitzen; sie ist für jede die Bohrung nicht umschließende Kurve Null. Ist insbesondere der Ring dick gegenüber der Eindringtiefe c/λ des Stromes, so kann man die Kurve C sowohl in das Innere vorlegen, daß auf ihr die Stromdichte praktisch verschwindet; da man ferner das Integral $\int H_n d\omega$ unter Vernachlässigung des in der stromführenden Oberflächenschicht sitzenden Magnetfeldes als normalen Induktionsfluß durch die Ringbohrung bezeichnen kann, führt diese Theorie zu derselben Aussage der zeitlichen Konstanz des normalen Induktionsflusses.

Diese theoretischen Bemerkungen seien vorausgeschickt, weil sie in Verbindung mit den beiden nachfolgend beschriebenen Demonstrationsversuchen selbst in der Originalliteratur, erschienen Irrtümer über die magnetischen Eigenschaften der Supraleiter, wie insbesondere die zu allgemeine einfache Formulierung $\mu = 0$ klarstellen können.

b) Beschreibung der Versuchsanordnung zur Demonstration des absoluten Diamagnetismus

Die Versuchsanordnung soll unmittelbar den Inhalt dieser Maxwell-Lippmann'schen Formel veranschaulichen, wonach ein Wechselfeld (B_n) in einen Körper nicht eindringen kann, wenn in ihm die elektrische Feldstärke (E_t) wegen unmeßbar kleinen Widerstandes zusammenbricht. Zu diesem Zweck wird hier gezeigt, wie ein Transformator für Wechselstrom undurchlässig wird, sobald sein Kern supraleitend wird.

Bild 2 veranschaulicht die Versuchsanordnung. Ein aus Nb-Pulver gepreßter und zur optimalen Bearbeitbarkeit bei nur 1400°C im Vakuum gesinteter Zylinder von gehenden axialen Bohrung von 3 mm lichter Weite versehen, und außerdem werden in ihm zwei Nuten von je 7 mm Breite und 2,5 mm Tiefe eingedrückt, die in späterer Weise die Drahtwindungen hineingewickelt werden; auf diese Weise bleiben 3 Flansche von je 2 mm Wandstärke stehen.

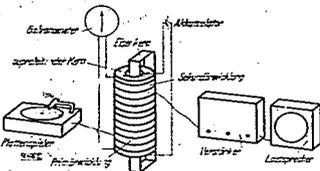


Bild 2. Versuchsanordnung zur Demonstration des Diamagnetismus

Erst nach diesen Dreharbeiten wird der Nb-Körper nitriert, da seine Bearbeitung sonst zu schwierig wird. Die beiden Stirnflächen des Hohlzylinders werden dann an zwei radial gegenüberliegenden Stellen galvanisch verzinkt, was man dadurch erreicht, daß man die nicht zu metallisierenden Stellen mit einem geeigneten Lack (wie z. B. mit Azeton verdünntem Cohesant-Kitt) abdeckt. Anschließend werden die Primär- und Sekundärwicklung aus zweifach mit Seide isolierten 0,04 mm dicken Cu-Draht aufgewickelt, so daß die Nuten gerade ausgefüllt sind (etwa 1000 Windungen); bei Verwendung von Lackdraht würde sich eine größere Windungszahl aufbringen lassen, jedoch ist die Lackisolierung der Beanspruchung durch den Temperaturwechsel nicht gewachsen. Es empfiehlt sich auch nicht, einen wesentlich größeren Nb-Körper zu verwenden, weil er sonst infolge ungleichmäßiger Temperaturthermokräfte erzeugt, die den Nachweis der Supraleitung stören. Die Zuleitungen zur Primär- und Sekundärwicklung bestehen aus 0,1 mm dicken, zweifach seidensolliertem Draht, und die Anfänge dieser 0,1 mm-Drähte werden mit einigen Windungen auf den NbN-Kern aufgewickelt, damit die dünneren 0,04 mm-Drähte nicht reißen. Nämlich werden an die vorher verkupferten Stellen des NbN-Körpers mit Zinnlot Strom- und Spannungsdrähte angelötet, die ebenfalls aus etwa 1 m langen, 0,1 mm dicken, doppelt seidensollierten Cu-Drähten bestehen sollen. Schließlich werden je zwei zusammengehörige Drähte untereinander zum Schutz gegen magnetische Störungen und Kopplungen verdrillt, so daß insgesamt die 4 Drahtpaare der Primärwicklung, der Sekundärwicklung, des Belastungsstromes und des Galvanometerkreises vorliegen. Diese 4 Paare werden zweckmäßig mit farbiger Lacke gekennzeichnet und dann durch die vakuumdichte Durchführung der Schlißhaube, F in Bild 1, gefädelt. Es hat sich als nicht unbedingt notwendig erwiesen, eine solche Kappe mit drei verschiedenen Durchführungen zu verwenden, von denen eine die Primärleitung, die andere die Sekundärleitung, die dritte die Strom- und Spannungsdrähte aufnimmt; die Kopplung der verschiedenen Stromkreise wirkt sich auch bei Ausführung durch ein einziges Rohr nicht wesentlich störend aus, jedoch muß in diesem Falle besonders peinlich auf gleichmäßige Verteilung der 8 Drähtchen zwischen den Gummiplättchen, G in Bild 1, geachtet werden, da sonst Undichtigkeiten unvermeidlich sind.

Die Stromdrähte werden wieder, wie unter 3., über einen Regelwiderstand an einen Akkumulator angeschlossen, so daß ein Belastungsstrom von etwa 0,01 Amp. eingestellt werden kann; ebenfalls werden die Spannungsdrähte wieder an das Projektionsgalvanometer gelegt. Es wäre nun naheliegend, die Undurchlässigkeit der supraleitenden NbN-Transformators für Wechselfelder auf dieselbe Weise zu zeigen, indem man etwa primär eine 30-Periodenspannung und sekundär ein Vibrationsgalvanometer anschließt. Es ist indessen für die Demonstration einfacher und wirkungsvoller, primär die Tonfrequenz eines Plattenspiels einzuleiten und diese durch einen sekundär angeschlossenen Verstärker und Lautsprecher hörbar zu machen, wie dies Bild 2 halb-schematisch zeigt; mit dem Auge beobachtet man dann, wie in der Maxwell-Lippmann'schen Formulierung E_t verschwindet, und mit dem Ohr hört man gleichzeitig das Verschwinden der Musik, also $B = 0$. Man ist demnach nicht gezwungen,

stärke $H = 0,898$ J/It
 erzeugt in der mit
 alle des
 ne von
 also
 stärke H
 nicht be
 nte wird aus Rand-
 von 5 mm Dmr. ge-
 mm lackisoliertem
 10 mm Wicklungs-
 von $n = 246$ cm
 an 190 Ohm ergibt
 die mittels Maden-
 planensteckern an-
 der Kommutator
 wenn man sie aus-
 zum Antrieb der
 infachen Synchron-
 schen Feldstärke
 digkeit einer beson-
 der Umdrehung
 wurde der bekannte
 eritor gewählt, der
 es über einen
 mit 20
 er 20
 und

kularströme permanent magnetisierten Eisenjoch anderer-
 seits in didaktisch beachtlicher Weise augenfällig her-
 vorhebt.

Versieht man einen der Ringe mit Strom- und Span-
 nungsdrähten, so kann man mit dieser Anordnung auch
 die unter 3. beschriebenen Versuche außer der magne-
 tischen Wiederherstellung der Supraleitung zeigen.

c) Ausführung des Versuches

Nach diesen Vorbemerkungen über Theorie und Auf-
 bau des Versuches erübrigt sich eine längere Beschrei-
 bung seiner Durchführung. Wie bei den Versuchen 3.
 und 4. wird wiederum bei Zimmertemperatur ein passen-
 der Belastungsstrom eingestellt, und während seiner vor-
 übergehenden Wiederaushaltung flüssiger Wasserstoff
 eingeschleut. Nach Einschaltung von Belastungsstrom und
 Abfall des Widerstandes um den geringen Temperatur-
 von den Spannungsdrähten des Präparates um auf den
 Kommutator dieses Permanentmagneten betriehtlich
 zuzunehmen und bei seiner Entfernung wieder verschwindet.
 Hierauf wird der Heusenmagnet (Schenkelabstand
 50 bis 60 mm Feldstärke etwa 200 Gauß, übliche Type
 das sein; Feld die Ringe senkrecht durchsetzt. Während
 nun der Siededruck des H_2 -Bades möglichst tief gesenkt
 wird, beobachtet man mit dem wieder umgeschalteten
 Galvanometer das Verschwinden des elektrischen Wider-

Somit gestattet diese Versuchsanordnung, auch weiter in
 die Einzelheiten der Supraleitung einzudringen, als es
 lediglich für Vorführungen erforderlich wäre.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß sich die
 beträchtlichen, in solchen Ringen auftretenden Dauer-
 ströme nach Einführung von Eisenjochen auch zur Kon-
 struktion von mehrere Kilogramm haltenden „Dauerstrom-
 Elektromagneten“ benutzen lassen [21]. Sind diese Kraft-
 wirkungen der Dauerströme auch sinnvoller als Gal-
 vanometerausschläge, so führt der hier beschriebene
 Dauerstromapparat doch tiefer in die physikalischen Ge-
 setze der Supraleitung ein.

6. Zusammenfassung

Die im Kälteabkühlungslabor der PTR gelungene fort-
 schreitende Steigerung der Sprungtemperaturen der
 Supraleiter bis über den Siedepunkt des Wasserstoffs hin-
 aus ermöglicht es ohne Anwendung von flüssigem Helium
 alle wichtigen elektrischen und magnetischen Eigenschaf-
 ten der Supraleiter zu demonstrieren; die hierzu ein-
 geführten Hartglas-Vakuummantelgefäße erlauben es,
 vom flüssigen H_2 ausgehend, einfach, schnell und sicher
 Temperaturen bis unterhalb von 10° abs zu erzeugen, wo-
 mit sich auch viele Forschungsaufgaben lösen lassen. Der
 erste Versuch behandelte das Verschwinden des Ohm-
 schen Widerstandes und seine thermische oder magne-
 tische Wiederherstellung. Im zweiten Versuch lernt man
 den „absoluten Diamagnetismus“ als Folge unendlich guter
 Leitfähigkeit an einem Transformator mit supraleitendem
 Kern kennen; dieser Transformator wird undurchlässig
 für Wechselspannungen (Schallplatten-Musik-Impulse),
 sowie sein Widerstand verschwindet. Zugleich handelt
 es sich um eine anschauliche Demonstration der 2. Max-
 wellschen Gleichung. Im dritten Versuch lernt man das
 „Einfrieren“ von Magnetfeldern und das unterschiedliche
 Verhalten unter- und oberkritischer Felder hierbei kennen.
 Dieser Versuch stellt zugleich eine vereinfachte Wieder-
 holung und Demonstration des bekannten Dauerstromver-
 suches dar. Jeder dieser Versuche wird durch eingehende
 theoretische Erklärungen und praktische Einzelheiten des
 Aufbaues erläutert. [18-148]

Schrifttum

[1] Kamerlingh Onnes, Commun. Leiden Nr. 122 b u. 124 c,
 1911.
 [2] E. Justi u. Reinhold Schulze, Verhandl. d. Deutsch. Physik.
 Ges. 21, 29, 1940.
 [3] E. Justi, ETZ 62, 721 u. 741, 1941.
 [4] E. Justi u. J. Krammer, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 22,
 38, 1941.
 [5] W. Meissner u. H. Franz, Ztsch. f. Physik 64, 568, 1930
 [6] W. Meissner u. H. Franz, Naturwiss. 18, 418, 1930; Ztsch.
 f. Physik 65, 90, 1930.
 [7] G. Acherermann, E. Friedrich, E. Justi u. J. Krammer,
 Physik. Ztschr. 42, 340, 1941.
 [8] K. Clausen u. L. Papp, Ztsch. f. physik. Chem. 41, 46,
 63, 1940.
 [9] R. Hilsch, Ann. d. Physik 42, 165, 1942.
 [10] E. Justi, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 23, 1942 (im
 Erscheinen); VDI-Ztschr. 86, 348, 1942.
 [11] G. Acherermann, E. Justi u. H. Nitsch, Physik. Ztschr. (in
 Vorbereitung).
 [12] G. Brauer, Ztschr. f. El. Chem. 16, 407, 1941.
 [13] E. Justi u. H. Schellens, Physik. Ztschr. 37, 700, 1936.
 [14] Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc., London (A) 156, 360, 1936
 [15] S. Dushman, Die Grundlagen d. Vakuumtechnik, Berlin,
 1926.
 [16] W. Meissner u. B. Vuigt, Ann. d. Physik 7, 755, 1930
 Abb. 2.
 [17] M. v. Leuz, Physik. Ztschr. 33, 709, 1932.
 [18] W. Meissner u. B. Oberstfeld, Naturwiss. 21, 747, 1933,
 Z. ges. Kälte-Ind. 41, 1934, S. 125.
 [19] G. Lippmann, C. R. Paris 165, 73, 1940.
 [20] M. v. Leuz, Ann. d. Physik 42, 65, 1942.
 [21] E. Justi, ETZ 62, 577, 1942.
 [22] K. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden Suppl. Nr. 50a, 1921
 [23] P. Grassmann, Physik. Ztschr. 37, 666, 1936.
 [24] J. Krammer, Ztschr. f. Physik 106, 675, 1937.
 [25] F. Paschen, Physik. Ztschr. 6, 31, 1905.
 [26] R. W. Pohl, Einführung in die Elektrizität, 6. u. 7. Aufl.,
 Berlin 1941.

Ist nach Durchschreiten des Erstarzungspunktes der
 tiefstmögliche Druck erreicht, so schaltet man das Gal-
 vanometer wieder auf den Feldstärkemessers um und beob-
 achtet, wie die in ihm induzierte Spannung merklich un-
 terquert bleibt, wenn man nun den Permanentmagneten
 entfernt. Es bietet sich auch die Möglichkeit, das unter-
 kritische Verhalten des supraleitenden Ringes in unter-
 Magnetfeldern ($H < H_k$) und oberkritischen ($H > H_k$)
 Kern kennen; dieser Transformator wird undurchlässig
 für Wechselspannungen (Schallplatten-Musik-Impulse),
 sowie sein Widerstand verschwindet. Zugleich handelt
 es sich um eine anschauliche Demonstration der 2. Max-
 wellschen Gleichung. Im dritten Versuch lernt man das
 „Einfrieren“ von Magnetfeldern und das unterschiedliche
 Verhalten unter- und oberkritischer Felder hierbei kennen.
 Dieser Versuch stellt zugleich eine vereinfachte Wieder-
 holung und Demonstration des bekannten Dauerstromver-
 suches dar. Jeder dieser Versuche wird durch eingehende
 theoretische Erklärungen und praktische Einzelheiten des
 Aufbaues erläutert. [18-148]

Ist damit die Unbeeinflussbarkeit von B_z durch unter-
 kritische Felder gezeigt, so vollzieht sich der Übergang
 zum Fall des oberkritischen äußeren Feldes einfach da-
 durch, daß man die Pumptleitung schließt und dadurch
 die Temperatur ansteigen läßt. In demselben Maße, wie
 mit zunehmendem T , H_k bzw. J_{cs} abnimmt, sinkt der
 Galvanometerausschlag, und man darf annehmen, daß bei
 Überschreitung der Schwellwertkurve der überschüssige
 Anteil der Stromstärke in Joulesche Wärme verwandelt
 wird, so daß man sich im H - T -Diagramm genau auf dieser
 Kurve bewegt. Sowie dieser zeitliche Abfall des Galvano-
 meterausschlages einsetzt, hat die kritische Feldstärke
 diejenige des Permanentmagneten unterschritten, und
 man wird nun feststellen, daß man jetzt durch Umpolen
 des Permanentmagneten den Galvanometerausschlag kom-
 plittieren kann. Die Analogie zur Magnetisierung eines
 Stückes Weichisen geht soweit, daß — ebenfalls infolge
 von nichtidealer Struktur — Hysteresiserscheinungen auf-
 treten können.

Läßt man die Temperatur noch weiter ansteigen, so
 sieht man den Dauerstrom langsam aufsteigen der ersten
 Spuren elektrischen Widerstandes gänzlich verschwinden,
 im Gegensatz zu reinen Metallen charakteristisch ist.

TITLE PAGE

3. Ein Dauerstrom-Elektromagnet.
A permanently energised electro magnet.

FRAME Nos. 498 - 499

000192

Ein Dauerstrom-Elektromagnet

Von Eduard Justi

DK 537-112.03 : 631 314.34

Oberstraß¹⁾. Es gelingt mit verhältnismäßig einfachen Mitteln und ohne Anwendung von flüchtigen Heizen, einen Elektromagneten mit supraleitfähiger Erregerspule zu bauen, in der ein einmal eingeschalteter Erregestrom verlustlos weiterfließt, womit sich die gewohnte dauernde Nachlieferung von Magnetisierungsstrom erspart.

1. Aufgabenstellung

Im Anschluß an die grundlegende Theorie von J. A. Ampère (1820) stellen wir uns einen Permanentmagneten als einen Zustand vor, in dem die sonst infolge der Temperaturbewegung regellos orientierten Elementarmagnete durch verlustlos kreisende und deshalb nicht in Stromwärme umgesetzte Dauerströme einheitlich ausgerichtet werden; die Bedenken gegenüber dieser Deutung des permanenten Magnetismus schwanden, als nach der Entdeckung der Supraleitfähigkeit (1911) die Möglichkeit solcher Dauerströme bei der Temperatur des siedenden Heliums ($t_{\text{Sied}} = -269^\circ\text{C} = 4,2^\circ\text{abs}$) experimentell erwiesen werden konnte.

Nachdem durch die systematischen Arbeiten des Kaiserlaboratoriums der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt die Sprungtemperaturen T_S (bei der der ohmsche Widerstand fast sprunghaft verschwindet) innerhalb eines Jahr zehnt bis auf über das Dreifache der bisherigen Höchsttemperatur (Blei $7,3^\circ\text{abs} = -265^\circ\text{C}$) gesteigert werden konnte (Nb $9,35^\circ\text{abs}$, Meißner und Franz (2), NbH₁₄ 14°abs und NbH₂ 23°abs , Aschermann, Friedrich, Justi und Kramer (3)), erschien es aussichtsreich, den Gedanken des durch verlustfrei fließende Dauerströme erzeugten Elektromagneten experimentell zu verwirklichen. Eine solche Kombination von geschlossenen Supraleitern und Eisenkern besitzt nicht nur didaktisches Interesse als Vorlesungsversuch; gelingt es nämlich einerseits, die Induktion in solchen Magneten über diejenige der Permanentmagnete zu steigern und andererseits durch eine weitere Erhöhung der Sprungtemperaturen aus dem Temperaturbereich des flüchtigen Wasserstoffs ($14^\circ < T_S < 20^\circ\text{abs}$) in den der industriell im größten Maßstab verfügbaren Luft ($60^\circ < T_S < 80^\circ\text{abs}$) zu gelangen, so gewinnt diese Konstruktion unmittelbar praktische Interesse. Wegen des Umfanges der dann möglichen Energieersparnis verdienen daher diese physikalischen Arbeiten die Aufmerksamkeit der Technik, auch wenn sie zunächst eine nur mäßige Erfolgsaussicht einräumt.

2. Theorie des Dauerstrom-Elektromagneten

Auf Grund der 2. Maxwell'schen Gleichung $\vec{B} = -c \text{rot } \vec{E}$ kann man sich von den magnetischen Eigenschaften eines geschlossenen supraleitenden Leiters, wie z. B. eines Ringes, ein zumindest praktisch genügend genaues Bild machen.

¹⁾ Auch erschienen in *ETZ* 83, 577-580, 1942, Nr. 19-20.
²⁾ Auch erschienen in *ETZ* 83, 577-580, 1942, Nr. 19-20.
³⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern beziehen sich auf die Seitenzahlen des Originals.

Unbeschadet der aus metatheoretischen Gründen experimentell nicht entscheidbaren Frage, ob der Widerstand der Supraleiter exakt null oder nur sehr klein ist (4), bricht jedenfalls die Tangentialkomponente E_t der elektrischen Feldstärke im Supraleiter wegen $\rho = 0$ praktisch völlig zusammen; damit verschwindet aber definitionsgemäß auch die Normalkomponente des elektrischen Wirbels $\text{rot } \vec{E}$. Somit wird wegen $B_{\text{ext}} = c \text{rot } \vec{E} = 0$ auch die zeitliche Änderung der Normalkomponente des magnetischen Induktionsflusses null (5). In Worten ausgedrückt: Der magnetische Induktionsfluß $\int \vec{B} \cdot d\vec{l}$ durch einen geschlossenen Supraleiter bleibt unbeschadet allen Änderungen äußerer Magnetfelder zeitlich unverändert, solange nicht die Voraussetzung $\rho = 0$ durch Temperaturerhöhung über T_S oder durch überkritische Magnetfelder $H > H_c$ verletzt wird.

Wie die Sprungtemperatur eines Supraleiters von den beiden Variablen T und H abhängt, zeigt das Bild 1, in dem die „Schwefelwertkurve“ das normalleitende Gebiet N von dem der Supraleitung S scheidet. Hier sind als zweite Ordinate noch die Dauerstromstärken eingezeichnet, die man auf Grund der Gleichung $H_{\text{ext}} = 9,2 \cdot I$, r für einen ringförmigen Supraleiter des Innendurchmessers $2r = 1,6\text{cm}$ berechnet. Es handelt sich hierbei um die in Abschnitt 4 beschriebenen Meßergebnisse an einem im Dauerstrom-Elektromagneten benutzten Ring.

Ein Supraleiter vermag also nach Bild 1 keineswegs beliebige starke Ströme zu leiten, vielmehr muß bei fest-

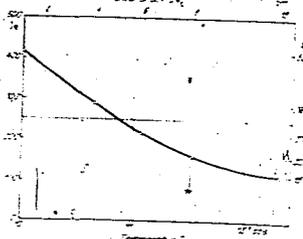


Bild 1. Kritische Feldstärke H_c und Dauerstromstärke I_c eines supraleitenden Ringes von 1,6 cm Innendurchmesser von der absoluten Temperatur T (abs) (unter) bzw. dem H_c -Wert (oben) H_c (Oersted). Oberhalb dieser Schweltemperatur ist die Probe normalleitend, unterhalb ist sie supraleitend.

gender Strombelastung die Temperatur des Supraleiters immer weiter unter die „normale“ Sprungtemperatur für verknüpfte Magnetfeld H über H_c , während die Supraleitfähigkeit aufhebt. Diese Vorgänge sind kürzlich durch Demonstrationen vorführbar gemacht worden [6].

Die Ungültigkeit des gewöhnlichen Ohmschen Gesetzes und das Bestehen einer kritischen Feldstärke führen zu der Folgerung, daß die Gründe für die gewöhnliche Anwendung von windungsreichen Erregerwicklungen entfallen, weshalb einfachheits halber eine einzige Windung, also ein ring- oder hohlzylinderförmiger Supraleiter, vorzuziehen ist. Die Energie eines solchen Leiters ist rein magnetischer Art und beträgt daher $LI^2/2$; da es sich auch hier entsprechend dem Energieprinzip um kein Perpetuum mobile handeln kann, muß man dem Supraleiter einmalig diese Energie zuführen. Besonders einfach und zweckmäßig geschieht das durch einen Induktionsstoß mittels einer gewöhnlichen Erregerpule, die zusammen mit dem Ring einen „Gleichstromtransformator“ bildet. Damit das induzierende Feld trotz $\dot{H}_c = 0$ in den Supraleiter eindringen kann, muß es überkritisch sein; „friert“ dieser Betrag infolge der Wiederherstellung der Supraleitung ein, und der Ausschlag fließt im Ring als Dauerstrom I_c weiter.

3. Konstruktion eines Dauerstrom-Elektromagneten

Die in Bild 2 im Schnitt und in Bild 3 im Ansicht wieder gegebene Versuchsausführung ist dadurch gekennzeichnet, daß das Eisenjoch als Topfmagnet (ABC) ausgebildet den Kältebehälter (DE) von oben (A) und seitlich (B) umschließt, und daß ihn die Induktionsspule als Flachspule (O) unten verschließt; dadurch wird ein abgeschlossener Raum gebildet, in dem der Siededruck des supraleitenden Ringes (M) durch die bei t angeschlossene Pumpe (z. B. Gaede-Duplex-Pumpe Mod. H 11) erniedrigt werden kann, womit nach der Schwellwertkurve (Bild 1) eine beträchtliche Zunahme des kritischen Feldes H_c , bzw. der höchstmöglichen Stromstärke I_c , verbunden ist.

Das Eisengehäuse wurde aus gewöhnlichem Aussenstahl gefertigt; es besteht aus der 5 mm dicken Eisenscheibe (A) von 70 mm Dmr., an deren Rand das Außenjoch (B) von 1,5 mm Dicke und 180 mm Länge weich angelötet ist. Das Innenjoch C besteht aus einem mit Gewinde eingesetzten Rändeleisen von 10 mm Dmr. Oben ist ein Normalkernschliff DIN Denog 10/25 aus Messing (E) eingelötet, durch den der flüssige H_2 (M) einströmt, hebt werden kann, und der hiernach mit dem Schiffsaufsatz verschlossen wird, der außer dem bereits erwähnten Pumpstutzen das Dampfdruckthermometer (Hg-Manometer) H (der Zusammenhang zwischen p_{H_2} (Torr) und T [°abs] ist in Bild 1 nomographisch dargestellt) und den Luftleitdraht (K) trägt. Besondere Sorgfalt erfordert die Herstellung des hohlzylinderförmigen Kältebehälters (DE), weil dieser nicht nur außen (A) und unten, sondern auch am inneren Umfang (E) durch einen Vakuummantel kästelsoliert ist; denn nur durch diesen dreiteiligen Vakuummantel läßt es sich erreichen, daß das Eisenjoch und die Induktionsspule auf normaler Betriebstemperatur bleiben, auch wenn der Dauerstromträger tief gekühlt ist. Wie die Photographie (Bild 3) näher erkennen läßt, weist das Hartglasgefäß außer dem zum kurzzeitigen Anschluß des Mantelraumes an eine Hochvakuumpumpe bestimmten Eckhahn (F) und Normalkernschliff (DIN Denog 10/11) noch ein an den oberen Rand des Außenmantels (D) an geschmolzenes kurzes Glasrohr auf; es ist der Überrest eines nach Fertigstellung des Gefäßes abgepressten längeren Rohres, an dem es der Glasbläser bei der Arbeit halten konnte. Es hat sich als möglich erwiesen, den inneren Mantelraum (N) so eng und gleichmäßig zu arbeiten, daß er in Richtung des Radius r zu arbeiten, Infolge dessen kann man bei einer leichten π te des Ringes (N) von 16 mm ein Innenjoch (C) von 10 mm Dicke verwenden, und das Verhältnis von nutzbarem noch geringeren Querschnitt verlust kann man erreichen, wenn man die vom Verfasser hier beschriebenen Ganzmetall-Vakuummantelgefäße verwendet.

Der supraleitende Ring (N) wird unter hohem Innendruck aus Niobmetallpulver gepreßt und bei etwa 1200 mm Hochvakuum gesintert; seine anschließend Nitrierung im N_2 -Strom bei etwa 1200 °C führt zur Karbonnitrierung Niobnitrid NbN (3). Tatsächlich besitzt er alle starken stoichiometrischen Stickstoff-Unterschüß, eine röntgenographisch untersuchte komplizierte Kristallstruktur [2] und gewisse Metallzustate, die seine Sprühtemperatur maßgebend beeinflussen).

Die Flachspule (O) ist auf einem Messinggehäuse gewickelt und besitzt bei der Versuchsausführung 40 W in 0,3 mm dicken, doppelt isolierten Cu-Drähten mit 13,8 Ω Widerstand; sie ist mit dem Draht (G) über Schalter, Regelwiderstand und Strommessung an einem Gleichspannung von wenigstens 70 V angeschlossen. Die Acker-

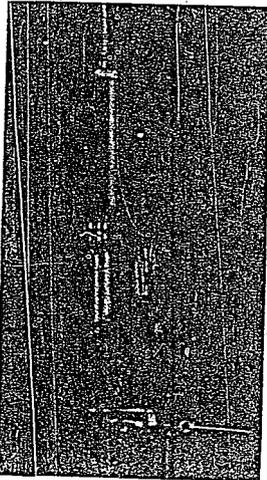


Bild 3. Ansicht der Glasgefäß des Dauerstrom-Elektromagneten.

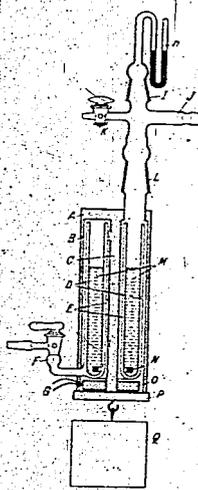


Bild 2. Schnitt durch den Dauerstrom-Elektromagneten.

1. Die Temperatur T ist in Torr (Torr) angegeben.
 2. Für die Herstellung des Ringes (N) siehe [1].
 3. Für die Herstellung des Ringes (N) siehe [1].
 4. Für die Herstellung des Ringes (N) siehe [1].

dem wird man in der Praxis die theoretisch als Energievergeudung anzusehende dauernde Zufuhr von Erregerstrom in normalleitenden Spulen fortsetzen, weil die Ausgaben hierfür geringer sind als die für die dauernde Abkühlung supraleitender Kreise. Diese Kostenverhältnisse würden sich voraussichtlich schon dann umkehren, wenn es gelänge, die Sprungtemperaturen bis in das Siedebereich der technisch in größtem Maßstab verfüssigten Luft hochzutreiben, also die Sprungtemperaturen abermals wenigstens zu verdreifachen.

Die frühere Ansicht, daß die Supraleitung ein grundsätzlich auf tiefste Temperaturen beschränktes Quantenphänomen sei, ist nach den angeführten experimentellen Arbeiten nicht mehr aufrechtzuerhalten. Umgekehrt bietet eine systematische chemische, kristallographische, elektrische und magnetische Untersuchung über die auf fallende Variabilität der Sprungtemperaturen selbst von Präparaten desselben Herstellungsganges die Aussicht, weiter fortzuschreiten, auch wenn das Wesen der Supraleitfähigkeit theoretisch immer noch nicht geklärt ist. Selbst wenn man aber solchen Bemühungen eine nur sehr bescheidene Erfolgsaussicht zubilligen will, verdienen sie trotzdem auch vom wirtschaftlichen Standpunkt aus durchgeführt zu werden, weil ihre Erfolge außerordentlich neue Möglichkeiten erschließen würde).

3) Eine ausführliche Darstellung der Supraleitfähigkeit im Zusammenhang mit allen Arten der normalen Leitung wird in Kürze nach Erscheinen des Verfassers für den Vth-Verlag Berlin in Buchform (erschienen) z.B. die Ankündigung auf S. 255 dieses Heftes. In diesem Vorläufe wird der hier beschriebene Dauerstrom-Elektromagnet experimentell vorgeführt.

6. Zusammenfassung

Ein Dauerstrom-Elektromagnet wird beschrieben, der außer mit der gewöhnlichen Erregerpule mit einem supraleitenden, durch flüssigen Wasserstoff gekühlten Ring ausgerüstet ist; in diesem fließt der induktiv übertragene Ausschaltstoß des Erregerstromes als Dauerstrom verlustlos weiter. Zunächst werden die theoretischen Grundlagen erläutert, dann die Konstruktion des Dauerstrom-Elektromagneten, seine experimentelle Erprobung und die Ermittlung der Dauerstromstärke beschrieben. Die Dauerstromstärke steigt hiernach mit sinkender Temperatur beschleunigt an und überschreitet bereits bei 10 abs (-253 C) 500 A. Schließlich wird auf die Frage der praktischen Aussichten dieser Entwicklung eingegangen, wobei sich für den Fall einer weiteren Steigerung der Supraleitungs-Sprungtemperaturen beträchtliche Energieeinsparungsmöglichkeiten ergeben.

Aus dem Schrifttum

1. W. Meißner u. H. Franz, Z. Phys. 67 (1926) S. 105.
2. W. Meißner u. H. Franz, Z. Phys. 68 (1926) S. 20; Naturwiss. 15 (1926) S. 418.
3. G. Acherhmann, E. Friederich, E. Justi u. J. Kersch, Z. Phys. 2, 42 (1928) S. 319.
4. E. Justi, Z. Z. 62 (1941) S. 72 u. 74.
5. G. Lippmann, J. R. Paris (1919) S. 171.
6. G. Acherhmann, E. Justi u. H. Natta, Phys. Z. 11, 241 (1910) S. 146; Fortschritt.
7. E. Justi, Z. des Kgl.-Industrie (1941) im Erscheinen.
8. E. Justi, K-Aktuatortagung in Festkörperphysik, im Erscheinen, Verlag der Robertsges., Berlin.



000496

p. 7.0



000498

P.I.O.

ADDITIONAL

J 3861

This picture shows the various parts of the persistent
electromagnet, the iron tube, the primary coil in the form
of a disk, the ring of columbitumtride and the specially
designed Dewar vessel, ~~with~~ which contains the liquid hydrogen
in a hollow cylindrical space.

000497

7/3/60
Professor Edward W. Justi with his persistent current Elektromagnet. This tube-Magnet contains a common coil of 600 turns and a ring of niobium nitride, which becomes superconductive at 20° K without liquid helium, only with liquid hydrogen. The copper-wire-coil and the ring are the primary and secondary coil of a transformer.

If the ring is cooled down by liquid hydrogen (contained in a Dewar-vessel in the iron-tube)

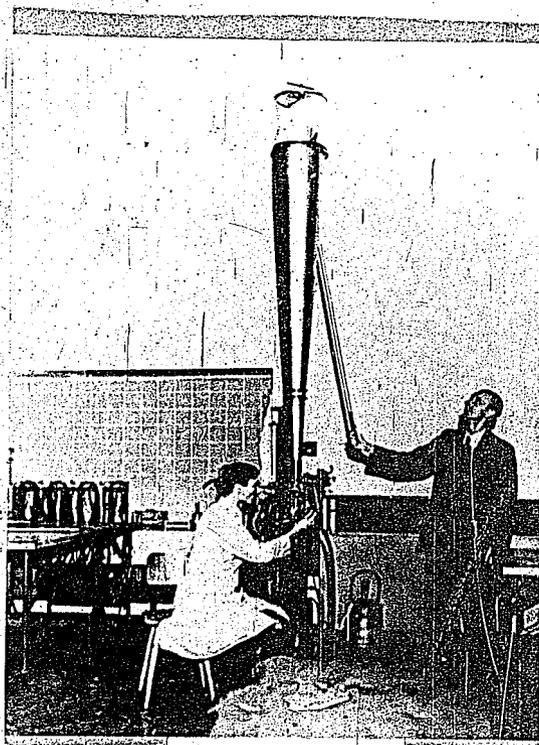
and the current of 1 Amp of the primary coil is switched off, ~~xxxx~~ the induced current in the ring continues indefinitely because there is no resistance. The persistent current can hold the same weight as the primary current in the coil of 600 turns and because the ring has 1 turn, the persistent current must have an amperage of 600.

000499

TITLE PAGE

4. Photograph of an electron microscope for lecture room demonstration.

Frame Nos. 500 - 501



000500 p. 10

Professor Edward Justi Ph.D. with his great Electronmicroscope of the Seemann-Laboratory-Freiburg i.B. This is the only Electronmikroskope of the world, which can show enlarged pictures and diffraction patterns on a large fluorescent screen with such a brightness, that 1000 students could see it together in a not endarkened room.

Here are demonstrated the diffractions patterns of a very thin mica-sheet; this is the experimental proof for the wave-character of the electrons. Electrical conductivity in metals can only be understood by this fundamental matter of fact. So it had to be demonstrated to the students.
Berlin 1943.

000501