

Isentropische Zustandsänderungen in dissoziierenden Gasen und die Methode der Schalldispersion zur Untersuchung sehr schneller, homogener Gasreaktionen¹⁾

Von Gerhard Danköhler

Die schnell verlaufenden homogenen Gasreaktionen, wie sie uns bei Verbrennungsvorgängen entgegentreten, stellen vielfach besondere Probleme. Zu ihrer Lösung müssen wir einerseits neue Untersuchungsmethoden ausarbeiten, andererseits schon bekannte Untersuchungsmethoden auf ihre Ausbaufähigkeit prüfen. Bei gewissen Untersuchungsmethoden bedient man sich der adiabatischen Zustandsänderungen. Sie können groß sein und nach Atmosphären gemessen werden, wie das in den Vorträgen des Vormittags zum Ausdruck kam, sie können aber auch sehr klein sein, nämlich von der Größenordnung eines dyn/cm^2 , wie es in Schallwellen der Fall ist.

Die Schalldispersionsmethode für die Untersuchung sehr schnell verlaufender homogener Gasreaktionen, die auf W. Nernst²⁾ zurückgeht und jetzt schon mehr als 30 Jahre alt ist, beruht auf folgendem: Das zu untersuchende Gas, welches sich zunächst in einem thermodynamischen Gleichgewichtszustand befindet, wird den schnellen adiabatischen Zustandsänderungen einer Schallwelle unterworfen, und man sieht zu, welchen Schallfrequenzen die zur Aufrechterhaltung des thermodynamischen Gleichgewichtes in jedem Augenblick ablaufenden chemischen Reaktionen noch folgen können oder nicht. Sobald dieses eintritt, ändern sich sowohl die Schallgeschwindigkeit als auch die Schallabsorption mit der Frequenz in besonderer Weise.

¹⁾ Der Vortrag ist nach der Arbeitstagung in ausführlicherer Fassung in der *Zs. f. Elektrochem. und angew. physikal. Chemie* 48 (1942) 62–82, 116–131 erschienen.

²⁾ Vgl. die Dissertation von F. Keutel, Berlin 1910, aus dem Nernstschen Laboratorium.

Bei der isentropen Zustandsänderung eines idealen Gases sind der Druck p und das Volumen V durch die Beziehung verknüpft:

$$pV^\gamma = \text{konst.}$$

In nicht dissoziierenden Gasen ist dabei der Exponent γ mit dem Verhältnis $\frac{C_p}{C_v}$ der Wärmekapazitäten bei konstantem Druck bzw. konstantem Volumen identisch. In dissoziierenden Gasen ist γ kleiner; denn bei der adiabatischen Entspannung eines solchen Gases tritt Abkühlung ein, die Dissoziation geht dabei zurück, die Rekombinationswärme wird frei, d. h. das Gas hat innere Wärmequellen, und seine Zustandsänderung nähert sich damit der Isothermen, für welche entsprechend der Formel $pV = \text{konst.}$ der Polytropenexponent $m = 1$ ist.

Wir betrachten zunächst die durch δ gekennzeichneten differentiellen isentropischen Zustandsänderungen eines herausgegriffenen Gasvolumens V , in welchem n thermodynamisch voneinander unabhängige Bruttoreaktionsgleichungen ablaufen mögen. Die Gleichgewichte sollen sich in jedem Augenblick vollständig eingestellt haben, was also hinreichend tiefen Schallfrequenzen entsprechen würde. Für solche Zustandsänderungen müssen folgende Beziehungen erfüllt sein:

Energieerhaltung:

$$\delta E = -p \delta V \quad (2)$$

$$\delta H = \delta [E + pV] = V \delta p \quad (3)$$

$$\delta H = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, N_j} \delta T + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, N_j} \delta p + \sum \left(\frac{\partial H}{\partial N_j} \right)_{p, T} \delta N_j \quad (4)$$

$$1 \text{ Gleichung } \left\{ C_p \delta T - V \delta p - \sum W_m \delta z_m = 0 \right. \quad (5)$$

l -te Reaktionsgleichung:

$$|v_{1l}| X_1 + |v_{2l}| X_2 + \dots + |v_{5l}| X_5 + |v_{6l}| X_6 + \dots + W_l \quad (6)$$

Massenwirkungsgesetze:

$$\sum v_{jl} \ln p_j = \ln K_l \quad (7)$$

$$n\text{-Gleichungen } \left\{ \sum v_{jl} \frac{\delta p_j}{p_j} = \delta \ln K_l = \frac{W_l}{RT^2} \delta T \right. \quad (8)$$

Dann bedeuten

- V Volumen der herausgeziffenen Gasmasse,
 T absolute Temperatur,
 p Gasdruck,
 R Gaskonstante $pV = nRT$,
 E Energie der herausgeziffenen Gasmasse,
 H Enthalpie der herausgeziffenen Gasmasse,
 C_p Wärmekapazität der herausgeziffenen Gasmasse bei konstantem Druck,
 N_j Zahl der in V enthaltenen Mole der Teilchenart j ,
 $N = \sum N_j$,
 p_j Partialdruck der Teilchenart j ,
 W_l Wärmetönung der l -ten Bruttoreaktion ($W_l > 0$ bei exothermem Verlauf der Gleichung (6) von links nach rechts),
 K_l Gleichgewichtskonstante der l -ten Bruttoreaktion,
 X_j chemisches Symbol für die Molekülart j ,
 $|v_{jl}|$ Absolutwert der stöchiometrischen Umsatzzahl der Teilchenart j (erster Index) bei der l -ten Reaktionsgleichung (6) (zweiter Index): verläuft sie von links nach rechts, so sei in der Euckenschen Bezeichnungsweise:

$v_{jl} > 0$, wenn dabei die Molekülart j verschwindet,

$v_{jl} < 0$, wenn dabei die Molekülart j entsteht,

$v_{jl} = 0$, wenn dabei die Molekülart j unverändert bleibt,

$$v_j = \sum_l v_{jl}$$

z_m gibt an, wie oft die m -te Bruttoreaktion von links nach rechts abgelaufen ist.

Ersetzt man mit dem idealen Gasgesetz $pV = RT \sum N_j$ in den Gleichungen (5) und (8) die Temperaturänderung δT durch die Volumenänderung δV und entfernt man schließlich die Größen δN_j bzw. δz_m , so ergibt

sich als Endgleichung für die nichtdissoziierten Bestandteile des Gasgemisches, die dissoziierten Teilchen sind:

$$\begin{array}{cccc}
 D & A & I & I \\
 E & B & B & B \\
 F & B & B & B \\
 G & B & B & B \\
 H & A & A & A \\
 I & B & B & B \\
 J & B & B & B \\
 K & B & B & B \\
 L & B & B & B
 \end{array}$$

mit den Abkürzungen

$$\begin{array}{l}
 C_i = \frac{W_i}{RT} \\
 C_j = \frac{W_j}{RT}
 \end{array} \quad (10)$$

$$A_i = \sum_{j=1}^m r_{ij} \left[\sum_{l=1}^n \frac{W_l}{RT} \right] \quad (11)$$

$$B_{lm} = \frac{-W_l}{RT} v_{lm} = \sum_{j=1}^m r_{ij} v_{jm} \frac{V}{N_j} \quad (12)$$

$$C_l = \frac{W_l}{RT} v_l \quad (13)$$

Die in die beiden Determinanten des Ausdrucks (9) eingehenden Abkürzungen A_i , B_{lm} , C_l lassen sich sofort angeben, wenn die Gleichgewichtszusammensetzung des Gases und die Wärmetönungen der Bruttoreaktionen bekannt sind. Die erste Zeile einer jeden Determinante entspricht dem 1. Hauptsatz [Gleichung (5)], die n weiteren Zeilen erfassen die n -thermodynamisch voneinander unabhängigen Bruttoreaktionen. Sind solche nicht vorhanden, so verschwindet die Zählerdeterminante in (9), und es wird $m = z$, wie es für ein nicht dissoziierendes Gas ja auch sein muß.

Für die adiabatischen Zustandsänderungen in einer ebenen, unendlich breiten Schallwelle gelten die folgenden Gleichungen:

$$\text{Erhaltung der Massen: } \frac{dN_j}{dt} = - \sum_{m=1}^m v_{jm} \frac{dz_m}{dt} \quad (14)$$

$$\frac{dN}{dt} = - \sum_{m=1}^m v_m \frac{dz_m}{dt} \quad (15)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = \frac{\partial w}{\partial x} \quad (16)$$

Erhaltung der Energie:

$$\frac{dE}{dt} = \rho \frac{dV}{dt}$$

$$\text{oder } C \frac{dI}{dt} = V \frac{dp}{dt} - \sum W \frac{dz}{dt} = 0 \quad (18)$$

Erhaltung des Impulses:

$$\rho \frac{dw}{dt} = \frac{dp}{dx} \quad (19)$$

Als neue Größen treten auf die Zeitkoordinate t , die Ort-Koordinate x (Fortpflanzungsrichtung der Schallwelle), die lineare Strömungsgeschwindigkeit w und die Dichte ρ . Sämtliche Größen führen in der Schallwelle periodische Änderungen um eine Nullage aus, d. h. wir können dieselben als Realteile von komplexen periodischen Funktionen betrachten:

$$\begin{aligned} p &= p_m \cdot \partial p & \rho &= \rho_m \cdot \partial \rho & \frac{\partial p}{\partial x} &= \frac{\partial \text{Re}\{p_m e^{i(2\pi ft - \gamma x)}\}}{\partial x} \\ V &= V_m \cdot \partial V & \frac{\partial V}{\partial t} &= \frac{\partial \text{Re}\{V_m e^{i(2\pi ft - \gamma x)}\}}{\partial t} \\ z_m &= \frac{\partial \text{Re}\{z_m e^{i(2\pi ft - \gamma x)}\}}{\partial t} \\ w &= \text{Re}\{w e^{i(2\pi ft - \gamma x)}\} \end{aligned} \quad (20)$$

Ihr Argument:

$$\gamma x + ht = 2\pi f t \left[t - \frac{x}{a} \right] - \gamma x \quad (21)$$

enthält außer der Zeit- und Ortskoordinate t und x noch die Größen

f = Schallfrequenz,

a = Schallgeschwindigkeit,

γ = Dämpfungskonstante der Schallamplitude je cm Wegstrecke.

An der Frequenzabhängigkeit von a und γ , für welche auch gilt

$$a = \frac{2\pi f}{|\text{Im}\{g\}|} \quad (22) \quad \text{und} \quad \gamma = |\text{Re}\{g\}| \quad (23)$$

wollen wir nun erkennen, ob die chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten der benutzten Schallfrequenz noch folgen können oder nicht. Wir betrachten die l -te Bruttoreaktion und bezeichnen mit

\bar{U}_l ihre Häufigkeit von links nach rechts je Zeit- und Volumeneinheit in einem beliebigen Augenblick,

Die Hin- und Rückreaktionsgeschwindigkeiten \bar{U}_1 und \bar{U}_2 sind von den Konzentrationen c_i und der Temperatur T abhängig.

Die Hinreaktionsgeschwindigkeit \bar{U}_1 ist eine Funktion von c_1, c_2, \dots, c_n und T . In gleicher Weise ist die Rückreaktionsgeschwindigkeit \bar{U}_2 eine Funktion von c_1, c_2, \dots, c_n und T .

Wir setzen $\bar{U}_1 = \bar{U}_2$ in der Gleichung (11) ein und erhalten die Gleichung für die Gleichgewichtskonstante K als Funktion von T und c_i .

$$\bar{U}_1(T, c_i) = \bar{U}_2(T, c_i)$$

Ihre linke Seite kann schon in den Ausgangsgleichungen (11) und (13) vor, ihre rechte Seite wollen wir auf die Umsatzabhängigkeit \bar{U}_2 im Gleichgewichtszustand zurückführen. Dazu dienen die Taylorreihen

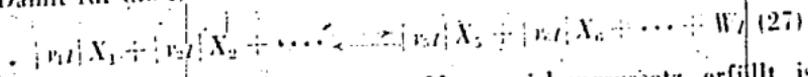
$$\ln \frac{\bar{U}_2}{\bar{U}_1} = \frac{\partial \ln \bar{U}_2}{\partial T} \delta T + \sum \frac{\partial \ln \bar{U}_2}{\partial c_i} \delta c_i$$

$$= \ln \left(1 + \frac{\bar{U}_2 - \bar{U}_1}{\bar{U}_1} \right) \approx \frac{\bar{U}_2 - \bar{U}_1}{\bar{U}_1} \quad (25)$$

$$\ln \frac{\bar{U}_1}{\bar{U}_2} = \frac{\partial \ln \bar{U}_1}{\partial T} \delta T + \sum \frac{\partial \ln \bar{U}_1}{\partial c_i} \delta c_i$$

$$\ln \left(1 + \frac{\bar{U}_1 - \bar{U}_2}{\bar{U}_1} \right) \approx \frac{\bar{U}_1 - \bar{U}_2}{\bar{U}_1} \quad (26)$$

Damit für die Reaktion



im Gleichgewichtspunkt selbst das Massenwirkungsgesetz erfüllt ist, müssen in seiner Nähe die Reaktionsgeschwindigkeiten \bar{U}_1 und \bar{U}_2 in folgender Weise von den Konzentrationen c_i abhängen:

$$\bar{U}_1 = \bar{k}_1 c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots F(T, c_i) \quad (28)$$

$$\bar{U}_2 = \bar{k}_2 c_1'^{\nu_1'} c_2'^{\nu_2'} \dots F(T, c_i) \quad (29)$$

den q und q_0 die Aktivierungswärmen sind, deren q_0 die Aktivierungswärme und q die Differenz aus (23) bei (11) ist:

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} = \frac{q - q_0}{RT_0 T} \quad (32)$$

da aber, wie kommt mittel (32) und (24) die in (11) (13) und (16) interessierenden Ausdrücke $\frac{dz}{dt}$ zurückföhren auf die Hin- bzw. Rückreaktionsgeschwindigkeit l im Gleichgewichtspunkt und auf die Differenz der Aktivierungswärmen $q - q_0$, die sich ihrerseits wiederum in bekannter Weise durch die Wärmetönung W_p ausdrücken läßt. Die zunächst beliebige Funktion $f(T, c_i)$ in (28) und (29) ist herausgefallen und damit ist unser weiteres Ergebnis unabhängig von irgendwelchen speziellen Annahmen über die Kinetik der zu untersuchenden Reaktionen¹⁾.

Die Endformeln zur Auswertung von Schalldispersionsmessungen lauten für die Schallgeschwindigkeit a , für die Amplitudendämpfungskonstante γ je Längeneinheit und für die Amplitudendämpfungskonstante γl je Wellenlänge l :

$$a = \left[\frac{mRT}{M} \cdot \frac{1}{\cos^2 \frac{q}{2}} \right]^{1/2} = \left[\frac{mRT}{M} \left(1 + \frac{q^2}{8} \right) \right]^{1/2} \quad (33)$$

$$\gamma = 2\pi f \left[\frac{M}{mRT} \sin^2 \frac{q}{2} \right]^{1/2} = \pi f \left[\frac{M}{mRT} q \left(1 + \frac{q^2}{24} \right) \right]^{1/2} \quad (34)$$

$$\gamma l = \frac{\gamma a}{f} = 2\pi l g \frac{q}{2} = \pi g \left(1 + \frac{q^2}{12} \right) \quad (35)$$

¹⁾ Im Gegensatz zu den bisherigen Ansätzen für die Auswertung von Schalldispersionsmessungen von A. Einstein, Sitzungsbericht d. Akad. d. Wiss. zu Berlin 1920, 390 bis 395; H. O. Kneser, Ann. d. Phys. 11 (1931) 761.

$\frac{1}{2} \frac{W}{RT}$	$\frac{1}{2} \frac{W}{RT}$	$\frac{1}{2} \frac{W}{RT}$	$\frac{1}{2} \frac{W}{RT}$
$\frac{1}{2} \frac{W}{RT}$	$\frac{1}{2} \frac{W}{RT}$	$\frac{1}{2} \frac{W}{RT}$	$\frac{1}{2} \frac{W}{RT}$
$\frac{1}{2} \frac{W}{RT}$	$\frac{1}{2} \frac{W}{RT}$	$\frac{1}{2} \frac{W}{RT}$	$\frac{1}{2} \frac{W}{RT}$
$\frac{1}{2} \frac{W}{RT}$	$\frac{1}{2} \frac{W}{RT}$	$\frac{1}{2} \frac{W}{RT}$	$\frac{1}{2} \frac{W}{RT}$
$\frac{1}{2} \frac{W}{RT}$	$\frac{1}{2} \frac{W}{RT}$	$\frac{1}{2} \frac{W}{RT}$	$\frac{1}{2} \frac{W}{RT}$

mit den Abkürzungen

$$A = \frac{1}{2} \frac{W}{RT} \quad (37)$$

$$B = \frac{W}{RT} \quad (38)$$

$$C = \frac{W}{RT} \quad (39)$$

$$D = \frac{2\pi f \lambda}{U_l V} \quad (40)$$

Die Durchführung der Schalldispersionsmethode gestaltet sich nun folgendermaßen: Zunächst wird bei festgehaltenen Temperatur- und Druckbedingungen experimentell die Frequenzabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit a (oder der Amplitudendämpfungs-konstante γ) bestimmt. Dann berechnet man sich theoretisch entsprechende Kurven mit den Gleichungen (33) bis (40), wobei in (40) gewisse Zahlensätze für die Reaktionsgeschwindigkeiten U_l angenommen werden müssen. Die theoretischen Kurven werden mit der experimentellen verglichen. Diejenige theoretische Kurve, die in ihrem gesamten Verlauf mit der experimentellen übereinstimmt, liefert die richtigsten Werte der U_l . Das Verfahren ist

¹⁾ γ gibt an, um wieviel in der Schallwelle die Druckamplitude δp der Volumen- bzw. Dichteamplitude δV bzw. $\delta \rho$ vorzilt.

Die Schalldispersionen m und η sind in den Abbildungen 1a bis 1c für die Schallfrequenzen $\nu = 10^3$ bis 10^5 Hz dargestellt. Die Kurven sind in den Abbildungen 1a bis 1c für die Schallfrequenzen $\nu = 10^3$ bis 10^5 Hz dargestellt. Die Kurven sind in den Abbildungen 1a bis 1c für die Schallfrequenzen $\nu = 10^3$ bis 10^5 Hz dargestellt.

Um zu sehen, welche Gestalt die zu erwartenden Schalldispersionskurven besitzen, wurden zwei Fälle der Hochtemperaturdissoziation näher abgeschätzt, nämlich die des Sauerstoffs und die des Kohlendioxides. Wegen Unzulänglichkeiten, insbesondere bezüglich der benutzten chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten, muß auf die ausführliche Arbeit⁴⁾ verwiesen werden.

Bei 2600° K und 1 Atm. ist im Falle der Sauerstoffdissoziation nur ein einziges Gleichgewicht zu berücksichtigen:



Als Partialdrucke ergeben sich $p_{O_2} = 0,976$ und $p_O = 0,024$ Atm. Die Schalldispersionskurven sind in den Abbildungen 1a bis 1c wiedergegeben. Der Isentropenexponent m , die Schallgeschwindigkeit a und die auf die Längeneinheit bezogene Amplitudendämpfungskonstante γ zeigen im kritischen Frequenzbereich, in welchem die Reaktionsgeschwindigkeit der Schallfrequenz nicht mehr folgen kann, einen Wendepunkt. Der Phasenwinkel φ sowie die auf die Wellenlänge l bezogene Amplitudendämpfungskonstante η besitzen dort ein Maximum. Die linke Ordinate der Abbildung 1a gibt den Isentropenexponenten m , der im Falle der völligen Gleichgewichtseinstellung $m_{\text{un}} = 1,187$ beträgt. Kann die Dissoziation der Schallfrequenz nicht mehr folgen, so verhält sich der Sauerstoff wie ein nicht dissoziierendes Gas, d. h. es wird $m_{\text{un}} = z = \frac{C_p}{C_v} = 1,271$. Obwohl in dem Gas nur 2,4% O-Atome vorliegen, so beträgt bei jeweils vollständiger Gleichgewichtseinstellung doch schon die Differenz $z - m = 0,087$, was etwa 7% des z -Wertes ausmacht. Der Phasenwinkel φ zwischen Druck und Volumenamplitude (Abbildung 1c) ist immer sehr klein und nimmt im Dispersionsgebiet den maximalen Wert $0,035 \approx 2$ Bogengrade an.

⁴⁾ Zs. f. Elektrochem. u. angew. physikal. Chemie 48 (1912) 62-68, 116-131.

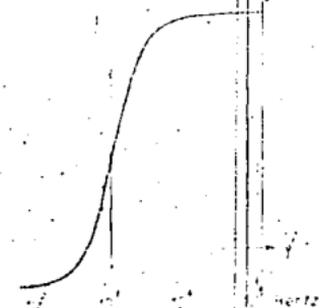
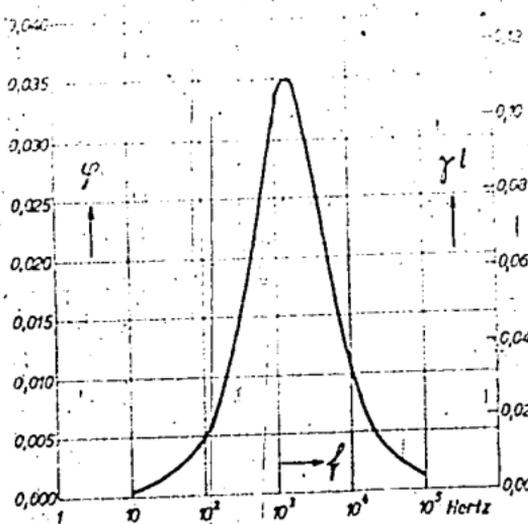


Abb. 1a bis c
 Geschätzte Schalldispersion im reinen O_2 bei 2600° K und 1 Atm. Gesamtdruck auf Grund der Dissoziation O_2 mit 2.0 allein. Teilbild 1a: Frequenzabhängigkeit des Adiabatenexponenten γ und der Schallgeschwindigkeit a . Teilbild 1b: Frequenzabhängigkeit der auf die Längeneinheit (cm) bezogenen Dämpfungskonstante γl für die Schallamplitude. Teilbild 1c: Frequenzabhängigkeit des Phasenwinkels φ sowie der auf die Wellenlänge l bezogenen Dämpfungskonstante γl .

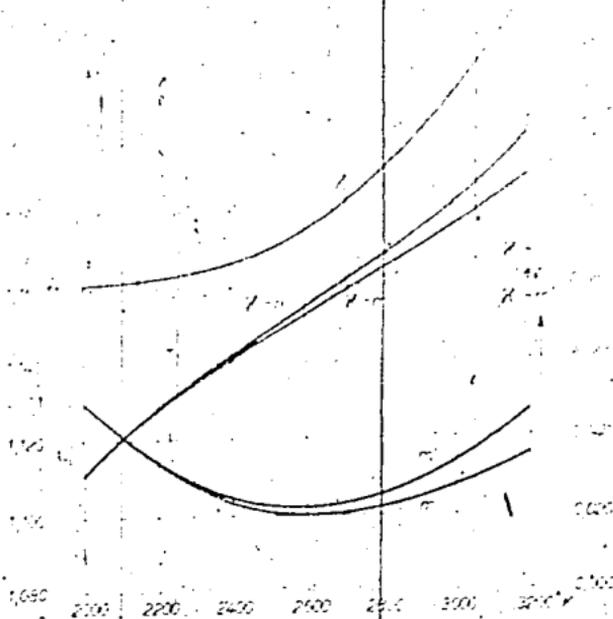


Abb. 2

Differentielle Isentropenexponenten m in reinem CO_2 bei vollständiger Gleichgewichtseinstellung: $z = C_p/C_v$ Verhältnis der Molwärmern, m Exponent in der Isentrope $pV^m = \text{konst.}$ unter Berücksichtigung der beiden Gleichgewichte $2\text{CO} \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$ sowie $\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}$; m' Isentropenexponent bei alleiniger Berücksichtigung des ersten Gleichgewichts

Die Unterschiede zwischen dem Isentropenexponenten m und dem Molwärmeverhältnis z sind für 2000 bis 3200 K in Abbildung 2 wiedergegeben. Auch hier sind, wie schon eingangs erwähnt wurde, die Isentropenexponenten m kleiner als die z -Werte. Die unter Vernachlässigung des zweiten Dissoziationsgleichgewichtes (43) berechneten m' -Werte sind nur wenig verschieden von den richtigen m -Werten, d. h. aber, die Sauerstoffdissoziation spielt neben der eigentlichen CO_2 -Dissoziation nur eine untergeordnete Rolle. Das prägt sich auch in den Schalldispersionskurven der Abbildungen 3a bis 3d aus. Sie gelten für 2600 K und

1 Atm., wo die Partialdrucke $p_{CO_2} = 0,333$, $p_{O_2} = 0,667$, $p_{CO} = 0,000$ und $p_{H_2O} = 0,000$ sind.

Für die erste Dissoziation sind die Kurven I und II für verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten k_1 angenommen. Die entsprechenden Kurven sind durch I und II gekennzeichnet. Nur Teil der Kurve II ist in Abbildung 3a ein schwacher erster Wendepunkt (der etwa

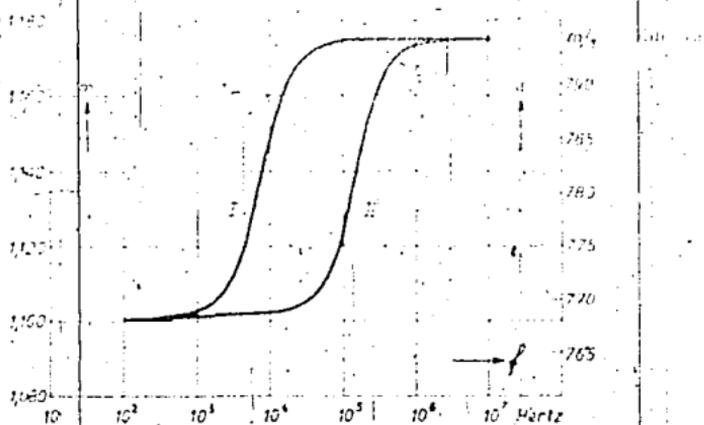


Abb. 3a bis 3d

Geschätzte Schalldispersion im CO_2 bei 2600° K und 1 Atm. Gesamtdruck auf Grund der Dissoziationen $2CO_2 \rightleftharpoons 2CO_2 + O_2$ und $O_2 \rightleftharpoons 2O$. Teilbild 3a: Frequenzabhängigkeit von m und der Schallgeschwindigkeit a . Teilbild 3b: Der Phasenwinkel φ sowie die auf die Wellenlänge λ bezogene Dämpfungskonstante $\gamma\lambda$. Teilbild 3c: Die auf die Längeneinheit (cm) bezogene Dämpfungskonstante γ . Teilbild 3d: Bruchteil der v einer 5 bzw. 10 cm langen Wegstrecke durchgelassenen Schallintensität

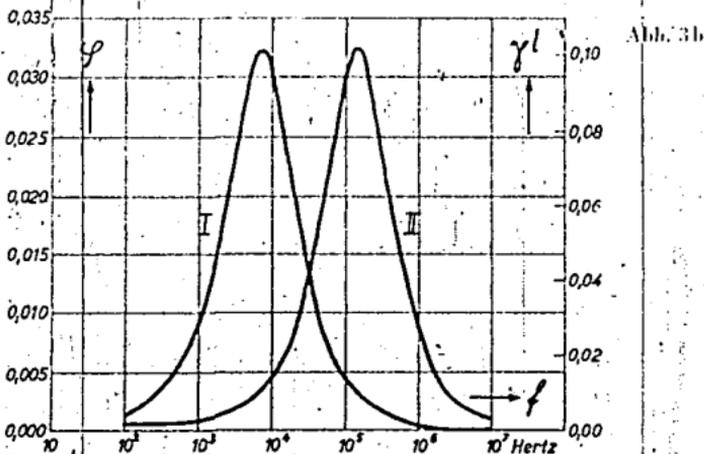
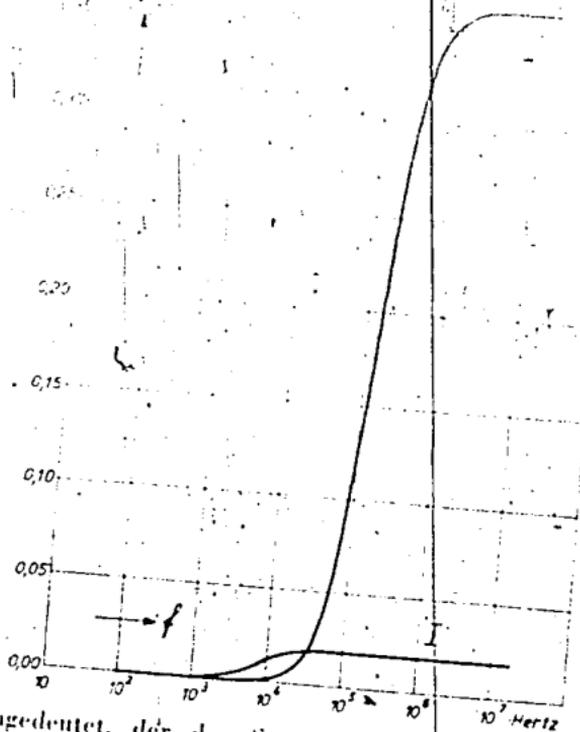
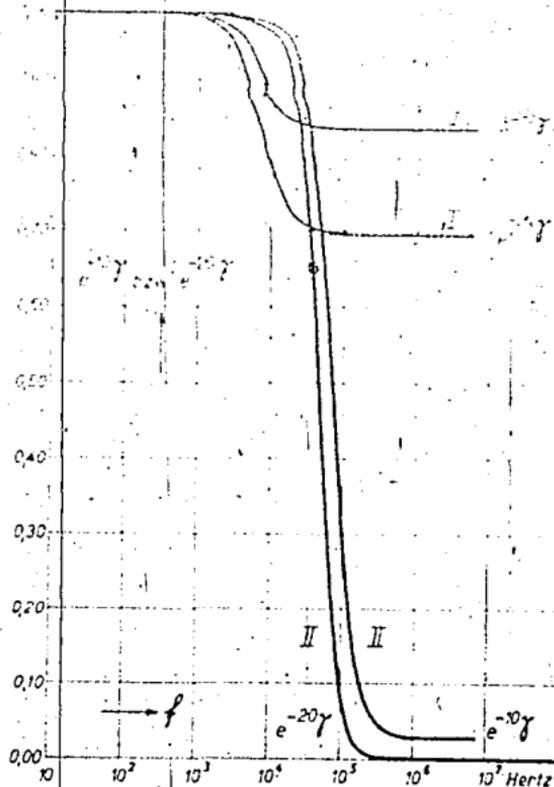


Abb. 3b



10^3 Hertz angedeutet, der der Sauerstoffdissoziation (13) entspricht. Sonst aber werden die Kurvenläufe allein durch die CO_2 -Dissoziation (12) bestimmt. Bemerkenswerterweise sind in Abbildung 3b die Maxima der γ -Kurven gleich hoch. Damit aber sind in Abbildung 3c die oberen Grenzwerte der auf die Längeneinheit bezogenen Amplitudendämpfungskonstanten γ um so größer, je höher die Frequenzen des eigentlichen Dispersionsgebietes sind, d. h. je größer die Einstellungsgeschwindigkeit der Reaktion (12) ist. Wieviel Schallenergie von einer 5 bzw. 10 cm langen, 2600° K heißen CO_2 -Strecke auf Grund der Dissoziations-Schalldispersion noch durchgelassen werden, zeigen die Kurven der Abbildung 3d. Man erkennt, daß im Falle II oberhalb 10^5 Hertz keine Messungen mehr möglich sein dürften.

Wir haben gesehen, wie man aus Schalldispersionsmessungen die Hin- und Rückgeschwindigkeiten der Dissoziationsreaktionen im Gleichgewichtspunkt ermitteln kann. Die Methode setzt allerdings voraus, daß



die experimentell beobachtete Schalldispersion nur durch die Dissoziationsreaktionen bedingt ist und nicht etwa noch durch andere Störeffekte. Als solche kommen im wesentlichen zwei in Betracht: 1. Schalldispersion durch unvollständige Einstellung der Schwingungsfreiheitsgerade¹⁾. 2. Schalldispersion durch die irreversiblen Vorgänge der Reibung und Wärmeleitung²⁾.

Die erste Störungsmöglichkeit erscheint allerdings bei Hochtemperaturmessungen aus drei voneinander unabhängigen Gründen unwahrscheinlich:

- a) Nach Messungen von Eucken und Mitarbeitern³⁾ nimmt bei sich schlecht einstellenden Schwingungsfreiheitsgeraden die Einstell-

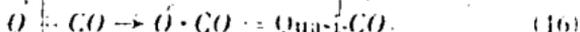
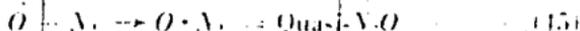
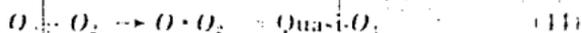
¹⁾ H. O. Kneser, Ann. d. Phys. 11 (1931) 761.

²⁾ G. Kirchhoff, Pogg. Ann. d. Phys. 134 (1868) 177—193.

³⁾ Vgl. die verschiedenen Arbeiten in der Zs. f. physikal. Chemie B seit 1934.

zeit eindeutig mit steigender Temperatur abnimmt. In dem bisher untersuchten Temperaturgebiet bis 1900°C. Bei diesen Untersuchungen bis zu 2000°K. wurden sich dann nur die Werte der Schwingungsschalldispersion etwa 10¹⁰ Hertz ergeben. Das aber kann wegen der zu großen Schallabsorption sowieso nicht mehr gemessen werden.

- b) Nach den Ergebnissen von Lucken und Mitarbeitern läßt sich die Einstellzeit der Schwingungsfreigebirde wesentlich herabdrücken, wenn man dem fraglichen Gas Stoffe zuzieht, die mit den Molekülen chemische Quasiverbindungen eingehen können. Solche Stoffe sind nun aber im Hochtemperaturgebiet automatisch durch die Atome gegeben; die O-Atome könnten z. B. bilden



- c) Im Hochtemperaturgebiet ist die für einen Reaktionsakt zu übertragende Dissoziationsenergie 30- bis 50mal größer als das bei der Schwingungsanregung zu übertragende Energiequant¹⁾, so daß der erste Vorgang auch aller Voraussicht nach langsamer erfolgen wird als der letztgenannte. Damit aber würde das Gebiet der Schwingungsdispersion bei höheren Frequenzen liegen als das Gebiet der Dissoziationsdispersion.

Die zweite Störungsmöglichkeit bei der Schalldispersionsmethode durch Reibung und Wärmeleitung bedürfte eigentlich einer genaueren Diskussion. Auf sie muß jedoch hier verzichtet werden. Dagegen wollen wir untersuchen, ob und inwieweit diese Art der Schalldispersion den der Messung zugänglichen Frequenzbereich einengen kann.

In einer wirklichen Schallwelle erfolgt der Transport von Impuls (Reibung) und Wärme grundsätzlich in zwei Richtungen, nämlich längs der Schallfortpflanzungsrichtung und quer dazu. Letztgenanntes gilt natürlich nur für die seitlich begrenzte Schallwelle, die streng nicht mehr als eindimensionales Problem behandelt werden kann; aber eine wirkliche Schallwelle ist eben immer seitlich begrenzt, z. B. durch eine Rohr-

¹⁾ Im Gegensatz zu der schon bei Zimmertemperatur verlaufenden N_2O_4 -Dissoziation, an der die ersten Schalldispersionsmessungen ausgeführt wurden (vgl. Fußnote 2 auf S. 95). Hier beträgt das Verhältnis Dissoziationsenergie : Schwingungsquant $\approx 14 : 2$.

wand. Die irreversiblen Transportvorgänge bewirken eine Dämpfung. Wir können sie in eine *R-W*-Längsdämpfung und eine *R-W*-Querdämpfung aufteilen. Die Frequenzabhängigkeit der sich hierfür aus der kinetischen Theorie ergebenden Amplitudendämpfungskonstanten, ist in Abbildung 1 durch die Kurven III und IV wiedergegeben. Die Kurven I

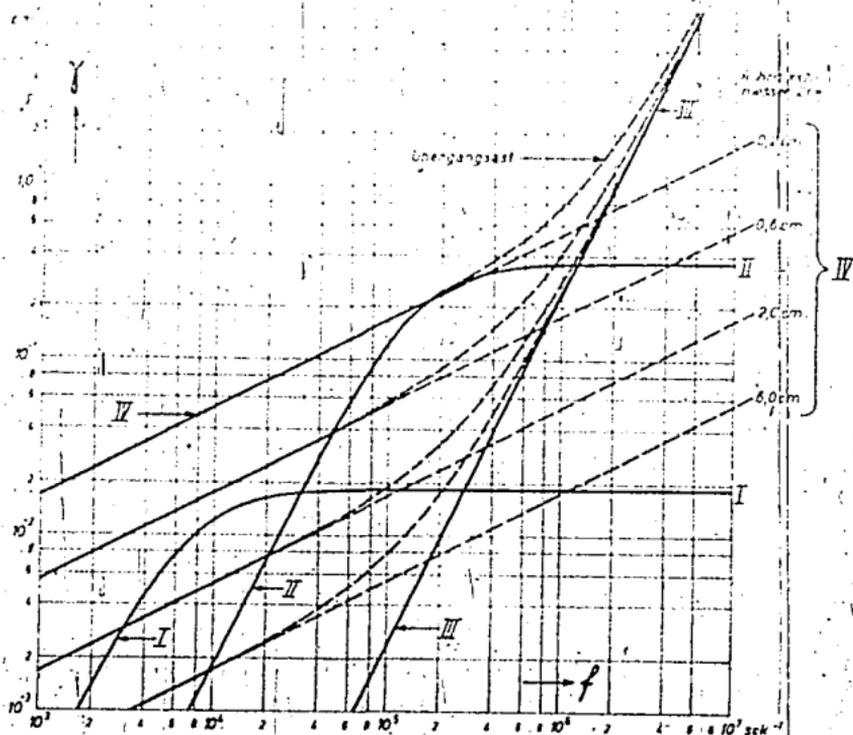


Abb. 4

Dämpfungskoeffizient γ für die Schallamplitude: I und II = Fälle der CO_2 -Dissoziation von Seite 105 (reine reaktionskinetische Schalldispersion), III = reine *R-W*-Längsdämpfung, IV = reine *R-W*-Querdämpfung im glatten Rohr

und II dienen zum Vergleich und stellen die oben abgeschätzten Fälle der reaktionskinetisch interessierenden Dissoziationsdispersion des CO_2 bei 2600°K und 1 *Atm.* dar. Es läßt sich nun leicht überschauen, daß im Hochtemperaturgebiet sämtliche Dämpfungskonstanten zusammen den Wert $\gamma = 0,1$ nicht überschreiten dürfen. Denn Schall von bestimmter und regelbarer Frequenz kann bis heute nur außerhalb des eigentlichen

hochtemperierten Mellicams erzeugt werden. Man muß also die im
 reinen Schall erst zuzufügen durch irgend ein Rohr, welches aber zu
 Grunde der Temperaturerhaltung nicht zu weit und nicht länger als
 10 cm sein kann. Dann aber muß der Bruchteil der durchgelassenen
 Schallenergie

$$\frac{I}{I_0} > 0,13 \quad (47)$$

werden, d. h. aber, es muß $\gamma = 0,1$ sein. Nach Abbildung I ist nun aber bei
 $f = 10^3$ Hertz für ein Rohr von 0,6 cm lichter Weite schon die R - W -Quer-
 dämpfungskonstante $\gamma_1 = 0,055$. Nimmt man die R - W -Längdämpfung
 sowie die reaktionskinetische Dämpfung hinzu, so nähert man sich im
 Falle I der CO_2 -Dissoziation schon sehr dem gerade noch zulässigen
 Gesamtwert $\gamma = 0,1$; im Falle II der CO_2 -Dissoziation wäre er schon weit
 überschritten. Man kann die Abschätzung natürlich auch anders machen.
 Aber stets kommt man zu dem Ergebnis: Die obere Grenze des experi-
 mentell zugänglichen Frequenzbereiches dürfte im Hochtemperatur-
 gebiet bei etwa 10^3 Hertz liegen.

Die untere Grenze des Frequenzbereiches ist durch die mit sinkender
 Schallfrequenz immer größer werdende Wellenlänge bestimmt; denn jede
 Schallgeschwindigkeitsmessung läuft auf eine Art Resonanzmessung hin-
 aus, bei welcher die Abmessungen der Apparatur in einem bestimmten
 Verhältnis zur Schallwellenlänge stehen müssen. Die Apparatur kann
 aber nicht beliebig groß gebaut werden: Bei 10^3 Hertz beträgt im Hoch-
 temperaturgebiet die Wellenlänge schon etwa 80 cm. Eine Messung bei
 dieser Frequenz ist also nur denkbar, wenn man sich einer Methode
 bedient, bei welcher die Abmessungen des Resonanzraumes wesentlich
 kleiner sind als die Wellenlänge. Mit einer stehenden Welle in einem
 beiderseits geschlossenen Rohr, wie das bisher bei Schalldispersions-
 messungen üblich war, kann man also nicht arbeiten. Eine Möglichkeit
 scheint jedoch im Helmholtzschon Resonator gegeben. Ob und inwieweit
 er sich zu Schalldispersionsmessungen eignet, muß allerdings erst noch
 experimentell geprüft werden. Mit dem Helmholtzschon Resonator
 könnte man vermutlich bis auf einige hundert Hertz hinab messen.

Da zwischen der Wendepunktsfrequenz f' des Schalldispersionsgebietes
 und der Einstellzeit β der chemischen Reaktionen ganz grob die Be-
 ziehung

$$\beta \approx \frac{1}{2\pi f'} \quad (48)$$

besteht, könnte man mit der Schalldispersionsmethode im Hochtemperaturgebiet vermutlich Dissoziationsreaktionen erfassen, die im $2 \cdot 10^{-6}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ sek ablaufen. Das aber sind Reaktionsgeschwindigkeiten, wie sie in Flammen und Detonationen vorkommen.

Natürlich muß man sich darüber im klaren sein, daß die experimentelle Ausgestaltung der Schalldispersionsmethode für Hochtemperaturgebiet noch sehr viele und sehr schwere Probleme stellen wird. Trotzdem aber sollte man sich an sie heranwagen; denn reaktionskinetische Aufschlüsse im Hochtemperaturgebiet liefert uns bisher nur eine einzige Methode, nämlich die spektroskopische, und auch sie ist nur anwendbar, wenn die fraglichen Moleküle ein vernünftig liegendes Absorption- und Emissionsspektrum besitzen. Eine weitere reaktionskinetische Untersuchungsmethode im Hochtemperaturgebiet wäre also schon sehr erwünscht, und hierzu scheint am ehesten die Schalldispersionsmethode berufen zu sein.

Zusammenfassung

1. Es wird ein allgemein gültiger Ausdruck für den differentiellen Isentropenexponenten $m = -\frac{V}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)$ in dissoziierenden Gasen abgeleitet. Art und Zahl der Dissoziationsreaktionen kann beliebig sein.
2. Es wird gezeigt, wie man aus Schalldispersionsmessungen Aussagen über die Kinetik von Dissoziationsreaktionen gewinnen kann.
3. Im Hochtemperaturgebiet dürfte für die Schalldispersionsmethode der experimentell zugängliche Frequenzbereich zwischen einigen hundert und 10^5 Hertz liegen, so daß Reaktionen erfaßt werden könnten, die in $2 \cdot 10^{-6}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ sek ablaufen.

Aussprache

U. Schmidt: Ich danke Herrn Danköhler für seine Ausführungen, die ich sehr schmerzlos gehört habe, aber wir haben uns in Braunschweig die Anzucht von Schalldispersionen-messungen bei hohen Temperaturen durchzuführen, und dazu sind wir Sie zusehen haben, recht umfangreiche Vorarbeiten und verwickelte theoretische Überlegungen notwendig. sonst würde man sich nachher, wenn die Apparatur fertig ist, dafür nicht recht. Deshalb sind die Überlegungen, die Herr Danköhler schon in allgemeiner und gründlicher Weise durchgeführt hat, nicht zu umgehen, wenn man diese Arbeiten mit Erfolg in Angriff nehmen will.

Fromherz: Durch die Ausführungen von Herrn Danköhler wurden in klarer Weise bei komplizierten Verhältnissen die Zusammenhänge zwischen Reaktionsgeschwindigkeiten und Schalldispersionskurven dargelegt und die theoretischen Möglichkeiten ihrer Verwendung aufgedeckt. Soweit ich aus den Ausführungen erkennen kann, geht aber insbesondere aus den Determinantengleichungen hervor, daß man zum gleichen Endergebnis mit verschiedenartigen Reaktionsgeschwindigkeiten gelangen kann, vor allem wenn die Reaktionen komplizierter Natur sind und sich gegenseitig in ihrer Auswirkung kompensieren. Das heißt mathematisch, daß die funktionalen Zusammenhänge zwischen Schalldispersionskurven, Reaktionsarten und Reaktionsgeschwindigkeiten nicht eindeutig sind. Dies wird sich insbesondere bei den komplizierten Verbrennungsreaktionen auswirken.

Danköhler: Aber gerade in einfachen Fällen, wie z. B. dem Kohlendioxyd im Hochtemperaturgebiet (das konnte man auf dem Bild auch sehr gut sehen), machte die reine Dissoziationsreaktion, nämlich die des O_2 sehr wenig aus, der Hauptteil der Schalldispersion wurde von der CO_2 -Dissoziation hervorgerufen.

Fromherz: Weiter möchte ich noch folgendes fragen: Muß nicht die Messung der Schalldispersionskurve wegen ihrer besonderen funktionalen Abhängigkeit von den maßgebenden Reaktionsgeschwindigkeiten ganz außerordentlich genau sein, um überhaupt irgendwelche Rückschlüsse auf Reaktionsgeschwindigkeiten zu erlauben? Ist es nicht so, daß, wenn die Fehlergrenze der Dispersionsmessung einen angebbaren, aber noch sehr kleinen Betrag überschreitet, die Fehlergrenze für Aussagen über Reaktionsgeschwindigkeiten schon überaus hoch und damit die Sicherheit für solche Aussagen sehr gering wird? Ich erinnere an einen ähnlichen Fall, nämlich die Beziehung zwischen den optischen Dispersionskurven und den Frequenzen und Amplituden der Eigenschwingungen.

Danköhler: Das glaube ich weniger, denn hier kommt es vor allem darauf an, daß man einen Gesamteindruck des Kurvenverlaufs hat, die ganze Dispersionskurve durchmisst, und da ist eben für eine bestimmte chemische Reaktionsgeschwindigkeit auch ein bestimmter Schallfrequenzbereich maßgebend. Wenn man also auch die eine oder andere Reaktionsgeschwindigkeit v_1 , die den Dispersionskurvenverlauf nicht wesentlich bestimmt, etwas falsch annimmt, so dürften sich doch gewisse Reaktionsgeschwindigkeiten genauer ermitteln lassen. Man müßte natürlich in Wirklichkeit die Sache noch

etwas genauer kontrollieren. Außerdem können noch Korrekturen, etwa durch die Abweichungen vom idealen Gasgesetz und ähnliche Einflüsse mit hinein. Will man exakt berücksichtigen, dann gibt das außerordentlich verwickelte Arrhenius-Zusammenhang die Korrektur für die Abweichungen von idealen Gasen auch schon für den bisherigen Schalldispersionsmessungen angewandt worden. Aber man muß sich darüber klar sein, daß sie nicht in der Form anreichend ist, wie sie dort angewandt wird, wenn man die Dissoziationsdispersion untersuchen will. Vor allem deshalb, weil man ja dann natürlich nicht mehr die Gleichgewichte in Partialdrücken einsetzen darf, sondern man muß mit Aktivitäten rechnen. Man müßte also jetzt noch die Aktivitätskoeffizienten einführen. Dieser Punkt ist bei den bisherigen Schalldispersionsmessungen aber ganz nicht berücksichtigt worden und braucht es vermutlich nicht, weil nämlich der Aktivitätskoeffizient eines schwingungsmäßig angeregten und eines schwingungsmäßig unangeregten Moleküls sich kaum unterscheiden dürfte. Wenn es sich dagegen um die Entstehung vollkommen neuer Produkte handelt, dann wird dieser Einfluß bestimmt eine Rolle spielen. Ich möchte dann noch etwas sagen, was man aus den abgeleiteten Formeln sehr eindeutig erkennen kann und was offenbar bei den bisherigen Schalldispersionsmessungen nicht in dem richtigen Maße betont worden ist. Man kann grundsätzlich aus Schalldispersionsmessungen nur etwas über die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit erfahren; Wir haben gesehen, es traten Determinanten auf, die hatten $n + 1$ Zeilen bei n thermodynamisch voneinander unabhängigen Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten. Was den Reaktionskinetiker interessiert, sind aber nicht die Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten, sondern die Elementarreaktionsgeschwindigkeiten. Diese kann man aus den Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten nur ableiten mit gewissen Zusatzhypothesen. Also man muß z. B. annehmen das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität oder ähnliche Sachen. Über die Gültigkeit dieses Prinzips kann man natürlich noch verschiedener Meinung sein, aber ohne solche Zusatzannahmen kann man jedenfalls nicht die Elementarreaktionsgeschwindigkeiten ermitteln.

Busemann: Mir ist nicht klar geworden, warum die größte Schallgeschwindigkeit herauskommt durch c_p -Werte, in welchen die Gleichgewichtseinstellung vernachlässigbar ist. Wie wurden die benutzten $\frac{c_p}{c_v}$ -Werte ermittelt?

Danköhler: Das $\frac{c_p}{c_v}$, was wir immer angenommen haben, ist schon berechnet für das jeweilig geltende Gleichgewicht. Dabei wurden für die einzelnen Komponenten des Gemisches die statistisch spektroskopisch errechneten Werte für die jeweilige Temperatur benutzt.

E. Schmidt: Die von uns verwandten c_p - und c_v -Werte gelten also für eine bestimmte Gleichgewichtszusammensetzung und eine bestimmte Temperatur. Dabei ist aber die mit steigender Temperatur eintretende Änderung der Zusammensetzung und die damit verbundene Wärmetönung nicht berücksichtigt, d. h. es wird angenommen, daß nur die Temperatur steigt, ohne daß sich dabei die Gleichgewichte verschieben.

Zeiser: Darf ich noch eine kleine Frage an Herrn Danköhler richten? Wenn man Verbrennungstemperaturen messen will, dann kommt man ja auch auf die Berücksichtigung der Spaltungsreaktionen. Und so lange man annehmen kann, daß die Spal-

... ist die Hochtemperaturchemie, und das sind die Aufgaben der Hochtemperaturchemie. Man schenkt in der Hochtemperaturchemie, wenn man ein Mischgas betrachtet, die Dissoziationszustände, die bei gegebener Temperatur und gegebenem Ansatz enthalten ist, und die man wissen will.

Dankfehler: Wir behandelten natürlich zunächst nicht die motorische Verbrennung, sondern wir haben in ziemlich unständlichen Rechnungen — das gebe ich Herrn Zier gern zu — uns für die verschiedenen Temperaturen und Drücke die Gaszusammensetzung von dissoziiertem CO_2 -Gas errechnet und haben dann für diesen Fall einmal abgeschätzt, wie die Schalldispersionskurven voraussichtlich aussehen werden. Ich konnte nun für die Gaszusammensetzung auch die Zahlenwerte angeben: Bei 2600° und 1 Atm. Gesamtdruck ist der Partialdruck des CO_2 noch 0,75, der Partialdruck CO 0,16, der Partialdruck des O ist 0,08 und der von O -Atomen 0,007 Atm. Also sind hier zunächst bestimmte Fälle angenommen worden. Wir haben weniger an die Frage der Motorenabgabe gedacht als an etwas andere Dinge, wodurch wir überhaupt nicht gerechnet, wenn man z. B. ein Verbrennungsgas von 40 Atmosphären auf eine Atmosphäre entpremt. Solche Vorgänge treten ja z. B. auf, wenn man Detonationmessungen in Rohrströcken macht: Da hat man vorn im Detonationskopf die Drücke von z. B. 30 Atmosphären, dann kommt ein isentropischer Verdünnungskopf die Drücke von z. B. die Detonationswelle, und auf diese Weise kriegt man so langsam eine Entspannung bis vielleicht auf eine Atmosphäre. Wir wollten nun mal sehen, mit welchem isentropen Exponenten m solche Dinge zu berechnen sind. Und da war uns natürlich von Anfang an klar, daß er $\frac{\gamma}{2}$ nicht sein kann, sondern daß $m < \frac{\gamma}{2}$ sein muß. Die Kinetik

solcher Entspannungsvorgänge interessiert vielleicht wieder in einem anderen Zusammenhang. Denkt man z. B. an den Rückstoßantrieb, also an eine Rakete mit Brennkammer und Auspuffdüse, dann bekommt man aus der Verbrennungsenergie schließlich Schub. Und nun fragt es sich, wieviel der Verbrennungsenergie kann als Schub ausgenutzt werden: Und da ist es nämlich sehr entscheidend, ob bei dem Auspuffvorgang, der sich ja in einer verhältnismäßig kurzen Zeit — 10^{-3} bis 10^{-1} sec — vollzieht, z. B. die Dissoziationsreaktionen zurückgehen oder nicht; denn in der Brennkammer haben wir zunächst auf jeden Fall eine hohe Temperatur und damit Dissoziation. Und mit der Dissoziation ist ein Teil der Wärme, d. h. der Verbrennungsenergie dazu verwandt, die Moleküle zu spalten. Aber das interessiert den Ingenieur nicht. Der will ja Schub gewinnen. Und jetzt fragt es sich, ob bei dem Abblasen diese Dissoziationsreaktionen zurückgehen oder nicht. Wenn sie schnell genug zurückgehen, dann würde man mehr Schub bekommen, als wenn sie nicht zurückgehen. Und so sieht man, daß auch für die Praxis die Untersuchung der Kinetik solcher Hochtemperaturreaktionen durchaus eine gewisse Bedeutung hat.