

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

**Untersuchungen über die Explosionsgrenzen brennbarer
Gase und Dämpfe**

Eitner, Paul

München, 1902

III. Abschnitt. Theoretischer Teil

[urn:nbn:de:bsz:31-270244](#)

III. Abschnitt.

Theoretischer Teil.

Die im ersten und zweiten Abschnitt dieser Arbeit¹⁾ mitgeteilten Explosionsversuche führten zu bestimmten Grenzzahlen für die Zusammensetzung der Gasmischungen, bei welchen die Möglichkeit einer fortschreitenden Verbrennung, d. i. einer Explosion, beginnt bzw. aufhört, und die deshalb als »Explosionsgrenzen« der betr. Gasmischungen bezeichnet wurden. Die Konstanz dieser Zahlen unter einheitlichen Versuchsbedingungen und die grosse Schärfe der Punkte, durch welche die Verbrennungserscheinungen begrenzt sind, legt den Gedanken nahe, daß die Explosionsgrenzen ganz bestimmte, von der chemischen und physikalischen Beschaffenheit der Mischungen abhängige Größen sind. Es ergibt sich hieraus von selbst die Aufgabe, nach einem mathematischen Ausdruck zu suchen, der die Explosionsgrenzen mit den bekannten chemischen und physikalischen Konstanten der Gase verbindet. Diese Aufgabe mag schon manchen der Forscher beschäftigt haben, die sich mit der Bestimmung von Explosionsgrenzen befafsten, trotzdem finden sich in der Litteratur nur vereinzelte Angaben, welche auf Bemühungen in dieser Richtung hindeuten.²⁾

1. Bedingungsgleichung der Explosionsgrenzen.

Um die Vorgänge in einer fortschreitenden Explosionsflamme mathematisch zu diskutieren, kann man sich das explosive Gasgemisch in einzelne aneinander angrenzende Schichten von gleicher, aber sehr geringer Dicke zerlegt denken.

¹⁾ Journ. f. Gasbel. 1902, Nr. 1, 2, 5, 6, 7, 13, 14 u. 15.

²⁾ Bunsen, Gasometrische Methoden, I Aufl. (1857), S. 258 ff., ferner Le Chatelier und Boudouard, Compt. rend. 1898, S. 1510.

Wird nun die äußerste Grenzschicht durch Berührung mit irgend einer Wärmequelle auf die Entzündungstemperatur T_e gebracht, so findet in derselben die Verbrennung statt, und es entsteht dabei eine gewisse Wärmemenge Q , welche zunächst den Verbrennungsprodukten eine höhere Temperatur erteilt. Aber gleichzeitig geht Wärme durch Leitung auf die angrenzende Gasschicht über, so dass auch deren Temperatur steigt. Ist hierbei die in der ersten Schicht entstehende Wärmemenge groß genug, um bei ihrer Übertragung auf die zweite Schicht auch diese auf die Entzündungstemperatur zu bringen, so verbrennt auch sie und überträgt in gleicher Weise die Verbrennung auf die dritte Schicht. Es entsteht somit eine von Schicht zu Schicht fortschreitende Flamme.

Zergliedert man in dieser Weise die Verbrennungsvorgänge in einem explosiven Gasgemisch, so erkennt man leicht, dass die Wärmeübertragung von der brennenden Schicht zur benachbarten nur einseitig, und zwar in der Richtung der Flammenbewegung stattfindet. Denn hinter der fortschreitenden Flamme befinden sich die heißen Verbrennungsprodukte, und nur vor ihr ist kaltes unverbranntes Gas. Man hat demnach die Wärmeabgabe der brennenden Schicht an das kalte Gas nur einseitig zu rechnen.

Ist nun c die mittlere Wärmekapacität der Verbrennungsprodukte einer solchen differentiellen Gasschicht für jeden Temperaturgrad zwischen der Anfangstemperatur t der Gas-mischung und ihrer Entzündungstemperatur T_e , so ist zur Erwärmung der Schicht von t auf T_e und zur Erhaltung dieser Temperatur während der Verbrennung die Wärmemenge

$$1) \quad q = c \cdot (T_e - t)$$

erforderlich.

Sieht man zunächst von den Wärmeverlusten ab, welche die Explosionsflamme nach außen erleidet, so folgt aus dem oben Gesagten, dass eine fortschreitende Verbrennung in dem explosiven Gasgemisch möglich ist, wenn die in der brennenden Schicht entwickelte Verbrennungswärme Q größer ist als q , dass sie nicht möglich ist, wenn Q kleiner ist als q .

und dass die Explosionsgrenze gegeben sein wird, wenn $Q = q$ ist, d. h. wenn die Gleichung erfüllt ist

$$2) \quad Q = c \cdot (T_e - t).$$

Berücksichtigt man endlich, dass die brennende Schicht während der Dauer der in ihr stattfindenden Verbrennung stets einen gewissen Wärmebetrag W_v durch Strahlung und Ableitung nach außen verliert, so wird offenbar die Möglichkeit einer fortschreitenden Verbrennung erst dann beginnen, wenn die Verbrennungswärme Q ausreicht, um die angrenzende Gasschicht auf die Entzündungstemperatur zu erhitzten und außerdem noch die gleichzeitig auftretenden Wärmeverluste zu decken. Die Bedingungsgleichung für die Explosionsgrenze wird demnach

$$3) \quad Q = c \cdot (T_e - t) + W_v.$$

Die Größen Q , c , W_v gelten zunächst nur für die betrachteten differentiellen Gasschichten. Sind n solcher Schichten in der Volumeneinheit enthalten, so sind für diese letztere die Werte von Q , c und W_v n mal größer. Werden diese auf die Volumeneinheit des ursprünglichen Gasgemisches bezogenen Werte von Q , c und W_v in die obige Gleichung (3) eingesetzt, so erscheint dieselbe einfach mit n multipliziert. Da aber jede Gleichung mit einem beliebigen Faktor multipliziert werden kann, ohne ihre Gültigkeit zu verlieren, so definiert die Gleichung (3) auch dann die Explosionsgrenze, wenn in ihr die Werte von Q , C und W_v auf die Volumeneinheit der Gasmischung bezogen werden.

Will man schließlich die Explosionsgrenzen selbst in die Gleichung einführen, so hat man für Q die Verbrennungswärme einzusetzen, welche bei der Verbrennung der Volumeneinheit eines an der Explosionsgrenze stehenden Gasgemisches auftreten würde.

Bedeutet E die Explosionsgrenze nach der im ersten Abschnitt dieser Arbeit gegebenen Definition, so ist $\frac{E}{100}$ das in der Volumeneinheit des Gasgemisches enthaltene Volumen brennbaren Gases. Ist ferner V die Verbrennungswärme der

Volumeneinheit des betr. brennbaren Gases, so ist $\frac{E}{100} \cdot V$ die Verbrennungswärme, welche die Volumeneinheit des Gemisches bei der Verbrennung zu liefern vermag, also der für Q zu setzende Betrag.

Die Gleichung (3) wird also

$$4) \quad \frac{E}{100} \cdot V = c \cdot (T_e - t) + W_v$$

oder nach entsprechender Umformung

$$5) \quad E = 100 \cdot \frac{c \cdot (T_e - t) + W_v}{V}$$

In dieser Form gibt die Gleichung direkt die Explosionsgrenzen als Funktion der Entzündungstemperatur und der Anfangstemperatur der Gasmischung, der Wärmekapacität ihrer Verbrennungsprodukte, der Verbrennungswärme des im Gemisch enthaltenen brennbaren Gases und endlich der Wärmeverluste.

Wären alle diese Größen bekannt oder genügend sicher bestimmt, so würde man die Lage der Explosionsgrenzen für jedes beliebige Gasgemenge mit Hilfe der Gleichung (5) berechnen können. Leider aber bestehen sowohl bezüglich der Entzündungstemperaturen von Gasgemischen wie auch hinsichtlich der Größe der Wärmeverluste solche Unsicherheiten, daß vorläufig an eine Vorausberechnung der Explosionsgrenzen nicht gedacht werden kann. Es bedarf, wie schon am Ende des zweiten Abschnitts dieser Arbeit angedeutet wurde, noch eines eingehenden Studiums der Entzündungstemperaturen und ihrer Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gasmischungen, ehe es gelingen wird, die obige Gleichung zur Berechnung der Explosionsgrenzen zu verwenden.

2. Explosionstemperaturen.

Die im vorstehenden in die Gleichungen eingeführten »Entzündungstemperaturen der Gasmischungen« sind diejenigen Temperaturen, welche die Schichten einer explosiven Gasmischung mindestens erreichen müssen, um

selbst zur Verbrennung zu kommen und den Verbrennungs-vorgang auf die Nachbarschicht zu übertragen, um also in einem kalten Gasgemisch eine fortschreitende Verbrennung zu ermöglichen.

Diese Definition weicht von der sonst für die Entzündungstemperaturen gebräuchlichen einigermaßen ab; es soll daher für die hier definierten Größen auch eine andere Bezeichnung gewählt werden. Da die Erreichung dieser Temperaturen eine notwendige Bedingung für den Eintritt einer explosiven Verbrennung bildet, so mögen dieselben im folgenden zum Unterschied von den anderweitig definierten Entzündungstemperaturen als »Explosionstemperaturen« bezeichnet werden. Dieselben sind, wie aus der oben gegebenen Ableitung folgt, an den Explosionsgrenzen gleich den Verbrennungstemperaturen.

Da die Explosionsgrenzen experimentell bestimmt werden können und die bei der Verbrennung einer Gasmischung auftretenden Wärmeverluste sich annähernd schätzen lassen, so gibt die Bedingungsgleichung der Explosionsgrenzen einen Weg, um die Explosionstemperaturen wenigstens annäherungsweise zu ermitteln.

Aus der obigen Gleichung (5) folgt durch geeignete Umformung:

$$6) \quad \frac{\frac{E}{100} \cdot V - W_v}{c} = T_e - t,$$

woraus sich T_e durch Addition der Anfangstemperatur t der Gasmischung ergibt.

Bevor indessen diese Rechnung durchgeführt werden kann, ist es nötig, die einzelnen in der Gleichung enthaltenen Größen, die Explosionsgrenzen, die Verbrennungswärmen, die Wärme-verluste und die Wärmekapacitäten und im Anschluß daran auch die Entzündungstemperaturen, sowohl hinsichtlich ihrer absoluten Werte wie auch bezüglich der Sicherheit ihrer Bestimmung einer Besprechung zu unterziehen. Da die Explosionsgrenzen die Grundlage der vorzunehmenden Berechnungen bilden, so möge mit diesen begonnen werden.

a) Explosionsgrenzen.

Die Bestimmung der Explosionsgrenzen und ihre Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen ist im ersten Abschnitt dieser Arbeit ausführlich behandelt worden, so daß an dieser Stelle wohl nur auf die früheren Darlegungen verwiesen zu werden braucht. Dagegen wird es notwendig sein, hier aus der Zahl der mitgeteilten Versuchsergebnisse eine Auswahl zu treffen und eine Zusammenstellung derjenigen Werte zu geben, welche den nachfolgenden Berechnungen zu Grunde gelegt werden sollen.

Zunächst möge hervorgehoben werden, daß die chemischen Umsetzungen der Gase bei den Explosionsversuchen nur an der unteren Grenze leicht zu übersehen und rechnerisch zu verfolgen sind, da hier stets vollständige Verbrennung eintritt. An der oberen Grenze liegen einfache Verhältnisse nur bei Wasserstoff und Kohlenoxyd vor, bei allen anderen Gasen und Dämpfen tritt unvollständige Verbrennung ein, welche die Diskussion der Vorgänge außerordentlich erschwert. Es sollen daher im folgenden nur die unteren Grenzen für die Berechnung benutzt werden.

Ferner hat sich bei den Versuchen ergeben, daß der Einfluß der Gefäßweite auf die Lage der Explosionsgrenzen, namentlich bei den Dämpfen von Alkohol, Äther, Benzol, Pentan und Benzin, besonders stark zur Geltung kommt, ebenso auch beim Äthylen. Da bei diesen Stoffen die im Explosionsgemisch enthaltenen Dampfmengen an sich sehr gering sind, und daher schon mäßige Veränderungen der Grenze relativ beträchtliche Änderungen der Dampfmenge bedeuten, so dürfte es gerechtfertigt sein, hier die Resultate zu verwenden, welche in dem 62 mm weiten offenen Cylinder bei Flammenzündung von oben erhalten wurden, während bei allen anderen Gasen die in der 19 mm weiten Bürette erhaltenen Werte zu Grunde gelegt werden können.

Da es sich bei den vorzunehmenden Berechnungen um die Ermittlung absoluter Werte handelt, so müssen hier die Volumina der im Gemisch enthaltenen trockenen Gase berücksichtigt werden. Bei den Versuchen im offenen Cylinder

wurde der Wasserdampfgehalt der Gase nicht bestimmt, doch darf hier ohne Bedenken ein mittlerer Feuchtigkeitsgehalt von 2% angenommen werden. Eine Reduktion der Gasvolumina auf 0° und 760 mm Quecksilberdruck ist nicht erforderlich, da hierdurch am Volumenverhältnis der Gase, also an der Lage der Explosionsgrenzen nichts geändert wird.

Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der besprochenen, auf Zehntelpunkte abgerundeten Daten und enthält in der letzten Spalte zum Vergleich die von Le Chatelier und Boudouard gefundenen Zahlen.¹⁾

Tabelle I.
Explosionsgrenzen und Zusammensetzung der Gasmischungen
an den Grenzen.

Art des Gases	Prozentgehalt der Gas- mischungen			Explosions- grenzen nach Le Chatelier u. Boudouard	
	brennb. Gas	Luft	Wasser- dampf		
Bürette	Wasserstoff . . .	9,2	88,9	1,9	10,0
	Wassergas . . .	12,1	85,8	2,1	—
	Leuchtgas . . .	7,7	90,7	1,6	8,1
	Acetylen . . .	3,2	94,9	1,9	2,8 ²⁾
	Kohlenoxyd . . .	16,0	80,9	3,1	16,0
	Methan . . .	6,0	91,7	2,3	6,0
Cylinder	Äthylen . . .	3,3	94,7	2,0	—
	Alkohol . . .	3,5	94,4	2,1 ³⁾	3,07 ⁴⁾
	Äther . . .	1,6	96,4	2,0	1,9
	Benzol . . .	1,4	96,6	2,0	1,5
	Pentan . . .	1,3	96,7	2,0	1,1
	Benzin . . .	1,1	96,9	2,0	—

¹⁾ Compt. rend. 1898, I. Sem., S. 1510.

²⁾ Le Chatelier, Compt. rend. 121, S. 1144.

³⁾ Der verwendete Alkohol war nur 96 proz., daher ist mit dem Alkohol etwas Wasser in das Gasgemisch eingeführt worden.

⁴⁾ Aus welchem Grunde Le Chatelier und Boudouard aus den Temperaturen der Sättigung nur 3,07 % Alkoholdampf berechnen, ist aus ihren Mitteilungen nicht zu ersehen. Vielleicht ist der Alkohol stark wasserhaltig gewesen. Für absoluten Alkohol würde sich rund 4,0 % ergeben.

Bezüglich der Genauigkeit dieser Werte ist zu bemerken, dass die Fehlergrenze der Bestimmungen bei den Gasen 0,2 %, bei den Dämpfen sogar 0,1 % nicht überschreiten dürfte. Auf den Eigenwert der Grenzen selbst bezogen, bedeutet dies je nach der Lage derselben eine Unsicherheit von 1 bis 5 % bei den Gasen und von 6 bis 9 % bei den Dämpfen. Die Explosionsgrenzen der Dämpfe sind daher weniger geeignet als Grundlage für die Berechnungen zu dienen.

b) Verbrennungswärmen.

Genauer bestimmt sind die Verbrennungswärmen der Gase und Dämpfe, da hier die Unsicherheit der Werte kaum 1 % derselben erreicht. Die in der Litteratur¹⁾ angegebenen Zahlen beziehen sich meist auf die Gewichtseinheit der Stoffe und, sofern bei der Verbrennung Wasser gebildet wird, auf flüssiges Wasser als Verbrennungsprodukt. In den allermeisten Fällen ist es indessen bei den Gasen bequemer, mit Volumengrößen anstatt mit Gewichten zu rechnen, und daher sind im folgenden die Verbrennungswärmen der Gase und Dämpfe für die Volumeneinheit derselben, d. h. für 1 l umgerechnet worden. Für die vorliegenden Untersuchungen kommen ausschließlich diejenigen Wärmemengen in Frage, die bei der Bildung gasförmiger Verbrennungsprodukte entwickelt werden; demgemäß sind in der folgenden Tabelle von den umgerechneten Zahlen die Werte für die Verdampfungswärme des gebildeten Verbrennungswassers in Abzug gebracht.

Endlich ist zu bemerken, dass die Verbrennungswärme der Gase und Dämpfe verschieden ist, je nachdem die Verbrennung unter gleichbleibendem Druck oder bei gleichbleibendem Volumen vor sich geht. In der Tabelle sind beide Werte aufgeführt, die indessen nur wenig voneinander abweichen. Die letzte Spalte enthält die Namen der Beobachter, deren Angaben für die Berechnung der Zahlen benutzt wurden. Wo mehrere Beobachter angegeben sind, wurden deren Resultate zu einem Mittelwert vereinigt.

¹⁾ Vergl. physikalisch-chemische Tabellen von Landolt und Börnstein, II. Aufl. 1894, Nr. 142 und 143.

Tabelle II.

Verbrennungswärme von 11 Gas bzw. Dampf bei Verbrennung
zu gasförmigen Verbrennungsprodukten.

Art des Gases	Verbrennungswärme		Namen der Beobachter
	bei konst. Druck Kal.	bei konst. Vol. Kal.	
Wasserstoff . .	2 574	2 562	Favre u. Silbermann, Thom- sen, Schuller u. Wartha, v. Than.
Wassergas . .	2 812	2 799	aus der Zusammensetzung berechnet.
Leuchtgas . .	5 445	5 438	aus der Analyse berechnet.
Acetylen . .	13 357	13 345	Thomsen.
Kohlenoxyd . .	3 051	3 037	Thomsen, Berthelot.
Methan . .	8 492	8 492	Thomsen.
Äthylen . .	13 888	13 888	Thomsen.
Alkoholdampf .	13 663	13 687	Thomsen, Berthelot u. Mahler.
Ätherdampf .	21 036	21 084	Thomsen.
Benzoldampf .	33 705	33 718	Stohmann u. Rodatz u. Herz- berg.
Pentandampf .	34 913	34 962	Thomsen.
Benzindampf .	47 577	47 649	angenähert für C ₇ H ₁₆ be- rechnet.

Die Verbrennungswärmen sind hier in Gramm-Kalorien angegeben.

Es erübrigt noch zu entscheiden, welche dieser beiden Zahlenreihen den folgenden Berechnungen zu Grunde gelegt werden müssen. Bei den Explosionsversuchen im offenen Cylinder findet die Verbrennung jedenfalls unter gleichbleibendem Druck statt, aber auch in der geschlossenen Bürette liegen die Verhältnisse ähnlich, sobald man sich in der Nähe der Explosionsgrenze befindet. Denn hier schreitet die Flamme nur langsam vorwärts, und da das Volumen der brennenden Schicht nur einen sehr kleinen Bruchteil der ganzen Gasmasse darstellt, so ist die durch die Reaktion in der einzelnen Schicht bedingte Druckänderung in jedem

Augenblick verschwindend klein. Demnach können auch hier die »Verbrennungswärmen bei konstantem Druck« zur Berechnung benutzt werden.

In der nachfolgenden Tabelle III sind nun die Verbrennungswärmen zusammengestellt, welche je 1 l der an der Explosionsgrenze stehenden Gemische bei der Verbrennung zu liefern vermag, d. h. also die Werte von $\frac{E}{100} \cdot V$, die in den oben gegebenen Gleichungen (4) und (6) enthalten sind.

Aus den von Le Chatelier und Boudouard angegebenen Explosionsgrenzen berechnen sich unter Zugrundelegung der gleichen Verbrennungswärmen die in der letzten Spalte der Tabelle III zum Vergleich angegebenen Wärmemengen, und es ergibt sich eine leidliche Übereinstimmung in den entsprechenden Werten beider Reihen, zumal wenn man berücksichtigt, dass die Explosionsgrenzen nach verschiedenen Methoden bestimmt wurden.

Tabelle III.
Verbrennungswärme von 1 l der an der Explosionsgrenze
stehenden Gas-Luft-Mischungen.

	Art des Gases	Explosions- grenze E % brennb. Gas	Ver- brennungs- wärme V Kal.	Wärmemenge $\frac{E}{100} \cdot V$ Kal.	Aus den Zahlen v. Le Chatelier und Boudouard berechnet Kal.
Bürette	Wasserstoff . .	9,2	2 574	231	257
	Wassergas . .	12,1	2 812	340	—
	Leuchtgas . .	7,7	5 445	419	441
	Acetylen . .	3,2	13 357	427	374
	Kohlenoxyd . .	16,0	3 051	488	488
	Methan . .	6,0	8 492	510	510
Cylinder	Äthylen . .	3,3	13 888	458	—
	Alkohol . .	3,5	13 663	478	419
	Äther . .	1,6	21 036	337	400
	Benzol . .	1,4	33 705	472	506
	Pentan . .	1,3	34 913	454	384
	Benzin . .	1,1	47 577	523	—

Im einzelnen ist zu den Ergebnissen folgendes zu bemerken.

Auffallend niedrig ist die Verbrennungswärme des Explosionsgemisches beim Wasserstoff, was vielleicht mit der großen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionsflamme in Wasserstoff-Luft-Gemischen zusammenhängt.

Allem Anscheine nach sind hiervon auch die Werte für das Wassergas und das Leuchtgas beeinflusst, die ja ebenfalls Wasserstoff in großer Menge (ca. 50 %) enthalten. Einen verhältnismäsig niedrigen Wert liefert auch das Acetylen, was vielleicht in der niedrigen Lage seines Entzündungspunktes (480°) begründet ist. Endlich ist die für das Ätherluftgemisch berechnete Verbrennungswärme auffallend niedrig, und hier fehlt jeder Anhalt zur Begründung dieses Verhaltens. Den höchsten Wert gibt das Benzinluftgemisch, indessen ist dieser auch der am wenigsten sicher bestimmte, da das Benzin ein nur mangelhaft definiertes Gemenge verschiedener Paraffinkohlenwasserstoffe darstellt.

Sieht man von den wasserstoffhaltigen Gemischen und dem Äther ab, so liegen die berechneten Verbrennungswärmen der Explosionsgemische etwa zwischen 420 und 520 Kal. und gruppieren sich somit um den Mittelwert 470 Kal. Es ist jedoch besonders hervorzuheben, dass die hervorgetretenen, zum Teil recht großen Abweichungen von diesem Wert nicht etwa auf Unsicherheiten in der Bestimmung der Explosionsgrenzen zurückzuführen sind.

Einen tieferen Einblick in die bei den Explosionsversuchen vorliegenden Verhältnisse wird man erst aus der Berechnung der Explosionstemperaturen zu erhalten hoffen dürfen. Hierzu wäre nun in erster Linie die Diskussion der Wärmeverluste erforderlich, welche die fortschreitende Explosionsflamme erfährt. Da aber für die Gröfse dieser Wärmeverluste keinerlei bestimmte, auf direkten Messungen begründete Anhaltspunkte vorliegen, so ist man hier auf Schätzungen angewiesen, deren Unsicherheit den Wert der weiteren Rechnungen illusorisch machen würde. Es wird sich daher empfehlen, diese Schätzungen erst später vorzunehmen, also vorerst von den Wärmeverlusten abzusehen und diejenigen Temperaturen zu berechnen,

welche die Explosionsflamme annehmen würde, wenn die brennende Schicht keine Wärme nach außen abgeben könnte, wenn also die Gröfse $W_v = 0$ wäre. Diese theoretische Verbrennungstemperatur berechnet H. Bunte¹⁾ in seinen Darlegungen über die »Heizstoffe« für die Feuergase (Heizgase) der Brennmaterialien in industriellen Feuerungen zur Bewertung des »Brutto-Nutzeffektes« und nennt sie sehr treffend die »Anfangstemperatur«.

Um diese theoretische Verbrennungstemperatur aus der entwickelten Verbrennungswärme berechnen zu können, ist zunächst die Kenntnis der mittleren Wärmekapacität der Gesamt-Verbrennungsprodukte, d. h. der aus der Volumeneinheit des Explosionsgemisches nach der Verbrennung resultierenden Gasmasse erforderlich.

c) Wärmekapacität der Gase.

Bei der vollständigen Verbrennung der hier untersuchten brennbaren Gase und Dämpfe entstehen als Verbrennungsprodukte ausschließlich Kohlensäure und Wasserdampf in bestimmten Mengen, und diese sind nach dem Durchgang der Flamme durch das Explosionsgemisch mit dem Reste der ursprünglich vorhandenen Luftbestandteile, Sauerstoff und Stickstoff, gemengt. Will man daher die mittlere Wärmekapacität der Gesamt-Verbrennungsprodukte — die Gröfse c in den zuvor abgeleiteten Gleichungen — berechnen, so muß einmal bekannt sein, in welchen Mengen Kohlensäure, Wasserdampf, Sauerstoff und Stickstoff nach der Verbrennung der Volumeneinheit der Explosionsgemische vorhanden sind, und ferner, welche Wärmekapacität diese vier Gase einzeln bei den in Betracht kommenden Temperaturen besitzen.

Die erste Frage nach der Zusammensetzung und Menge der Gesamt-Verbrennungsprodukte läßt sich ohne weiteres durch Berechnung aus den Angaben der Tabelle I beantworten. Hierbei genügt es, die Summe von Sauerstoff und Stickstoff in dem verbrannten Gemisch festzustellen, da diese

¹⁾ Muspratts theoretische, praktische und analytische Chemie.
4. Auflage (1893), IV. Bd., S. 311 ff.

beiden Gase sich hier thermisch ganz gleich verhalten. Die Daten sind in der Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV.
Zusammensetzung und Menge der aus 1 Volumen der Explosions-gemische entstehenden Verbrennungsprodukte.

Art des Gases	Brennbares Gas E 100	Gaszusammensetzung nach der Verbrennung			Summe der Ver- brennungs- produkte
		CO ₂	H ₂ O	O ₂ + N ₂	
Wasserstoff . . .	0,092	—	0,111	0,843	0,954
Wassergas . . .	0,121	0,060	0,081	0,798	0,939
Leuchtgas ¹⁾ . . .	0,077	0,041	0,122	0,815	0,978
Acetylen . . .	0,032	0,064	0,051	0,869	0,984
Kohlenoxyd . . .	0,160	0,160	0,031	0,729	0,920
Methan . . .	0,060	0,060	0,143	0,797	1,000
Äthylen . . .	0,033	0,066	0,086	0,848	1,000
Alkohol . . .	0,035	0,070	0,126	0,839	1,035
Äther . . .	0,016	0,064	0,100	0,868	1,032
Benzol . . .	0,014	0,084	0,062	0,861	1,007
Pentan . . .	0,013	0,065	0,098	0,863	1,026
Benzin . . .	0,011	0,077	0,108	0,848	1,033

Die zweite Frage nach der Gröfse der Wärmekapacitäten ist weniger leicht zu beantworten. Nach Bestimmungen von Regnault²⁾, die hier auf die Volumeneinheit (1 l) umgerechnet sind, beträgt die Wärmekapacität eines Liters pro 1° C.

für Sauerstoff	(zwischen 13° u. 207°)	0,311 Kal.
» Stickstoff (berechn.)	(» 0° » 200°)	0,306 »
» Kohlensäure	(» 15° » 100°)	0,398 »
» Wasserdampf	(» 128° » 217°)	0,387 »

Neuere Bestimmungen haben ergeben, daß die Wärmekapacität der Gase mit steigender Temperatur zunimmt, und zwar in gleicher Weise bei den zweiatomigen Gasen, in höherem Maße und in verschiedener Weise bei Kohlensäure und Wasser-

¹⁾ Der Berechnung ist die im I. Abschnitt dieser Arbeit (Journ. f. Gasbel. 1902, Nr. 5, S. 72) angegebene Zusammensetzung des Leuchtgases zu Grunde gelegt.

²⁾ Mém. de l'Acad. 26, S. 1 (1862).

dampf. Nach den Untersuchungen von Mallard und Le Chatelier¹⁾ wird die Wärmekapacität s_v des Molekularvolumens bei konstantem Volumen und der Temperatur t ausgedrückt durch die nachstehenden bis 2000° gültigen Formeln:

1. für Sauerstoff und Stickstoff

$$s_v = 4,8 + 0,0006 \cdot t.$$

2. für Kohlensäure

$$s_v = 6,3 + 0,00564 \cdot t + 0,00000108 t^2.$$

3. für Wasserdampf

$$s_v = 5,61 + 0,00328 t.$$

Daraus berechnet sich für gleichbleibenden Druck die Wärmekapacität pro Molekularvolumen s_p durch Addition des Wärmewertes der Ausdehnungsarbeit, welche von dem Molekularvolumen geleistet wird, wenn sich dasselbe bei der Erwärmung um 1° C. gegen den Atmosphärendruck dem Gay-Lussacschen Gesetze entsprechend ausdehnt. Dieser Wert beträgt 2 Kalorien. Es ist daher $s_p = s_v + 2$.

Ist so die Wärmekapacität der fraglichen Gase bei einer bestimmten Temperatur t bekannt, so berechnet sich die »mittlere Wärmekapacität« c derselben für jeden einzelnen Grad zwischen den Temperaturen 0° und t ° durch Integration von s_p zwischen den Grenzen 0° und t ° und Division des erhaltenen Wertes durch t

$$\text{Es ist also } c_{0 \text{ bis } t} = \frac{1}{t} \int_0^t s_p dt.$$

Die Wärmekapacität eines Liters ergibt sich hieraus durch Division mit dem Molekularvolumen, das ist mit der Zahl 22,34.

Will man mit Hilfe dieser Gleichung die Gröfse c berechnen, so muß t bekannt sein. Das ist aber bei der vorliegenden Untersuchung nicht der Fall, denn diese Temperatur t ist ja die Explosionstemperatur T_e , welche erst mit Hilfe von c bestimmt werden soll. Man kann indessen durch ein Annäherungsverfahren die Gröfse c bis zu jedem gewünschten Grad der Genauigkeit ermitteln. Zu dem Zweck

¹⁾ Compt. rend. 93, S. 1014.

schätzt man zunächst die Temperatur, welche die brennende Schicht bei den Explosionsversuchen etwa annehmen wird, setzt diese in die obige Gleichung ein und berechnet hiermit den Wert von c . Diesen benutzt man zur angenäherten Berechnung der Explosionstemperatur, geht dann mit dem erhaltenen Annäherungswert von T_e in die obige Gleichung ein und erhält den Wert von c genauer, der dann seinerseits einen genaueren Wert der Explosionstemperatur liefert. Eine nochmalige Wiederholung dieses Verfahrens ergibt c und T_e schon mit einem solchen Grade der Genauigkeit, daß eine weitere Verschärfung derselben angesichts der sonstigen Unsicherheiten der Werte überflüssig erscheint.

Um gleich bei der ersten Schätzung der Temperatur mit einem angenäherten Werte von c rechnen zu können, möge derselbe hier für einzelne Temperaturen und die 4 in Betracht kommenden Gase angegeben werden. Nach dem Vorstehenden ist

1. Für Sauerstoff und Stickstoff:

$$c_0 \text{ bis } t = \frac{1}{22,34 \cdot t} \cdot \int_0^t (6,8 + 0,0006 \cdot t) dt.$$

2. Für Kohlensäure:

$$c_0 \text{ bis } t = \frac{1}{22,34 \cdot t} \int_0^t (8,3 + 0,00564 \cdot t + 0,00000108 \cdot t^2) dt.$$

3. Für Wasserdampf:

$$c_0 \text{ bis } t = \frac{1}{22,34 \cdot t} \int_0^t (7,61 + 0,00328 \cdot t) dt.$$

Setzt man nacheinander $t = 0^\circ, 700^\circ, 1000^\circ$ und 1300° so erhält man für die genannten Gase folgende Werte:

Tabelle V.

Art des Gases	Mittlere Wärmekapazität von 1 l			
	0°	0° bis 700°	0° bis 1000°	0° bis 1300°
Sauerstoff	0,304	0,314	0,318	0,322
Stickstoff	0,304	0,314	0,318	0,322
Kohlensäure	0,372	0,468	0,501	0,563
Wasserdampf	0,341	0,392	0,414	0,436

Aus diesen Zahlen berechnet man mit Hilfe der in Tabelle IV angegebenen Zusammensetzung der verbrannten Explosionsgemische die Wärmekapacitäten der Gesamt-Verbrennungsprodukte, indem man die Mengen der einzelnen Gasbestandteile mit den zugehörigen Wärmekapacitäten multipliziert und die Produkte addiert.

Es würde zu weit führen, hier die ganze Annäherungsrechnung, deren Gang oben beschrieben wurde, für die einzelnen Gasmischungen ausführlich wiederzugeben. Es möge genügen die schliefslichen Resultate anzuführen, die in der Tabelle VI zusammengestellt sind.

Die Temperaturen t der kalten Gasmischungen sind bei den Versuchen in der Bürette jeweils gemessen worden, nicht aber bei den Versuchen im Cylinder, doch kann man hier ohne nennenswerten Fehler eine mittlere Temperatur von 20° C. in Anrechnung bringen.

Tabelle VI.
Explosionstemperaturen.

Art des Gases	Temperatur- intervall für d. Berechn. 0° bis T°	Wärme- kapacität der Ges- Verbrenn.- Produkte c	Temper- Erhöhung $Te - t$	Temperatur d. kalten Explosions- gemische t	Explosions- tempera- turen Te
Wasserstoff	0° bis 770°	0,307	752°	17°	769°
Wassergas	0° , 1080°	0,320	1062°	18°	1080°
Leuchtgas	0° , 1260°	0,338	1240°	15°	1255°
Acetylen	0° , 1270°	0,338	1263°	17°	1280°
Kohlenoxyd	0° , 1440°	0,346	1410°	25°	1435°
Methan	0° , 1440°	0,358	1425°	20°	1445°
Äthylen	0° , 1330°	0,349	1312°	20°	1332°
Alkohol	0° , 1330°	0,366	1306°	20°	1326°
Äther	0° , 980°	0,350	963°	20°	983°
Benzol	0° , 1350°	0,354	1333°	20°	1353°
Pentan	0° , 1290°	0,358	1268°	20°	1288°
Benzin	0° , 1440°	0,369	1417°	20°	1437°

Vergleicht man die Explosionstemperaturen miteinander, so findet man, dass dieselben eine gewisse Gleichmässigkeit

aufweisen, die noch deutlicher hervortritt als die Regelmässigkeit der Verbrennungswärmen. Die meisten der berechneten Temperaturen liegen etwa zwischen 1300° und 1450° und gruppieren sich um einen Mittelwert, der etwa bei 1380° liegt. Abweichend verhält sich der Wasserstoff, wohl infolge der grossen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionsflamme in Wasserstoff-Luftgemischen, wie schon bei den Verbrennungswärmen bemerkt wurde. Auch die wasserstoffhaltigen Gase, das Wassergas und das Leuchtgas, sind anscheinend durch diese Eigenschaft des Wasserstoffes beeinflusst. Eine merkwürdig niedrige Explosionstemperatur weist auch das Äthergemisch auf, und hier fehlen, wie oben bemerkt, jegliche experimentelle Unterlagen zur Begründung dieses Verhaltens.

Nach den im Eingange dieses Abschnittes gegebenen Darlegungen hätte man erwarten sollen, dass die Explosionstemperaturen viel niedriger liegen würden. Wären Wärmeverluste bei der fortschreitenden Verbrennung ausgeschlossen, so müfsten die theoretischen Explosionstemperaturen, wie sie in der letzten Spalte der obigen Tabelle VI eingetragen sind, gleich den Entzündungstemperaturen der Gemische sein, die nach den vorhandenen Experimentaluntersuchungen erheblich niedriger angenommen werden müssen.

Um einen Überblick über diese Verhältnisse zu ermöglichen und danach Anhaltspunkte für die Schätzung der Wärmeverluste zu gewinnen, möge im folgenden eine kurze Zusammenstellung der wichtigsten Untersuchungen über die Entzündungstemperaturen von Gasgemischen gegeben werden.

3. Entzündungstemperaturen.

Während die Verbrennungswärmen und die Wärmekapazitäten der Gase mit zufriedenstellender Schärfe ermittelt werden können und sicher definierte Größen sind, herrscht bei den Entzündungstemperaturen sowohl hinsichtlich der theoretischen Definition, wie auch in den Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen erhebliche Unsicherheit.

Unter der Entzündungstemperatur eines explosiven Gasgemenges versteht man im allgemeinen diejenige Temperatur, bei welcher eine heftige, mit starker Wärme-, eventuell auch Lichtentwickelung verbundene Reaktion zwischen den Bestandteilen des Gemisches ausgelöst wird.

Diese Definition würde voraussetzen, daß unterhalb der Entzündungstemperatur keine nennenswerte Reaktion im Explosionsgemisch eintritt, und daß man bei steigender Temperatur eine Grenze erreicht, bei welcher plötzlich die Reaktion beginnt. Eine solche Voraussetzung ist indessen unzutreffend.

Schon Davy¹⁾ hatte gefunden, daß Wasserstoffknallgas ($2 \text{ H}_2 + \text{O}_2$) bei längerem Erhitzen in geschlossenen Röhren bereits unterhalb der Entzündungstemperatur Wasser zu bilden im stande ist.

Ähnliche Beobachtungen sind später zum Teil auch bei anderen Gasen (CO , CH_4 , CS_2) mehrfach gemacht worden u. a. von A. Gautier²⁾ und von van 't Hoff³⁾.

Sehr umfangreiche Untersuchungen über diesen Gegenstand hat Viktor Meyer mit seinen Schülern, Krause⁴⁾, Askenasy⁵⁾ und Freyer⁶⁾ angestellt und eine wertvolle Zusammenstellung der einschlägigen Litteratur gegeben, die zu umfangreich ist, um hier ausführlich mitgeteilt zu werden. Diese Untersuchungen haben die Thatsache bestätigt, daß bei Wasserstoffknallgas schon unterhalb der Entzündungstemperatur langsame Verbrennung⁷⁾ eintritt und haben ferner ergeben, daß diese langsame Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff sehr wesentlich von der Natur und Be-

¹⁾ Gilberts Annalen der Physik 56, S. 166.

²⁾ A. Gautier, Berl. Ber. 2, S. 715 (1869), Bulletin de la Société chimique de Paris, t. XIII, S. 1.

³⁾ Van 't Hoff, Etudes de dynamique chimique. Amsterdam 1884.

⁴⁾ Krause und V. Meyer, Liebigs Annalen 264, S. 85.

⁵⁾ Askenasy und V. Meyer, Liebigs Annalen 269, S. 49.

⁶⁾ Freyer und V. Meyer, Berl. Ber. 25, S. 622 (1892).

⁷⁾ Vergl. G. Bodländer, »Über langsame Verbrennung«. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge von Professor Dr. Felix B. Ahrens, III, S. 385 ff.

schaffenheit der Gefäßwände abhängt, in denen die Versuche vorgenommen werden.

Abweichend von der bisher verwendeten Versuchsanordnung (Erhitzung der Gasgemische in geschlossenen Gefäßen) haben Gautier und Hélier¹⁾ die langsame Verbrennung von Wasserstoffknallgas an strömenden Gemischen untersucht. Sie fanden, dass die Vereinigung der Knallgaskomponenten schon bei 180° merklich ist, und dass ferner bei 300° die in der Zeiteinheit gebildete Wassermenge zunächst mit der Dauer der Erhitzung bis zu einem Maximum steigt und dann konstant wird, so dass die Gesamtmenge des gebildeten Wassers nach Erreichung des Maximums der Dauer der Erhitzung proportional ist. Bemerkenswert ist noch besonders, dass diese beiden Forscher in ihren mit Porzellansplittern gefüllten Porzellanröhren erst bei 840° Explosionen beobachtet haben. Auch sie finden, dass die Substanz der erhitzten Röhren die Resultate der Versuche stark beeinflusst und weisen nach, dass aus gewöhnlichem Glas Alkali abgespalten, aus Bleiglas metallisches Blei durch die erhitzten Gemische reduziert wird.

Diese Untersuchung ist dann von Hélier²⁾ fortgesetzt worden, wobei sich ergeben hat, dass die Bildung von Wasser aus Knallgas einen mit der Temperatur veränderlichen scheinbaren Grenzwert erreicht. Bei 200° hört die Wasserbildung auf wenn 0,12%, bei 416° wenn 35,7%, bei 620° wenn 84,52% und bei 825° wenn 96,1% des Knallgases verbraucht sind.³⁾

Berthelot⁴⁾ hat die Oxydation des Wasserstoffs durch Sauerstoff in mäfsigen Temperaturen bei Gegenwart dritter Stoffe untersucht und gefunden, dass namentlich Alkalien und Ätzbaryt bei 250° bis 300° die Oxydationsgeschwindigkeit erheblich vermehren.

¹⁾ Compt. rend. 122, S. 566 (1896).

²⁾ Annales de chimie et de physique [7] 10, S. 521 (1897).

³⁾ Vergl. Bodländer I. c., S. 400.

⁴⁾ Compt. rend. 125, S. 271 (1897), Annales de chim. et de phys. 13, S. 30 (1898).

Aus den hier angezogenen Arbeiten geht zweifellos hervor, dass eine bestimmte Temperaturgrenze, bei welcher in explosiven Gasgemischen plötzlich eine Reaktion eintritt, nicht existiert. Die Komponenten der Gemische reagieren vielmehr schon bei niedrigen Temperaturen langsam, und ihre Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur stetig zu, bis sie schliefslich in die turbulente Verbrennung übergeht. Demnach ist die Entzündungstemperatur auch kein einfacher wissenschaftlicher Begriff und von einer Konstanz derselben kann keine Rede sein.¹⁾ Jedenfalls ist es hiernach nicht angängig die Entzündungstemperatur von Gasgemischen als diejenige Temperatur zu definieren, bei welcher erstmals eine Reaktion zwischen den Komponenten der Gasmischung eintritt, sie ist vielmehr diejenige Temperatur, bei welcher die langsame Verbrennung in die turbulente übergeht, d. h. bei welcher die Reaktionsgeschwindigkeit im explosiven Gemisch so groß wird, dass die hierdurch erzeugte Wärmemenge die gleichzeitigen Wärmeverluste überwiegt und eine Temperatursteigerung, also auch eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit veranlasst.

Hält man diese Definition fest, so erkennt man leicht, dass alle Momente, welche eine Vergrößerung der Wärmeverluste bedingen, auch eine Erhöhung der Entzündungstemperatur verursachen müssen, und ferner, dass alle Ursachen, welche eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirken, die Entzündungstemperatur herabsetzen.

Aus dem Gesagten folgt, dass zur Entzündung eines kalten Gasgemisches durch lokale Erhitzung höhere Temperaturen erforderlich sind, als bei heißen Explosionsgemischen. Werden aber die Entzündungstemperaturen in der Weise ermittelt, dass die Gasmischungen in Gefäßen erhitzt werden bis Explosion eintritt, so können geringfügige Unregelmässigkeiten in der Beschaffenheit der Gefäßwände zunächst ganz lokal eine Reaktionsbeschleunigung veranlassen,

¹⁾ Vergl. van 't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 1892, S. 673 ff.; ferner Nernst in R. Meyers Jahrb. d. Chem. für 1892, S. 39.

die an den fraglichen Stellen Temperatursteigerung und somit Entzündung des Explosionsgemisches verursacht.

Die Entzündungstemperaturen sind also in hohem Maße von den Versuchsbedingungen abhängig und namentlich dem letzterwähnten Umstände dürfte es zuzuschreiben sein, daß trotz strenger Einhaltung scheinbar ganz gleicher Versuchsbedingungen die Resultate der Bestimmungen doch in verhältnismäßig weiten Grenzen schwanken.

So gibt z. B. Viktor Meyer für das Wasserstoffknallgas ($2 \text{ H}_2 + \text{O}_2$) die Entzündungstemperatur 650° an, als Mittel aus 38 Versuchen, bei welchen unter Einhaltung genau gleicher Versuchsbedingungen Werte von 620° bis 680° gefunden wurden.¹⁾

Was nun die Bestimmung der Entzündungstemperaturen selbst betrifft, so ist dieselbe im wesentlichen nach zwei Methoden ausgeführt worden. Entweder ließ man das zu prüfende Gasgemisch in ein auf bestimmte Temperatur erhitztes Gefäß plötzlich eintreten und beobachtete dann die Vorgänge an dem ruhenden Gemisch, oder aber man ließ die Explosionsgemische in gleichmäßigen Strom durch erhitzte Gefäße, deren Temperatur successive gesteigert wurde, hindurchstreichen und notierte die Temperatur, bei welcher in dem strömenden Gemisch Explosion eintrat.

Der ersten Methode haben sich Mallard und Le Chatelier²⁾, der letzteren A. Mitscherlich³⁾ und vor allem Viktor Meyer und A. Münch⁴⁾ bei ihren umfangreichen Untersuchungen bedient.

Es würde zu weit führen, hier auf die Einzelheiten dieser ausgezeichneten Arbeiten einzugehen, es möge daher genügen, nur kurz die Resultate derselben wiedergeben.

¹⁾ Vergl. Berl. Ber. 26, S. 2428 (1893).

²⁾ Annales des Mines 1883, T. IV, S. 274.

³⁾ Berl. Ber. 26, S. 160 und 400 (1893).

⁴⁾ Berl. Ber. 26, S. 2421 (1893).

Tabelle VII.
Entzündungstemperaturen von Knallgasen.

Knallgas aus Sauerstoff mit	nach Mallard und Le Chatelier	nach V. Meyer und A. Münch
Wasserstoff . . .	555 °	650 °
Kohlenoxyd . . .	655 °	722 °
Methan . . .	650 °	667 °
Äthan . . .	—	616 °
Äthylen . . .	—	580 °
Acetylen . . .	480 ° ¹⁾	511 °
Propan . . .	—	547 °
Propylen . . .	—	504 °
Isobutan . . .	—	548 °
Isobutyle . . .	—	543 °
Leuchtgas . . .	—	648 °

Mitscherlich fand für Wasserstoffknallgas 674° und beobachtete, daß die Entzündungstemperatur hier mit fallendem Drucke sinkt, proportional der Druckabnahme, für je 100 mm Quecksilberdruck um 18°. Gautier und Hélier²⁾ beobachteten, wie oben erwähnt, beim Wasserstoffknallgas in einem mit Porzellansplittern gefüllten Porzellanrohr erst bei 840° Explosion, doch dürfte dieses bemerkenswerte Resultat wohl in der langsamen Verbrennung begründet sein, die jedenfalls in dem Gasgemisch vor Erreichung der hohen Temperatur stattfand. Es ist daher mit den oben angegebenen Zahlen nicht direkt vergleichbar.

Sowohl Mitscherlich, wie auch Viktor Meyer und Münnich geben an, daß die Höhe der Entzündungstemperaturen unabhängig sei von der Strömungsgeschwindigkeit der Gas-mischungen. Dem stehen die Versuchsergebnisse von Mallard und Le Chatelier gegenüber, welche namentlich bei Methan-knallgas ganz außerordentliche Differenzen für strömendes und ruhendes Gas nachwiesen, die ihren Grund in einer eigentümlichen, bisher nur beim Methan beobachteten

¹⁾ Le Chatelier, Compt. rend. 121, S. 1144 (1895).

²⁾ Compt. rend. 122, S. 566 (1896).

Reaktionsverzögerung haben. Gemische von Sauerstoff und Methan, auf die Entzündungstemperatur erhitzt, explodieren nicht sofort, sondern erst nach Verlauf von etwa 10 Sekunden. Diese Reaktionsverzögerung nimmt mit steigender Temperatur ab und ist bei 1000° nicht mehr wahrnehmbar.

Auf dieses merkwürdige Verhalten des Methans gründet sich die fraktionierte Verbrennung von Wasserstoff-Methangemischen nach der von Bunte¹⁾ für die Verbrennung von Wasserstoff angegebenen gasanalytischen Methode. Wird ein Gemenge von Wasserstoff, Methan und überschüssiger Luft in einer Kapillare über rotglühenden Palladiumdraht geleitet, so verbrennt nur der Wasserstoff, weil das Methan zu kurze Zeit mit dem glühenden Palladium in Berührung bleibt, als daß hier die verzögerte Reaktion eintreten könnte. Sind andere Kohlenwasserstoffe oder Kohlenoxyd gleichzeitig in dem Gemisch vorhanden, so verbrennen auch diese mit dem Wasserstoff, während das Methan zurückbleibt.

Mallard und Le Chatelier haben ferner gefunden, daß ein mäßiger Zusatz von Sauerstoff oder Stickstoff zum Knallgas dessen Entzündungstemperatur nicht wesentlich verändert; ebenso verhält sich ein Überschuss des in der Mischung enthaltenen brennbaren Gases. Dagegen bewirkt ein Zusatz von Kohlensäure, namentlich beim Kohlenoxydknallgas, eine deutliche Erhöhung des Entzündungspunktes.

Leider sind diese Versuche mit verdünnten Knallgasen auf solche Mischungen beschränkt geblieben, die sich noch weit von den Explosionsgrenzen entfernt befanden, so daß zur Zeit noch kein experimentelles Material vorliegt, das über die Entzündungspunkte solcher an der Grenze der Entzündlichkeit stehenden Mischungen Auskunft gäbe. Nach den obigen Darlegungen über den Einfluß der Versuchsbedingungen auf die Ergebnisse wäre zu erwarten, daß dieselben

¹⁾ H. Bunte, Über die gasanalytische Bestimmung des Wasserstoffs, Journ. f. Gasbel. 1878, S. 263, Berl. Ber. XI, S. 1123 (1878), ferner W. Leybold, Beiträge zur technischen Gasanalyse mittels der Buntesschen Bürette, Journ. f. Gasbel. 1890, S. 239, 257, 277, 299, 383, speciell S. 259 ff.

hier höher gefunden werden müsten, besonders wenn man diejenigen Temperaturen ermittelte, die zur Einleitung der Verbrennung in einem kalten Gasgemisch erforderlich sind.

Es ist also vorläufig nicht möglich, die Entzündungstemperaturen und die Explosionstemperaturen miteinander zu vergleichen, da über den Einfluß verdünnender Gase auf die erstenen keine genügenden Aufschlüsse vorliegen. Bezuglich der letzteren ist zu bemerken, daß die wirkliche Temperatur der Explosionsflamme jedenfalls unterhalb der aus der Verbrennungswärme theoretisch berechneten Werte liegen muß, da die fortschreitende Flamme dauernd Wärmeverluste erleidet, deren Charakter im folgenden kurz besprochen werden soll.

4. Wärmeverluste.

Befindet sich ein heißer Körper in einer kälteren Umgebung, so verliert er Wärme und kühlst sich ab. Diese Wärmeabgabe kann in dreierlei Weise geschehen: durch Strahlung, durch Leitung oder durch mechanische Überführung erhitzter Masseteilchen von dem heißen Körper zum kalten, was kurz mit Wärmetransport bezeichnet werden soll. Von diesen drei Möglichkeiten sind in der Regel mehrere gleichzeitig gegeben, und bei der Beurteilung der Vorgänge in der Flamme müssen alle drei berücksichtigt werden.

Nicht in dem Begriff der Wärmeverluste enthalten, aber dem Wesen nach hierher gehörig und in der Gröfse W_v inbegriffen, ist der Betrag der nicht entwickelten Wärme, der durch unvollständige Verbrennung der Gemische entsteht. In den hohen Flamenttemperaturen bleibt ein Teil der Kohlensäure dissociert, d. h. in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerfallen, also unvollständig verbrannt; die vollständige Verbrennung geschieht erst bei der Abkühlung der Verbrennungsprodukte. Demnach kommt für die Bildung der Flammen temperatur nicht die gesamte berechnete Verbrennungswärme in Frage, sondern es ist von derselben derjenige Betrag in Abzug zu bringen, welcher dem dissociert gebliebenen Kohlensäureanteil entspricht.

Im einzelnen ist über die vier Kategorien der Wärmeverluste folgendes zu bemerken:

a) Wärmestrahlung.

Die Wärmestrahlung der Flammen, und namentlich die der entleuchteten, wird meist als sehr geringfügig angenommen und sie ist es auch, wenn man sie mit der Strahlung fester Körper von gleicher Ausdehnung und ähnlicher Temperatur vergleicht. Drückt man aber die in der Zeiteinheit von der Flamme abgestrahlte Wärmemenge in Prozenten der in der gleichen Zeit entwickelten Verbrennungswärme aus, so erkennt man, dass der Strahlungsbetrag keineswegs ganz zu vernachlässigen ist. Es sind nur wenige Arbeiten, welche die Untersuchung der Flammenstrahlung zu ihrem eigentlichen Thema gemacht haben.

Die erste röhrt von Rosetti¹⁾ her, welcher die Wärmestrahlung der Bunsenflamme und deren Absorptionsvermögen für ihre eigenen Strahlen behandelt und die erhaltenen Resultate zu theoretischen Schlussfolgerungen benutzt.

Die zweite, von W. H. Julius²⁾, untersucht die Verteilung der Strahlung im Wärmespektrum und stellt fest, dass die Hauptstrahlung von den Verbrennungsprodukten der Gase ausgeht, derart, dass jedem Verbrennungsprodukt ein besonderes Strahlungsmaximum von bestimmter Lage im Spektrum zukommt.

Die dritte und für die vorliegende Frage wichtigste Untersuchung ist die von R. v. Helmholtz³⁾, der die absoluten Strahlungsbeträge frei brennender Flammen verschiedener Gase bolometrisch gemessen und die Abhängigkeit dieser Größen von den Versuchsbedingungen studiert hat. Er nennt das in

¹⁾ »Sul potere emissivo delle fiamme«, Atti dei Lync. 1878/79, Ser. 3, Vol. 4.

²⁾ W. H. Julius, Die Licht- und Wärme-Strahlung verbrannter Gase, gekrönte Preisarbeit des Vereins zur Beförderung des Gewerbeleifses in Deutschland. Berlin 1890.

³⁾ R. v. Helmholtz, Die Licht- und Wärme-Strahlung verbrannter Gase. Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbeleifses 1889. Journ. f. Gasbel. 1890, S. 25, 46, 62, 82, 122, 143, 158, 180.

Prozenten ausgedrückte Verhältnis der abgestrahlten zur entwickelten Wärmemenge die »relative Strahlung« und findet dieselbe für Flammen mit 6 mm Basisdurchmesser wie folgt:

Tabelle VIII. Relative Strahlung der Flammen.

Art des Gases	Relative Strahlung	
	hell	entleuchtet
Wasserstoff . . .	3,63 %	
Kohlenoxyd . . .	8,74 ,	
Methan . . .	6,17 %	5,15 %
Äthylen . . .	11,5 ,	5,12 ,
Leuchtgas . . .	8,50 ,	5,12 ,
Petroleum . . .	18,2 ,	—

Danach verhält sich das Strahlungsvermögen der hell brennenden Flamme zu dem der entleuchteten in runden Zahlen

bei Methan etwa wie 5 : 4,
» Leuchtgas » » 3 : 2,
» Äthylen » » 2 : 1.

Von der Annahme ausgehend, dass die beobachtete Wärme strahlung im wesentlichen durch die chemische Reaktion bei der Bildung der Verbrennungsprodukte bedingt ist, schliesst Helmholtz, dass die Bildung jedes Liters Kohlensäure oder Wasserdampf je einen bestimmten Strahlungsbetrag hervor ruft, der den bezüglichen beim Wasserstoff und Kohlenoxyd gefundenen Werten gleich ist. Mit Hilfe dieser Zahlen lassen sich dann die Strahlungsbeträge für die anderen Gase aus der Menge der hier entstehenden Verbrennungsprodukte berechnen, und Helmholtz findet eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werten.

Es wird indessen ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die mitgeteilten Zahlen nur unter den bei den Versuchen ob waltenden Bedingungen Gültigkeit haben. Eine Änderung der Flammenform ändert auch die Strahlung, und namentlich wird dieselbe durch Zusatz inerter Gase zum Brenngas, also durch Erniedrigung der Flammentemperatur, herabgesetzt.

Hieraus geht hervor, dass sich die Helmholtzschen Zahlen nicht ohne weiteres auf die Untersuchung der Flammen-temperaturen der Explosionsgemische übertragen lassen. Die Strahlungsbeträge werden hier aus den angegebenen Gründen geringer sein und vielleicht nur 1 bis 2% der Verbrennungswärme ausmachen. Immerhin aber ist schon ein solcher Anhalt für die ungefähre Schätzung der durch Strahlung verloren gehenden Wärmemenge recht wertvoll.

b) Wärmeleitung.

Wie die Strahlung der Gase erheblich geringer ist als die der festen Körper, so ist es auch die Leitfähigkeit. Ganz im allgemeinen ist bei den Gasen, wie bei den festen Körpern, die durch Leitung vom heißen zum kalten Körper übergehenden Wärmemenge W proportional der zwischen beiden herrschenden Temperaturdifferenz ($T - t$), der Zeit τ , dem Querschnitt der leitenden Gasmasse q und einer Konstanten k , die von der Natur des Gases abhängt, umgekehrt proportional dagegen der Länge l der leitenden Gasschicht. Daraus ergibt sich die Gleichung:

$$W = \frac{k \cdot (T-t) \cdot \tau \cdot q}{l}.$$

Die Größe k heißt Leitfähigkeitskoeffizient und ist die Wärmemenge in Milligramm-Kalorien, welche in einer Sekunde durch eine Gasschicht von 1 mm Dicke und 1 qmm Querschnitt übergeht, wenn die beiden Seiten der Schicht dauernd eine Temperaturdifferenz von 1° C. aufweisen. Sie kann auf Grammkalorien und 1 cm als Längeneinheit umgerechnet werden, indem man sie durch 100 dividiert.

Mit der Temperatur ist die Leitfähigkeit der Gase veränderlich, sie wächst bei steigender Temperatur, und zwar so, dass ihre Zunahme der Temperatursteigerung proportional ist. Bezeichnet a die Zunahme der Leitfähigkeit für 1° C., so ist

$$k_t = k_0 (1 + a \cdot t).$$

Bestimmungen der beiden Größen k und a sind von Stefan, Kundt und Warburg, Winkelmann, Graetz, Schleiermacher und Eichhorn für verschiedene Gase

ausgeführt worden. Ohne näher auf diese Arbeiten einzugehen, die unten citiert sind, entnehme ich einer Zusammenstellung in dem Tabellenwerk von Landolt und Börnstein¹⁾ die hier mit Auswahl wiedergegebenen Zahlen:

Tabelle IX.

Absolute Wärmeleitfähigkeit k von Gasen

(bezogen auf mm, mg, Sek. und ° C.).

Gas	Temperatur	k	Beobachter
Luft	—	0,00558	Stefan ²⁾
,	0°	0,00492	Kundt u. Warburg ³⁾
,	0°	0,00562	Winkelmann ⁴⁾
,	0°	0,004838	Graetz ⁵⁾
,	0°	0,00562	Schleiermacher ⁶⁾
Sauerstoff	7° bis 8°	0,00563	Winkelmann ⁷⁾
Stickstoff	7° , 8°	0,00524	Winkelmann ⁷⁾
Kohlenoxyd	7° , 8°	0,00510	Winkelmann ⁷⁾
Kohlensäure	0°	0,00807	Winkelmann ⁸⁾
,	0°	0,00327	Schleiermacher ⁶⁾
Wasserstoff	0°	0,03270	Winkelmann ⁸⁾
,	0°	0,03190	Graetz ⁵⁾
,	0°	0,0410	Schleiermacher ⁶⁾
Methan	7° bis 8°	0,00647	Winkelmann ⁷⁾
Äthylen	0°	0,00392 ⁹⁾	Winkelmann ⁷⁾

¹⁾ Physikalisch-chemische Tabellen von Landolt und Börnstein,
II. Aufl., 1894, Nr. 147, S. 374.

²⁾ Wien. Ber. 65, II, S. 45 (1872).

³⁾ Pogg. Ann. 156, S. 177 (1875).

⁴⁾ Wied. Ann. 48, S. 180 (1893).

⁵⁾ Wied. Ann. 14, S. 232 (1881).

⁶⁾ Wied. Ann. 34, S. 623 (1888).

⁷⁾ Pogg. Ann. 156, S. 497 (1875).

⁸⁾ Wied. Ann. 44, S. 177 u. 429 (1891).

⁹⁾ Berechnet von Wüllner.

Tabelle X
Temperaturkoeffizient α der Wärmeleitfähigkeit.

Gas	α	Beobachter
Luft . . .	0,00190	Winkelmann ¹⁾
	0,00281	Schleiermacher ²⁾
	0,00199	Eichhorn ³⁾
Kohlensäure . . .	0,00401	Winkelmann ¹⁾
	0,00548	Schleiermacher ²⁾
	0,00367	Eichhorn ³⁾
Wasserstoff . . .	0,00175	Winkelmann ¹⁾
	0,00275	Schleiermacher ²⁾
	0,00199	Eichhorn ³⁾
Äthylen . . .	0,00445	Eichhorn ³⁾

Die hier angegebenen Zahlen zeigen ziemlich erhebliche Abweichungen voneinander, trotzdem gestatten sie eine überschlägliche Rechnung, die wenigstens Anhaltspunkte für die Größenordnung der Verluste gibt, welche die Explosionsflamme infolge der Wärmeableitung erfährt.

Nimmt man für die Leitfähigkeit der die Flamme umgebenden Gasmasse als Mittelwert etwa 0,0055 bei 0° und für deren Temperaturkoeffizienten einen Mittelwert von etwa 0,0025 an, so berechnet sich die »mittlere Leitfähigkeit«, welche die Gasmasse zwischen einer Schicht von 1300° und einer solchen von 0° besitzt aus der Formel

$$k_t = k_0 \cdot \frac{1}{t} \int_0^t (1 + \alpha \cdot t) dt$$

zu 0,0144, bezogen auf Milligramm und Millimeter, was auf Gramm und Centimeter umgerechnet den Wert 0,000144 ergibt.

Es möge ferner das Explosionsgefäß von solcher Weite angenommen werden, daß der abkühlende Einfluß der

¹⁾ Wied. Ann. 44, S. 177 u. 429 (1891).

²⁾ Wied. Ann. 34, S. 623 (1888).

³⁾ Wied. Ann. 40, S. 696 (1890).

Gefäßwände nicht mehr erkennbar ist, dann sind offenbar die am Rande der Flamme eintretenden Wärmeverluste verschwindend klein gegen die in der Flammenfläche produzierte Wärmemenge. Da nun hinter der fortschreitenden Flamme sich die fortwährend erneuernde Schicht der heißen Verbrennungsprodukte befindet, die einen nennenswerten Wärmeverlust der Flamme selbst nach dieser Seite verhindert, so kann nur die Ableitung in der Fortpflanzungsrichtung der Verbrennung in Betracht kommen. Da aber die Flamme dieselbe Richtung verfolgt wie die abgeleitete Wärme, so nimmt sie stets den größten Teil derselben wieder auf und nur der inzwischen durch Strahlung und Übertragung an die Gefäßwände abgegebene Betrag darf als Verlust gerechnet werden.

Um wenigstens Anhaltspunkte für die Größenordnung der Wärmebeträge zu geben, um die es sich hier handelt, möge angenommen werden, daß sich vor der fortschreitenden Flamme in 1 cm Entfernung dauernd eine kalte Gasschicht von Zimmertemperatur befindet, eine Annahme, die bei einer Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung von 10 cm in der Sekunde sehr nahe zutrifft. Die 1300° heiße Explosionsflamme würde dann, einfache Wärmeleitung vorausgesetzt, in jeder Sekunde von jedem Quadratcentimeter ihrer Fläche

$$1300 \cdot 0,000144 = 0,187 \text{ Grammkalorien}$$

auf das kalte Gas übertragen.

Um diesen Wert beurteilen zu können, muß derselbe in Prozenten der sekundlich in dem gleichen Flammenquerschnitt zur Entwicklung kommenden Verbrennungswärme ausgedrückt werden. Dazu muß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit an der Explosionsgrenze bekannt sein. Hier ergibt sich eine erhebliche Schwierigkeit, denn die Fortpflanzungsgeschwindigkeit wird immer kleiner je mehr sich das Gemisch in seiner Zusammensetzung der Explosionsgrenze nähert, und erreicht bei dieser selbst schließlich den Wert Null. Die Aufgabe würde damit ihren Sinn verlieren, denn an der Explosionsgrenze selbst gibt es eben keine fortschreitende Flamme mehr.

Es ist hiernach klar, daß sich diese Untersuchung nur auf wirkliche Flammen, und in vorliegendem Falle auf diejenigen Explosionsflammen beziehen kann, die in den eben noch entzündlichen Gemischen kurz vor Erreichung der Explosionsgrenze eintraten. Hier aber war die niedrigste beobachtete Fortpflanzungsgeschwindigkeit etwa 10 cm pro Sekunde. Demnach durchläuft 1 qcm der Flammenfläche sekundlich 10 ccm der Gasmischung, die nach dem oben über die Verbrennungswärme der Explosionsgemische Mitgeteilten etwa 5 Grammkalorien¹⁾ bei der Verbrennung liefern. Von diesem Wärmebetrag würden also unter den gemachten Annahmen 0,187 Grammkalorien an das kalte Gas abgegeben werden, das sind 3,74 % der Verbrennungswärme.

Von diesem Wärmebetrag wird, wie schon oben bemerkt, ein großer Teil von der fortschreitenden Flamme zurückgewonnen und nur ein kleiner Bruchteil davon geht durch Übertragung auf die Gefäßwände und durch Strahlung verloren. Die wirklichen durch die Ableitung bewirkten Verluste sind daher erheblich geringer. Indessen geht aus dem Gesagten ohne weiteres hervor, daß diese Verluste mit der Abnahme der Fortpflanzungsgeschwindigkeit beträchtlich wachsen müssen. Bei den Explosionsflammen aber, welche in den eben noch entzündlichen Gemischen auftraten und mit einer Geschwindigkeit von 10 cm fortschritten, werden sie 1 % der Verbrennungswärme kaum übersteigen.

c) Wärmetransport

Ein heißer Körper erzeugt in einer kalten Gasmasse heftige Strömungen und Wirbelbewegungen, die dadurch entstehen, daß die dem heißen Körper benachbarten Gas schichten erhitzt werden, sich ausdehnen, ihr spezifisches Gewicht verringern und infolgedessen in die Höhe steigen, während kaltes Gas an die Stelle des fortströmenden erhitzten tritt. So wird von dem heißen Körper Wärme fortgeführt.

¹⁾ Die noch brennbaren Mischungen enthalten 0,05 % bis 0,1 % mehr brennbares Gas als die Grenzgemische und geben daher eine etwas höhere Verbrennungswärme als diese.

Diese Strömungen und Wirbelbewegungen sind es hauptsächlich, welche den raschen Temperaturausgleich in Gasmassen bedingen.

Es liegt in der Natur der Sache, daß diese Bewegungen und die damit verbundenen Wärmeübertragungen sich jeglicher Berechnung entziehen. Trotzdem müssen auch diese Vorgänge bei der Beurteilung der Flammen temperatur berücksichtigt werden.

Betrachtet man die langsam fortschreitende Explosionsflamme, so macht dieselbe den Eindruck der äußersten Ruhe. Irgendwelche heftigen Strömungen von größerer Ausdehnung können in ihr oder in ihrer nächsten Nähe wohl kaum vorhanden sein, sonst müßte sich das sicher an der so außerordentlich beweglichen Flamme erkennbar machen. Es ist das auch leicht verständlich, wenn man bedenkt, daß die Flamme ja nur eine Reaktion ist, die nacheinander die einzelnen Schichten der ruhenden Gasmasse durchläuft, und die längst in neue ruhende Schichten übergetreten ist, bevor die mit der Erhitzung verbundene Änderung des spezifischen Gewichtes die Trägheit der eben verbrannten Gasmasse überwunden und strömende Bewegung erzeugt hat. Erst hinter der Flamme werden die Strömungen in ausgiebigstem Maße zu stande kommen.

Aufser den grobsichtigen Strömungen werden aber noch Wirbelbewegungen von kleiner und kleinster Ausdehnung zu berücksichtigen sein, und solche können und werden allerdings in der Flamme vorhanden sein, ohne daß dadurch die Ruhe der ganzen Erscheinung gestört wird. Solche Wirbelungen können aber irgendwie nennenswerte Wärmeverluste nicht veranlassen, denn greifen dieselben von der Flamme in die benachbarte eben verbrannte heiße Gasschicht ein, so bewirken sie nur eine Mischung von Gasteilchen gleicher Temperatur, liegen sie aber auf der Grenze zwischen der Flamme und dem noch unverbrannten Gas, so bewirken sie nur eine Zuführung des letzteren zur Flamme, also eine minimale Verbreiterung der Verbrennungszone, ohne daß dabei nennenswerte Wärmeverluste veranlaßt werden könnten.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass die fortschreitende Explosionsflamme erhebliche Wärmeverluste durch Strömungen oder Wirbelbewegungen nicht erleiden kann. Solche werden erst bei abnehmender Fortpflanzungsgeschwindigkeit in steigendem Maße auftreten, wenn sich die Flamme mehr und mehr den Bedingungen nähert, die bei einem ruhenden heißen Körper in einer kälteren Gasmasse obwalten.

d) Dissociation der Kohlensäure.

Henri Sainte Claire Deville¹⁾ hat gezeigt, dass die Kohlensäure bei höheren Temperaturen teilweise in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerfällt. Die gleiche Beobachtung haben später Mallard und Le Chatelier²⁾ bei ihren schon vielfach citierten Untersuchungen der explosiven Gasmischungen gemacht, wobei sie erkannten, dass der Grad des Zerfalls mit steigender Temperatur und mit abnehmendem Drucke wächst. Beim Wasserdampf dagegen konnten diese beiden Forscher keine Spaltung in die Komponenten beobachten, selbst nicht bei Temperaturen bis 3000°.

Auf Grund der vervollkommenen Erkenntnis der Abhängigkeit chemischer Gleichgewichte von Partialdruck und Temperatur berechnete später Le Chatelier³⁾ für eine Anzahl von Temperaturen und Drucken den Zersetzunggrad der Kohlensäure, und gibt die in Tabelle XI zusammengestellten höchst bemerkenswerten Resultate.

Aus diesen Angaben lässt sich durch Interpolation mit Hilfe der in Tabelle IV⁴⁾ angegebenen Kohlensäuremengen, die gleichzeitig mit genügender Genauigkeit die Partialdrücke darstellen, und der in Tabelle VI⁵⁾ enthaltenen Explosionstemperaturen für jedes Gemisch die Kohlensäuremenge be-

¹⁾ Compt. rend. 56, S. 195 u. 729.

²⁾ Ann. des Mines, 8. série, T. IV (1883), S. 455.

³⁾ Ostwald u. van 't Hoff, Zeitschr. für phys. Chemie 2, S. 782 (1888), vergl. Dammer, Handbuch der anorg. Chemie (1892), I. Bd., S. 204.

⁴⁾ Journ. f. Gasbel. 1902, Nr. 21, S. 362.

⁵⁾ Journ. f. Gasbel. 1902, Nr. 21, S. 363.

rechnen, welche im Augenblick der Explosion in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerfallen bleibt. Für das Leuchtgas mit der niedrigsten Kohlensäuremenge (0,041 vol.) im verbrannten Gemisch ergibt sich der Dissociationsgrad der Kohlensäure zu 1,4 %, für das Äthylen mit einer mittleren Kohlensäuremenge (0,066 vol.) zu etwa 1,5 %, für das Kohlenoxyd mit der größten Kohlensäuremenge (0,16 vol.) zu etwa 1,6 %. Es bleiben also bei der Verbrennung von 1 l der hier genannten Grenzgemische dissociert: beim Leuchtgas 0,6 ccm, beim Äthylen 1 ccm, beim Kohlenoxyd 2,6 ccm. Das entspricht einer Verminderung der Verbrennungswärme um 1,8 bzw. 3, bzw. 7,8 Grammkalorien, oder um 0,4 % bzw. 0,7 %, bzw. 1,6 %.

Tabelle XI.
Dissociationsgrad der Kohlensäure.

Unter 100 Molekülen Kohlensäure sind zerfallen:

Temperatur ° C.	Druck der Kohlensäure in Atmosphären					
	0,001	0,01	0,1	1	10	100
1000 °	0,7	0,3	0,13	0,06	0,03	0,015
1500 °	7	3,5	1,7	0,8	0,4	0,2
2000 °	40	12,5	8	4	3	3,5
2500 °	81	60	40	19	9	4,0
3000 °	94	80	60	40	21	10
3500 °	96	85	70	53	32	15
4000 °	97	90	80	63	45	25

Bei den übrigen hier untersuchten Gasen und Dämpfen liegen die Verhältnisse ähnlich wie beim Leuchtgas und Äthylen.

Die in der Flamme wegen der Dissociation der Kohlensäure nicht zur Entwicklung kommenden Wärmebeträge schwanken also zwischen 0,4 % und 0,8 % der gesamten Verbrennungswärme, erreichen bei Kohlenoxyd den Wert 1,6 % und sind beim Wasserstoff natürlich Null.

e) Zusammenfassung der Wärmeverluste.

Während man für die Strahlung und mehr noch für die Dissociation der Kohlensäure bestimmte Anhaltspunkte hat, die eine Schätzung der hierdurch bedingten Wärmeverluste ermöglichen, konnten für die Beurteilung der durch Ableitung und Wärmetransport verloren gehenden Wärmebeträge nur allgemeine Gesichtspunkte geltend gemacht werden. Es ist indessen möglich, auch hier zu bestimmteren Daten zu gelangen. Mallard und Le Chatelier¹⁾ konnten aus Druckbeobachtungen bei ihrer Untersuchung explosiver Gasgemische das Abkühlungsgesetz herleiten, welchem eine heiße Gasmasse unterliegt, wenn sie in einem kalten Gefäß eingeschlossen ist.

Ist T die Temperatur der eingeschlossenen heißen Gasmasse, 0° die Temperatur des Gefäßes, ferner p der Druck des Gases in cm Quecksilbersäule und endlich τ die Zeit, so ergibt sich aus den Angaben der genannten Forscher die Abkühlungsgeschwindigkeit $\frac{dT}{d\tau}$, mit welcher das Gas sich abzukühlen beginnt, wie folgt:

1. Für permanente Gase ($0,3 \text{ CO} + 0,7 \text{ N}_2$)

$$\frac{dT}{d\tau} = 0,13 T + \left(\frac{0,1055}{p} - 0,00033 \right) T^2;$$

2. Für Kohlensäure (CO_2)

$$\frac{dT}{d\tau} = 0,18 T + \left(\frac{0,0394}{p} + 0,00021 \right) T^2.$$

Setzt man die Temperatur der heißen Gasmasse $T = 1300^\circ$ und $p = 76$ cm Quecksilberdruck, also den Druck der Atmosphäre, so berechnet sich aus obigen Gleichungen:

1. Für permanente Gase

$$\frac{dT}{d\tau} = 1960^\circ,$$

¹⁾ Ann. des Mines, 8. serie, T. IV (1883), S. 426.

2. Für Kohlensäure

$$\frac{dT}{d\tau} = 1468^{\circ},$$

d. h. eine Gasmasse von 1300° würde sich in einer Sekunde um 1960 bzw. 1468° abkühlen, wenn die Abkühlung während der ganzen Dauer der Sekunde in gleicher Weise wie im ersten Momenten vor sich ginge.

Für die hier untersuchten Explosionsgemische mit kleinem Kohlensäuregehalt in den Verbrennungsprodukten kann rund 1900° als Abkühlungsgeschwindigkeit angenommen werden, eine Gröfse, die natürlich nur für die Temperatur 1300° gilt und mit Erhöhung der Temperatur beträchtlich wächst.

Betrachtet man nun wiederum die mit 10 cm Geschwindigkeit fortschreitende Explosionsflamme und berechnet aus dem Vorstehenden die Abkühlung, welche eine Gasschicht von 1 mm Dicke und der Flammtemperatur (hier 1300°) während der Zeit erfahren würde, in welcher sie von der Flamme durchlaufen wird, so findet man für die Zeit $\frac{1}{100}$ Sekunde und für die Abkühlung 19° oder $1,5\%$.

Da die Flamme sicher dünner ist als $\frac{1}{2}$ mm, so sind die durch Leitung, Strömung und reine Temperaturstrahlung bedingten Wärmeverluste derselben auch sicher kleiner als 1% der Verbrennungswärme, wenn die Fortpflanzungsgeschwindigkeit die angegebene Gröfse von etwa 10 cm besitzt. Ist dieselbe kleiner, so sind die Wärmeverluste entsprechend gröfser, da hier zwischen der Zeit und der abgegebenen Wärmemenge Proportionalität besteht.

Zum gleichen Resultat hatten die bei der Behandlung der Leitfähigkeit angestellten Überlegungen geführt, und diese Übereinstimmung darf wohl als ein Zeichen dafür angesehen werden, dass trotz der Unsicherheit der Annahmen die Ergebnisse der Überlegung sich nicht erheblich von der Wirklichkeit entfernen.

Faßt man nun die einzelnen Wärmeverluste zusammen, so hat man zu setzen:

1. für die durch die chemische Reaktion veranlafste Strahlung	1 bis 2 %
2. für die Wärmeverluste durch Temperaturstrahlung, Leitung und Strömung	$\frac{1}{2} \rightarrow 1 \rightarrow$
3. für Dissociation der Kohlensäure	$\frac{1}{2} \rightarrow 1,6 \rightarrow$
	zusammen 2 bis 4,6%

Die Gesamtwärmeverluste sind also im Mittel etwa zu 3% der Verbrennungswärme bei der vorliegenden Untersuchung zu veranschlagen. Beim Kohlenoxyd wird etwa 4½% in Anrechnung zu bringen sein.

Da die Grundlagen, auf welchen diese Schätzungen beruhen, eine sichere Berechnung der Wärmeverluste nicht gestatten, so hat es zunächst keinen Zweck, diese Größen für die einzelnen Gasmischungen besonders zu ermitteln, zumal da die möglichen Schwankungen sich innerhalb sehr enger Grenzen bewegen.

5. Die Flammentemperatur an den Explosionsgrenzen.

Die Diskussion der Wärmeverluste führt zu Ergebnissen, die nun benutzt werden können, um die »wirklichen Explosionstemperaturen« annäherungsweise zu bestimmen. Man kann, ohne die Fehlertypen der Bestimmungen zu überschreiten, die in Tabelle I dieses Abschnittes angegebenen Explosionsgrenzen als diejenigen Gasmengen betrachten, welche eben noch eine Verbrennung ermöglichen, bei welchen also die Entzündlichkeit der Gemische beginnt, und kann die daraus berechneten »theoretischen Explosionstemperaturen« (Tabelle VI) in derselben Weise vermindern, wie die Verbrennungswärmen durch die Wärmeverluste vermindert werden. Diese abgekürzte Rechnungsweise ist durch die sonstigen Unsicherheiten sowohl der Explosionsgrenzen als auch namentlich der Wärmeverluste gerechtfertigt. Es ergeben sich so in runden Zahlen die in Tabelle XII wiedergegebenen Daten.

Tabelle XII.
Flammentemperaturen der Grenzgemische.

	Art des Gases	° Cels.
Bürette	Wasserstoff	766 °
	Wassergas	1050 °
	Leuchtgas	1220 °
	Acetylen	1240 °
	Kohlenoxyd	1370 °
	Methan	1400 °
Cylinder	Äthylen	1290 °
	Alkohol	1290 °
	Äther	960 °
	Benzol	1310 °
	Pentan	1250 °
	Benzin	1400 °

Beim Wasserstoff wurde im kugeligen Litergefäß die Explosionsgrenze 8,7 gefunden, was einem Gehalt von 8,5 % trockenem Wasserstoffgas im Gemisch entspricht; danach würde sich die Flammentemperatur im Grenzgemisch zu rund 710 ° berechnen.

Es möge noch besonders hervorgehoben werden, dass die hier ermittelten Explosionstemperaturen keine der Materie des brennbaren Gases eigentümlichen Konstanten darstellen. Sie sind lediglich diejenigen Temperaturen, welche die langsam fortschreitenden Flammen in den eben noch entzündlichen Gemischen der hier untersuchten Gase und Dämpfe mit Luft besitzen müssen. Dabei ist vorausgesetzt, dass die Verbrennung in genügend weiten Räumen vor sich geht, um von dem abkühlenden Einfluss der Gefäßwände praktisch unabhängig zu sein. Das ist aber, wie schon im Eingang der Arbeit hervorgehoben wurde, bei den hier zu anderen Zwecken angestellten Versuchen, namentlich bei den Versuchen in der Bürette, nicht streng der Fall. Daher sollen die hier berechneten Temperaturen auch nur angenäherte Werte sein, die

immerhin sicher genug ermittelt sind, um über die Höhe der Verbrennungstemperaturen praktisch wertvolle Anhaltspunkte¹⁾ zu geben.

6. Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung.

Es erübrigत noch, einige Worte über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung hier anzufügen, die an sich eine höchst interessante Gröfse ist und die mit den Explosionsgrenzen im engsten Zusammenhang steht; gibt doch die Explosionsgrenze diejenige Gaszusammensetzung, in welcher die Fortpflanzungsgeschwindigkeit den Wert Null erreicht. Sie ist ebenso wie die Explosionsgrenze von der Natur des brennbaren Gases und der Art und Menge der im Gemisch enthaltenen inerten Gase abhängig. Dieser Zusammenhang zwischen den Explosionsgrenzen und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit würde ermöglichen, aus dem Studium der letzteren wertvolle Schlüsse auf die Gesetzmäfsigkeiten zu ziehen, welche die Explosionsgrenzen beherrschen.

Die Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist schon mehrfach Gegenstand ausgedehnter Untersuchungen gewesen. Nach den ersten Schätzungen von H. Davy²⁾ hat sie zuerst Bunsen³⁾ für Wasserstoffknallgas zahlenmäßig ermittelt, indem er das explosive Gemisch aus einer Öffnung in dünner Platte ausströmen ließ, den Gasstrahl anzündete und dann die Strömungsgeschwindigkeit allmählich verringerte,

¹⁾ So lässt sich z. B. aus diesen Ergebnissen die oft beobachtete Thatsache erklären, dass Gasmotoren, welche mit Leuchtgas anstandslos laufen, bei der Verwendung von Wassergas »Frühzündungen« ergeben. Denn die Explosionstemperatur liegt beim Wassergas erheblich niedriger, als beim Leuchtgas, und dieser Unterschied muss bei der im Cylinder der Gasmotoren stattfindenden Kompression noch gröfser werden, da die Explosionsgrenze beim Kohlenoxyd mit steigendem Druck fällt, also auch die Explosionstemperatur niedriger wird.

²⁾ Philosophical Transactions 1816, S. 8.

³⁾ Bunsen, Gasometr. Methoden, II. Aufl. (1877), S. 317.

bis die Verbrennung in das Gefäß zurückschlug. Er fand so den hohen Wert von 34 m in der Sekunde.

Schlössing und De Mondésir¹⁾ haben später die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung in Kohlenoxydluftgemischen bestimmt, indem sie dieselben in einseitig geschlossenen Röhren verpufften.

Im Jahre 1875 veröffentlichte Mallard²⁾ einige Untersuchungen über diesen Gegenstand, und zum ersten Male finden wir denselben theoretisch beleuchtet. Seine Betrachtungen führen ihn zur Aufstellung folgender Gleichung, die den Zusammenhang zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit u , der Verbrennungstemperatur T_v , der Entzündungs temperatur T_e und der Anfangstemperatur t des Gasgemisches darstellen soll:

$$u = \frac{\alpha}{a} \cdot \frac{T_v - T_e}{T_e - t},$$

worin α und a konstante Größen sind, die von der Natur der Gase und der Form und Größe der Gefäße abhängen, in welchen die Verbrennung vor sich geht.

Fonseca³⁾ hat für Knallgase aus verschiedenen brennbaren Gasen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit dadurch bestimmt, dass er die Strömungsgeschwindigkeit des Gasstrahles berechnete, bei welcher die Flamme gerade auf der Ausströmungsöffnung aufsitzt. Er findet für

2 H ₂ + O ₂	35 m pro Sekunde
2 CO + O ₂	1,40 » » »
CH ₄ + 2 O ₂	2,10 » » »
PH ₃ + 2 O ₂	9,20 » » »
CN + O ₂	0,44 » » »

¹⁾ Die Arbeit ist von den Genannten nicht veröffentlicht worden. Die Ergebnisse wurden durch mündliche Mitteilung überliefert und sind in den Leçons sur la dissociation S. 46 von Henri Sainte Claire Diville angeführt.

²⁾ Ann. des Mines (7) 7, S. 355 ff. (1875).

³⁾ Journal de sciencias matematicas, physicas et naturales, Num. XXVII (1880), Lissabon.

Bei Gelegenheit einer spektrophotometrischen Untersuchung gefärbter Flammen hat Gouy¹⁾ unter anderem auch die Abhängigkeit der Flammenform von den Dimensionen des Brenners, der Strömungsgeschwindigkeit und der Natur der brennenden Gase bzw. Gemische untersucht²⁾ und beiläufig erwähnt, dass man aus der Grösse der inneren Brennfläche und der Strömungsgeschwindigkeit des Gases an der Brennermündung die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung berechnen könne.

Ausgedehnte Untersuchungen über die Entzündungsgeschwindigkeit haben Mallard und Le Chatelier³⁾ nach verschiedenen Methoden durchgeführt und daran in ähnlicher Weise wie vorher Mallard theoretische Betrachtungen geknüpft. Sie fanden, dass im allgemeinen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit proportional mit den zum Luftvolumen zugesetzten Volumen brennbaren Gases bis zu einem Maximum steigt und dann wieder abfällt. Die Lage des Maximums entspricht einer Mischung, die etwas mehr brennbares Gas enthält als von dem vorhandenen Sauerstoff vollständig verbrannt werden kann.

A. Witz⁴⁾ hat aus seinen Beobachtungen an Gasmotoren einige Fortpflanzungsgeschwindigkeiten abgeleitet, die einigermaßen von den Angaben der vorgenannten Forscher abweichen.

Endlich ist hier die Arbeit von W. Michelson⁵⁾ über die Entzündungsgeschwindigkeit von Gasgemischen anzuführen, bei deren Ausführung die von Gouy vorgeschlagene Methode zur Anwendung kam. Diese Arbeit ist für das Studium der Flammen von großer Bedeutung. Sie enthält eine grosse Anzahl Bestimmungen von Fortpflanzungsgeschwindigkeiten, die den von Mallard und Le Chatelier⁶⁾ abgeleiteten Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit u , der Verbren-

¹⁾ Ann. de chim. et de phys. 1879, S. 1.

²⁾ I. c. S. 27, speciell S. 32.

³⁾ Ann. des Mines (8) 4, S. 296 (1883).

⁴⁾ A. Witz, Journ. de phys. (3) 4, S. 311 (1885).

⁵⁾ Wied. Ann. 37, S. 1 ff. (1889).

⁶⁾ Ann. des Mines (8) 4, S. 343 (1883).

nungstemperatur T_v , der Entzündungstemperatur T_e und der Anfangstemperatur t des Gemisches, sowie Wärmeleitfähigkeit l und der Wärmekapazität c zu bestätigen scheinen. Die Gleichung von Mallard und Le Chatelier ist

$$u = \frac{l(T_v - T_e)}{c(T_e - t)} \cdot f(T_v, T_e),$$

worin $f(T_v, T_e)$ eine Funktion der beiden Temperaturen darstellt, deren Form und Größe bisher nicht hat ermittelt werden können.

Schluszbekrönungen.

Alle diese Untersuchungen geben wertvolles experimentelles Material, doch ist die theoretische Behandlung der Gesetzmäßigkeiten, welche die Fortpflanzungsgeschwindigkeit beherrschen, noch nicht so weit gediehen, um für die Untersuchung über die Explosionsgrenzen wesentliche neue Gesichtspunkte zu bieten.

Immerhin lässt sich auch jetzt schon aus den theoretischen Erwägungen Nutzen ziehen. Ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit wirklich der Temperaturdifferenz $T_v - T_e$ proportional und nimmt man für T_e die Explosionstemperatur, dann erkennt man leicht, dass in der Nähe der Explosionsgrenzen der Wert von $T_v - T_e$ sich sehr rasch der Null nähert, da T_v proportional mit der Menge des brennbaren Gases abnimmt. Umgekehrt proportional aber dem Wert $T_v - T_e$ ist ein Teil der Wärmeverluste, die ihrerseits eine Verminderung von T_v bedingen. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist daher der Temperaturdifferenz $T_v - T_e$ nur so lange annähernd proportional, als die Wärmeverluste verschwindend klein sind. In der Nähe der Explosionsgrenzen aber fällt sie fast plötzlich zu Null ab und definiert somit scharf die Grenze.

Die Betrachtungen über die Wärmeverluste haben ergeben, dass ein Teil derselben, der mit a bezeichnet werden möge, von der Fortpflanzungsgeschwindigkeit u unabhängig, ein anderer Teil b derselben umgekehrt proportional ist. Führt

man diese Beziehung noch in die Gleichung der Explosionsgrenze ein, so folgt:

$$E = 100 \cdot \frac{c \cdot (T_e - t) + a + \frac{b}{u}}{V}$$

Die Gröfse T_e ist hier, wie auch wahrscheinlich in dem Ausdruck für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, wesentlich von der Reaktionsgeschwindigkeit abhängig, die auch in der von Mallard und Le Chatelier angeführten Funktion $f(T_v, T_e)$ enthalten ist.

Diese Reaktionsgeschwindigkeit ist ihrerseits von der Art und Menge der Gase wie auch von der Temperatur abhängig und ist für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung wie auch für die Lage der Explosionsgrenzen geradezu bestimmend. Ihre Gröfse wie auch die Gesetzmäfsigkeit, die sie beherrscht, ist noch nicht erforscht und daher ist es vorläufig nicht möglich, zu einem befriedigenden mathematischen Ausdruck für die Explosionsgrenzen oder die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten zu gelangen.

Es muß weiteren Studien vorbehalten bleiben, in der angedeuteten Richtung Klarheit zu schaffen und damit die Erkenntnis der so außerordentlich interessanten Vorgänge in brennenden Gasen zu fördern.

Druck von R. Oldenbourg in München.