

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

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

**Eitner, Paul**

**München, 1902**

2. Explosionstemperaturen

[urn:nbn:de:bsz:31-270244](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-270244)

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 Wärmekapazität 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 Gasgemischungen, ehe es gelingen wird, die obige Gleichung zur Berechnung der Explosionsgrenzen zu verwenden.

## 2. Explosionstemperaturen.

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

selbst zur Verbrennung zu kommen und den Verbrennungsvorgang auf die Nachbarschicht zu übertragen, um also in einem kalten Gasmisch 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 Bedingungsleichung der Explosionsgrenzen einen Weg, um die Explosionstemperaturen wenigstens annäherungsweise zu ermitteln.

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

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

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 Wärmeverluste 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 Dampfmenge 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 Flammzündung 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 Zehntelprocente abgerundeten Daten und enthält in der letzten Spalte zum Vergleich die von Le Chatelier und Boudouard gefundenen Zahlen.<sup>1)</sup>

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

Art des Gases	Prozentgehalt der Gasmischungen			Explosionsgrenzen nach Le Chatelier u. Boudouard	
	brennb. Gas	Luft	Wasserdampf		
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 <sup>2)</sup>
	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 <sup>3)</sup>	3,07 <sup>4)</sup>
	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	—

<sup>1)</sup> Compt. rend. 1898, I. Sem., S. 1510.

<sup>2)</sup> Le Chatelier, Compt. rend. 121, S. 1144.

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

<sup>4)</sup> 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 Litteratur<sup>1)</sup> 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.

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

Tabelle II.

Verbrennungswärme von 1 l 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, Thomsen, 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. Herzberg.
Pentandampf . .	34 913	34 962	Thomsen.
Benzindampf . .	47 577	47 649	angenähert für $C_7H_{10}$ berechnet.

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	Explosionsgrenze	Verbrennungswärme	Wärmemenge	Aus den Zahlen v. Le Chatelier und Boudouard berechnet
		$\frac{E}{100}$ brennb. Gas	$V$ Kal.	$\frac{E}{100} \cdot V$ 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	—

8\*

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 verhältnismässig 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 Grösse 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 Größe  $W_v = 0$  wäre. Diese theoretische Verbrennungstemperatur berechnet H. Bunte<sup>1)</sup> in seinen Darlegungen über die »Heizstoffe« für die Feuergase (Heizgase) der Brennmaterien 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 der Kenntnis der mittleren Wärmekapazität der Gesamt-Verbrennungsprodukte, d. h. der aus der Volumeneinheit des Explosionsgemisches nach der Verbrennung resultierenden Gasmasse erforderlich.

#### c) Wärmekapazität 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 Wärmekapazität der Gesamt-Verbrennungsprodukte — die Größe  $c$  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 Wärmekapazität 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

<sup>1)</sup> 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 Explosionsgemische entstehenden Verbrennungsprodukte.

Art des Gases	Brennbares Gas $\frac{E}{100}$	Gaszusammensetzung nach der Verbrennung			Summe der Ver- brennungs- produkte
		CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	
Wasserstoff . .	0,092	—	0,111	0,843	0,954
Wassergas . .	0,121	0,060	0,081	0,798	0,939
Leuchtgas <sup>1)</sup> . .	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 Größe der Wärmekapacitäten ist weniger leicht zu beantworten. Nach Bestimmungen von Regnault<sup>2)</sup>, die hier auf die Volumeneinheit (1 l) umgerechnet sind, beträgt die Wärmekapazität eines Liters pro 1<sup>o</sup> C.

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

Neuere Bestimmungen haben ergeben, daß die Wärmekapazität 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-

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

<sup>2)</sup> Mém. de l'Acad. 26, S. 1 (1862).

dampf. Nach den Untersuchungen von Mallard und Le Chatelier<sup>1)</sup> wird die Wärmekapazität  $s_v$  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 Wärmekapazität 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 Wärmekapazität der fraglichen Gase bei einer bestimmten Temperatur  $t$  bekannt, so berechnet sich die »mittlere Wärmekapazität«  $c$  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  $t$

Es ist also

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

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

Will man mit Hilfe dieser Gleichung die Größe  $c$  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 Größe  $c$  bis zu jedem gewünschten Grad der Genauigkeit ermitteln. Zu dem Zweck

<sup>1)</sup> 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:

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

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  $1300^{\circ}$  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 schließlichen 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  $20^{\circ}$  C. in Anrechnung bringen.

Tabelle VI.  
Explosionstemperaturen.

Art des Gases	Temperaturintervall für d. Berechn. $0^{\circ}$ bis $T^{\circ}$	Wärmekapazität der Ges-Verbrennungs-Produkte $c$	Temperaturerhöhung $Te - t$	Temperatur d. kalten Explosionsgemische $t$	Explosionstemperaturen $Te$
Wasserstoff	$0^{\circ}$ bis $770^{\circ}$	0,307	$752^{\circ}$	$17^{\circ}$	$769^{\circ}$
Wassergas	$0^{\circ}$ > $1080^{\circ}$	0,320	$1062^{\circ}$	$18^{\circ}$	$1080^{\circ}$
Leuchtgas	$0^{\circ}$ > $1260^{\circ}$	0,338	$1240^{\circ}$	$15^{\circ}$	$1255^{\circ}$
Acetylen	$0^{\circ}$ > $1270^{\circ}$	0,338	$1263^{\circ}$	$17^{\circ}$	$1280^{\circ}$
Kohlenoxyd	$0^{\circ}$ > $1440^{\circ}$	0,346	$1410^{\circ}$	$25^{\circ}$	$1435^{\circ}$
Methan	$0^{\circ}$ > $1440^{\circ}$	0,358	$1425^{\circ}$	$20^{\circ}$	$1445^{\circ}$
Äthylen	$0^{\circ}$ > $1330^{\circ}$	0,349	$1312^{\circ}$	$20^{\circ}$	$1332^{\circ}$
Alkohol	$0^{\circ}$ > $1330^{\circ}$	0,366	$1306^{\circ}$	$20^{\circ}$	$1326^{\circ}$
Äther	$0^{\circ}$ > $980^{\circ}$	0,350	$963^{\circ}$	$20^{\circ}$	$983^{\circ}$
Benzol	$0^{\circ}$ > $1350^{\circ}$	0,354	$1333^{\circ}$	$20^{\circ}$	$1353^{\circ}$
Pentan	$0^{\circ}$ > $1290^{\circ}$	0,358	$1268^{\circ}$	$20^{\circ}$	$1288^{\circ}$
Benzin	$0^{\circ}$ > $1440^{\circ}$	0,369	$1417^{\circ}$	$20^{\circ}$	$1437^{\circ}$

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  $1300^{\circ}$  und  $1450^{\circ}$  und gruppieren sich um einen Mittelwert, der etwa bei  $1380^{\circ}$  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 müßten 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 Wärmekapacitäten 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.