

## Mittheilungen.

### 26. F. Haber und A. Weber: Ueber die Verbrennung des Leuchtgases in Gasmotoren.

[IV. Mittheilung über Zersetzung und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen.]  
(Eingegangen am 29. December.)

Ueber die Frage, ob Leuchtgas im Gasmotor vollständig verbrennt oder nicht, besitzen wir einige Angaben Slaby's<sup>1)</sup>, welcher Analysen v. Orth's mittheilt. Die Zahlen v. Orth's beziehen sich sämmtlich auf Abgase bei gasreichen Füllungen und führen zu dem Schlusse, dass variable, nach ihrem Heizwerth oft recht beachtenswerthe Mengen von Methan und Wasserstoff unverbrannt bleiben. Slaby hat diesen Schluss nicht gezogen, sondern die unverbrannten Antheile in seinen schönen Untersuchungen über den Kreisprocess der Gaskraftmaschine (l. c.) vernachlässigt. Diese Anschauung Slaby's ist, wie wir im Folgenden darthun, correct, und die widersprechenden Angaben v. Orth's sind unrichtig. Bei gasreichen Füllungen hat in Motoren, wie sie Slaby und wir studirten, so gut wie vollständige Leuchtgasverbrennung statt. Andererseits finden sich bei gasarmen Füllungen nicht unerhebliche Beträge an brennbaren Bestandtheilen im Auspuffgase.

Wir bedienen uns zur Untersuchung der Abgase im Wesentlichen derselben Versuchsanordnung, welche in unserer früheren Mittheilung<sup>2)</sup> beschrieben ist und für das Studium der Verbrennung von Leuchtgas an gekühlten Flächen gedient hatte. Ein besonderer Nachdruck wurde auf die fractionirte Verbrennung der brennbaren Rauchgasbestandtheile gelegt, nachdem qualitativ ermittelt war, dass Methan, Wasserstoff und Kohlenoxyd neben einander im Motorenabgas vorkamen. Die fractionirte Verbrennung solcher Gemische stösst auf Schwierigkeiten. Wasserstoff und Methan sind sehr leicht durch fractionirte Verbrennung über Platin oder Palladium zu scheiden; Kohlenoxyd aber bedingt eine wesentliche Complication, da es die Oxydation des Wasserstoffs hemmt. In wasserstoffreichen Gasgemischen genügt ein Verhältniss  $\frac{\text{Wasserstoff}}{\text{Kohlenoxyd}} = 40$ , um die Verbrennungstemperatur des Wasserstoffs über Platin wesentlich hinaufzusetzen. In wasserstoffarmen Gemengen muss das Verhältniss kleiner sein; indessen reichen 0.03 pCt. Kohlenoxyd aus, um die Verbrennungs-

<sup>1)</sup> Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen 1890, S. 91.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 3000.

temperatur von 0.1 proc. Wasserstoff merklich zu steigern<sup>1)</sup>. Je grösser der Kohlenoxydgehalt gegenüber dem Wasserstoffgehalt des Gases ist, um so höher liegt die Verbrennungstemperatur des Wasserstoffs. Ein Auseinanderfractioniren beider Gase — auch nur insofern, dass Wasserstoff mit einem Teil des Kohlenoxydes herausgebrannt wird, und der Rest des Kohlenoxydes wasserstofffrei im Gasstrom verbleibt —, ist undurchführbar. Man muss sich begnügen, Kohlenoxyd und Wasserstoff zusammen über Platin oder Palladium vom Methan zu scheiden. Auch das ist nicht bequem möglich, da die Gegenwart von Kohlenoxyd nöthigt, bei der Fractionirung eine ziemlich hohe Temperatur zu wählen. Eine weitere Temperatursteigerung der Contactsubstanz durch die an ihr vor sich gehende Kohlenoxyd- und Wasserstoff-Verbrennung kann sie dann leicht so hoch erhitzen, dass auch Methan an ihr mitzuverbrennen beginnt. Diese localen Temperatursteigerungen der Contactsubstanz sind zu vermeiden, wenn statt Platinasbest Platin- bzw. Palladium-Draht verwendet wird, bei welchem der metallische Zusammenhang der Theilchen eine gleichmässige Wärmevertheilung bedingt. Aus diesem Grunde griffen wir zu gläsernen Schlangen, welche mit Palladiumdrähten durchzogen waren. Das Drahtbündel (18 cm lang) wurde in ein enges Glasrohr, welches dadurch ausgefüllt wurde, vor dem Biegen zur Schlange eingezogen. Es fand sich dann, dass mit Luft stark verdünnte Mischungen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff mit einem Mischungsverhältniss  $\frac{\text{Wasserstoff}}{\text{Kohlenoxyd}} = \frac{1}{2}$  oder 1 in dieser Schlange bis auf verschwindende Spuren verbrannten, wenn dieselbe in dem Dampf siedenden Schwefels hing, während Methan unter gleichen Verhältnissen keine Spur Kohlensäure lieferte. Damit war die gesuchte Möglichkeit, die Gasmotorenabgase auseinander zu fractioniren, gegeben.

Wir studirten die Rauchgase zweier Deutzer Motoren; der eine (A) war eine ältere Maschine, vierpferdig mit Flammzündung und Schiebersteuerung, der andere (B) ein neues Fabrikat (Type EV), zweipferdig, mit Glührohrzündung und Ventilsteuerung. Motor A besass einen geraden Füllnocken, so dass das Gaseinlassventil entweder voll oder gar nicht geöffnet wurde. Motor B steuerte mittels eines geneigten Nockens, regulirte also für mässige Schwankungen der Belastung nicht durch Aussetzen, sondern durch Aenderung des Füllungsverhältnisses. Die Abgase wurden aus der Auspuffleitung entnommen, in einem Sammelballon aufgespeichert und aus diesen

<sup>1)</sup> Nach alten Angaben (Henry in Berzelius' Jahresbericht 6, Bd. 1827, S. 147 ff.) wird diese Wirkung vom Aethylen getheilt. Das ist bei diesen sehr verdünnten Gasen jedenfalls nicht richtig. 0.2 pCt. Aethylen verzögert die Verbrennung von 0.1 pCt. Wasserstoff über Palladium nicht in erkennbarem Maasse.

durch die Absorptions- und Verbrennungs-Apparate gedrückt. Um gewiss zu sein, dass jede Füllung des Motors auch von einer Zündung gefolgt sei, und nicht etwa gelegentlich das eingesogene Leuchtgas unverändert und unentzündet in die Auspuffleitung und somit in den Sammelballon geriethe und dort eine unvollständige Verbrennung vortäuschte, wurden die Füllungen und Zündungen continuirlich elektrisch registriert. Dazu diente ein Morseapparat mit zwei Contacten, von denen der Füllnocken den einen, die Feder eines Indicators bei der Hebung den andern schloss.

Bei Vollbelastung — also gasreicher Füllung — fand sich bei beiden Motoren keine nennenswerthe Menge brennbarer Abgasbestandtheile:

I Motor	II Kohlensäure im Abgas in Grammen	III durch Verbrennung der brennbaren Rauchgasbestandtheile entstanden neu in CO <sub>2</sub>	IV Rauchgasbestandtheile in Grammen H <sub>2</sub> O	V Unvollständigkeits- grad = $\frac{100 \cdot \text{III}}{\text{II} + \text{III}}$
A	2.1326	0.0046	0.0089	0.22
A	1.4079	0.0048	0.0066	0.34
B	2.9585	0.0121	0.0106	0.42
B	2.3226	0.0129	0.0152	0.55

Bei halber Belastung fanden sich hingegen erhebliche Mengen brennbarer Bestandtheile im Rauchgase und zwar sowohl bei Motor A, bei welchem Halbbelastung einen Wechsel von Füllungen und Leergängen nach folgendem Schema hervorrief (1 = Füllung, 0 = Leergang) 11 00 11 00 11 00 als beim Motor B, bei dem durch Drosselung des Gaseinlasshahnes bewirkt wurde, dass keine Leergänge, sondern regelmässige Füllung mit gasarmen Gemischen stattfand.

Die Rauchgase dieses Motors wurden auch qualitativ geprüft. Kohlenoxyd liess sich in ihnen dadurch mit aller Schärfe nachweisen, dass die Auspuffgase durch Natronkalk von Kohlensäure befreit und dann durch eine Flasche geführt wurden, in welche eine Maus eingebracht war. Bei wiederholten Versuchen gab das Blut dieser Tiere stets sehr scharf die charakteristischen Spektralerscheinungen, welche Kohlenoxyd veranlasst. Wasserstoff liess sich nach Phillips<sup>1)</sup> Methode sehr leicht erkennen.

Auf Methan wurde nicht qualitativ geprüft; es ist durch die Zahlen der Columnen X in obiger Tabelle ausser Zweifel gesetzt. Nach Acetylen wurde mit ammoniakalischer Silberlösung gesucht. Es ergab sich, dass nur Spuren (0.0003 pCt.) in dem Gasstrom der Auspuffleitung vorhanden waren. Sonstige brennbare Gase konnten nicht aufgefunden werden.

<sup>1)</sup> Researches upon the Phenomena of Oxydation and Chemical Properties of Gases, Dissertation. Transactions of the American Philosophical Society Vol. 18. 26. Mai 1893.

## Versuche mit Motor B bei Halbbelastung.

CO <sub>2</sub> vor dem Verbrennungs- apparat I in g	hinter dem ersten Verbrennungs- apparat		hinter dem zweiten Verbrennungs- apparat		Unvollständig- keitsgrad	CO <sub>2</sub> Summe von II und IV		H <sub>2</sub> O Summe von III und V		Atomverhältniss VIII: VIII	Atomverhältniss IV: V	Reducirtes Vo- lumen des End- gases in I	Kohlensäure aus XI u. I berech- net in Volum- procenten	Kohlensäure im Anfangsgas mit der Burette	Aus II, III, IV, V und XI berechnen sich im Auspuffgas:	
	CO <sub>2</sub> in g	H <sub>2</sub> O in g	CO <sub>2</sub> in g	H <sub>2</sub> O in g		CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O						pCt. CH <sub>4</sub>	pCt. CO
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	
1.8245	0.0639	0.0217	0.0536	0.0447	6.148	0.1195	0.0664	1: 2.6	1: 4.05	25.016	3.71	4.75	0.105	0.128	0.104	
1.8799	0.0868	0.0307	0.0852	0.0668	8.38	0.1720	0.0975	1: 2.6	1: 5.83	26.407	3.62	4.25	0.155	0.161	0.139	

## Versuche mit Motor A bei Halbbelastung unter fractionirter Verbrennung der Gasbestandtheile ergeben:

Kohlensäure vor der Palladium- schlange	hinter der Palladium- schlange		Temperatur der Palladium- schlange	hinter dem Platin- asbestrohr	das Unver- brauchte lieferte insgesamt		Atomverhältniss		Unvoll- ständig- keits- grad	Reduc. Volum d. desdureh. I und gel. Gases XIII	CO <sub>2</sub> aus XIII		
	CO <sub>2</sub> in g	H <sub>2</sub> O in g			CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C: H aus VII u. VIII	C: H aus II und III				C: H aus V und VI	
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
2.2377	0.0075	0.0061	177-178	0.0533	0.0368	0.0608	0.0429	1: 3.45	—	2.64	25.960	4.38	
2.0567	0.0128	0.0198	228-230	0.0437	0.0274	0.0765	0.0472	1: 4.09	1: 7.56	2.67	24.315	4.30	
1.5927	0.0261	0.0233	448	0.0356	0.0309	0.0617	0.0542	1: 4.29	—	3.73	21.980	3.68	

Bei Motor A wurden die Erscheinungen der fractionirten Verbrennung bei verschiedenen Temperaturen zum qualitativen Nachweis der einzelnen Gasbestandtheile benutzt. Methan wird durch die Zahl der Columme XI, freier Wasserstoff durch die der Columme X sicher gestellt. Kohlenoxyd schliesslich muss aus dem Umstand gefolgert werden, dass bei dem ersten der drei Versuche bei einer Temperatur der Palladiumdrahtschlange von  $177-178^{\circ}$  nur ganz geringe Mengen Wasserstoff in ihr verbrannten, während in derselben Schlange unter völlig gleichen Bedingungen kohlenoxydfreie Wasserstoffluftmischung (0.1 pCt. Wasserstoff) ihren gesammten Wasserstoff in Wasser übergehen liess. Aus dem dritten Versuch mit Motor A berechnet sich

pCt. CH <sub>4</sub>	pCt. H	pCt. CO
0.092	0.085	0.058.

Berechnet man den Heizwerthverlust, welchen das Entweichen dieser brennbaren Bestandtheile zur Folge hat, so findet man bei beiden Motoren 5—6 pCt. vom Heizwerth des Leuchtgases. Betrachtungen und Beobachtungen, deren Wiedergabe hier zu weit führen würde, zeigen, dass weder das Schmieröl noch die Temperatur des Kühlwassers auf Qualität und Menge der brennbaren Rauchgasbestandtheile merklich einwirken. Die Ursache des Auftretens dieser Bestandtheile ist vielmehr dieselbe, welche Bunsen in seinen gasometrischen Methoden als Fehlerquelle bei gasanalytischen Explosionen nennt: langsamer Explosionsverlauf in Folge schwacher Explosibilität des Gemenges.

Wäre das Gemisch im Gasmotor ein gleichmässiges, so könnte Unvollständigkeit der Verbrennung aus dieser Ursache nicht entstehen; denn eine solche Verbrennung schreitet zu langsam vor, als dass sie den Compressionsraum und Kolbenwegraum während eines Hubes durchlaufen könnte. Der Motor würde mit solchen Füllungen nicht arbeiten können. Die wirklich statthabende Explosion verläuft auch thatsächlich anders, nämlich kurz und präcis, wie der peitschenähnliche Knall verräth, den man hört, wenn der Dreiweghahn des Indicators mit der Atmosphäre verbunden wird, und wie aus dem Diagramm deutlich hervorgeht. Slaby hat diese Thatsache in seinen erwähnten Untersuchungen auf das Eingehendste sichergestellt.

Das Gemisch im Gasmotor ist aber kein gleichmässiges, sondern enthält neben stark explosiblen Antheilen auch schwach explosive und nicht explosive, und zwar von den letzteren beiden um so mehr, je gasärmer die Füllung ist. Diese Parthien sind es, in denen die Explosion nicht kräftig, sondern langsam verläuft oder ganz aufhört, und diese liefern unverbrannte Bestandtheile im Rauchgase.

Es kann kaum zweifelhaft sein, dass diese schwach und gar nicht explosiblen Antheile an der Kolbenfläche zu suchen sind. Das

**Auftreten brennbarer Bestandtheile im Auspuffgase erklärt sich sonach etwa wie folgt:**

Der Ansaagehub setzt ein, wenn der Compressionsraum mit Auspuffrückstand gefüllt ist; dieser Auspuffrückstand weicht mit beginnendem Ansaagehub in den Kolbenwegraum zurück, während zuerst Luft und einen Augenblick später, nachdem das Gaseinlassventil sich geöffnet hat, Gasluftmischung sich dahinter schichtet. Diese Schichtung in drei Zonen — Auspuffrückstand, Luft, Explosionsgemisch — verwischt sich beim Compressionshub zum grossen Theil, aber doch nicht so vollständig, dass nicht im Augenblick der Zündung eine durch starke Explosibilität ausgezeichnete Mischung in der Nähe des Zündkanals eine schwach explosible an der Kolbenfläche findet. Je ungünstiger das Füllungsverhältniss, um so entfernter von der Kolbenfläche liegt jene Grenze, bis zu welcher eine präcise und scharfe Explosion statthat, um so dicker die hinter dem Kolben liegende Schicht, welche schwach oder gar nicht explosibel ist. Es ist nicht unmöglich, dass diejenigen Leuchtgasbestandtheile, welche von den anderen durch Partialdruck und Diffusionsgeschwindigkeit begünstigt sind, vornehmlich in diese Schicht eindringen und dadurch der Verbrennung entgehen. So würde das Auftreten von Wasserstoff und Methan im Abgase sich erklären. Doch zeigt die Anwesenheit von Kohlenoxyd, dass die Verhältnisse complicirter liegen und noch weiterer Studien bedürfen.

Immerhin sind im Wesentlichen die Ursachen der Bildung brennbarer Rauchgasbestandtheile, wie aus dem Gesagten hervorgeht, beim Ventilmotor aus der kleineren Füllung einzusehen.

Beim Schiebermotor hingegen erscheint es zunächst nicht leicht verständlich, welche Verhältnisse die Unvollständigkeit der Explosion veranlassen.

Von vorn herein ist klar, dass hier nur die Explosionen, welche unmittelbar auf Leergänge folgen, unter unvollständiger Verbrennung verlaufen können, denn diejenigen, welchen eine andere Explosion vorangeht, unterscheiden sich in nichts von den Explosionen, wie sie beim vollbelasteten Motor statthaben. Der vollbelastete Motor aber liefert keine brennbaren Auspuffgase. In der That ist die Explosion eine verschiedene, je nachdem sie einem Leergange folgt oder nicht. Diese Verschiedenheit ist mit dem Ohr direct wahrnehmbar, wenn der Dreiweghahn des Indicators so gestellt wird, dass der Cylinderinhalt mit der Aussenluft communicirt. Der Knall jeder ersten Explosion ist deutlich matter. Führt man die Trommel des Indicators mit der Hand und lässt den Stift eine Reihe von Explosionen neben einander schreiben, so zeigt sich, dass die Höhe jeder ersten Explosion bedeutend kleiner, als die jeder zweiten ist (siehe Fig. 1). Nimmt man schliesslich ein Diagramm auf, so zeigt dieses (Fig. 2) für jede

erste Explosion nach zwei Leergängen die langsam ansteigende Explosionslinie eines ungünstigen Füllungsverhältnisses, für jede zweite die rasch ansteigende des stark explosiblen Gemenges, die mit der Explosionslinie im Diagramm des vollbelastet ohne Aussetzen arbeitenden Motors zusammenfällt.

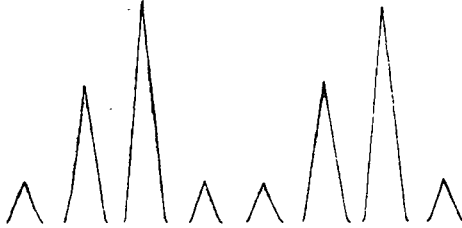


Fig. 1.

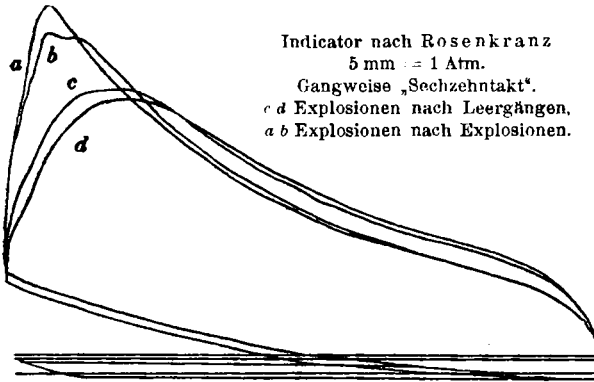


Fig. 2.

Beide Motoren gaben also brennbare Rauchgase, wenn die Explosion mit verminderter Intensität statthatte, was bei dem einen in Folge der absichtlich verkleinerten Gasfüllung, bei dem anderen trotz konstanter Oeffnungsweite des Gaseinlasshahnes jeweils nach 2 Leergängen statthatte. Das Entweichen brennbarer Antheile mit dem Rauchgase ist also eine Erscheinung, welche schwache Explosionen begleitet.

Karlsruhe. Chemisch-Technisches Laboratorium der Hochschule.