

beiden Seiten in unveränderlicher verschiedener Konzentration vorhanden sein. Dem „osmotischen“ Diffusionsstrom von A, der eine Folge des Konzentrationsgradienten ΔN_A der Teilchen A sei, kann durch eine Temperaturdifferenz ΔT , die „osmotische Temperatur“, das Gleichgewicht gehalten werden. Im allgemeinen unterscheidet sich der partielle molare Wärmeinhalte der Komponente A auf beiden Seiten der Membran infolge des Konzentrations- und des Temperaturunterschiedes um den (in der Regel kleinen) Betrag dq .

Wir beschränken uns auf den Fall, daß q_m in der Membran klein ist. Analog zu den Überlegungen des Abschn. 4 ist dann der Gesamtteilchenstrom, der durch die Membran tritt, $S = \vec{S} - \overleftarrow{S}$.

Im Gleichgewicht ist $S = 0$, d. h. $\vec{S} = \overleftarrow{S}$. In den bisher benutzten Bezeichnungen ist

$$\vec{S} = (N_A)_T P e^{-\frac{q}{kT}}; \quad \overleftarrow{S} = (N_A)_{T+\Delta T} P e^{-\frac{q-dq}{k(T+\Delta T)}}. \quad (29)$$

Im Gleichgewicht folgt:

$$\frac{(N_A)_{T+\Delta T}}{(N_A)_T} = e^{-\frac{q}{kT^2} \Delta T - \frac{dq}{kT}}. \quad (30)$$

Für genügend kleines ΔT wird dies:

$$\Delta \ln N_A = -\frac{q}{kT^2} \Delta T - \frac{dq}{kT}. \quad (31)$$

Unter den gemachten Voraussetzungen ist q identisch mit der Überführungswärme Q^* , die die Komponente A durch die Membran hindurch trägt.

Falls man dq vernachlässigt, erhält man die Eastmansche Beziehung (3):

$$\frac{\Delta \ln N_A}{\Delta T} = -\frac{Q^*}{kT^2}. \quad (32)$$

Ist $Q^* > 0$, so folgt, daß in dem Raum mit der tieferen Temperatur die Konzentration von A die höhere ist.

Anschaulich bedeutet das Resultat, daß dem osmotischen Diffusionsstrom aus dem kalten Raum mit der höheren Konzentration dadurch das Gleichgewicht gehalten wird, daß aus dem warmen Raum trotz der kleineren Teilchenzahl ebenso viele zum Eindringen führende, aktivierte Stöße gegen die Membran ausgeführt werden können, weil die Temperatur höher ist. Zwar ist die totale Stoßzahl pro cm^2 geringer, aber der einzelne Stoß hat eine größere Chance, erfolgreich zu sein.

Die Struktur aufsteigender H_2 - O_2 -Flammen

Von GÜNTHER BÖHM und KLAUS CLUSIUS*

(Z. Naturforsch. 3a 386—391 [1948]; eingegangen am 4. Juni 1948)

Die Struktur aufsteigender Wasserstoff-Flammen kann durch die Zumischung von Chromylchlorid oder von Nickelcarbonyl sichtbar gemacht werden. Diese Verbindungen zerfallen in der Flammenfront unter Abscheidung fester, thermisch aufglühender Stoffe, so daß die Flammenkonturen genau erkennbar werden. Die Dichte, die Wärmeleitfähigkeit usw. des Gasgemisches wurde durch Zusätze von CO_2 , SO_2 , SiCl_4 und SF_6 sowie durch Änderung des Druckes variiert. Die aufsteigenden H_2 -Flammen besitzen, wie schon früher vermutet, keine einheitliche Brennfläche, sondern eine durch Diffusions- und Strömungsvorgänge bedingte Struktur der Flammenfront, die je nach den Konzentrationsverhältnissen alle Abstufungen von völliger Geschlossenheit bis zum Zerfall in viele Einzelflammen durchläuft. Die Zahl dieser Flämmchen läßt sich mit ihrem Durchmesser in einen elementaren Zusammenhang bringen. Außerdem läßt sich zeigen, daß schon die Aufwärtsbewegung des einzelnen Flämmchens ein turbulenter Vorgang ist.

1. In zwei Arbeiten haben wir das Wesen der aufsteigenden Wasserstoff-Flammen in mageren Gemischen, d. h. in der Nähe der unteren Zündgrenze, weitgehend aufgeklärt¹. In einer verti-

* Zürich, Rämistr. 76.

¹ K. Clusius, W. Kölsch u. L. Waldmann, Z. physik. Chem., Abt. A **189**, 131 [1941]; K. Clusius u. G. Faber, Z. Naturforsch. **2a**, 97 [1947].

kalen Gassäule genügt bereits eine Beimischung von 4% H_2 , damit bei der Zündung von unten eine stetig nach oben fortschreitende Flamme zustandekommt. Zündet man die Gassäule aber oben, so sind mindestens 9% H_2 notwendig, damit eine Flamme abwärts läuft. Die aufsteigende Flamme verzehrt den Wasserstoff nur unvoll-



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

ständig und wird, wie zuerst P. Hardeck vermutet hat, durch Zudiffusion von Wasserstoff in die Flammenfront der konvektiv aufsteigenden Gasmasse ernährt². Die dominierende Bedeutung der Diffusion konnte dadurch bewiesen werden, daß in einem bestimmten Rohr die Zündgrenze für H_2 bei 3,80%, für D_2 aber bei 5,30% lag. Das Verhältnis dieser beiden Konzentrationen $5,30/3,80 = 1,39$ ist sehr nahe das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten von H_2 und D_2 gegen Sauerstoff, das sich zu $1,37_5$ berechnet. Dieser Diffusionsmechanismus hat auch Entmischungseffekte zur Folge. Benutzten wir etwa ein Gemisch von $H_2:D_2 = 1:1$, so verbrannte der leichte Wasserstoff wegen seiner größeren Beweglichkeit bevorzugt, so daß im Verbrennungswasser der leichte, im Restgas der schwere Wasserstoff bis maximal 1:2,2 angereichert wurde.

Der auffällige und bemerkenswerte Umstand, daß die aufsteigende Flamme nur einen Teil des verfügbaren Wasserstoffs verzehrt, veranlaßte uns zu der Annahme, daß die Flamme keineswegs den gesamten Rohrquerschnitt homogen erfüllt, sondern in Form eines räumlichen, langgezogenen Netzes das Rohr durchstreichen muß, wobei die Dicke der Flammenfäden und die Weite der Maschen von den Mischungsverhältnissen abhängen. W. Jost hat das Eigentümliche dieser aus den Experimenten zwangsläufig folgenden Betrachtung nachdrücklich hervorgehoben: Es handelt sich hier um den sonst nicht auftretenden Fall, daß in einem zunächst homogenen reaktionsfähigen System durch den Reaktionsablauf scharfe räumliche Diskontinuitäten hervorgerufen werden³. Auf seine Veranlassung hat H. Behrens stationäre Flammen untersucht und z. B. an H_2 - CO_2 - O_2 -Gemischen auf Glasfrittenbrennern den Zerfall der Flamme in einzelne strahlenförmige Fäden festgestellt; ferner beobachtete er in überfetteten Kohlenwasserstoff-Luft-Flammen eigentümliche Aufteilungsvorgänge der Brennfläche⁴.

2. Bei den aufsteigenden, nichtstationären Wasserstoff-Flammen ist der Nachweis ihrer Struktur hauptsächlich wegen der außerordentlichen Schwäche der Lichterscheinung schwierig.

² Zitiert bei F. Goldmann, Z. physik. Chem., Abt. B 5, 307 [1929].

³ W. Jost, Z. physik. Chem., Abt. A 193, 332 [1944]; Naturwiss. 33, 297 [1946].

⁴ H. Behrens, Naturwiss. 32, 297 [1944] u. Marburger Habilitationsschrift 1944.

Diese Flammen sind nur dem ausgeruhten Auge im völlig verdunkelten Raum sichtbar, wobei man aber außer der allgemeinen Form einer aufsteigenden, leuchtenden Wolke keine Einzelheiten erkennen kann. In der vorliegenden Arbeit haben wir diese Schwierigkeit durch die Zugabe kleiner Mengen von gasförmigen Anfärbesubstanzen, im folgenden einfach „Färber“ genannt, überwunden. Der Gedanke besteht darin, daß sich als Färber Verbindungen eignen sollten, die in der Flammenfront unter Abscheidung fester, aufglühender Stoffe thermisch zerfallen, während sie in dem nicht von der Flamme erfaßten Teil des Rohres stabil sind und ihn dunkel lassen. So konnten die vermuteten Flammenstrukturen tatsächlich sichtbar gemacht werden.

Als geeigneter Färber erwies sich Chromylchlorid, CrO_2Cl_2 , das unverbrennlich ist, aber eine Wasserstoff-Flamme bei der Zumischung durch abgeschiedenes festes Chromoxyd zum hellen Leuchten bringt. Ein Partialdruck von 0,3% war für unsere Versuche am zweckmäßigsten. Die Wasserstoff-Flammen wurden dann durch eine kräftige, dunkelorange-rote Leuchterscheinung wundervoll sichtbar. Weiter war Nickelcarbonyl, $Ni(CO)_4$, geeignet, von dem wir hofften, daß es durch das beim Zerfall frei werdende und verbrennende Kohlenoxyd eine Helligkeitssteigerung bringen würde. Der Unterschied gegen Chromylchlorid war aber gering. Erst mehr als 1% des Zusatzes verbesserte die Helligkeit der schön orangefarbenen Flammen etwas. Dann wurden jedoch vorher erkennbare Einzelheiten verwischt; außerdem scheinen zu hohe Nickelcarbonylzusätze die Zündgrenze bereits erheblich herabzusetzen und den Umsatz zu katalysieren. Ähnliche Eignung hat Eisenpentacarbonyl, $Fe(CO)_5$, mit dem wir einige Versuche ausführten. Zusätze von Aromaten, wie Toluol und dgl., wurden erprobt; sie wirkten aber nicht als Färber, da unter den für aufsteigende Flammen erforderlichen Versuchsbedingungen sofort vollständige Verbrennung ohne Rußbildung erfolgt. Einen entscheidenden Fortschritt würde erst ein Färber bringen, der beim Zerfall ein helles Luminiszenzlicht ausstrahlt. Erwägenswert scheint auch der Gedanke, einen vorbelichteten staubförmigen Phosphor in den Gasraum zu bringen, der in der Flammenfront thermisch plötzlich ausgeleuchtet wird. Sonst bleibt man auf die Strahlung des Kontinuums fester Körper bei der Flammentempe-

ratur von etwa 1000° abs. beschränkt. Infolgedessen war die Leuchterscheinung zur subjektiven Beobachtung wohl ausreichend hell, ließ sich aber trotz vieler, von Hrn. cand. chem. R. Mand verwendeter Mühe nicht photographisch festhalten. Dies dürfte am ehesten mit der Töplerschen Schlierenmethode möglich sein, wobei man auf einen Zusatz von Färbem überhaupt verzichten kann. Im Augenblick müssen wir uns damit begnügen, die wichtigsten Beobachtungen zu beschreiben und durch Skizzen zu erläutern.

3. Wir untersuchten die aufsteigenden H_2 -Flammen nicht nur in Luft und Sauerstoff, sondern auch in Gemischen von O_2 mit CO_2 , SO_2 , $SiCl_4$ und SF_6 . Durch Erhöhung des Molgewichts wird die Konvektion begünstigt und die Wärmeleitung im kalten Gas an der Flammenfront herabgesetzt. Es zeigte sich, daß die gesuchten Erscheinungen dabei wirklich deutlicher hervortraten als in reinem Sauerstoff. Freilich wird durch diese Zusätze die Zündgrenze teils wegen ihrer kettenbrechenden Wirkung, teils wegen ihrer größeren Molwärme nach höheren H_2 -Gehalten verschoben. Diesen Einfluß haben wir im einzelnen ebenso wenig untersucht wie die nach der Verbrennung vorhandenen Reaktionsprodukte, da es uns nur auf das Aussehen der Flamme selbst ankam. Eine wichtige Variable war noch der Druck; bei Unterdruck wird die Diffusion des Wasserstoffs verbessert, die Konvektion jedoch herabgesetzt, ohne daß sich an der Wärmeleitfähigkeit, der Zähigkeit und der Molwärme des Gemisches viel ändert.

4. Als Verbrennungsgefäß diente meist ein 110 cm langes Glasrohr R von 5 cm Durchmesser (Abb. 1), an dessen einem Ende eine 5 mm lange Funkenstrecke mit Aluminiumelektroden angebracht war. In der Rohrmitte befand sich ein mit Schliff versehener Ansatz und ihm gegenüber ein Blindstutzen; um beide war das Rohr wie um eine Achse drehbar. Während der Füllung und einige Zeit danach wurde es in horizontale Lage gedreht, so daß eine Schichtung der Gase durch Diffusion rasch zerstört wurde. Zur Zündung diente erst ein 10-KV-Induktorium. Als sich jedoch die Elektroden mit einer dünnen Schicht von Reaktionsprodukten bedeckt hatten und die halogenhaltigen Gase sowie Schwefeldioxyd verwendet wurden, war die Durchbruchfeldstärke bis auf ein mehrfaches gegenüber Luft heraufgesetzt, so daß erst ein 40-KV-Transformator zur Zündung reichte. Die gewünschte Mischung stellten wir durch Füllen des evakuierten Rohres mit den reinen Gasen bis zu dem entsprechenden Partialdruck her, der am Manometer M abgelesen wurde. Dieses war durch ein gekühltes U-Rohr vor dem Zutritt der Färber geschützt, die

sonst das Quecksilber verunreinigten. Reiner Wasserstoff wurde einem Vorratskolben H entnommen. Die Zusatzgase befanden sich in dem 25 l fassenden Ballon B. Sie konnten mit flüssiger Luft in T auskondensiert und durch Verdampfen bis zum gewünschten Druck nach R übergeführt werden. Luft bzw. Sauerstoff wurde, CO_2 -frei und getrocknet, langsam durch die Falle F geleitet und darin mit den auf bestimmter Temperatur flüssig gehaltenen Färbem gesättigt; war der gewünschte Partialdruck des Färbem im Rohr erreicht, so ließ man den restlichen Anteil durch den Hahn C direkt in die Apparatur. Beim Durchleiten

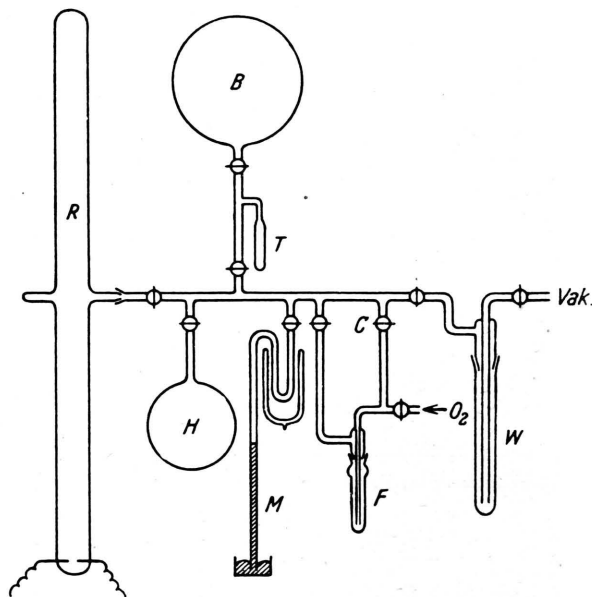


Abb. 1. Anordnung zum Studium „gefärbter“ aufsteigender Wasserstoff-Flammen.

des Sauerstoffs durch Nickelcarbonyl ist Vorsicht geboten. Ohne erkennbare Ursache, vielleicht durch Nickelspuren katalytisch ausgelöst, erfolgten dabei verschiedentlich recht heftige Explosionen, durch die stets ein Teil der Apparatur zertrümmert wurde. Da die Verwendung des Nickelcarbonyls kaum Vorteile gegenüber dem Chromylchlorid bot, wurde später meist nur letzteres verwendet. Beim Evakuieren wurden die Restgase größtenteils in der Falle W ausgefroren, um die Quecksilberhochvakuum- und Ölpumpe zu schützen. Nach jedem Versuch wurde das Verbrennungsrohr sorgsam gereinigt.

Eine Reihe von Versuchen führten wir schließlich noch in einem starkwandigen Glaszylinder von 10 cm lichter Weite und 95 cm Länge aus. Bei dieser Weite ist der Wandeneinfluß auf die in der Mitte aufsteigenden Flammen verschwindend gering.

5. Etwa 70 Versuche wurden angestellt, von denen wir einzelne typische Beobachtungen herausgreifen, um anschließend das Verhalten der Flammen zusammenfassend zu beschreiben.

a) 5-cm-Rohr, 6% H_2 , 94% trockene, CO_2 -freie Luft und 0,18% CrO_2Cl_2 , Gesamtdruck 600 mm. Bei der Zündung entwickelte sich eine ~ 20 cm lange, orangerote Flamme. Sie durchlief mit nach oben konvex ausgebuchtetem Kopf, einer langgezogenen Glocke vergleichbar, in deren Innerem keine Verbrennung stattzufinden schien, das Rohr. Der Flammenmantel besaß eine deutliche Struktur von vielen helleuchtenden roten Linien (Abb. 2). Im Kopfteil waren die Fäden hin- und hergekrümmt und scharf, seitlich dagegen verhältnismäßig gerade, um gegen das untere Ende hin zu verschwimmen. Der Fadenabstand betrug etwa 5 mm. Offenbar sind die Fäden die eigentlichen Zentren der Verbrennung; aber auch zwischen ihnen scheint noch teilweise das Gemisch sich umzusetzen; wie aus einem gleichmäßigen, wenn auch viel schwächeren Leuchten hervorgeht. Setzte man den Wasserstoffgehalt hinauf, so nahm die Zahl der Fäden zu, gleichzeitig wurden sie feiner und traten gegen den Untergrund immer mehr zurück, bis ab 7% H_2 keine Struktur mehr zu erkennen war und die Flamme ein homogenes Aussehen bekam. Ging man umgekehrt mit der H_2 -Konzentration herunter, so rückten die Fäden weiter auseinander und wurden deutlicher.

b) 5-cm-Rohr, 6% H_2 , 20% O_2 , 74% SO_2 , 0,3% CrO_2Cl_2 , 600 mm Gesamtdruck. Es bildeten sich beim Zünden etwa 15 kleine, halbkugelige Flämmchen von 4 mm Durchmesser, die mit dem Pol nach oben gerichtet waren und unten offen zu sein schienen (Abb. 3). Sie verteilten sich ohne erkennbare Ordnung auf etwa 5 cm Länge und brannten mit bedeutend kleinerer Geschwindigkeit (~ 25 cm/sec) als die das Rohr erfüllenden Flammen (~ 40 cm/sec) in unregelmäßiger Zickzackbahn nach oben. Die Art dieser taumelnden Bewegung erinnerte an das Aufsteigen nicht zu großer Luftblasen im Wasser. Bei weiteren Zündungen entstanden nochmals vereinzelt, dann sehr gut zu beobachtende Flämmchen. Manche teilten sich hinter der Zündstelle und stießen sich beim Aufsteigen deutlich ab. Diese Beobachtung liegt ganz im Sinne von Josts Bemerkung, daß zwei durch Diffusion ernährte Zentren wegen der Verarmung des Brennstoffs zwischen ihnen auseinanderstreben müssen. Gelegentlich führte aber die unregelmäßige Hin- und Herbewegung beim Aufsteigen zu einer zufälligen Vereinigung, wenn der Raum zwischen zwei Flämmchen auf höhere Temperatur gebracht war, so daß die mangelnde

Zudiffusion an Frischgas durch größere Reaktionsgeschwindigkeit ausgeglichen wurde. Nach mehrfacher Zündung ist man bei den letzten Flämmchen in unmittelbarer Nähe der Zündgrenze. Man sieht dann, wie einzelne Flämmchen auf ihrem Wege nach oben absterben und als kaum noch sichtbare Pünktchen im Gasraum verlöschen. Bei 7% H_2 bildeten sich etwa 50 einzelne Flämmchen, verteilt auf rund 20 cm Länge, die am zahlreichsten in der Spitze und den Wandbezirken waren, so daß insgesamt ein ähnlicher

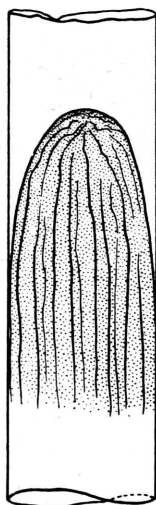


Abb. 2.

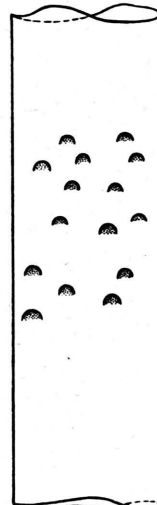


Abb. 3.

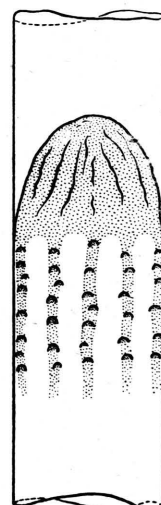


Abb. 4.

Abb. 2. Aufsteigende Flamme mit Fadenstruktur.

Abb. 3. Aufsteigende isolierte Einzelflämmchen.

Abb. 4. Aufsteigender Flammenkopf mit nachfolgenden Flammen-„Tentakeln“.

Eindruck wie bei den geschlossenen Flammen der Wasserstoff-Luft-Gemische entstand. Bei 7,5% H_2 lodern an der Spitze der Erscheinung einzelne Flammenzungen, denen mit etwas geringerer Geschwindigkeit vielleicht 100 Flämmchen folgen. Erreicht der H_2 -Gehalt 8%, so erscheint ein geschlossener Flammenkopf mit feiner Fadenstruktur, dem wieder an 100 Flämmchen, aber nur in Nähe der Wand, nacheilen.

Die Flammen verzehren bei höherem H_2 -Gehalt so viel Wasserstoff, daß die untere Zündgrenze nach der ersten Zündung unterschritten wird, so daß ein wiederholtes Zünden hier unmöglich ist. Bei 6% H_2 und 300 mm Gesamtdruck erscheinen 5–6 flächige Einzelflammen von 5–15 mm Durchmesser; sie sind also erheblich größer als bei 600 mm Druck. Mit abnehmendem SO_2 -Gehalt und konstanter H_2 -Konzentration (d. h. abnehmender

Konvektion und zunehmender Wärmeleitfähigkeit) werden die Flämmchen ebenfalls größer, während sie langsamer aufsteigen.

c) Wie wesentlich der Einfluß von Strömungsvorgängen bei diesen Flammen ist, geht aus einer hübschen Erscheinung hervor, die bei mittleren Molgewichten des Gases von 40 bis 50 und H_2 -Gehalten von 5–6% in O_2 -Mischungen mit CO_2 , SO_2 , $SiCl_4$ und SF_6 ziemlich regelmäßig auftrat. Ein geschlossener kleiner Flammenkopf zog in regelmäßiger Teilung 10 bis 15 aus Flämmchen gebildete „Tentakeln“ hinter sich her; so bei einem Versuch mit 75% CO_2 , bei 45 und 55% SO_2 und 10% $SiCl_4$ -Dampf (Abb. 4). Bei 6–7% H_2 lag das mittlere Molgewicht bei 50 bis 60; bei 10% H_2 und 75% SF_6 zeigte sich die Erscheinung nur noch schwach. Sie entspricht dem Befund des Zerfalls der Brennfläche in Täler und Höhenrücken in den Kohlenwasserstoff-Luft-Gemischen von Behrens.

d) 10-cm-Rohr, 4,5 % H_2 , 95,2 % Luft, 0,3 % CrO_2Cl_2 , 600 mm Gesamtdruck. Beim Zünden stiegen einzelne Flämmchen hoch, die sich aufteilten, so daß im oberen Rohrende 20–30 Flämmchen von etwa 6 mm Durchmesser auftraten. Hier konnte noch öfter gezündet werden. Die letzten Flämmchen hatten nur noch ~ 4 mm Durchmesser. Mit steigendem H_2 -Gehalt nahmen Zahl und Größe der Flämmchen rasch zu. Schon bei 5% H_2 bildete sich eine geschlossene Kuppe, auf die noch ~ 30 einzelne Flammen regellos in den kühleren und daher H_2 -reicheren Wandbezirken verteilt folgten. Bei 6% H_2 hatte die Länge des geschlossenen Flammenkopfes weiter zugenommen, und die nachfolgenden Flammen begannen sich hintereinander in „Tentakeln“ von etwa 2 cm Durchmesser zu ordnen. Wegen der großen Dimensionen dieser Struktur kam sie im 5-cm-Rohr offensichtlich nicht zur Ausbildung. Ab 7% H_2 war keinerlei Struktur mehr zu erkennen, und der im Restgas auftretende Wasserstoff konnte nur noch aus der Wandschicht stammen.

e) Ein Versuch mit $Fe(CO)_5$ als Färber war insofern bemerkenswert, als er im 5-cm-Rohr die Aufteilung der Brennfläche in Einzelflämmchen in einem Gemisch von 4,17% H_2 mit trockener CO_2 -freier Luft zeigte. Damit ist dargetan, daß die Inertgase hohen Molgewichts für das Zustandekommen der Einzelflämmchen auch im engeren Rohr nicht unbedingt nötig sind, wenn sie auch die Erscheinung begünstigen. Es entwickelte sich nach der Zündung eine hell leuchtende Kuppe,

die schnell schwächer wurde und sich in Flammertupfen auflöste, ohne die Kuppenform zu verlieren. Die Flamme bot das gleiche Bild wie die Behrensschen Glasfritten-Aufnahmen. Vor der Mitte des Rohres erlosch die Flamme.

Zusammenfassend läßt sich also folgendes sagen: Unmittelbar an der unteren Zündgrenze entsteht ein halbkugeliges Flämmchen von ~ 4 mm Durchmesser, das selbständig mit 20–25 cm/sec Geschwindigkeit das Rohr durchläuft. Bei steigendem H_2 -Gehalt bringt das erste Flämmchen durch Teilung weitere zum Entstehen, deren Zahl und Größe mit der Wasserstoffkonzentration zunehmen. Es bilden sich ungeformte Flammestücke von 1 cm² und mehr Fläche aus, die sich teilweise zusammenschließen. Mit weiter steigendem H_2 -Gehalt bilden sich geschlossene Flammekuppen, in denen Diffusionsvorgänge durch die heller leuchtenden Fadenzentren noch deutlich abstechen. Auf die Flammeköpfe folgen selbständige Flammen, die sich bei noch höheren H_2 -Gehalten regelmäßig anordnen. Die Flammeköpfe werden dabei immer länger, und die Fadenstruktur wird immer feiner. Sie verschwindet ganz, noch bevor die Grenze der allseitigen Flammenausbreitung erreicht ist.

6. Abschließend machen wir zwei Überlegungen. Die erste bezieht sich auf die Zahl der in einem Rohr an der Zündgrenze überhaupt möglichen Flämmchen.

Jedes einzelne Flämmchen durchstreicht einen zylindrischen Raum, der seinem Durchmesser entspricht, und in dem es den vorhandenen Wasserstoff vollkommen verzehrt. Wie schon in den früheren Arbeiten auseinandergesetzt wurde, reicht bei mageren Gemischen dieser Wasserstoff bei weitem nicht aus, um das Gas auf die Verbrennungstemperatur von $\sim 1000^\circ$ abs. aufzuheizen. Daher muß aus der Umgebung Wasserstoff zudiffundieren, in unmittelbarer Nähe der Zündgrenze sogar bis 80%. So entzieht ein Flämmchen von 4 mm Durchmesser tatsächlich einem Zylinder von etwa 12 mm Durchmesser den Wasserstoff. Hat das Rohr den Durchmesser d und die Flamme den Durchmesser r , so können unmittelbar an der Zündgrenze höchstens $(d/r)^2$, d. h. im 5-cm-Rohr etwa 16, Flammen aufsteigen.

Diese Anzahl wird nie erreicht. Der Zündfunke erfährt nämlich nur einen kleinen Teil des Rohrquerschnittes, und die wenigen aufsteigenden Flämmchen können sich nur durch Teilung ver-

mehren. Diese erfordert aber eine bestimmte Zeit, woraus sich die Tatsache erklärt, daß in mageren Gemischen in längeren Röhren höhere Umsätze erreicht werden als in kürzeren, da die Flämmchen länger Gelegenheit zur Teilung haben.

Ferner hängt damit die Beobachtung zusammen, daß bei wiederholter Zündung von sehr mageren Gemischen die letzten einzelnen Flämmchen das obere Rohrende selten erreichen, sondern vorher verlöschen. Es ist eben bei den vorausgehenden Zündungen infolge der zunehmenden Flammenteilung beim Aufsteigen im oberen Rohrende ein stärkerer Verbrauch von Wasserstoff als in der Nähe der Funkenstrecke eingetreten. Dann reicht die Konzentration des Wasserstoffs wohl unten zur Erzeugung eines Flämmchens aus, sie liegt aber im oberen Teil bereits unter der Zündgrenze.

Mit steigendem H_2 -Gehalt erfolgt die Teilung der Flämmchen leichter, außerdem nehmen diese an Zahl und Größe zu. Entsprechend dem höheren H_2 -Gehalt nimmt zugleich der Minstdurchmesser des einzelnen Diffusionszylinders ab, um an der Grenze der allseitigen Flammenausbreitung mit dem Flämmchendurchmesser zusammenzufallen, womit die geschlossene homogene Flammenfront gebildet ist. Wegen der zunehmenden Wärmeentwicklung kommt es schon vorher zu einem teilweisen Umsatz in den Diffusionsräumen, wie an deren schwachem Leuchten erkannt werden kann.

7. Die zweite Bemerkung bezieht sich auf die Aufwärtsbewegung der Einzelflämmchen in der Nähe der unteren Zündgrenze. Idealisiert man ein solches Flämmchen durch eine heiße Gaskugel, die im kalten Gas hochsteigt, so fragt es sich, ob diese Bewegung laminar oder turbulent ist. Der Umstand, daß ein dauernder Substanztausch zwischen heißem und kaltem Gas erfolgt und daß wahrscheinlich lebhaftere Strömungsvorgänge in der Kugel selbst stattfinden, schließt laminare Vorgänge eigentlich von vornherein aus.

Benützt man versuchsweise das Stokessche Gesetz in der Form

$$v = \frac{2}{9} \frac{r^2 g (\varrho_k - \varrho_h)}{\eta} \text{ bzw. } r = \sqrt{\frac{9 \eta v}{2 g (\varrho_k - \varrho_h)}}$$

(mit $\eta = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-1} \text{ sec}^{-1}$; $v = 25 \text{ cm sec}^{-1}$; $g = 981 \text{ cm sec}^{-2}$; $\varrho_k = 0,00105 \text{ g cm}^{-3}$; $\varrho_h = 0,00031 \text{ g cm}^{-3}$), so erhält man einen Flammenradius r von 1,6 mm, während etwa 2 mm beobachtet wur-

den. Diese Übereinstimmung dürfte aber zufälliger Natur sein, da bei unseren Versuchen die Voraussetzung für die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes, daß nämlich die Reynoldssche Zahl

$$R = \frac{v r \varrho_k}{\eta}$$

klein gegen 1 ist, nicht zutrifft⁵. Aus den obigen Werten ergibt sich vielmehr die Reynoldssche Zahl zu 28.

Onsager und Watson haben experimentell gezeigt, daß bei konvektivem Gasumlauf zwischen einer vertikalen heißen und einer ebensolchen kalten Platte die laminare Strömung bereits bei Reynoldsschen Zahlen von 25 in Turbulenz umschlägt, während in Medien ohne Temperaturgradienten erst Werte von 1000 und mehr kritisch sind⁶. Wir werden so zu der Annahme geführt, daß selbst das Aufsteigen einzelner Flämmchen in unmittelbarer Nähe der Zündgrenze turbulent erfolgt. Dafür spricht auch das unruhige Hin- und Herbucken des Flämmchens beim Aufsteigen, das eher durch hydrodynamische Querkomponenten der Auftriebskraft als durch statistische Schwankungen der Wasserstoffkonzentration in der Nähe der Flammenfront zustandekommt.

Mit dieser Feststellung rückt freilich die absolute Berechnung der Mindestgröße einer steigfähigen Flamme in unerreichbare Ferne. Qualitativ darf man erwarten, daß der Flammenradius etwa umgekehrt proportional der Wurzel aus Molgewicht und Druck sein wird. Tatsächlich wurden die Flammen mit abnehmendem Druck größer, und bei einer Mischung von 8,5% H_2 , 22,5% O_2 und 69% SF_6 , der ein mittleres Molgewicht von 108 zukommt, beobachteten wir Flämmchen von nur 2 mm Durchmesser bei einer Steiggeschwindigkeit von 20 cm/sec.

8. Durch die beschriebenen Versuche kann die eingangs berührte Frage qualitativ als gelöst angesehen werden. Denn die geforderte Inhomogenität der Flammenfront, zu der wir auf Grund unserer quantitativen Untersuchung der Reaktionsprodukte gelangt waren, läßt sich tatsächlich sichtbar machen und objektiv nachweisen.

Unser bester Dank gehört Hrn. Dr. Drucker von der Anorganischen Abteilung des Bayer-Werkes Leverkusen für die freundliche Überlassung von Schwefelhexafluorid. Die Untersuchung wurde im Physikalisch-chemischen Institut der Universität München ausgeführt.

⁵ S. z. B. A. Sommerfeld, Mechanik der deformierbaren Körper, Leipzig 1945, S. 237 ff.

⁶ L. Onsager u. W. W. Watson, Physic. Rev. 56, 474 [1939].