

Wir verfahren darum umgekehrt. Die aus der Literatur^{5, 6, 7, 8} bekannten und als hinreichend gesichert geltenden E_1 - und E_2 -Schicht-Rekombinationskoeffizienten ($1 \cdot 10^{-8}$ und $5 \cdot 10^{-9}$) setzen wir in Gl. (1) ein und bestimmen den Verlauf von ΔJ in einer jeden Schicht nach 11.37 Uhr. So errechnen sich die in Abb. 2 eingetragenen mittleren Werte von $\Delta J/J_0$ für die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Meßpunkten von Abb. 1. J_0 soll wieder die mittlere, normale Trägerproduktion für dasselbe Zeitintervall bedeuten, für das auch ΔJ bestimmt wurde. Die Trägerproduktion steigt also sowohl in der E_2 - wie in der E_1 -Schicht noch einmal gegen 13.00 Uhr an. Dieses Ergebnis ist insofern wesentlich, als es für die Realität des scheinbar isolierten Meßwertes der Grenzfrequenz der E_2 -Schicht um 13.00 Uhr spricht.

Daß die nochmalige Erhöhung der Trägerproduktion um 13.00 Uhr in den einzelnen Schichten sehr verschieden ist — sie ist am größten in der E_2 -Schicht, geringer in der E_1 -Schicht und mit guter Näherung sicherlich gleich Null in der F_2 -Schicht —, läßt darauf

schließen, daß verschiedene Spektralbereiche für die Ionisierung in den einzelnen Schichten verantwortlich sind. Dieses Ergebnis ist für die E_1 - und F_2 -Schicht bekannt und für die E_1 - und E_2 -Schicht bereits an anderer Stelle von uns vermutet worden⁹.

Es erhebt sich noch die Frage, ob diese Beobachtungen die seinerzeitigen Vermutungen widerlegen, nämlich, daß die E_2 -Schicht durch solare, neutrale Korpuskeln erzeugt wird. Es ist kaum zu bezweifeln, daß der erste Anstieg der Grenzfrequenz während der Hauptphase des Mögel-Dellinger-Effektes auch in der E_2 -Schicht durch solare Wellenstrahlung hervorgerufen worden ist. Das beweist aber noch nicht, daß auch die normale Ionisation der E_2 -Schicht die gleiche Ursache hat. Eine eindeutige Klärung, ob Wellenstrahlung oder Korpuskeln für die normale Ionisierung in der E_2 -Schicht verantwortlich zu machen sind, können Beobachtungen während einer Sonnenfinsternis ergeben.

⁹ W. Becker u. W. Dieminger, Naturwiss. 37, 90 [1949].

Temperaturmessungen an leuchtenden Flammen

VON HANS BEHRENS* und FRITZ RÖSSLER**

(Z. Naturforsch. 5a, 311—317 [1950]; eingegangen am 8. April 1950)

Die optisch meßbare Temperatur von Rußteilchen in Flammen wird zumeist der Temperatur des Verbrennungsgases gleichgesetzt. Zur Prüfung dieses Vorgehens ist eine getrennte Bestimmung beider Temperaturen von Bedeutung. Es werden daher eine stark und eine schwach leuchtende Acetylenflamme und eine spezielle Benzolflamme untersucht. Gemessen werden die Farbtemperatur und die schwarze Temperatur der Rußteilchen sowohl mittels visueller als auch photographischer und photoelektrischer Methode. Auf Grund eines früher angegebenen neuen Verfahrens läßt sich daraus die wahre Temperatur berechnen. Während für die stark leuchtende Acetylenflamme gute Übereinstimmung zwischen der optisch gemessenen und thermodynamisch errechneten Temperatur vorliegt, ist die Temperatur der Rußteilchen in der Benzolflamme wesentlich über der thermodynamisch errechneten Temperatur der Verbrennungsgase gelegen. Diese Übertemperatur des Rußes wird durch Radikalrekombination an den Rußteilchen unter Übertragung der frei werdenden Rekombinationswärme erklärt. Es wird gefolgert, daß die Temperaturen der Rußteilchen und des Verbrennungsgases immer dann genügend übereinstimmen, wenn die Rußkonzentration in der Flamme groß gegen die Konzentration rekombinierender Radikale ist.

I.

Schack¹ hat seinerzeit die Frage behandelt, wie weit die Rußteilchen einer Kohlenwasserstoff-Flamme die Temperatur des umgebenden Gases annehmen. Er verglich dabei Wärmeübergang und

Wärmeausstrahlung miteinander. Von den makroskopisch gemessenen Daten extrapolierte er auf die kleinen Abmessungen der Rußteilchen und fand wegen des bei diesen Dimensionen erheblichen Wärmeüberganges eine Temperaturdifferenz von nur 1° zwischen Gas und Rußteilchen.

* Weil am Rhein, Marktstr. 56.

** Weil am Rhein, Unterbaselweg 27.

¹ A. Schack, Z. techn. Physik 6, 530 [1925].



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.

Zusammen mit den Messungen von Ladenburg² und Nichols³, die für Rußteilchen und umgebendes Gas gleiche Temperatur fanden, glaubte man sich daher berechtigt, stets Temperaturgleichheit zwischen Gas und Rußteilchen anzunehmen⁴. Um so wichtiger ist es, daß in der vorliegenden Arbeit eine spezielle Flamme gefunden werden konnte, bei der diese Gleichheit durchaus nicht gegeben ist.

Wird aus der optischen Messung der Rußstrahlung eine zu hohe Temperatur gefunden, so sind dabei die Fälle zu unterscheiden, daß die Rußteilchen eine Übertemperatur gegenüber den Verbrennungsgasen haben — Nichteinstellung des Wärmegleichgewichtes — oder daß die Verbrennungsgase mit den Rußteilchen zusammen eine Übertemperatur gegenüber der für chemisches Gleichgewicht errechneten Temperatur haben; letzteres kann dann eintreten, wenn das chemische Gleichgewicht intermediär oder endgültig nicht eingestellt ist. Da bei leuchtenden Flammen vorwiegend die Temperatur der Rußteilchen bestimmt wird, was neuerdings⁵ in besonders einfacher und bequemer Weise möglich ist, ist die Entscheidung der oben dargelegten Fragen wichtig. Denn die vorwiegend interessierende Temperatur ist diejenige der Flammengase.

II. Beschreibung und Herstellung der Flammen

Wie bereits in früheren Untersuchungen dargelegt⁶, kann der Ruß in einer normalen Flamme mit Brennkessel unter Vormischung der Brenngase, im Gegensatz zur Diffusionsflamme, in verschiedener Weise aus dem Brennkessel austreten, nämlich entweder vorwiegend aus der Brennkesselspitze oder vorwiegend aus dem Kegelmantel. Die beiden Extremfälle sind bei der Benzol-Luft-Flamme einerseits und bei der Acetylen-Luft-Flamme andererseits verwirklicht. In den Abb. 1* und 2* sind beide Flammenbilder wiedergegeben, wie sie bei schwacher Rußbildung sich darbieten. Die natürliche Höhe der beiden Brennkessel beträgt etwa 1,5 cm. Wie früher ausgeführt, kommt der Typ der Benzolflamme dadurch zustande, daß die Rußbildung relativ früh in der Brennzone stattfindet und infolge Thermodiffusion wegen des hohen Temperaturgradienten in der Brennzone die Rußteilchen in Richtung des Brennkessels wandern und an

der inneren Kegelmantelfläche entlang durch Strömung zur Spitze gelangen, um dort schließlich auszutreten. Beim Acetylen erfolgt die Rußbildung relativ spät und der Temperaturgradient kommt nicht mehr zur Wirkung. Aus diesen Erörterungen ergibt sich, daß bezüglich der Temperatur der Rußteilchen nur für die Acetylenflamme klare Verhältnisse vorliegen, da die Rußteilchen der Benzolflamme aus dem Innern des Brennkessels mit undefinierter Temperatur austreten.

Für die Flammen niederer Kohlenwasserstoffe ergibt sich zumeist eine Überlagerung beider Typen; wir haben uns auf die Untersuchung der beiden Extremfälle beschränkt, wobei wir beim Acetylen noch eine stärker leuchtende, jedoch nicht rußende Flamme untersuchten.

Die Erzeugung der Flammen geschah in der üblichen Weise. Die Benzolflamme wurde dadurch hergestellt, daß ein Preßluftstrom durch eine Waschflasche mit Benzol geleitet wurde. Da bei Zimmertemperatur des Benzols eine zu fette Flamme entsteht, kann für quantitative Versuche eine Gemischregulierung dadurch erreicht werden, daß die Benzoltemperatur durch Kühlung der Waschflasche im Wasserbad herabgesetzt wird. Für qualitative Versuche erwies es sich als bequem, die Waschflasche auf Zimmertemperatur bzw. auf der sich durch die Verdunstungskälte einstellenden Temperatur zu belassen und die Gemischzusammensetzung durch eine parallelgeführte regelbare Luftleitung zu verändern. Die Rußbildung setzt bei einer Benzoltemperatur von 7,2°C ein, die Versuchsflamme selbst wurde bei einer Temperatur von 7,8°C hergestellt, bei welcher Temperatur ein feiner scharfer Rußstrahl aus der Kegelspitze austritt. Als Brennrohr wurde ein einfaches Glasrohr von etwa 8 mm innerem Durchmesser verwandt.

Die Acetylenflamme wurde durch einfaches Zusammenführen eines im Kippschen Apparat aus Calciumcarbid erzeugten Acetylenstromes mit Preßluft erzeugt. Die Gemischzusammensetzung wurde durch geeignete Kapillarströmungsmesser bestimmt. Wegen der etwas höheren Flammengeschwindigkeit wurde für die schwach leuchtende Flamme (Abb. 1) ein Brennrohr von etwa 5 mm Ø verwandt.

III. Messung der Temperatur

Die Spektren der Flammen sind in Abb. 3 dargestellt. Sie wurden mit dem Zeiß-GI-12-Spektro-

* s. Tafel S. 312 a.

² Ladenburg, Physik. Z. 7, 698 [1906].

³ Nichols, Physic. Rev. 10, 234 [1900].

⁴ H. G. Wolfhard u. W. G. Parker, Nature [London] 162, 259 [1948].

⁵ F. Rößler, Z. angew. Physik 2, 161 [1950].

⁶ H. Behrens, Habilitationsschrift Marburg 1944 (erscheint demnächst in Z. für physik. Chem.).

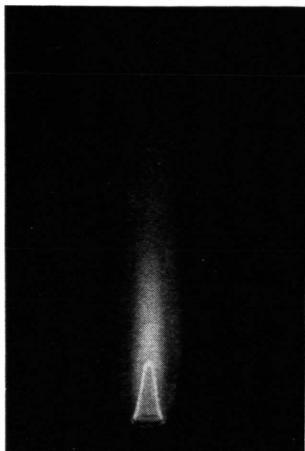


Abb. 1. Acetylen-Flamme
(schwach leuchtend).

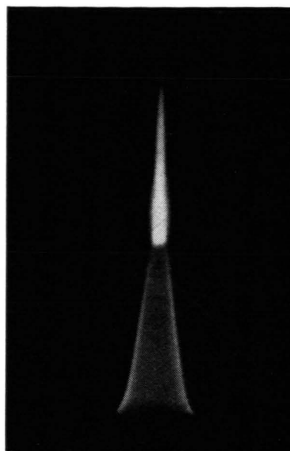


Abb. 2. Benzol-Flamme.

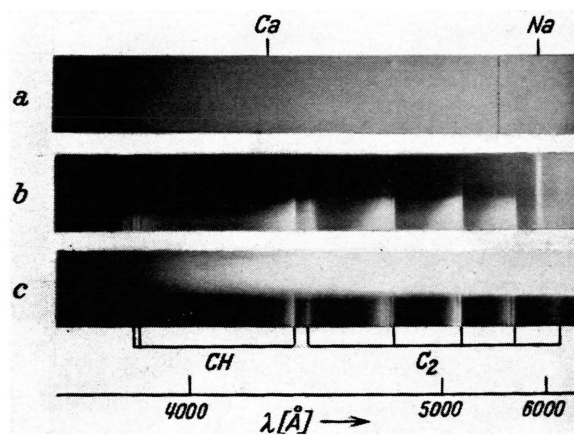


Abb. 3. Flammenspektren. a) Acetylen-Flamme (leuchtend); b) Acetylen-Flamme (schwach leuchtend, Abb. 1); c) Benzol-Flamme (Abb. 2).

N°	Flamme	Belichtungs- zeit sec	Bandlampe			
			Vergleichs- aufnahme			Stufen- blende Amp.
			Amp.	F	S	
83	Acetylen, stark leuchtend	3	10,0	2000	1822	15,0
84	Acetylen, schwach leuchtend	80	7,8	1600	1490	9,5
85	Benzol	600	7,3	1480	1390	8,75

Tab. 1. F = Farbtemperatur, S = Schwarze Temperatur.

graphen mit einer Spaltbreite von 0,20 mm aufgenommen. Dabei war die Flamme, im Verhältnis 100 : 42 verkleinert, so auf den Spalt abgebildet worden, daß die gesamte Flamme von dem Rohrende bis zu dem äußeren Kegel auf dem Spektrum in Erscheinung trat. Das Spektrum der leuchtenden Acetylenflamme (Spektrum a) enthält einheitlich über die gesamte Spalthöhe nur kontinuierliche Strahlung. Die eigentliche Brennzzone ist wegen der verhältnismäßig schlechten Durchsichtigkeit der Flamme nicht zu sehen. Es leuchten nur die Rußteilchen und es sind keine Linien zu beobachten (der schwarze Strich rührt von einer künstlichen Kennzeichnung der Wellenlänge her). Bei der schwach leuchtenden Acetylenflamme (Spektrum b) wird der Hauptanteil der sichtbaren Strahlung des äußeren Flammenkegels von der Na-Linie geliefert, außerdem ist ein schwaches Kontinuum überlagert. Schwach erscheinen noch die Ca-Linie 4227 Å und die CaO-Banden 5545 und 6245 Å, deren Wellenlängen mit den Angaben der Literatur⁷ übereinstimmen. Eine Verunreinigung der Flamme durch Ca ist verständlich, da das C_2H_2 aus CaC_2 entwickelt wurde. Die Flamme ist durchsichtig, daher ist das Spektrum der Brennzonen zu sehen. Es zeigt die Banden von C_2 , außerdem aber auch CH und möglicherweise noch CN. Die Benzolflamme (Spektrum c) liefert in ihrem Rußstrahl ein kontinuierliches Spektrum und in der Brennzzone wieder die genannten Bandensysteme. Verunreinigungen durch Na oder Ca sind spektroskopisch nicht zu beobachten.

Die Temperaturmessung geschah in allen drei Fällen unter alleiniger Verwendung der kontinuierlichen Strahlung. Dies war notwendig, da wir ja die Temperatur der Rußteilchen messen wollten. Im besonderen kann also die sonst normalerweise übliche Methode der Linienumkehr zur Temperaturmessung nicht verwendet werden. Mit Hilfe der bekannten

Methoden der photographischen Photometrie wurde die spektrale Energieverteilung in ihrer absoluten Größe bestimmt und daraus dann die den Flammen zuzuschreibenden Farb- bzw. schwarzen Temperaturen abgeleitet. Jede Platte enthält das Flammenspektrum, eine Vergleichsaufnahme mit der Bandlampe, eine Aufnahme mit einer Hansenschen Stufenblende zur Schaffung der Schwärzungskurven und zwei Aufnahmen eines Quecksilberbrenners zur Wellenlängeneichung. Alle zu photometrierenden Aufnahmen wurden bei der gleichen Belichtungszeit und unter den gleichen optischen Bedingungen gemacht.

Die geeichte⁸ Bandlampe wurde in der Stromstärke so einreguliert, daß sie bei gleichen Belichtungszeiten, wie sie bei der Flamme benutzt werden mußten, eine auswertbare Schwärzung lieferte. So wurde eine Zwischenschaltung von Schwächungsmitteln vermieden. Tab. 1 gibt eine Zusammenstellung der benutzten Daten für die photometrischen Aufnahmen. Verwendet wurde die Platte Lumière-Pandoro in Kombination mit dem Schott-Filter BG 14 (4 mm) zur Abschwächung der zu starken Rotempfindlichkeit der Platte. Die Photometrierung der Aufnahmen geschah mit Hilfe des Zeißschen Mikrophotometers.

Die Auswertung der photometrischen Aufnahmen auf dem Wege über die Schwärzungskurven ergibt das Verhältnis der spektralen Emissionen E_λ von Flamme zu Bandlampe. Trägt man dieses Verhältnis in logarithmischem Maßstabe als Funktion der reziproken Wellenlänge auf, so erhält man eine Gerade, deren Neigung die unbekannte Farbtemperatur F und deren Ordinate für $\lambda_0 = 6640 \text{ Å}$ die schwarze Temperatur S zu errechnen gestattet. Die quantitativen Beziehungen folgen sofort aus den Definitionsgleichungen für S bzw. die Farbtemperatur F , die auf dem Strahlungsgesetz in der Wienschen Form aufbauen.

$$\ln \frac{E_1}{E_2} = \frac{c_2}{\lambda} \left(\frac{1}{F_2} - \frac{1}{F_1} \right) + \ln \frac{p_{F_1}}{p_{F_2}}, \quad (1)$$

$$\ln \left(\frac{E_1}{E_2} \right)_{\lambda=\lambda_0} = \frac{c_2}{\lambda_0} \left(\frac{1}{S_2} - \frac{1}{S_1} \right). \quad (2)$$

⁷ A. G. Gaydon, Spectroscopy and combustion theory, Chapman and Hall, London 1948, S. 209.

⁸ Hrn. Prof. Hase, Hannover, danken wir vielmals für die Ausführung der Eichung.

Zeile	Art	Methode	Acetylenflamme		Leuchtende Benzolflamme
			stark leuchtend	schwach leuchtend	
I	Farb.-T.	Gl. (1) Zelle	—	—	2530
II	Farb.-T.	Gl. (1) fotogr.	2480	2850	2490
III	schwarze T.	Gl. (2) fotogr.	1680	600	1260
IV	schwarze T.	Pyrometer	1710	—	1190

Tab. 2. Optisch gemessene Temperaturen der Flammen [in °K].

p stellt dabei den von der Wellenlänge unabhängigen Anteil des Emissionsvermögens, das sog. Farbemissionsvermögen, dar.

In Abb. 4 ist als Beispiel eine solche Gerade für die stark leuchtende Acetylenflamme dargestellt. Da Farbtemperatur von Bandlampe und Flamme in die-

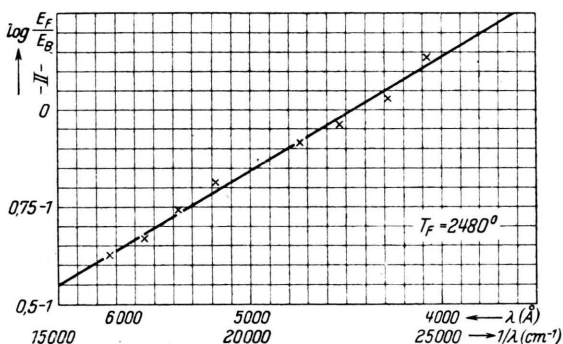


Abb. 4. Farbtemperaturbestimmung der leuchtenden Acetylen-Flamme.

sem Falle die gleiche Größenordnung haben, ist diese Messung am genauesten ausgefallen. Die Schwärzungskurven brauchen nur in einem kleinen Schwärzungsbereich beansprucht zu werden. Ob in Abb. 4 die Abweichungen der Meßpunkte von einer Geraden als zufällig zu betrachten sind oder als systematisch zu gelten haben, soll im Augenblick offen bleiben. Auf Grund einer eingehenderen Betrachtung⁵ der Eigenschaften von durch Rußteilchen leuchtenden Flammen besteht durchaus die Möglichkeit, daß die Meßpunkte eine nach unten konkave Kurve bilden.

Für die Benzolflamme wurde zur Kontrolle außer der photographischen noch eine Messung mit Cäsium-Vakuum-Zelle und Elektrometerverstärker ausgeführt. Durch Filter wurden die beiden Bereiche mit den Wirkungsschwerpunkten bei 8200 und 5610 Å aus-

gesondert. Eine Bestimmung des Ausschlagsverhältnisses für diese beiden Wellenlängen sowohl für die Benzolflamme als auch für die Bandlampe als Eichstrahler bei verschiedenen Belastungen ergab zunächst eine Eichkurve und mit deren Hilfe konnte die Farbtemperatur der Benzolflamme, die gut zum photographisch bestimmten Wert paßte, ermittelt werden.

Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 2, Zeile I bis III, zusammengestellt. Die schwarze Temperatur ist zusätzlich noch mit einem von Siemens geeichten Pyrometer bestimmt worden. Die Werte sind in Zeile IV angegeben. Sie stimmen gut mit den photographisch gemessenen überein. Im Falle der schwach leuchtenden Acetylenflamme war eine pyrometrische Messung durch die Na-Linie gestört.

Die Berechnung der wahren Temperatur aus der Farbtemperatur und der schwarzen Temperatur muß nach den Methoden erfolgen, die in einer früheren Arbeit angegeben worden sind⁵. Dort war unter Zugrundelegung der durch λ^{-n} gegebenen Dispersion des Absorptionskoeffizienten der Zusammenhang zwischen Farbtemperatur und wahrer Temperatur quantitativ als Gleichung (32) angegeben worden. Dabei wurde gleich der hier gegebene vereinfachende Fall geringer optischer Schichtdicke D zugrunde gelegt.

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{F} + \frac{\lambda_0}{c_2} n(1 - D/Z) . \quad (3)$$

Die n -Werte wurden aus Absorptionsmessungen an Ruß getrennt bestimmt⁹. Die D -Werte errechnen sich aus Gl. (24) und (26 a) der genannten Arbeit⁵. Für λ_0 wurde 6600 Å gewählt. Die erhaltenen Werte sind in Tab. 3 zusammengestellt. In Zeile III sind die wahren Temperaturen angegeben, und damit ist das Ziel der Messungen erreicht.

⁹ F. Rößler u. H. Behrens, Optik 6, 145 [1950].

Zeile	Art	Methode	Acetylen		Benzol
			stark leuchtend	schwach leuchtend	
I	<i>n</i>	Gl. (5) ⁹	0,68	0,75	1,23
II	<i>D</i>	Gl. (24), (26a) ⁵	0,031	0	0,0007
III	wahre T.	Gl. (3) ⁵	2300	2590	2180

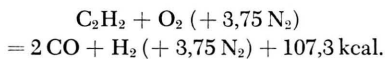
Tab. 3. Wahre optische Temperaturen der Rußteilchen in Flammen [in °K].

Flamme	Eigenschaften	Optisch gemessen Rußteilchen	Thermodynamisch gerechnet Verbrennungsgase
Acetylen	stark leuchtend	2300	2380
Acetylen	schwach leuchtend	2590	2300
Benzol	Rußspitze	2180	1450

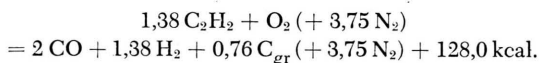
Tab. 4. Wahre Temperaturen in den Flammen [in °K].

IV. Thermodynamische Berechnung der Flammentemperaturen

Zur Berechnung der Temperaturen der leuchtenden Flammen braucht man zunächst die zugehörigen Gemischzusammensetzungen. Für die Acetylenflamme ließen sich die Zusammensetzungen durch die Kapillarströmungsmesser bestimmen. Es ergab sich, daß die Rußbildung, die leicht am Leuchten der Flamme erkennbar ist, bei einer Grenzzusammensetzung einsetzt, die genau der theoretisch zu erwartenden entspricht⁶. Thermodynamisch ist nämlich dann Rußbildung zu erwarten, wenn der Sauerstoff nicht ausreicht, den vorhandenen Kohlenstoff zu Kohlenoxyd zu oxydieren. Die Grenzzusammensetzung ist also durch die Reaktionsgleichung bestimmt



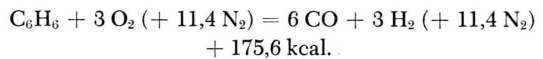
Bei Verbrennung mit atmosphärischer Luft ist für thermo-chemische Berechnungen der Anteil des Stickstoffes zu berücksichtigen, wie es in obiger Gleichung geschehen ist. Nehmen wir an, daß die Frischgase Zimmertemperatur von etwa 25° C haben, so erhalten wir in bekannter Weise aus der Reaktionswärme und den spezifischen Wärmen bei Berücksichtigung ihrer Temperaturabhängigkeit als Verbrennungstemperatur $T \approx 2300^\circ \text{K}$. Für stark leuchtende Acetylenflammen läßt sich nach der gemessenen Zusammensetzung des Ausgangsgemisches die Reaktionsgleichung aufstellen:



Daraus folgt eine Flammentemp. von $T \approx 2100^\circ \text{C} \approx 2380^\circ \text{K}$.

Im allgemeinen ist bekanntlich die Flammentemperatur am höchsten bei ungefähr stöchiometrischer Zusammensetzung mit vollständiger Verbrennung zu CO_2 und H_2O , und ist um so kleiner, je weiter wir von der stöchiometrischen Zusammensetzung entfernt sind. Daß die stärker überfettete Flamme in diesem Fall eine höhere Temperatur als die weniger stark überfettete Flamme ergibt, erklärt sich aus der starken Endothermität des Acetylens, das beim Zerfall eine große Wärmemenge abgibt.

Bei der Benzolflamme wurde aus dem Dampfdruck des Benzols für die Versuchstemperatur die Zusammensetzung berechnet, indem angenommen wurde, daß bei langsamer Durchströmgeschwindigkeit der Luft sich der Gleichgewichtsdampfdruck im Gemisch einstellt. Aus den Versuchen ergab sich wie beim Acetylen, daß die Rußbildung bei einer Grenzzusammensetzung einsetzt, die genau der nach der Thermodynamik zu erwartenden entspricht.



Hiermit ergibt sich $T \approx 1180^\circ \text{C} \approx 1450^\circ \text{K}$.

Die gemessenen und berechneten Flammentemperaturen sind in der Tab. 4 zusammengestellt.

V. Diskussion der Ergebnisse

Aus einem Vergleich zwischen gemessenen und thermodynamisch berechneten Temperaturen ergibt sich, daß im Falle der stark leuchtenden Acetylen-

flamme gute Übereinstimmung, für die schwach leuchtende Acetylenflamme eine geringe, für die leuchtende Benzolflamme hingegen eine große Differenz, die weit außerhalb der Fehlergrenze liegt, besteht. Auf Grund der guten Übereinstimmung für die stark leuchtende Acetylenflamme läßt sich feststellen, daß die optische Methode jedenfalls einwandfrei arbeitet. Die geringe Differenz von 80° läßt sich zwanglos aus den Abstrahlverlusten der Flamme erklären, falls man nicht überhaupt diese Differenz als innerhalb der Fehlergrenze der Methode liegend ansehen will.

Für die Benzolflamme, deren wahre Temperatur der Rußteilchen weit oberhalb der thermodynamischen Temperatur gefunden wurde, muß dann gefolgert werden, daß tatsächlich eine Übertemperatur gegenüber dem thermodynamischen Gleichgewicht vorhanden ist. Da aber die Rußbildung genau bei der theoretisch zu erwartenden Grenzzusammensetzung einsetzt und aus Untersuchungen der Gaszusammensetzungen und andersartigen Temperaturmessungen bekannt ist, daß sich das chemische Gleichgewicht der normalen Verbrennungsprodukte — dagegen im allgemeinen nicht der Radikale — hinter der Brennf front praktisch eingestellt hat¹⁰, muß man annehmen, daß die Rußteilchen in diesem Falle eine Übertemperatur gegenüber den Verbrennungsgasen haben. Orientierende Messungen nach der Methode der Umkehr der Na-Linie (im Falle der Benzolflamme mit künstlicher Anfärbung) ergaben für die Benzolflamme 1760°K als wahre Temperatur der Flammengase. Die genannte Annahme liegt um so näher, als russische Autoren¹¹ in Wasserstoff-Flammen eine Übertemperatur von feinen Thermoelementen gegenüber dem Gas in der Größenordnung von einigen 100° fanden. Die Thermoelemente waren mit einem Überzug von $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ versehen, einer Substanz, die als Katalysator für die Rekombination von H-Atomen bekannt ist. Die Autoren nehmen an, daß die Übertemperaturen durch Rekombination von H-Atomen unter Übertragung der Rekombinationswärme hervorgerufen werden; H-Atome sind bekanntlich in der Brennzzone in starker Überkonzentration infolge dort auftretender Kettenreaktionen vorhanden¹². Auch unmittelbar hinter der Brennzzone existiert noch ein starker Überschuß an Radikalen gegenüber dem thermodynamischen Gleichgewichtswert, da die Rekombination zum Gleichgewicht in der Gasphase bei Normaldruck relativ langsam vonstatten geht. Die Rolle der Thermoelemente nehmen in der leuchtenden Benzolflamme die Rußteilchen ein, die als kolloidale feste Teilchen sehr gut geeignet sind, die Funktion

einer festen Wand auszuüben, an der Rekombination von Radikalen stattfinden kann. Da eine Diffusion aus dem Gas zu den Teilchen stattfinden muß, werden die H-Atome mit ihrer hohen Diffusionsgeschwindigkeit auch in diesem Fall den wesentlichen Anteil der Energieübertragung an die Rußteilchen ausmachen.

Der Effekt ist beim Benzol besonders groß, weil der feine leuchtende Rußstrahl mit seiner relativ geringen Ausdehnung die H-Atome aus der ganzen Umgebung auf sich vereinigt. Bei der stark leuchtenden Acetylenflamme dagegen kann sich infolge der hohen Rußdichte in dem ganzen Flammenvolumen ein derartiger Effekt nicht einmal andeutungsweise bemerkbar machen. Anders ist es schon bei der schwach leuchtenden Acetylenflamme, deren absolute Rußmenge infolge Ausdehnung über das gesamte Flammengas, absolut gesehen, relativ groß im Vergleich zum feinen und räumlich eng begrenzten Strahl der Benzolflamme ist. Wir möchten deshalb vermuten, daß die bei der schwach leuchtenden Acetylenflamme gefundene Übertemperatur von etwa 300° auch nicht durch Ungenauigkeiten in der Meßmethode vorgetäuscht, sondern reell ist.

Es war bereits von Gaydon vermutet worden, daß die bei der Linienumkehrmethode mit Natrium gemessenen zu hohen Temperaturen einzelner nicht leuchtender Flammen durch Rekombination von überschüssigen Radikalen, insbesondere H-Atomen, an den Na-Atomen verursacht sind¹³. Wir haben in unserem Falle der optischen Messung der Temperatur der Rußteilchen den analogen Fall.

Aus den Versuchen läßt sich der Schluß ziehen, daß die Messung der Temperatur der Rußteilchen immer dann gleichzeitig die richtige Temperatur des Verbrennungsgases anzeigen wird, d. h. daß die Temperaturen von Rußteilchen und Verbrennungsgas immer dann hinreichend übereinstimmen werden, wenn die Rußdichte im ganzen Flammenvolumen groß genug ist, um eine deutliche Leuchterscheinung zu geben. Bei geringer Rußdichte muß jedoch die Möglichkeit einer Übertemperatur der Rußteilchen gegenüber dem Gas in Betracht gezogen werden, vor allem bei langsamerer Radikalrekombination in der homogenen Gasphase bei normalen oder geringen

¹⁰ Vgl. hierzu W. Jost, Explosions- u. Verbrennungsvorgänge in Gasen. J. Springer, Berlin 1939, S. 233.

¹¹ H. Kondratieva u. V. Kondratiev, Acta physicochim. URSS **21**, 1, 629 [1946].

¹² H. Behrens, Z. physik. Chem. (im Druck).

¹³ A. Gaydon, S. 172.

Drucken. In diesem Fall ist im Verbrennungsgas eine Überkonzentration an Radikalen gegenüber den Gleichgewichtswerten vorhanden.

Da im Falle der stark leuchtenden Acetylenflamme die gemessene Temperatur genügend genau mit der berechneten übereinstimmt, kann gefolgert werden, daß offenbar eine Übertragung von Reaktionswärme auf die Rußteilchen im Elementarakt der Rußbildung nicht stattfindet, denn im anderen Falle wäre eine „Chemielumineszenzstrahlung“ des Rußes zu erwarten, die auch im Falle hoher Rußdichte eine Über-temperatur des Rußes ohne Mitwirkung von Radikalen ergeben müßte.

Die Existenz einer hohen Übertemperatur der Rußteilchen im Leuchtstrahl der Benzolflamme zeigt andererseits, daß der Energietransport durch Radikaldiffusion in Flammen neben der normalen Wärmeleitung von Bedeutung werden kann. Ein ähnlicher

Vorgang ist schon bei der Wärmeleitung dissoziierender Gase bekannt, wo die Wärmeleitung infolge Diffusion von Dissoziationsprodukten auf das Zehnfache des normalen Wertes gesteigert werden kann¹⁴. In unserem Falle stellt sich ein stationäres Gleichgewicht ein. Der normale Wärmeübergang zwischen Rußteilchen und Gas strebt einen Temperaturausgleich an, die Radikalrekombination an den Rußteilchen bewirkt eine Erhitzung der Teilchen. Eine merkliche Übertemperatur wird immer dann resultieren, wenn die Rekombination und damit die Übertragung der Rekombinationswärme neben dem normalen Wärmeübergang eine nennenswerte Rolle spielt.

¹⁴ Vgl. A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik, II, 1, S. 325, 1943. Ähnliche Verhältnisse liegen in den Plasmen der Hochdruckentladungen vor, wo ein gewisser Anteil der Wärmeleitung durch Diffusion von Ionen zustande kommt.

Entmischungskurven von Polystyrollösungen

Von ERNST JENCKEL und GÜNTHER KELLER

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Techn. Hochschule Aachen

(Z. Naturforschg. 5a, 317–321 [1950]; eingegangen am 9. Dezember 1949)

Hochmolekulare Lösungen entmischen sich in kennzeichnender Weise derart, daß die kritische Zusammensetzung weit zur Seite des reinen Lösungsmittels verschoben ist.

Es wurden die Löslichkeitskurve und insbesondere der kritische Punkt in den Lösungen des Polystyrols mit einer Reihe beschränkt lösender Lösungsmittel bestimmt. In homologen Reihen der Lösungsmittel scheint die kritische Temperatur zunächst zu sinken, um nach Durchschreiten eines Minimums wieder anzusteigen, wie sich besonders gut an den Alkoholen zeigen ließ. Die kritische Zusammensetzung läßt noch keinen Zusammenhang mit der chemischen Konstitution erkennen. Mit der Kettenlänge des Polystyrols steigt die kritische Temperatur nur sehr wenig an, die kritische Zusammensetzung ändert sich nicht merklich.

Die hochmolekularen Lösungen sind sowohl vom wissenschaftlichen wie vom technischen Standpunkt aus von Interesse, wobei hier nur an viskosimetrische und osmotische Untersuchungen und an solche über Anstriche und Weichmacher erinnert sei. Manche Lösungsmittel (LM) lösen bei tieferer Temperatur nur beschränkt und vollkommen erst nach Überschreiten einer kritischen Temperatur. Sie verhalten sich also wie z. B. Phenol und Wasser. Solche beschränkt mischbaren LM sind nicht oft untersucht worden. Im folgenden werden im Anschluß an eine frühere Arbeit¹ Löslichkeitsbestimmungen des Polystyrols in einer Reihe solcher LM mitgeteilt. — Über

die thermodynamische Berechnung des kritischen Punktes soll später berichtet werden.

A. Herstellung des Styrolpolymerisates

Das monomere Styrol wurde destilliert und die Fraktion von 149°C zur Polymerisation verwandt. Zu dem Zweck wurden etwa 15 g im zugeschmolzenen Rohr ohne Katalysator 24 Std. auf 200°C erhitzt. Das entstandene Polymerisat wurde in 500 cm³ Toluol gelöst und daraus mit Methanol als zähflüssige, sich unten absetzende Schicht ausgefällt, die nach dem Abtrennen und Waschen mit Methanol fest wurde. Dann wurde das Polystyrol in heißem *n*-Hexanol-(3) gelöst, aus dem es beim Erkalten in weißen Flocken ausfiel, die sich gut abnutschen ließen. Der Niederschlag wurde nochmals längere Zeit mit Methanol gekocht, um das anhaftende Hexanol zu entfernen, dann wieder abgenutscht, mehrmals mit Methanol nach-

¹ E. Jenckel, Z. Naturforschg. 3a, 290 [1948].