

Die Verwendung von Deuterium und «Flammenfärbern» zur Aufklärung des Mechanismus der Wasserstoffverbrennung in der Nähe der unteren Zündgrenze

Von KLAUS CLUSIUS

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

In ihrer klassischen Arbeit über das Volumengesetz gasförmiger Verbindungen entdeckten A. v. HUMBOLDT und J. GAY-LUSSAC die Zündgrenzen an Wasserstoff-Sauerstoff-Mischungen¹. Sie fanden, wie auf Abb. 1 a angegeben ist, daß mindestens 9 %

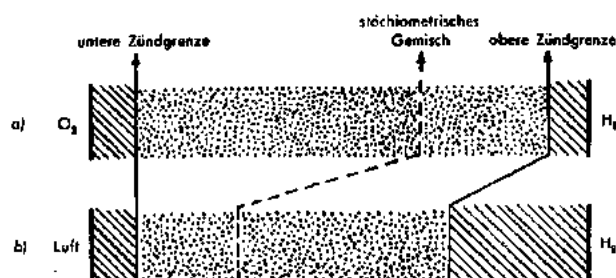


Abb. 1. Zündgrenzen für die allseitige Flammenausbreitung in a) Wasserstoff-Sauerstoff- bzw. b) -Luftmischungen. Explosionsgebiet punktiert; im schraffierten Gebiet erfolgt keine Reaktion

Wasserstoff mit Sauerstoff bzw. mindestens 8 % Sauerstoff mit Wasserstoff gemischt sein müssen, damit eine fortschreitende Verpuffung stattfindet. Außerhalb dieses Mischungsbereiches findet keine Verbrennung statt. In der Nähe der Zündgrenzen ist die Flammengeschwindigkeit verhältnismäßig klein, etwa 30 cm/s. Sie nimmt aber in dem Maße, wie man sich dem stöchiometrischen Verhältnis von 2 Teilen H_2 und 1 Teil O_2 nähert, rasch große Werte an und steigt bei der Ausbildung der Detonationswelle bis auf 2800 m/s.

In den letzten Jahren ist nun das Wesen der unteren Zündgrenze sehr genau erforscht worden, und von ihren Eigentümlichkeiten soll im folgenden die Rede sein.

1. Die untere Zündgrenze bei magerem Wasserstoffgehalt kann zunächst als Wärmeexplosion erklärt werden. Danach reicht die bei der Reaktion erzeugte Energie an der Grenze eben aus, um die

verbrennliche Mischung stets neu zu zünden; andernfalls wird die Flamme nicht fortgepflanzt, sondern erlischt. Für die Energieentwicklung bei der Bildung von 1 Mol Wasserdampf haben wir



Verbrennen gerade 9 % Wasserstoff, so werden $0,09 \cdot 57800 \text{ cal}$ frei, die zur Aufheizung von $91\% - \frac{1}{2} \cdot 9\% = 86,5\%$ Sauerstoff und 9 % gebildetem Wasserdampf dienen. Mit einer mittleren Molwärme von 8,0 cal für O_2 und 9,1 cal für H_2O , wie man sie in dem hier in Frage kommenden Temperaturgebiet ansetzen muß, ergibt sich die Temperaturerhöhung zu

$$\Delta T = \frac{57800 \cdot 0,09}{8,0 \cdot 0,865 + 9,1 \cdot 0,09} = 670^\circ$$

Dadurch wird das Gasgemisch von Zimmertemperatur auf $\sim 960^\circ \text{ abs}$ erhitzt. Bei dieser Temperatur zündet Wasserstoff erfahrungsgemäß ohne verzögernde Induktion, während bei tieferer Temperatur erhebliche Induktionszeiten auftreten, die eine Fortpflanzung der Flamme in der Mischung verhindern.

Ersetzt man den Sauerstoff durch Luft, so bleibt die untere Zündgrenze ungeändert (Abb. 1 b). Nach den Vorstellungen der Wärmeexplosion ist dies zu erwarten. Denn zur Verbrennung von 9 % H_2 werden nur $4\frac{1}{2}\%$ O_2 verbraucht, so daß im mageren Gebiet die Luftmischungen immer noch einen großen Sauerstoff-Überschuß enthalten. Da weiter die gaskinetischen und thermisch-kalorischen Eigenschaften des Stickstoffs, wie Wärmeleitung, Molwärme usw., denen des Sauerstoffs sehr ähnlich sind, ändert sich in dieser Hinsicht beim Ersatz eines großen Teils des Sauerstoffs durch Stickstoff nichts Wesentliches.

An der oberen Zündgrenze verhält es sich damit anders, da hier der Sauerstoff in einem Überschuß von Wasserstoff verbrennt. Die obere Zündgrenze sinkt in Luft wegen des viel geringeren Sauerstoffgehaltes bis auf 72 % H_2 (s. Abb. 1 b). Stöchiometrische Verbrennung findet mit Luft bereits bei 29,4 % H_2 statt, woraus sich schon qualitativ die viel geringere Heftigkeit derartiger Explosionen gegenüber reinem Knallgas, das 66 % H_2 enthält, erklärt.

¹ s. A. v. HUMBOLDT und J. GAY-LUSSAC, Abhandlungen über das Volumengesetz gasförmiger Verbindungen. J. Physique 60, 129—58, an XIII, deutsch bei OSTWALDS Klassikern Nr. 42.

2. Die untere Zündgrenze des Wasserstoffs hat nun eine merkwürdige Besonderheit. Im Jahre 1914 beobachtete COWARD, daß unter bestimmten Bedingungen Flammen noch bei so niedrigen Gehalten wie 4 % H_2 in Sauerstoff oder Luft fortgepflanzt werden². Während sich aber bei 9 % H_2 die Flamme nach jeder Richtung, also allseitig im Raume, ausbreiten kann, steigen die zwischen 4 und 9 % H_2 auftretenden Flammen nur vertikal von unten nach oben auf. Schon diese Tatsache deutet an, daß an ihrer Entstehung Strömungsvorgänge beteiligt sind.

Die Erscheinung ist deshalb so überraschend, weil bei 4 % H_2 die Verbrennungsenergie das Gas höchstens auf 350 °C zu erwärmen vermag, was im freien Gasraum niemals zur Entzündung des Wasserstoffs ausreicht. Solche Flammen müßten also eigentlich von selbst verlöschen. Noch paradoxer wird der Sachverhalt durch den Umstand, daß von den beigemischten 4 % Wasserstoff ungefähr nur der fünfte Teil verbrennt, wodurch die mittlere Temperatur der Gassäule höchstens auf 90 °C kommt! Steigt der Wasserstoffgehalt von 4 bis 9 %, so nimmt der Umsatz mehr und mehr zu, bis zuletzt fast aller Wasserstoff verzehrt wird.

Der Effekt eignet sich gut für einen Vorlesungsversuch. Ein 90 cm langes, 5 cm weites Glasrohr ist seitlich mit einem Hahn zum Evakuieren und Einlassen des Gemisches versehen und trägt an einem Ende zwei Aluminiumelektroden in 5 mm Abstand. Es wird eine 7½ % H_2 -Luftmischung bei 600 mm Gesamtdruck eingefüllt. Man stellt das Rohr vertikal so auf, daß sich die Zündstrecke zunächst oben befindet, und zeigt im verdunkelten Raum, daß ein Funkenstrom mehrmals einige Sekunden lang das Gemisch durchschlagen kann, ohne daß eine durchgreifende Reaktion eintritt. Nur in der unmittelbaren Umgebung des Funkenstroms findet eine Teilverbrennung statt. Darauf dreht man das Rohr um 180° und zündet nun von unten her. Jetzt setzt die Verbrennung sofort ein und die äußerlich nicht sichtbare Flamme steigt aufwärts, wobei sich die Wasserdampfbildung durch einen starken Beschlag auf der Glaswand verrät. Dieser kann durch vorheriges Einstäuben der inneren Rohrwand mit feingepulvertem Kaliumpermanganat oder Methylenblau noch besser sichtbar gemacht werden.

Zur Deutung der Erscheinung wies P. HARTECK darauf hin, daß an der Zündstelle durch partielle Verbrennung ein heißer Gasball entsteht, der konvektiv aufsteigt. Die Flamme wird durch Wasserstoff aufrecht erhalten, der infolge seiner großen Beweglichkeit aus dem Frischgas zudiffundiert und an der Ballgrenze verbrennt. Obwohl die Mischung an sich zu wenig Wasserstoff enthält, sorgt also der Diffusionsstrom für eine genügend hohe Konzentration in der Flammenfront. Der zuströmende Wasserstoff fehlt naturgemäß an anderer Stelle, so daß stets nur Teilverbrennungen stattfinden, wie man in der Tat beobachtet.

² H. F. COWARD und F. BRINSLAY, J. Chem. Soc. London 105, 1859 (1914).

3. Diese Diffusionshypothese ließ sich mit schwerem Wasserstoff ausgiebig prüfen³. Schwerer Wasserstoff übertrifft leichten nur um 1,8 cal in der Verbrennungswärme, d.h. um 3 %, und die Molwärme des schweren Wasserdampfs ist nur wenig größer als die des leichten. Infolgedessen werden bei der Verbrennung gleicher Molmengen der beiden Isotope in der Nähe der unteren Zündgrenze sehr nahe gleiche Temperaturverhältnisse geschaffen, zumal der größte Teil der Gasmischung in beiden Fällen aus Sauerstoff besteht.

Man findet nun einen erheblichen Unterschied in der Wasserstoffkonzentration, die eben noch eine aufsteigende Flamme hervorruft, wenn man H_2 mit D_2 vertauscht. In einem Messingrohr von 10 cm Durchmesser und 1 m Länge lag im Gemisch mit Sauerstoff bei einem Gesamtdruck von 600 mm Hg die untere Zündgrenze

bei 3,80 % H_2 bzw. 5,30 % D_2 .

Diese Zahlen verraten, daß bei der aufsteigenden Flamme die entscheidende Rolle einem Diffusionsprozeß zufällt. Die zur Flammengrenze strömende Menge ist nämlich

$$\frac{dn}{dt} = -D \frac{dc}{dx}$$

wobei D den Diffusionskoeffizienten und dc/dx den Konzentrationsgradienten des Wasserstoffs bedeuten. Steigen nun die «leichten» und «schweren» Flammen gleich schnell auf, was wegen der praktisch übereinstimmenden Dichten und Zähigkeiten der mageren Wasserstoff-Sauerstoff-Gemische zutrifft, und beachtet man, daß in der Flammenfront die Wasserstoffkonzentration augenblicklich verschwindet, so können wir den Konzentrationsgradienten durch die Konzentration selbst ersetzen und erhalten für beide Isotope an der Zündgrenze

$$D_H \cdot c_H = D_D \cdot c_D$$

oder

$$\frac{D_H}{D_D} = \frac{c_D}{c_H} = \frac{5,30}{3,80} = 1,39.$$

In ausgezeichneter Übereinstimmung mit diesem Wert liefert die kinetische Gastheorie für das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten der Wasserstoffisotope gegen Sauerstoff:

$$\frac{D_H}{D_D} = \sqrt{\frac{(M_O + M_H) M_D}{M_H (M_O + M_D)}} = 1,37_5$$

Damit ist der Diffusionscharakter des Verbrennungsvorgangs an der unteren Zündgrenze nachgewiesen.

4. Noch deutlicher wird der Reaktionsmechanismus durch Versuche mit H_2 - D_2 -Mischungen be-

³ K. CLUSIUS und H. GUTSCHMIDT, Naturwiss. 22, 693 (1934), und Z. Elektrochem. 42, 498 (1936); K. CLUSIUS, W. KÖLSCH und L. WALDMANN, Z. physik. Chem. A. 189, 131 (1941), und K. CLUSIUS und G. FABER, Z. Naturf. 2 a, 97 (1947).

leuchtet. Wenn wirklich Diffusionsprozesse eine entscheidende Rolle spielen, so muß der besser bewegliche leichte Wasserstoff bevorzugt in die Flamme strömen und dort verbrennen, während der schwere Wasserstoff mehr zurückbleibt und im unverbrannten Restgas angereichert wird. Dies ist wirklich der Fall, wie an Sauerstoff-Wasserstoff-Gemischen, deren Wasserstoff aus je 50 % H₂ und 50 % D₂ bestand, gezeigt werden konnte. Man beschreibt den Vorgang am besten mit dem in der Isotopenchemie üblichen Trennfaktor

$$F = \frac{(c_D/c_H)_{\text{nach dem Versuch}}}{(c_D/c_H)_{\text{vor dem Versuch}}}$$

Ist der Trennfaktor größer als 1, so hat Anreicherung, ist er kleiner als 1, so hat Verarmung an Deuterium stattgefunden; ist er gerade 1, so blieb durch die Reaktion das Mischungsverhältnis der Isotope ungeändert. Auf Abb. 2 ist der Verlauf der

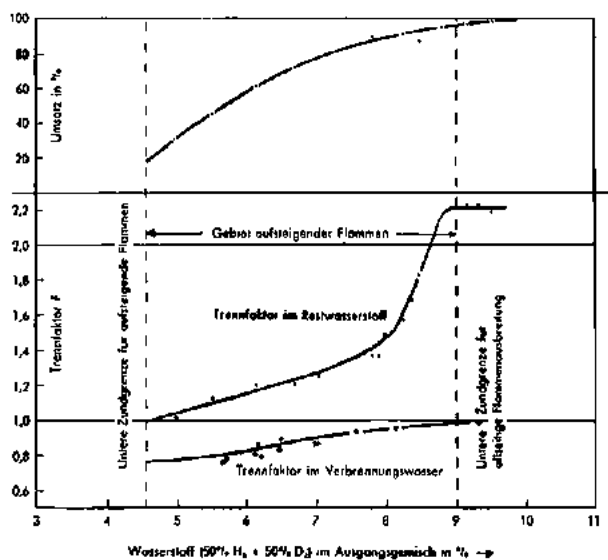


Abb. 2. Vorgänge in der Nähe der unteren Zündgrenze bei Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen. Der Übergang zum reaktionsunfähigen Konzentrationsbereich erfolgt bei 9 % Wasserstoff nicht abrupt. Vielmehr ist nach kleineren Konzentrationen hin bis 4,55 % ein Gebiet vorgelagert, in dem die Flamme noch vertikal aufsteigen, sich aber nicht mehr allseitig ausbreiten können. Der Diffusionsmechanismus bei der Ernährung dieser Flamme kann aus den Entmischungsercheinungen abgeleitet werden, die bei H₂-D₂-Gemischen auftreten und quantitativ durch die isotopen Trennfaktoren beschrieben werden

Trennfaktoren und des Umsatzes eingetragen. Der Trennfaktor ist im unverbrannten Wasserstoffrest stets größer als 1, dagegen im verbrannten Wasserstoff, d. h. im entstandenen Wasser, stets kleiner als 1, was man nach der Diffusionsvorstellung erwarten muß. Bei niedrigen Wasserstoffkonzentrationen liegt der Trennfaktor im Gasrest nahe bei 1, da nur wenig Wasserstoff verbrennt und die Entmischung durch den Diffusionsvorgang die relativ

große, unverbrannt bleibende Wasserstoffmenge kaum beeinflußt. Dagegen zeigt unmittelbar an der Zündgrenze das gebildete Wasser den Diffusions-effekt mit voller Schärfe und es werden so kleine Trennfaktoren wie 0,78 erreicht. Nähert man sich dem Gebiet allseitiger Flammenausbreitung, so steigt der Trennfaktor im gebildeten Wasser bis auf 1 an, da nun praktisch der gesamte Wasserstoff verbrennt. In dem verbleibenden winzigen Gasrest werden gleichzeitig sehr hohe Trennfaktoren erreicht, Werte wie 2,2, da das Gas hier dem Diffusionsvorgang voll ausgesetzt wird. Daß im Gebiet allseitiger Flammenausbreitung überhaupt noch ein Wasserstoffrest übrig ist, hängt mit dem kühlenden Einfluß der Gefäßoberfläche zusammen, in deren unmittelbarer Nähe eine dünne aufliegende Schicht von der Verbrennung nicht erfaßt wird. Gleichwohl diffundiert aus ihr während des Vorbeistreichens der Flamme Wasserstoff in die Brennzona, so daß an der Wand ein ähnlicher Mechanismus wirksam ist wie im Gebiet der aufsteigenden Flammen im freien Gasraum.

5. Die H₂- und D₂-Flammen strahlen nur die ultraroten Wasserdampf- und die ultravioletten Hydroxylbanden aus, so daß sie für das Auge so gut wie unsichtbar sind. Eine weitere Aufgabe bestand daher darin, die aufsteigenden Flammen sichtbar zu machen, um ihre Struktur in den Einzelheiten zu erkennen. Durch Zusatz gewisser gasförmiger Verbindungen wie Chromylchlorid oder Nickel- und Eisencarbonyl in Mengen von einigen Zehntelprozenten kann man die Flammenfront «anfärben»⁴. Diese Verbindungen bleiben im Gasraum unverändert, zerfallen aber in der Brennzona unter Bildung feinstverteilter Oxyde, die thermisch aufglühen und die Flamme in einem prachtvoll orangefarbenen Leuchten sichtbar machen. Es zeigte sich, daß je nach dem Mischungsverhältnis die verschiedensten Flammenstrukturen vorkommen. An der unteren Zündgrenze von 4 % entsteht ein einzelnes halbkugliges Flämmchen von etwa 4 mm Durchmesser, das mit einer Geschwindigkeit von 20 bis 25 cm/s das Rohr durchläuft. Mit steigendem H₂-Gehalt bringt das erste Flämmchen durch Teilung andere hervor, deren Zahl bis auf 100 in einem Rohr von 5 cm Durchmesser anwachsen kann. Bei noch höheren Gehalten bilden sich geschlossene Flammenkuppen, in denen sich Diffusionsvorgänge durch heller leuchtende Flammenfäden deutlich abheben (Abb. 3). Meist eilen, zum Teil in regelmäßiger Anordnung, kleinere Flämmchen der Hauptflamme nach. Zugleich wird die Fadenstruktur immer feiner, um noch vor der Grenze für die allseitige Flammenausbreitung zu verschwinden und einer gleichmäßigen Leuchterscheinung Platz zu machen.

⁴ G. BÖHM und K. CLUJUS, Z. Naturf. 3 a, 386 (1948).

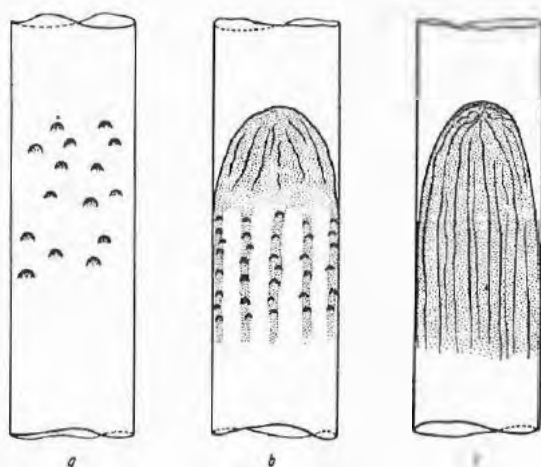


Abb. 3. Struktur aufsteigender Wasserstoffflammen, sichtbar gemacht durch «Flammenfärbens»: a) Aufsteigende Einzelflämmchen. b) Aufsteigender Flammenkopf mit nachfolgenden regelmäßig angeordneten Einzelflämmchen. c) Aufsteigende Flamme mit Fadenstruktur

Die Phänomene in den aufsteigenden Wasserstoffflammen sind typisch für eine Reihe von Verbrennungsvorgängen, die erst in jüngster Zeit stärker beachtet werden. Bei ihnen handelt es sich um den seltsamen Fall, daß in einem zunächst homogenen reaktionstüchtigen System durch den Reaktionsablauf scharfe räumliche Diskontinuitäten des Umsatzes und der Konzentrationen hervorgerufen werden. Solche Beobachtungen wurden noch an der oberen Zündgrenze schwerer Kohlenwasserstoffe, aber auch beim Brennen von Kohlenwasserstoff-Luft Gemischen in Röhren und aus Düsen gemacht⁶. Mit ihnen wird ein neues Kapitel der Reaktionskinetik gasförmiger Systeme eröffnet, dessen Verständnis durch das Studium der Wasserstoffflammen an der unteren Zündgrenze weitgehend vorbereitet ist.

⁶ W. JOST, Z. physik. Chem. A 193, 332 (1944); H. DEB-
RINS, Naturwiss. 32, 297 (1944); G. H. MARKSTEIN, J. Chem.
Physics 17, 428 (1949).