

Stoß- und Detonationswellen*

Von Prof. Dr. G. B. KISTIAKOWSKY

Harvard University, Cambridge (Mass.)

Stoß- und Detonationswellen sind ein wissenschaftliches Werkzeug, das für den Chemiker verhältnismäßig neu ist und das große Möglichkeiten zur Untersuchung rascher Hochtemperaturphänomene, vor allem bei Gasen, bietet.

Betrachten wir ein Rohr, das mit irgendeinem normalen thermodynamischen Medium gefüllt und an einem Ende mit einem Kolben verschlossen sei (Abb. 1). Wenn der Kolben nun in kleinen Stößen beschleunigt wird, so erzeugt jede Beschleunigung eine kleine Kompressionswelle, welche sich mit lokaler Schallgeschwindigkeit vorwärtsbewegt. Da nun die erste Welle das Medium durch adiabatische Kompression erwärmt und in Vorwärts-

bewegung versetzt, bewegt sich die zweite Welle schneller als die erste usw. Beim Vorwärtsschreiten der kleinen Wellen holen daher die hintern die vordern auf, so daß die Wellenfront steiler wird. Schließlich wird sie zur Stoßwelle, welche mit der Mathematik des Schalles nicht mehr behandelt werden kann, da Druck, Temperatur und Massengeschwindigkeit an der Front endliche Veränderungen erfahren. Die Theorie der Stoßwellen wurde bereits im 19. Jahrhundert durch RIEMANN, HUGONIOU u. a. entwickelt. Die mathematische Behandlung einer stationären eindimensionalen Welle (Abb. 2) berücksichtigt nur die drei Grundgesetze der Erhaltung der Masse, des Momentes und der Energie. Die Gleichungen werden in einem Koordinatensystem beschrieben, das sich mit der Druckfront vorwärtsbewegt. Sie enthalten

* Vortrag, gehalten vor den chemischen Gesellschaften in Basel, Bern und Zürich im Februar 1957.

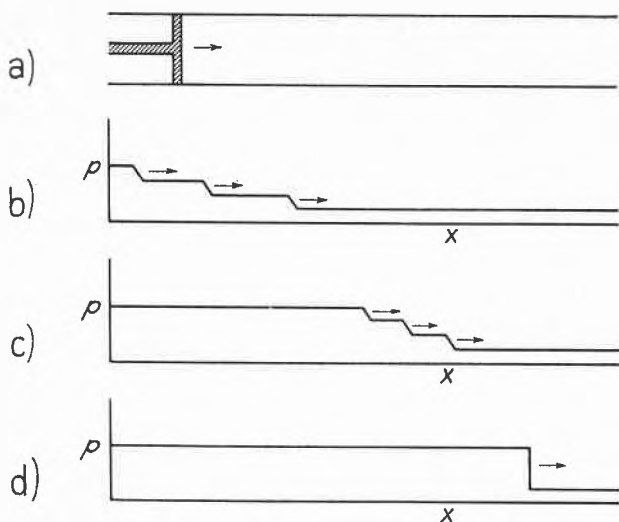


Abb. 1. a) Rohr mit Kolben. b-d) Druckverlauf längs des Rohres beim Erzeugen einer Stoßwelle

fünf Unbekannte, nämlich D , u , P_2 , T_2 , V_2 . Es genügt die Messung von zwei Größen, dann lassen sich die andern berechnen. Ist jedoch die Zustandsgleichung des Mediums bekannt, so genügt die Messung einer Unbekannten, um die andern zu bestimmen.

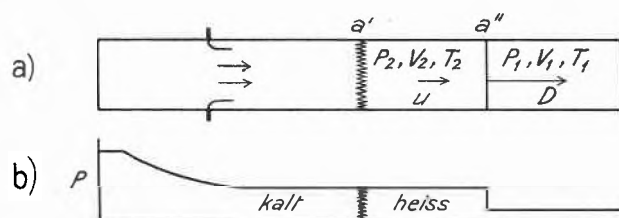


Abb. 2. a) Rohr mit durchbrochenem Diaphragma und mit Stoßwelle. a' Front des als Kolben wirkenden komprimierten Gases. a'' Front der Druckwelle. b) Druckverlauf längs des Rohres. u Geschwindigkeit des «Kolbens». D Geschwindigkeit der Wellenfront. P_1 Druck, V_1 Volumen, T_1 Temperatur des Gases vor der Wellenfront. P_2 Druck, V_2 Volumen, T_2 Temperatur des Gases in der Stoßwelle

$$\text{Masse:} \quad \rho_2(D-u) = \rho_1 D \quad (1)$$

$$\text{Moment:} \quad \rho_1 D^2 - \rho_2(D-u)^2 = P_2 - P_1 \quad (2)$$

Energie:

$$E_2 + \frac{1}{2}(D-u)^2 + P_2/\rho_2 = E_1 + \frac{1}{2}D^2 + P_1/\rho_1 \quad (3)$$

(wobei $\rho = 1/V$; E = thermische Energie bedeutet)

Wenn das Medium ein ideales Gas ist mit $C_P/C_V = \gamma$ und wenn R als Gaskonstante pro Gramm eingesetzt wird, gilt:

$$\frac{P_2}{P_1} = \pi = \frac{2D^2 - RT_1(\gamma-1)}{RT_1(\gamma+1)} \quad (4)$$

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \varrho = \frac{\pi(\gamma+1) + \gamma-1}{\pi(\gamma-1) + \gamma+1} \quad (5)$$

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_1} = \frac{\pi}{\sigma}; \quad u = \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_2}\right) D \quad (6)$$

Es sei darauf hingewiesen, daß für ein gegebenes Druckverhältnis, d. h. für eine gewisse Stärke der Stoßwelle, der Grad der Kompression durch das Verhältnis der Wärmekapazitäten gegeben wird. Ändert sich deshalb die Wärmekapazität eines Gases zeitlich hinter der Wellenfront, so ändert sich entsprechend die Dichte des Gases. Die Tab. 1 zeigt, daß starke Stoßwellen in idealen Gasen durch hohe Wellengeschwindigkeit, sehr hohe Temperaturen und kleine Kompressionen ausgezeichnet sind.

Die Stoßwellenfront ist in einem einatomigen Gas beinahe ein Diskontinuum. HORNIG und GREENE¹ haben gezeigt, daß ihre Dicke nur einige wenige freie Weglängen beträgt. Das Gas beendet seine Erwärmung und Kompression in einer Zeit von der Größenordnung von 10^{-10} Sekunden. Hier ist also eine ideale Methode vorhanden, um gleichmäßig hohe Temperaturen augenblicklich und ohne Wärmeaustausch mit festen Oberflächen zu erzeugen. Für praktische Zwecke wird der feste Kolben durch ein komprimiertes Gas hinter einem Diaphragma ersetzt, das plötzlich herausgebrochen wird, wie Abb. 2 zeigt. Das einzige ernsthafte experimentelle Problem besteht darin, daß die Messungen sehr rasch erfolgen müssen, was sich jedoch mit der modernen Elektronik lösen läßt.

Die hydrodynamische Theorie der Stoßwellen sagt aus, daß unmittelbar hinter der Wellenfront die gesamte Energie des erhitzten Gases in den Translationsfreiheitsgraden der Moleküle enthalten ist. Deshalb verhält sich anfänglich jedes Gas als einatomiges Gas, da die Rotations- und Schwingungsbewegungen der Moleküle denjenigen der Temperatur vor der Stoßkompression entsprechen. Unmittelbar doch beginnt sich die Energie durch Zusammenstöße auf die verschiedenen Freiheitsgrade zu verteilen, bis der thermische Gleichgewichtszustand erreicht ist. Die Umwandlung von Energie in Rotationsbewegung bedeutet ein Anwachsen der Wärmekapazität des Gases, und deshalb, entsprechend den Gleichungen (1) bis (6), steigt die Dichte des Gases, sobald dies eintritt. Dies gilt auch für jeden andern Prozeß, wie z. B. die Anregung von Molekülschwingungen oder eine endotherme chemische Reaktion, bei der Energie auf Kosten der Translationsbewegung absorbiert wird.

Tab. 1. Eigenschaften von Stoßwellen in einatomigen Gasen
 $\gamma = 1,67$; $M = 40$; $T_1 = 300^\circ\text{K}$

P_2/P_1	ρ_2/ρ_1	T_2	$T_2' \left(\frac{P_2' = P_2}{S = \text{const.}} \right)$	D , m/sec	u , m/sec
1	1	300	300	323	0
3	1,86	482	465	520	240
10	2,91	1050	750	922	605
30	3,55	2540	1170	1580	1180
100	3,83	7850	1890	2880	2200
300	3,95	22800	3000	5000	3720

P_1, ρ_1 = Druck, Dichte vor der Wellenfront. P_2, ρ_2 = Druck, Dichte in der Stoßwelle. D = Geschwindigkeit der Stoßwelle. u = Geschwindigkeit des «Kolbens»

¹ GREENE und HORNIG, *J. Chem. Physics* 21 (1953) 517.

HORNIG und GREENE¹ konnten durch eine geschickte optische Methode die Zeit messen, welche benötigt wird, um das Gleichgewicht zwischen den Translations- und den Rotationsfreiheitsgraden eines zweiatomigen Gases zu erreichen. Der Prozeß ist sehr rasch und ist in einer Zeitspanne durchlaufen, in der ein Molekül 10 bis 300 Stöße ausführen kann.

Für den Chemiker ist es von größerem Interesse, die Geschwindigkeit, mit der die Energie in Molekülschwingungen übergeführt wird, zu kennen, da notwendigerweise solche Molekülschwingungen jeder Dissoziation vorausgehen müssen. Deshalb ist die Kenntnis der Geschwindigkeit der Schwingungsanregungen für das vollständige Verständnis der chemischen Kinetik Voraussetzung. Die Schnelligkeit der Übertragung von Schwingungsenergie oder das Umgekehrte, die Schwingungsrelaxationszeiten, sind wiederholt untersucht worden.

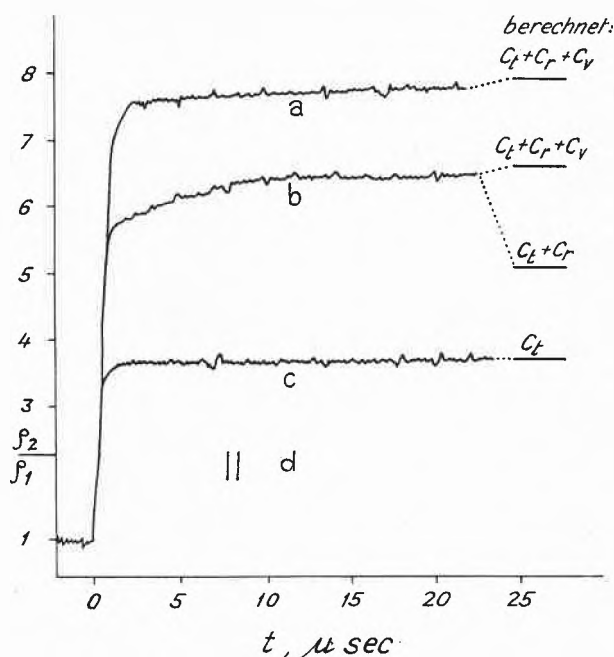


Abb. 3. Verhältnisse der Gasdichten in Stoßwellen (aus der Absorption von Röntgenstrahlen durch Xenon)

- a) 1 Xe + 0,27 C₂H₄; P₁ = 6 mm; T₂ = 3700°
 b) 1 Xe + 3 O₂; P₁ = 20 mm; T₂ = 3000°
 c) 1 Xe + 3 He; P₁ = 20 mm; T₂ = 3440°
 d) Schlitzbreite

Abb. 3 zeigt einige unserer Resultate² über Änderungen der Gasdichte mit der Zeit, bewirkt durch Relaxation von Schwingungen in Stoßwellen. Diese wurden erhalten, indem, nach Zugabe von etwas Xenon zu den Gasen, die Durchlässigkeit von weicher Röntgenstrahlung in Stoßwellen als Zeitfunktion aufgenommen wurde. Abb. 4 zeigt Schwingungsrelaxationszeiten von N₂, O₂ und CO₂³. Bei zweiatomigen Molekülen in der Nähe der Raumtemperatur sind diese Zeiten sehr lang, so daß Millionen von Zusammenstößen stattfinden müssen, bis das Gleichgewicht erreicht ist. Mit zunehmender Tem-

peratur wächst die Austauschgeschwindigkeit. Die polyatomaren Moleküle tauschen die Energie viel schneller aus, wie man aus der Abb. 3 ersehen kann. Es ist verwunderlich, daß sämtliche Schwingungen eines mehratomigen Moleküls sich mit gleicher Geschwindigkeit ins Gleichgewicht setzen, statt sich in dieser Hinsicht unabhängig zu verhalten.

Das Stattfinden einer mit Wärmeaustausch verbundenen chemischen Reaktion ist hydrodynamisch gleichwertig mit einer Änderung der Wärmekapazität und kann deshalb durch Messung der Gasdichteveränderungen in Stoßwellen verfolgt werden. Wenn eine Verbindung ein meßbares Absorptionsspektrum hat, so kann die photoelektrische Messung der emittierten Strahlung als bequemer Weg zur Verfolgung der raschen Reaktionen benützt werden. Dies wurde von DAVIDSON⁴ und HORNIG⁵ zum Studium von Reaktionen des Typus: N₂O₄ = 2 NO₂; Br₂ = 2 Br; I₂ = 2 I verwendet, bei denen Temperatur und Druckbedingungen so gewählt waren, daß die Reaktionen in weniger als einer Tausendstelskunde vollendet waren. Abb. 5 zeigt einige Messungen von Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten von Br₂-Molekülen durch HORNIG, wobei jedoch diejenigen bei tiefen Temperaturen durch andere Methoden erhalten wurden. Die Kenntnis dieser Geschwindigkeitskonstante über ein enorm breites Temperaturintervall, wie in Abb. 5, vermittelt eine viel detailliertere Kenntnis der Kinetik des Prozesses, als man sie auf einem andern Wege erhalten könnte. Die Daten zeigen, daß die für die Geschwindigkeitskonstante häufig verwendete Beziehung $k = Z_0 \cdot e^{-E/RT}$ nur eine rohe Annäherung der Wirklichkeit ist.

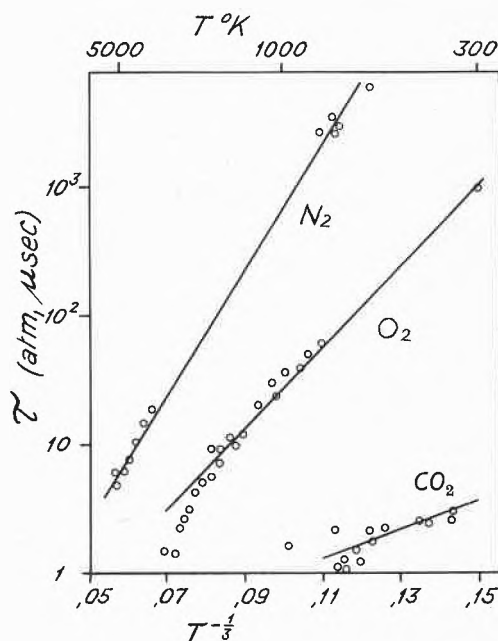


Abb. 4. Schwingungsrelaxationszeiten in Gasen³

² J. CHESICK, nicht veröffentlichte Angaben.

³ V. BLACKMAN, *J. Fluid Mech.* 1 (1956) 68.

⁴ CARRINGTON und DAVIDSON, *J. Physic. Chem.* 57 (1953) 418; BRITTON, DAVIDSON und SCHOTT, *Discuss. Faraday Soc.* 17 (1954) 58.

⁵ PALMER und HORNIG, *J. Chem. Physics* 1957.

Mit Hilfe von Druckwellen werden auch andere Untersuchungen über Dissoziationsgleichgewichte und Ionisation von Gasen bei hohen Temperaturen, über Zerfallsgeschwindigkeiten von Molekeln, wie z.B. von Acetylen in C und H₂ usw., ausgeführt.

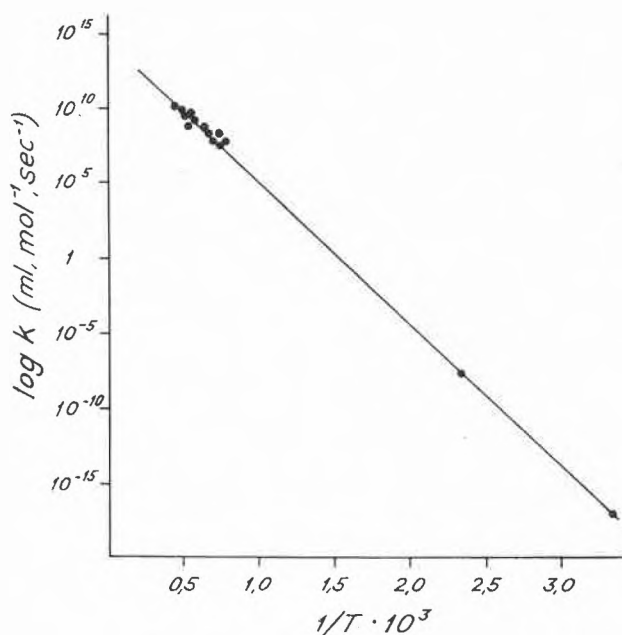


Abb. 5. Dissoziationsgeschwindigkeit von Br₂-Molekeln (PALMER und HORNIG)

Im Anschluß an die Stoßwellen sollen auch die Detonationswellen zur Sprache kommen. Wir wollen annehmen, daß eine Stoßwelle, die ein Gas passiert, dieses so erhitzt, daß eine rasche exotherme Reaktion ausgelöst wird. Die Energie, die durch diese Reaktion freigesetzt wird, vergrößert die Translationsenergie der Moleküle und deshalb die Temperatur des Gases. So wie die Absorption von Energie durch irgendeinen innern Freiheitsgrad des Moleküls die Gasdichte bei Druckwellen vergrößert, wird die Gasdichte durch eine exotherme Reaktion verkleinert. Es wird dadurch eine Welle gebildet, die einen maximalen Druck und eine maximale Dichte aufweist. Einerseits wird sie durch die Stoßfront begrenzt und andererseits durch den mehr stufenweisen Dichteabfall durch die chemische Reaktion. Unter gewissen Verhältnissen, wobei als günstiger Faktor die sehr stark exotherme Reaktion gilt, die bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen rasch ist, kann eine solche Welle sich selbst erhalten und zur wahren Detonationswelle werden. Viele namhafte Theoretiker, wie CHAPMAN, JOUGUET, ZELDOWITCH, DOERING, VON NEUMANN und KIRKWOOD⁶, haben zu ihrer exakten Formulierung, auf Grund von hydrodynamischen und thermodynamischen Prinzipien, beigetragen. Die Theorie ist gut fundiert und erlaubt eine eindeutige Detonationsgeschwindigkeit für jedes Explosionsmedium vorauszusagen, wobei die Geschwindigkeit aus der Thermochemie und der Gleich-

⁶ KIRKWOOD und WOOD, *J. Chem. Physics* 22 (1954) 1915.

gewichtszusammensetzung der Reaktionsprodukte berechnet wird. Abb. 6 zeigt schematisch die *P*-, *T*-, *V*-, *u*-Profile einer stationären Welle, bei der angenommen wird, daß sie am linken Ende des gezeichneten Rohres begonnen hat.

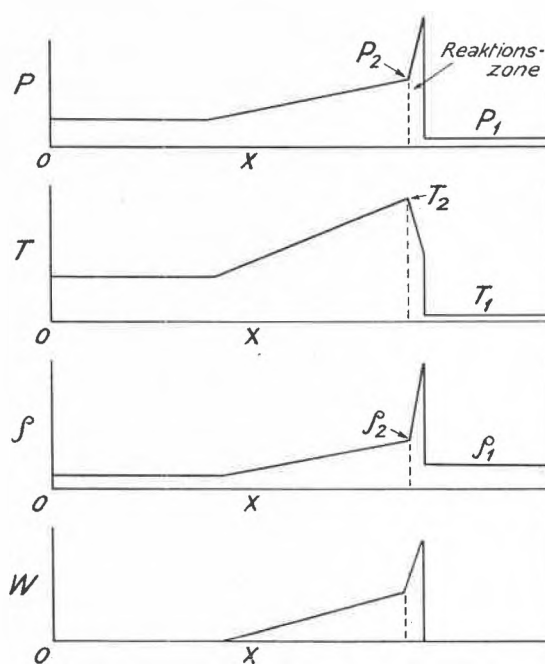


Abb. 6. Profile einer stationären Welle. *P* = Druck; *T* = Temperatur; *ρ* = Dichte; *W* = Gasgeschwindigkeit

Die Theorie läßt sich experimentell beweisen. Die Explosionsprodukte von Acetylen-Sauerstoff-Mischungen, CO, CO₂, H₂O, OH, O, O₂ sind alle thermodynamisch gut bekannt, so daß die Gleichgewichtszusammensetzung sogar bei sehr hohen Temperaturen berechnet werden kann. Abb. 7 zeigt Detonationsgeschwindigkeiten, die aus solchen Gleichgewichten berechnet wurden, sowie einige experimentelle Daten, die Dr. ZINMAN im Laboratorium des Autors erhalten hat⁷. Die obere Linie wurde unter der Annahme berechnet, daß Sauerstoffmoleküle, die mit dem Acetylen nicht reagiert haben, nicht dissoziieren, also kein Gleichgewicht mit den Sauerstoffatomen bilden. Es ist klar, daß nur die Annahme eines vollständigen Gleichgewichtes die experimentellen Resultate erklärt. Diese gute Übereinstimmung legt den Gedanken nahe, Detonationsgeschwindigkeiten zur Bestimmung von thermodynamischen Gleichgewichten zu verwenden. Z.B. waren die Dissoziationsenergien von N₂ und CO, die mehrmals untersucht worden sind, noch vor wenigen Jahren ungesichert. Die Spektralanalytiker bewiesen, daß nur gewisse Werte möglich wären, sie konnten jedoch den richtigen daraus nicht auswählen. Mischungen von Dicyan und Sauerstoff detonieren und erzeugen eine Temperatur von über 6000°K. Deshalb muß im Anschluß an die Reaktion $C_2N_2 + O_2 = 2CO + N_2$ eine partielle Dissoziation des CO und N₂ erfolgen. Der Dissoziationsgrad hängt von der Dissoziationsenergie ab.

⁷ KISTIAKOWSKY und ZINMAN, *ibid.* 23 (1955) 1889.

Je mehr dissoziiert, desto mehr Energie geht für das Vorwärtsschreiten der Welle verloren, die Welle bewegt sich also langsamer. Abb. 8 zeigt berechnete Geschwindigkeiten für verschiedene Zusammensetzungen und verschiedene Werte der Dissoziationsenergie des N_2 -Moleküls, die durch die Spektralanalytiker angegeben wurden. Die experimentellen Werte⁸ zeigen, daß der korrekte Wert 224 kcal ist. Auf ähnliche Weise konnten wir beweisen, daß die Dissoziationsenergie des CO 256 kcal beträgt. Beide Werte wurden in der Zwischenzeit durch andere Methoden bestätigt.

Die hydrodynamische Theorie beschreibt Detonationswellen als Stoßwellen, denen eine exotherme chemische Reaktion folgt. Das Gasdichteverhältnis hat anfänglich

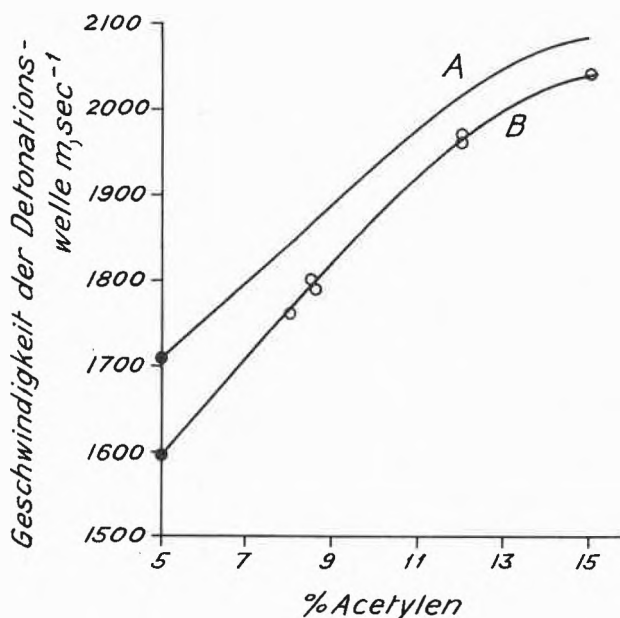


Abb. 7. Detonationsgeschwindigkeiten in Acetylen-Sauerstoff-Gemischen. Kreise = experimentelle Werte; Kurven = berechnete Werte; A = ohne O_2 -Dissoziation; B = mit O_2 -Dissoziation

einen für Druckwellen charakteristischen Wert, d. h. etwa 5 für zweiatomige Gase und höhere Werte für polyatomige Moleküle, und fällt anschließend auf ungefähr 2, wenn das Gleichgewicht erreicht ist. Das Druckverhältnis an der Front solcher Stoßwellen beträgt ungefähr 60 und fällt auf etwa 30. Diese theoretischen Voraussagen lassen es als möglich erscheinen, den Ablauf von chemischen Reaktionen in Detonationswellen durch rasche Messungen der Gasdichte oder des Druckes zu verfolgen, und für einen Kinetiker ist dies ein faszinierendes Problem. Es wurde gelöst durch die Konstruktion eines Photometers, das ein enges Bündel von Röntgenstrahlen senkrecht durch das Rohr sendet, in dem sich die Detonationswelle fortbewegt. Durch Beifügen von etwas Xenon zu den Gasen wird eine gute Absorption der Röntgenstrahlen erreicht. Die durchgelassenen Röntgen-

strahlen fallen auf einen szintillierenden Anthralkristall, der mit einem Photomultiplier betrachtet wird. Der Strom des Photomultipliers wird weiter verstärkt und auf einem Kathodenstrahloszillographen abgebildet. Im Verhältnis, in dem sich die Gasdichte ändert, ändert sich auch die Konzentration des Xenons, das durchstrahlt wird. Deshalb ändert sich auch der Bruchteil der durchgelassenen und vom Szintillator aufgenommenen Röntgenstrahlen, und dies spiegelt sich im Strom des Photomultipliers wieder. Wir arbeiteten lange Zeit mit Detonationswellen, die in Gasen bei Normaldruck erzeugt wurden, aber wir konnten keine Anzeichen einer Reaktionszone erhalten. Die Dichte, die wir unmittelbar hinter der Stoßwelle maßen, war ungefähr 2 und zeigte an, daß sich das chemische Gleichgewicht bereits innerhalb einer Zeitspanne von 10^{-6} Sekunden eingestellt hatte und deshalb zu rasch war, um gemessen zu werden.

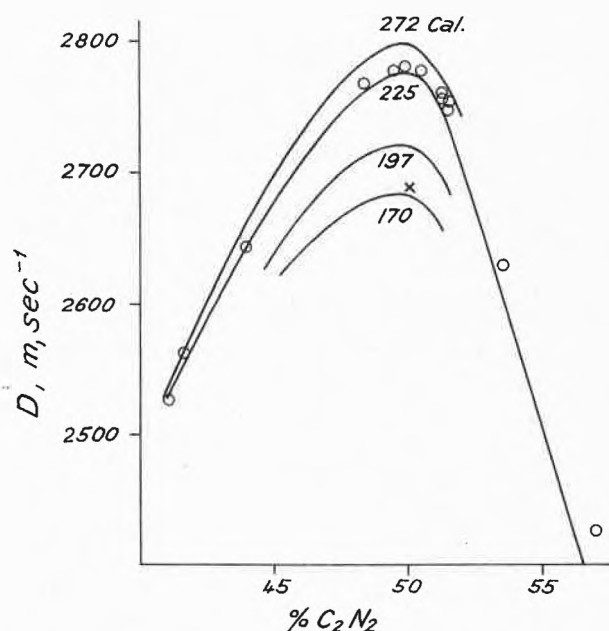


Abb. 8. Detonationsgeschwindigkeiten in C_2N_2 - O_2 -Mischungen. Kurven = berechnete Werte für verschiedene Dissoziationswärmen des N_2 ; Kreise = experimentelle Werte; $P_1 = 1$ Atm.; $T_1 = 300^\circ K$, korrigiert für unendlichen Rohrdurchmesser und für nichtideales Verhalten der Gasmischung

Schließlich produzierten wir Detonationen in Gasen bei einem Druck von 0,1 Atm. und weniger und konnten so die Reaktionszone beobachten⁹. Abb. 9 zeigt die Aufzeichnungen für zwei Detonationen, beide für die gleiche Gasmischung ($2H_2 + O_2 + 0,5 Xe$) bei 35 mm Totaldruck. Wegen der endlichen Dicke des Röntgenstrahls und den leichten Verzerrungen der Wellenfront (welche nicht eine wahre Flächennormale zu der Rohrachse bildet) scheint die Gasdichte stetig innerhalb der Zeitspanne von $2 \mu sec$ anzusteigen, statt momentan, wie sie es an der Stoßwellenfront eigentlich sollte.

⁸ KISTIAKOWSKY, KNIGHT und MALIN, *ibid.* 20 (1952) 876.

⁹ KISTIAKOWSKY und KYDD, *ibid.* 25 (1956) 824.

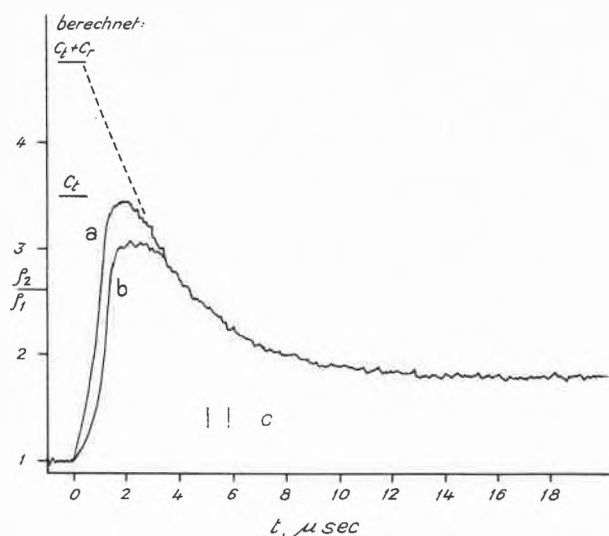
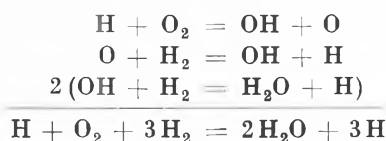


Abb. 9. Gasdichteverhältnis in Detonationswellen ($2\text{ H}_2 + \text{O}_2 + 0,5\text{ Xe}$; $P_1 = 35\text{ mm}$). Die Erzeugung des Röntgenstrahles erfolgte: a) 10^{-3} Sekunden vor der Detonation; b) einige Sekunden vor der Detonation; c) Schlitzbreite

Kurve *b* wurde bei einem Versuch erhalten, bei dem die Röntgenstrahlen das Gas bereits einige Sekunden vor der Detonation durchstrahlten. Um Kurve *a* zu erhalten, wurde der Röntgenstrahl nur 10^{-3} Sekunden vor der Detonation erzeugt. Die zweite Kurve zeigt eine viel höhere beobachtete maximale Dichte, die, wenn man die Strahldicke berücksichtigt, ein theoretisches Dichteverhältnis von 4,8 für das unter der Stoßwelle stehende, aber noch nicht reagierte Gas extrapolieren läßt. Anscheinend hat Kurve *b* eine tiefere beobachtete maximale Dichte, da hier das Gas anfänglich mit größerer Geschwindigkeit reagiert, so daß die Dichte für die anfänglich hohen Startwerte zu schnell fällt, um mit diesem Apparat beobachtet zu werden. Die Erklärung dieses Phänomens wirft ein interessantes Licht auf die Kinetik von Explosionsreaktionen bei hoher Temperatur. J. CHESICK¹⁰ studierte den Einfluß von Röntgenstrahlen auf das kalte Gas vor der Detonation. Er fand, daß durch Röntgenstrahlen, die einige Sekunden, bevor die Welle das Rohr passiert, auf das Gas einwirken, bis zu 10^{12} freie Atome und Radikale/cm³ freigesetzt werden. Wird das Gas nur 10^{-3} Sekunden dem Röntgenstrahl ausgesetzt, so ist die gebildete Zahl 10^8 . Keine dieser beiden Zahlen ist groß, verglichen mit der Anzahl anwesender Moleküle (etwa 10^{19} /cm³). Wie bereits erwähnt, machen es die Unzulänglichkeiten des Apparates unmöglich, etwas darüber auszusagen, was in den zwei ersten Mikrosekunden, nachdem die Stoßwellenfront passierte, geschieht. In dieser Zeit erleidet ein Gas-molekül 10^4 Zusammenstöße. Wenn nun die Atome, die durch Röntgenstrahlen erzeugt wurden, nach dem Erhitzen durch die Stoßwelle eine gewöhnliche Kettenreaktion: $\text{A} + \text{B}_2 = \text{AB} + \text{B}$; $\text{B} + \text{A}_2 = \text{AB} + \text{A}$, auslösen, so könnte jedes Atom nicht mehr als 10^4 Moleküle der Ausgangsprodukte zum Reagieren bringen. Wenn

¹⁰ J. CHESICK, nicht veröffentlichte Angaben.

die Reaktion mit 10^{12} Atomen/cm³ beginnt, so würde die Zahl der Moleküle des Produktes nur 10^{16} betragen. Dies ist nur 0,1% der tatsächlich vorhandenen Zahl. Das beobachtete Dichteverhältnis deutet jedoch darauf hin, daß tatsächlich 20% innerhalb der zwei ersten Mikrosekunden reagieren. Wir haben hier einen direkten Beweis, daß diese Reaktion eine solche mit verzweigter Kette ist, die wie folgt formuliert werden könnte:



Im Sinne der SEMENOFF-Theorie¹¹ ergibt dies einen Verzweigungsfaktor von 3. Nach *N* solcher Zyklen bildet jedes Wasserstoffatom 3^N Atome, so daß 10^{12} Atome 10^{18} Moleküle Wasser nach nur 12 Zyklen bilden würden.

Wenn das Gas nur einige Millisekunden den Röntgenstrahlen ausgesetzt und die Belichtungszeit weiter verkürzt wird, so finden wir keine Änderung in der Form der Dichtekurve. Der Grund ist natürlich nicht, daß die 10^8 Atome/cm³ für das Auslösen einer Kettenreaktion unwirksam sind. Die Erklärung ist vielmehr die, daß mindestens so viele spontan durch thermische Dissoziation des Gases gebildet werden, so daß die Zahl derjenigen, die durch Röntgenstrahlen erzeugt werden, unerheblich wird. Eine kinetische Berechnung zeigt in der Tat, daß eine entsprechende Anzahl Wasserstoffatome innerhalb 10^{-6} Sekunden erzeugt werden könnte unter den Verhältnissen, die bei der Stoßwelle existieren.

Obwohl die Reaktionen in den Detonationswellen sehr rasch sind – sie sind viel rascher als die Reaktionen in Flammen –, konnten wir einige kinetische Beziehungen studieren⁹. Abb. 10 zeigt, daß sich die Zeiten für eine 50prozentige Reaktion oder für eine 75prozentige Reaktion umgekehrt proportional zu den Ausgangsdrücken

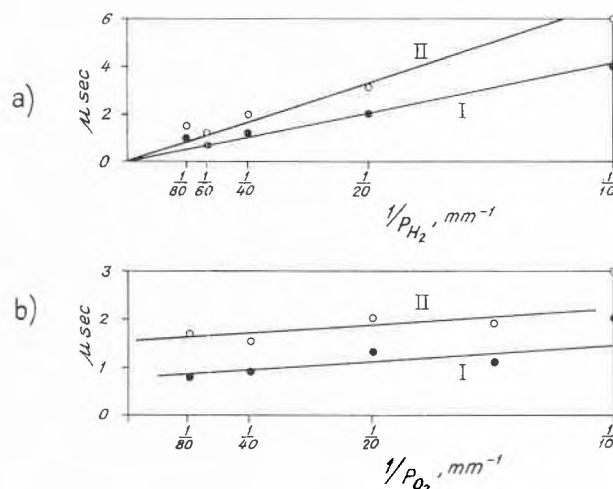


Abb. 10. Zusammenhang von Reaktionsgeschwindigkeit und Ausgangsdruck in $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Gemischen. a) Abhängigkeit von P_{H_2} . b) Abhängigkeit vom P_{O_2} . Reaktionszeiten: I für 50%ige, II für 75%ige Reaktion

¹¹ SEMENOFF, *Chain Reactions*, Oxford University Press 1935.

verhalten. Die Reaktion der stöchiometrischen Wasserstoff-Sauerstoff-Mischungen ist deshalb zweiter Ordnung. Die Reaktionszeit verhält sich umgekehrt proportional dem Wasserstoffdruck, wenn derjenige von Sauerstoff konstant gehalten wird, und sie ist im wesentlichen vom Sauerstoffdruck unabhängig, wenn derjenige von Wasserstoff konstant gehalten wird. Diese Art von Beziehungen sollte bei langsamen chemischen Reaktionen untersucht werden, bevor ihr Mechanismus aufgeklärt werden kann. Eine Fortsetzung dieser Arbeiten kann das gleiche für schnelle Reaktionen erreichen.

In einigen andern Gasmischungen, in solchen z. B., die CO oder Methan⁹ enthalten, haben wir die gleiche Art Phänomene gefunden, wie sie beim Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch beschrieben wurde. Andere Detonationswellen jedoch scheinen komplexer zu sein. In Acetylen-

Sauerstoff-Mischungen z. B., die einen großen Überschuß an Acetylen enthalten, schreitet die Reaktion in zwei verschiedenen Phasen vorwärts¹². Die erste schließt die teilweise Oxydation des Acetylens durch den vorhandenen Sauerstoff ein. Nach einer Induktionsperiode zerfällt anschließend das übriggebliebene Acetylen in Kohle und Wasserstoff. Eine zweistufige Reaktion wurde ebenfalls bei Benzol-Sauerstoff-Mischungen, die einen Überschuß an Sauerstoff enthalten, beobachtet¹³. Da bis jetzt keine chemischen oder kinetischen Einzelheiten über diese Prozesse erarbeitet wurden, seien sie nur erwähnt, um zu zeigen, daß im Gebiet der Detonationswellen noch viele Phänomene der Entdeckung und des Verständnisses warten.

¹² KISTIAKOWSKY und MANGELSDORF, *J. Chem. Physics* 25 (1956) 516.

¹³ M. CHER, nichtveröffentlichte Angaben.