Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Über die Geschwindigkeit der Entzündung brennbarer Flüssigkeiten in Luft

Von

Heinrich Mache

w. M. d. Akad. d. Wiss.

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. Juni 1928)

Unter einer Verbrennung versteht man das Fortschreiten der Brennfläche in das Innere des Brennstoffes, senkrecht zu seiner Oberfläche, wobei der nötige Sauerstoff entweder vollständig oder teilweise schon im Brennstoff enthalten ist, oder erst aus der umgebenden Atmosphäre hinzutritt. Unter einer Entzündung ist hingegen — dem allgemeinen Sprachgebrauch folgend — die Ausbreitung der Flamme über die Oberfläche des Brennstoffes zu verstehen. Für beide Vorgänge sind außer den chemischen und physikalischen Eigenschaften des Brennstoffes die äußeren Verhältnisse mitbestimmend; für die Entzündung noch mehr als für die Verbrennung.

Leider ist auf diesem Gebiete keine einheitliche Bezeichnungsweise im Gebrauch. Bei brennbaren Gasgemischen ist es sogar üblich, von Entzündungsgeschwindigkeit oder »Zündgeschwindigkeit« zu sprechen, wo es sich um die Verbrennungsgeschwindigkeit handelt. Es mag das dort noch angehen, da die Ausbreitung der Verbrennung über die Oberfläche eines brennbaren Gasgemisches selten beachtet wird, obwohl sie z. B. bei der Erhaltung des Innenkegels der Bunsenflamme auf dem Brennerrohr eine wichtige Rolle spielt.[1] Im folgenden handelt es sich aber um brennbare Flüssigkeiten und da sind, ebenso wie bei festen Brennstoffen, diese beiden Begriffe wohl zu unterscheiden. Freilich bestehen zwischen ihnen Zusammenhänge; doch wird in sauerstoffhaltiger Atmosphäre die Ausbreitung der Entzündung stets rascher sein als das Fortschreiten der Verbrennung und kann höchstens gleich werden, wenn ein sauerstoffhaltiger Körper in einem Gas verbrennt, das keinen freien Sauerstoff enthält.

Breitet sich in der Luft eine Entzündung über die freie Oberfläche einer brennbaren Flüssigkeit aus, so kann dies in dreierlei Weise erfolgen:

1. Die der Flüssigkeitsoberfläche unmittelbar anliegende Gasschichte enthält so wenig Flüssigkeitsdampf, daß sie gar nicht brennbar ist. Erst die Flamme selbst erzeugt von ihrem Rand aus durch Wärmeleitung und Strahlung das brennbare Gemisch. Es ist das die Art der Entzündung, wie sie bei den festen Brennstoffen

[1] Mache, »Physik der Verbrennungserscheinungen«, Leipzig, Veit & Co., 1918.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

in der Regel eintritt, oder bei Flüssigkeiten dann, wenn sie am Docht brennen und durch Strömen der Erhitzung nicht ausweichen können. Eine mäßige Steigerung dieser im allgemeinen sehr niedrigen Entzündungsgeschwindigkeit mit der Temperatur ist vorauszusehen.

2. Die der Oberfläche anliegende Gasschichte besteht bereits aus einem brennbaren Dampf-Luft-Gemisch. Hier ist die Ausbreitung der Entzündung weit rascher und im hohen Maße von der Temperatur abhängig; denn mit der Temperatur steigt der Partialdruck des Dampfes in der anliegenden Gasschichte und damit die Entzündungsgeschwindigkeit im selben Ausmaß, in dem die Verbrennungsgeschwindigkeit des Dampf-Luft-Gemisches mit wachsendem Dampfgehalt anwächst. Dieses Anwachsen wird geringer und hört schließlich fast ganz auf, wenn die Temperatur so hoch geworden ist, daß das Gemisch auf der Oberfläche im Dampfgehalt die Zusammensetzung übertrifft, die der maximalen Verbrennungsgeschwindigkeit entspricht. Von hier ab erfolgt die Fortleitung der Flamme auf die nachstehende dritte Weise:

3. Das Gasgemisch auf der Oberfläche enthält Dampf im Überschuß. Darüber befinden sich Gasschichten, die durch die Diffusion zwischen Dampf und Luft mit zunehmender Entfernung von der Flüssigkeitsoberfläche rasch dampfärmer werden. Die Entzündung wird immer in derjenigen Schichte voreilen, in der das Mischungsverhältnis der maximalen Verbrennungsgeschwindigkeit entspricht. Steigt die Temperatur, so liegt diese Schichte etwas höher; aber die Entzündungsgeschwindigkeit wird sich nur in dem geringen Ausmaße erhöhen, in dem die Verbrennungsgeschwindigkeit mit der Anfangstemperatur des Gemisches steigt und vor allem mit Abheben der Flamme von der Flüssigkeit die Verzögerung kleiner wird, welche die Ausbreitung der Entzündung durch die kühlende Wirkung der Flüssigkeitsoberfläche erfährt.

Wenn hiernach in den Fällen 2 und 3 die Geschwindigkeit der Entzündung sich mit derjenigen der Verbrennung im betreffenden Dampf-Luft-Gemisch deckt, so darf beim Vergleich der unten gegebenen Werte mit den für die Verbrennungsgeschwindigkeit zu erhaltenden zweierlei nicht übersehen werden. Erstens, daß es sich hierbei, um diejenige Verbrennungsgeschwindigkeit handelt, wie sie beobachtet wird, wenn man ein offenes Rohr mit dem Gemisch füllt und in der Mitte zündet; oder mit der das Flammengas von dem Innenkegel einer Bunsenflamme abströmt, die man mit dem betreffenden Gasgemisch speist. Was in der Literatur als Verbrennungsgeschwindigkeit angegeben wird, bezieht sich in der Regel auf das unverbrannte Gemisch bei Anfangstemperatur und ist in demjenigen Verhältnis kleiner, in dem die Dichte dieses Gemisches zur Dichte des auf Verbrennungstemperatur erhitzten Verbrennungsproduktes steht. Nur die Massenverbrennungsgeschwindigkeit, d. h. die durch die Einheit der Brennfläche in der Zeiteinheit

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

streichende Masse des Gemenges ist überall die gleiche. Zweitens, daß die Flamme an die Umgebung Wärme abgibt, die für die Weiterleitung der Entzündung verloren geht. Im Fall 2 hauptsächlich an die Oberfläche der Flüssigkeit, im Fall 3 auch an die Gasschichten, zwischen denen die Flamme vorwärts eilt. Man wird also erwarten können, daß die beobachtete Entzündungsgeschwindigkeit kleiner ist als die nach dem Gouy-Michelson'schen Verfahren gemessene und unter Berücksichtigung des Dichtenverhältnisses umgerechnete Verbrennungsgeschwindigkeit.

Diese im voraus gezogenen Schlüsse wurden im folgenden der experimentellen Prüfung unterzogen. Bei der Durchführung dieser Versuche wurde der Verfasser von Herrn cand. phys. Arnulf Knaffl bestens unterstützt.

In einer Stahlschiene (Eisenbahnschiene) von 250 *cm* Länge, die mittels Stellschrauben horizontal gestellt werden konnte, war eine Rinne von 200 *cm* Länge, 1 *cm* Breite und 0·3 *cm* Tiefe gehobelt. Quer über diese Rinne wurden in 150 *cm* Entfernung voneinander zwei Haare gespannt, an deren freien Enden Fäden befestigt waren, die über je zwei in Steinen gelagerte Röllchen aus Aluminium liefen und an den Enden Gewichte trugen. Die Rollen waren an der Schiene so angebracht, daß die beiden Gewichte knapp nebeneinander herabhingen. Brannte ein Haar durch, so fiel das betreffende Gewicht auf eine Platte, die einen mittels einer Spirale gefederten am unteren Ende mit einer Borste versehenen Stift einen Augenblick gegen die berußte Trommel eines Grammophonuhrwerkes drückte. Aus der bekannten Drehzahl der Trommel konnte man mit dieser einfachen Vorrichtung die Zeit recht genau bestimmen, welche die Flamme braucht, um sich über die in der Rinne befindliche Flüssigkeit vom ersten zum zweiten Haar auszubreiten. Um Luftströmungen abzuhalten, die bei der Messung geringer Entzündungsgeschwindigkeiten stören können, wurden um die Schiene Vorhänge gezogen.

Besonders wichtig schien es, die Temperatur der Flüssigkeitsoberfläche zu bestimmen. Von ihr hängt der Partialdruck des Dampfes und damit die Zusammensetzung des Dampf-Luft-Gemisches in der der Flüssigkeit anliegenden Gasschichte ab. Da auch leicht verdampfende Flüssigkeiten untersucht wurden, so lag diese Temperatur mitunter um einige Grade unter der der Luft des Raumes. Zu diesem Zwecke wurde, zwischen Anschlägen durch Drehen um eine horizontale Achse schwenkbar, an der Schiene ein kleiner Doppelgalgen befestigt, zwischen dem ein Platindraht von 0·02 *mm* Durchmesser und 10 *cm* Länge gespannt war, der hereingedreht in die Flüssigkeit eben eintauchte und dessen Widerstand als Funktion der Temperatur bekannt war. Unmittelbar vor dem Versuch wurde der Platindraht selbstverständlich aus der Flüssigkeit gehoben und durch Hinausdrehen des Galgen von der Flamme weit entfernt gehalten.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Auch Luftdruck und Feuchtigkeit wurden jeweils vermerkt. Zweifellos sind sie auf die Entzündungsgeschwindigkeit von beträchtlichem Einfluß. Doch hielten sich beide innerhalb so enger Grenzen, daß ihr Einfluß hier nicht bemerkt wurde. Messungen in größerer Seehöhe, wie sie an festen Brennstoffen (Kolloidschießpulver, Zelluloid) gelegentlich ausgeführt wurden (l. c.) lassen hier aber im Gegensatz zu dem dortigen Ergebnis, welches eine Abnahme der Entzündungsgeschwindigkeit mit der Dichte sicherstellte, eine Zunahme dieser Größe mit sinkendem Luftdruck voraussehen; denn nicht nur ist bei gleicher Temperatur die Mischung dampfreicher, sondern zeigt sich auch bei gleichem Mischungsverhältnis mit wachsender Verdünnung eine Zunahme der auf das Volumen des unverbrannten Gemisches bei Anfangstemperatur und den jeweiligen Druck bezogenen Verbrennungsgeschwindigkeit.[1]

Entzündung erster Art.

Es wurden keine Versuche ausgeführt, da hier die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Entzündung, ähnlich wie bei den meisten festen Brennstoffen (Holz, Papier), zu sehr durch jede ihr entgegengerichtete Luftbewegung gehemmt wird, vor allem auch durch die, welche die Flamme selbst erzeugt. Auch die Wärmeableitung in das Metall der Rinne spielt hier eine wesentliche Rolle. Flüssigkeiten, wie Nitrobenzol, Tetralin, Dekalin, Amylacetat, Petroleum und andere können bei Temperaturen zwischen 0 und 20° C. in freier Flüssigkeitsfläche, also ohne Docht, überhaupt nicht entzündet werden, da die Strömungen in der Flüssigkeit die zur genügenden Dampfentwicklung nötige Erhitzung verhindern.

Entzündung zweiter Art.

Hierher gehören von den untersuchten Flüssigkeiten Toluol und Alkohol sowie Gemische mit nicht brennbaren Flüssigkeiten.

Toluol.		Alkohol (99%).	
t° C.	C m/sec.	t° C.	C m/sec.
15·8	0·41	8·7	0·07
16·1	0·34	10·3	0·19
17·5	0·65	13·9	0·34
18·7	0·71	14·9	0·41
20·4	0·99	16·5	0·61
21·0	1·00	17·4	0·65
21·4	1·01	19·0	0·92
21·6	1·06	21·1	1·13
21·9	1·10	23·0	1·30
23·4	1·13	25·2	1·41
24·2	1·16	26·8	1·47
24·8	1·19	28·0	1·50
25·1	1·18	30·3	1·49
25·6	1·19		
26·4	1·21		
26·9	1·21		

[1] Ubbelohde und Anwandter, Gas-Journal, April, 1917.

Die Zahlenreihen und das Kurvenbild geben die erhaltenen Werte. Es bedeutet hierbei t die in der Flüssigkeitsoberfläche gemessene Temperatur, C die Entzündungsgeschwindigkeit in m/sec. Bei Gemischen ist der nicht brennbare Bestandteil in Volumprozenten angegeben.

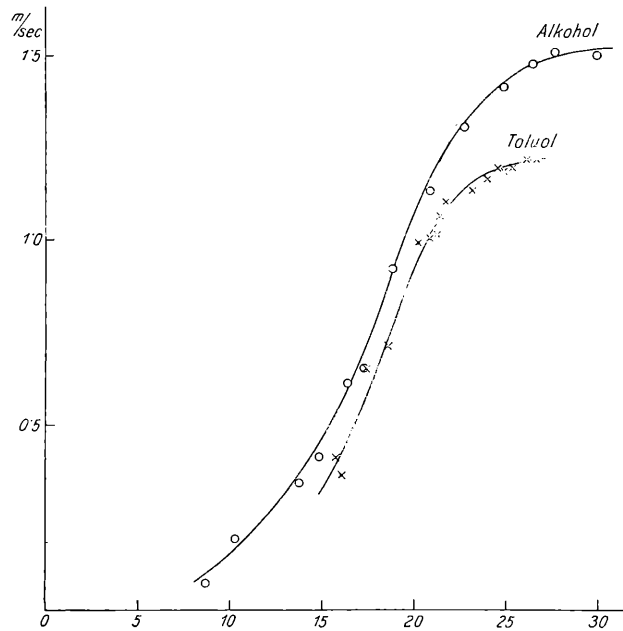

Fig. 1.

Alkohol—Wasser.

(Mittlere Temperatur 18·5° C.)

Vol.-Proz.	C m/sec.
0·79	0·92
2·72	0·85
4·58	0·56
4·82	0·62
5·72	0·51
6·70	0·48
7·52	0·42
8·43	0·34
10·3	0·36
11·8	0·30
13·5	0·20
17·1	0·16
20·6	0·12
23·8	0·10
26·6	0·04
29·4	0·03
36·4	0·01
40·4	0·01

Benzin (0·745)—Tetrachlorkohlenstoff.

(Mittlere Temperatur 10·8° C.)

Vol.-Proz.	C m/sec.
0·00	1·18
0·99	1·19
3·85	1 13
7·41	1·07
9·09	1·00
13·0	0·91
16·7	0·89
20·0	0·79
23·1	0·77
35·0	0·52
40·0	0·43

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Man erkennt das verschiedene Verhalten der beiden untersuchten Gemische. Während für Alkohol $C = 0$ wird, wenn die Brennbarkeit durch Wasserzusatz aufhört, bleibt für Benzin bei Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff das C bis zur Grenze der Brennbarkeit groß.

Entzündung dritter Art.

Eine von der Temperatur nur wenig abhängige Entzündungsgeschwindigkeit zeigen Benzol, Benzin, Äther, Aceton und Pentan. Das beweist die folgende Zusammenstellung:

Benzol.		Benzin (0·730).		Äther.	
t° C.	C m/sec.	t° C.	C m sec.	t° C.	C m/sec.
3·5	1·35	6·2	1·21	3·3	1·41
8·9	1·37	10·1	1·21	10·3	1·43
13·9	1·35	14·1	1·23	18·9	1·46
21·1	1·43	25·8	1·31		
23·5	1·46				
28·5	1·52				

Azeton.		Pentan.	
t° C.	C m sec.	t° C.	C m/sec.
4·2	1·12	2·9	1·25
14·5	1·23	3·7	1·26
25·5	1·17	6·4	1·29
		16·6	1·31

Berechnet man für die jeweils tiefste Temperatur (ϑ) der einzelnen Versuchsreihen aus dem beobachteten Luftdruck und der Dampfspannung (unter Vernachlässigung der Luftfeuchtigkeit) den Dampfgehalt an der Oberfläche der Flüssigkeit in Volumprozenten des Gemisches und vergleicht sie mit dem Dampfgehalt des theoretischen Gemisches, so ergibt sich die folgende Zusammenstellung. Die letzte Reihe enthält die Temperatur (Θ), bei welcher die Zusammensetzung der der Flüssigkeitsoberfläche anliegenden Schichte der theoretischen Mischung entspräche.

	ϑ° C.	%	% theor.	Θ° C.
Toluol C_7H_8	15·8	2·10	2·28	+ 16
Alkohol C_2H_5OH	8·7	2·92	6·54	+ 22
Benzol C_6H_6 ..	3·5	4·22	2·73	— 5
Äther $(C_2H_5)_2O$....	3·3	28·31	3·38	— 36
Aceton $(CH_3)_2CO$	4·2	11·81	5·00	— 10
Pentan C_5H_{12}	2·9	27·90	2·56	— 41

In der Tat zeigt sich also, daß ein starkes Ansteigen der Entzündungsgeschwindigkeit nur dann und nur so lange beobachtet wird, als das Mischungsverhältnis das theoretische nicht erreicht oder wenigstens nicht weit überschreitet. Bei den vier letzten Flüssigkeiten der Tabelle ist das auch bei der tiefsten Temperatur schon lang der Fall.

Daß bei Toluol und Alkohol das Aufhören des starken Anstieges, also der Übergang von der zweiten zur dritten Art der Entzündung mit dem Erreichen des äquivalenten Mischungsverhältnisses nicht zusammenfällt, sondern bei Toluol etwa 9, bei Alkohol etwa 5° C. höher liegt, kann zweierlei Ursachen haben. Es hat schon Michelson bemerkt,[1] daß auch die Verbrennungsgeschwindigkeit bei Gemischen von Wasserstoff, Kohlenoxyd oder Leuchtgas mit Luft oder Sauerstoff ihren Höchstwert nicht bei der theoretischen, sondern bei gasreicherer Mischung besitzt (40% statt 29·5% bei Wasserstoff-Luft, 78% statt 66·6% bei Kohlenoxyd-Sauerstoff). Das gleiche wurde an anderen Mischungen mehrfach beobachtet. Es ist möglich, daß die Dämpfe von Toluol und Alkohol dasselbe Verhalten zeigen. Doch werden auch die Wärmeverluste der Flamme an die Umgebung an dieser Verschiebung zum mindesten mit beteiligt sein. Selbst wenn die maximale Verbrennungsgeschwindigkeit dem theoretischen Gemisch entspräche, wäre zu erwarten, daß die Entzündungsgeschwindigkeit noch weiter anwächst, wenn die Schichte, in der die Entzündung weiterläuft, die Flüssigkeit nicht mehr berührt und dadurch die Wärmeverluste kleiner werden. Die der Flüssigkeit anliegende Schichte, für die das Mischungsverhältnis berechnet wurde, ist dann dampfreicher als das höher liegende Gemenge, in dem die Flamme tatsächlich voreilt.

Desgleichen ist es nicht ohne weiters möglich, den langsamen Anstieg der Entzündungsgeschwindigkeit, wie er bei starker Überschreitung des theoretischen Mischungsverhältnisses eintritt, auf eine einzige Ursache zurückzuführen. Er ist gewiß zum Teil auf das Anwachsen der maximalen Verbrennungsgeschwindigkeit mit der Temperatur zu setzen, das z. B. aus der Berechnung der Bombenversuche Nägel's gefolgert werden kann[2] und auch auf direktem Wege festgestellt wurde. Doch wird auch hier der Umstand mitwirken, daß die Schichte, die dieses Gemisch höchster Brennbarkeit enthält mit steigender Temperatur sich immer weiter von der Flüssigkeitsoberfläche entfernt. Es fehlen derzeit fast alle Messungen über die Verbrennungsgeschwindigkeit der Dämpfe der hier untersuchten Flüssigkeiten in Luft bei verschiedenen Mischungsverhältnissen und Temperaturen, die es allein ermöglichen würden, diese verschiedenen Summanden gegeneinander abzuwägen.

Hofsäß[3] hat die Verbrennungsgeschwindigkeit von Benzoldampf-Luft-Gemischen gemessen und bei 20° C. knapp oberhalb des theoretischen Mischungsverhältnisses einen Höchstwert von 32 *cm*/sec. erhalten. Berechnet man aus der Verbrennungswärme des Benzols (782300 cal. pro Mol) und den Pier'schen Werten der Molekularwärmen von CO_2, H_2O und N_2 (unter Vernachlässigung der Dissoziation) die maximale Verbrennungstemperatur, so erhält

[1] Wied. Ann., *37*, 1 (1889).
Diese Sitzungsber., *132*, 215 (1923).
[3] Gas-Journal, 1915.

man 2328° C. Bei dieser Temperatur wäre das Verbrennungsprodukt 9·04mal weniger dicht als das unverbrannte Gemisch bei 20° C. Es könnte also die Entzündungsgeschwindigkeit des Benzols in Luft maximal einen Wert von 2·89 *m*/sec. erreichen. Daß der beobachtete Wert von 1·52 *m*/sec. fast nur halb so groß ist, spricht gleichfalls für die kühlende Wirkung der Umgebung.

Mißt man die Verbrennungsgeschwindigkeit statt aus der Oberfläche des Innenkegels der Bunsenflamme und dem Gaskonsum aus der Geschwindigkeit, mit der die Brennfläche in das kalte Brennerrohr zurückschlägt, so ergeben sich immer viel zu kleine Werte. So wird auch hier ein Teil der Wärmemenge, der sonst zur Fortleitung der Entzündung zur Verfügung stünde, von den anliegenden, sich erst später entzündenden Gasschichten und von der Flüssigkeitsoberfläche aufgenommen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1928

Band/Volume: 137_2a

Autor(en)/Author(s): Mache Heinrich

Artikel/Article: Über die Geschwindigkeit der Entzündung brennbarer Flüssigkeiten in Luft. 455-462