

DR. PUNGOR ERNŐ

A LÁNGFOTOMETRIA
ELMÉLETI
ALAPJAI



AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

Pungor Ernő

A LÁNGFOTOMETRIA
ELMÉLETI ALAPJAI

Pungor Ernő munkája felöleli azokat az alapismereteket, amelyek a lángok fizikájának és a bennük lezajló reakciók kemizmusának megértéséhez szükségesek. A könyv tartalmazza a lángsebesség mérésének és elméletének összefoglalását, a lánghőmérséklet mérési módszereit, a lángfotometriában felhasználható lángok adatait, s különösen nagy hangsúlyval tárgyalja a lángban kialakuló egyensúlyokat. Foglalkozik továbbá a porlasztás és a ködkoagulálás kérdésével is.

A jól áttekinthető mű tárgyalásmódja elsősorban a Combustion Symposium kötetek irodalmi anyagára épül.

A munka a lángok analitikai és technológiai hasznosításával foglalkozó szakemberek, tudományos kutatók, valamint egyetemi hallgatók érdeklődésére egyaránt számot tart.



AKADÉMIAI KIADÓ
BUDAPEST

A LÁNGFOTOMETRIA
ELMÉLETI ALAPJAI

A LÁNGFOTOMETRIA ELMÉLETI ALAPJAI

írta: Dr. PUNGOR ERNŐ

a kémiai tudományok doktora, egyetemi tanár



AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST 1962

Lektorálták

Dr. MIKA JÓZSEF
a kémiai tudományok doktora

és

Dr. TÖRÖK TIBOR
a kémiai tudományok doktora

© Akadémiai Kiadó, Budapest 1962

Printed in Hungary

*Könyvemet
szüleimnek ajánlom,
akiknek áldozatos munkája
biztosította számomra
a tanulás lehetőségét.*

ELŐSZÓ

A természettudomány az elmúlt évtizedben soha nem látott iramban fejlődött. A kémia és fizika egyes ágaiban a forradalmi változások különösen mély nyomot hagytak. Máról holnapra tanúi vagyunk annak, hogy a ma még csak a fizikust érdeklő jelenség az analitikus vegyész kezében új anyagvizsgáló módszer alapjává lesz. A fizika és kémia elválasztó határvonalai ennek következtében elmosódnak. Olyan határterületek alakulnak ki, melyeknek műveléséhez a kémia és a fizika megfelelő szakaszainak mély ismerete egyaránt szükséges. (A terület művelésén most és a későbbiekben is azt értem, ha valaki új módszereket dolgoz ki, vagy ismert jelenségek elméleti alapozását végzi el. Az egyszerű reprodukciót ilyen értelemben nem számítom ide.)

Könyvemben egyik ilyen határterületre eső módszerrel, a lángfotometriával foglalkozom. A feladat, melynek megoldására vállalkoztam, nem előzmények nélküli. Ennek ellenére nagyon súlyos. Könyvemet röviden és olyan stílusban terveztem megírni, hogy ezt az egyetemi tanulmányok alapján fel lehessen dolgozni. Hogy ez valóban keresztülvihető, meggyőződtem róla. Speciális előadás keretében az anyag nehezebb részeit utolsóéves vegyészhallgatóinknak előadtam, s úgy láttam, hogy a vegyész képzésünk során adott alapismeretek teljes mértékben elegendők az anyag megértéséhez.

A kézben levő könyv anyaga az elmülethez felhasznált sok, egymástól különálló terület miatt mozaikszerű. Ez talán a könyvnek hátránya. Ugyanakkor azonban előnyösnek tartom, hogy az olvasó a különböző irányú lángfotometriás kérdésekben való tájékozódásához a könyvnek csak azt a részét kényszerül átolvasni, amelyik érdekli. Az egyes részek általában nem épülnek, sőt legtöbbször nem is épülhetnek egymásra.

A könyv megírását elsősorban az a munka tette lehetővé, amit kb. egy évtized óta a lángfotometriában munkatársaimmal együtt folytattam. Nem mulaszthatom el, hogy megköszönjem DR. HEGEDÜS ANDRÁS, DR. KONKOLY-THEGE ILONA (LÁNYI BÉLÁNÉ), DR. MÁHR MAGDOLNA (HANGOS ISTVÁNNÉ), PÁLYI MÁRTA (KOVÁCS GYULÁNÉ), DR. WESZPRÉMY BARNA, DR. ZAPP ERIKA áldozatos munkáját, s külön köszönettel tartozom DR. MÁHR MAGDOLNA munkatársamnak az irodalom összeállításában nyújtott segítségéért.

A grafikonok elkészítését LANG FÉLIX gépészmérnök vállalta, akinek e nehéz munkáért ezen a helyen is szeretném köszönetemet kifejezni.

A technikai segítségért LANG FÉLIXNÉnek, DR. HOLLÓS JENŐNÉnek, DR. LÁNYI BÉLÁNÉnek, PAPP OTTÓNÉnek és feleségemnek tartozom köszönettel.

Lektoraim, DR. MIKA JÓZSEF egyetemi tanár és DR. TÖRÖK TIBOR docens fogadják szintén köszönetemet a lektorálás során tett javaslataikért.

A lángfotometria elméleti alapjai című könyvemet azzal a gondolattal bocsátom útjára, hogy segítségére lesz részben a lángfotometriát művelő vegyészeknek, részben azoknak a szakembereknek, akik a lángot a technológia szolgálatába állítják. Kritikájuknak nagy várakozással nézek elébe a könyv tartalmát és felépítését illetően.

Budapest, 1961. május.

Dr. Pungor Ernő

TARTALOMJEGYZÉK

I. rész. A láng

Bevezetés	13
1. fejezet. A láng fogalma	13
A lángok felosztása	15
A lángelméletek alkalmazási köre	16
A lángokkal kapcsolatos néhány fontosabb fogalom	16
2. fejezet. A lángsebesség	18
A lángsebesség fogalmának meghatározása	18
Redukált lángsebesség	19
A lángsebesség meghatározásának módszerei	20
A lángsebesség meghatározása stacionárius feltételek között	20
Síkláng-módszer	20
Bunsen-égő-módszer	21
A lángfelület meghatározása	22
Árnyékkép-módszer	22
Schlieren-módszer	23
A lángfelület mérése grafikus integrálással	25
A lángsebesség meghatározása fúvókás égővel	27
A gázsebesség meghatározása szilárd részecskékkel	27
A lángsebesség meghatározása nyomásváltozás alapján	28
A lángsebesség mérésénél használható égők méreteinek meg-	
váltása	29
A lángsebesség meghatározásának kvázistacionárius módja	
(csómódszer)	30
A lángsebesség meghatározása állandó térfogatú bombában	
A lángsebesség meghatározása állandó nyomáson	36
Turbulens lángok lángsebessége	40
3. fejezet. A különböző kísérleti körülmények hatása a lángsebességre ..	43
A primer gáz hőmérsékletének befolyása	43
A nyomás hatása a lángsebességre	44
A lángsebesség függése a gázösszetételtől	48
A lángsebesség változása radioaktív sugárzás hatására	57
Külső elektromos erőtér hatása a lángsebességre	59
4. fejezet. A lángterjedés elmélete	60
Alapfogalmak	60
Általános lángelmélet	61
Az anyagmegmaradás tétele	61
Az energiamegmaradás tétele	63
A helykoordináták kiküszöbölése	63
A fundamentális lángsebességvektor irányába eső fontosabb	
függvények	64
A láng helyi összetételének meghatározása	67

	A lángsebesség hőelmélete	69
	A lángsebesség hő- és diffúziós elmélete	71
	A lángsebesség gyökdiffúziós elméletei	74
	MANSON elmélete	74
	BARTHOLOMÉ elmélete	74
	A Tanford—Pease-elmélet	76
	A lángsebesség kinetikai elmélete	79
5. fejezet.	A láng fontosabb jelenségeinek értelmezése	84
	Falhatás	84
	Kioltási átmérő, kioltási távolság	84
	A kioltási távolság függése a nyomástól, ill. a hőmérséklettől	87
	Visszagyulladás	90
	Lángelszállás	90
	Gyulladásai hőmérséklet	92
II. rész. Gyökkoncentrációk meghatározása és gyökegyensúlyok a lángban		93
	Bevezetés	93
1. fejezet.	A hidrogén—oxigén—láng alapreakciói	94
2. fejezet.	Az OH-gyökkoncentráció meghatározási módszerei általában ..	96
3. fejezet.	Atomos emisszió alapuló OH-gyökkoncentrációmérés	97
4. fejezet.	Az ionizáció felhasználása az OH-gyökkoncentráció mérésére .	102
	Az ionizáció minőségi és mennyiségi követése	102
	A mikrohullámú elnyelés módszere	106
	Az ionizáció mérése a lángba helyezett elektróddal	108
	Az ionizáció mérése a láng elektromos vezetőképessége alap- ján	109
	Az elektródos ionizációmérés értékelése	109
	A láng elektromos vezetőképessége az égészónában	110
5. fejezet.	OH-gyökkoncentráció mérése ionizáció segítségével. Li-Na- módszer	115
6. fejezet.	Az alkáliföldfémek ionizációja	119
7. fejezet.	Az anionok hatása az ionizációra	122
8. fejezet.	Az OH-gyökkoncentráció meghatározása a CuOH-színkép segítségével	123
9. fejezet.	Az OH-gyökkoncentráció meghatározása lumineszcenciás sugárzás alapján	126
10. fejezet.	Az OH-gyökkoncentráció mérése az OH-emisszió segítse- gével	131
11. fejezet.	Az OH-gyökkoncentráció mérésére szolgáló egyéb eljá- rások	132
12. fejezet.	A H-gyökkoncentráció mérési módszerei	134
13. fejezet.	A H- és OH-gyök koncentrációjának alakulása a láng külön- böző magasságaiban	135

14. fejezet. A szénhidrogén-lángokban létrejövő egyensúlyok	138
15. fejezet. A fémvegyületek termikus disszociációja	141
III. rész. A láng hőmérséklete és a láng hőmérséklet meghatározásának módszerei ..	146
Bevezetés	146
1. fejezet. A láng hőmérséklet meghatározása a vonalvisszafordulás mód- szerével	147
A vonalvisszafordulás módszerének gyakorlati alkalmazása ..	148
A vonalvisszafordulás módszerének elvi alapjai	151
2. fejezet. Láng hőmérsékletmérés a rotációs színek alapján	154
3. fejezet. A láng hőmérsékletmérés egyéb módszerei a színek felhasználásával	157
4. fejezet. A láng hőmérsékletmérés egyéb eljárásai	158
IV. rész. A lángfotometriában alkalmazott fontosabb lángok	160
1. fejezet. Hidrogén-lángok	160
Hidrogén—oxigén-láng	160
Hidrogén—oxigén—nitrogén-láng	161
Hidrogén—perklorilfluorid-láng	163
2. fejezet. Acetilén-lángok	164
Acetilén—oxigén-láng	165
Acetilén—oxigén—nitrogén-láng	165
3. fejezet. A lángfotometriában használt egyéb lángok	166
Dicián—oxigén-láng	166
A dicián előállítása	166
A dicián égése	166
Dicián—levegő-láng	169
Szénszubsztrid—oxigén-, ill. szénszubsztrid—ózon-láng	169
V. rész. Atomabszorpció	171
VI. rész. A porlasztási és ködkoagulálási jelenségek elmélete	173
Bevezetés	173
1. fejezet. A porlasztás	173
2. fejezet. Ködkoagulálási jelenségek indirekt porlasztónál	179
3. fejezet. Az alkoholok hatása a lángfotometriás emisszióra	181
Irodalom	185
Név- és tárgymutató	191

BEVEZETÉS

A lángfotometria magas hőmérsékletű gázokat alkalmaz az emissziós vizsgálatokhoz. A lángban gerjesztett atomok, ill. molekulák emissziója segítségével méri a vizsgált anyag koncentrációját, ill. állapítja meg a minőségi összetételt. A gyakorló analitikus számára tehát fontos, hogy a reakció számára rendelkezésre álló „közeg”, a láng, reprodukálható legyen, azaz az emisszióra kiható sajátságai ne változzanak az analitikai vizsgálat során. Jól beállított égő használata során tehát az analizáló vegyésznek a láng mélyebb megértésére nincs szüksége.

Más helyzet előtt áll azonban az a kutató, aki a lángfotometriás elemzés elméleti oldalával is foglalkozik. Számára ugyanis elengedhetetlenül szükséges, hogy a lángot megfelelőképpen tudja jellemezni, továbbá elméletileg is ismerje azokat az okokat, amelyek a láng különböző jelenségeinek a létrejöttében szerepet játszanak. Ezek ismeretében ugyanis meg tudja szabni a legkedvezőbb kísérleti körülményeket.

A lángok elmélete ma már a lángok gyakorlati alkalmazásának sokoldalúsága miatt jelentősen kifejlődött, habár a láng nagyon bonyolult folyamat. Képződése során ugyanis egymás mellett és egymás után nagy sebességgel mennek végbe reakciók, s ezek térbeli és időbeli szétválasztása nem lehetséges. Ennek a hatása a lángokkal foglalkozó elméleteken is észrevehető. Attól függően, hogy a sok paraméter közül melyiket tekintjük levezetéseinkben fontosnak, más és más eredményt kapunk. A levezetett képletek általánosan minden lángra nem érvényesek. Egy bizonyos típusú lángra érvényes összefüggés a másik típusúra csak igen durva közelítést biztosít.

Ez a körülmény indokolja, hogy e részben röviden ugyan, de az összes fontos lángelméletről szó essék.

1. fejezet

A LÁNG FOGALMA

Az emberi történelem kezdete óta a legnagyobb találmányok egyikének, a tűznek köznapi értelemben vett állandó kísérője és ismertetőjele a láng. A lángot mindenki ismeri. Ugyanakkor azonban megállapítható, hogy a jelenség fizikai tartalmát nehéz szavakba önteni. Annyi kvalitatíve is meg-

figyelhető, hogy a legtöbb esetben a lángot a térben szabad szemmel elhatárolhatjuk, az esetek zömében ugyanis a láng világít. Ugyancsak köznapi megállapítás a lángnak a magasabb hőmérséklettel való kapcsolata. Eltekintve a szénhidrogének „hideg lángjának” esetétől, a lángok hőfoka 1000 K^o-nál nagyobb.

A lángot általában gázok segítségével hozzuk létre. Előfordul azonban, hogy a lángot létrehozó komponensek között folyékony vagy szilárd halmazállapotú anyagok is szerepelnek. A lángfotometriában azonban ezeket az utóbbiakat nem használjuk. A következő fejezetek ezért a láng alkotóinak erre a csoportjára részletesen nem terjednek ki.

A láng fogalmát legegyszerűbben úgy határozzuk meg, hogy a láng általában magas hőmérsékletű gázokból álló közeg, amelyben kémiai és fizikai történések mennek végbe. A lángot létrehozó kémiai folyamatok többsége oxidációs reakció. Hangsúlyozni kell azonban, hogy nem mindig szükséges ehhez oxigén alkalmazása. Például a sósavkészítés modern eljárása során a klór és hidrogén szintén lángreakción keresztül egyesül egymással. Itt az „oxidáló anyag” a klór. Közismert, hogy az oxigén jelenlétében létrejött lángoknál az éghető (pl. szénhidrogén, hidrogén stb.) és az égést tápláló anyag felcserélhető. Bármelyik gázt juttatjuk ugyanis alkalmasan kiképzett csövön át a másik gáz terébe, létrejön az égés, létrejön a láng.

Az égés komplikált kemizmusára később térek rá. Már itt is fel kívánom hívni azonban a figyelmet arra, hogy a magas lánghőmérsékleten létrejövő kémiai egyensúlyok jelentősen megváltoztatják a lángban a különböző bejutott anyagok vonalas és sávos emissziójának viszonyát (l. III. rész). A folyamatok szempontjából az egyensúlyok beállításának sebessége döntő szerepet játszik. Találunk olyan folyamatokat, melyek a lángban az ideális termodinamikai egyensúlyt nem érik el. Ezek vizsgálata a lángok kutatásának szintén fontos feladatát képezi (l. II. rész).

A lángok leírásához a kémiai reakciók mellett számos fizikai jelenség számbavétele is szükséges. A legfontosabb fizikai jelenség a diffúzió. A primer (az éghető és égést tápláló) gázok, valamint a szekunder (égéstermék) gázok diffúziója a lángok sajátosságait lényegesen módosítja. E rész későbbi fejezeteiben szó lesz továbbá a köztitermékek (gyökök) diffúziójának fontos szerepéről is. A diffúzió mellett jelentős szerep jut a lángok sajátosságainak a kialakításában a lángot létrehozó gázok hidrodinamikai jellemzőinek is. A lamináris és turbulens gázáramlás a lángok lángfotometriás felhasználásában különböző előnyökkel és hátrányokkal bíró módszerek kialakítását eredményezi.

Az eddig ismertettek rámutatnak a láng komplex jellegére. A jelenségek könnyebb áttekintése miatt a következőkben a lángok felosztását és néhány fontos paraméter definícióját foglaljuk össze. A felosztás önkényes, s ebből következik, hogy a különböző típusokat nem mindig határolhatjuk el egymástól élesen. A felosztás szerinti szélső esetek ugyanazon lángban egymás mellett is előfordulhatnak.

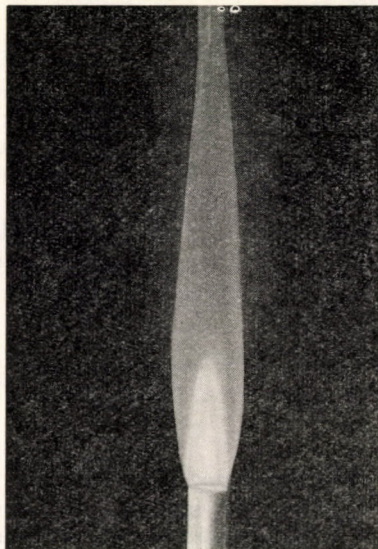
A lángok felosztása

A lángok két nagy csoportba oszthatók.

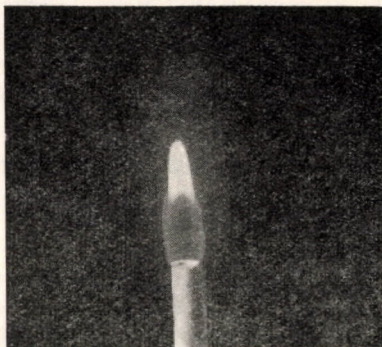
a) Stacionárius lángok, melyeknél a láng térbeli helyzete meghatározott és időtől független.

b) Továbbhaladó lángok, melyeknél a láng térbeli helyzete az idő függvénye.

A gyakorlati életben mind a kétféle lángnak fontos szerep jut. Az első típusba tartoznak a köznapi értelemben vett lángok, melyeknek technikai felhasználása a *Bunsen-égőtől* a lángok segítségével végzett nagyipari folyamatokig közismert. A másik típus a „robbanó lángok” csoportját alkotja, mely a robbanó motorktól a láng elmélete szempontjából fontos vizsgálatot jelentő szappanbuborék módszerig számos felhasználást nyert. A lángfotometria



1a. ábra. Előkevert gázú láng képe



1b. ábra. Diffúziós láng képe

szempontjából az utóbbi azonban nem jön számításba, így ennek további részletes vizsgálatát nem tekintem a könyv feladatának.

A stacionárius lángokat feloszthatjuk:

a) Diffúziós lángokra, melyeknél a láng létrehozásához szükséges két komponens, az éghető anyag és az égést tápláló anyag csak a lángban keveredik egymással. Természetesen a keveredésben szerepet játszik a diffúzió kívül a konvekció is.

β) Előrekevert gázú lángokra, melyeknél az éghető és az égést tápláló gáz megfelelő arányban keveredik, mielőtt a láng létrejönne.

A stacionárius lángok előállításához égőket használunk. Ezek egyik egyszerű fajtája a *Bunsen-égő*, kissé komplikáltabb felépítésű a *Mäker-égő*. Amennyiben diffúziós lángot állítunk elő, az éghető gáz égéséhez az égést tápláló gázt a cső vége körül elhelyezkedő légnemű közeg szolgáltatja. Ez

utóbbi diffúzióval és konvekcióval jut el az égés színhelyére. A diffúziós lángban nem különböztethetünk meg égési zónát, mert a láng egész terében folyik az égés. A diffúziós lángok elméleti leírása éppen ezért sokkal nehezebb, mint az előrekevert gázokkal létrehozott lángoké. Az utóbbiaknak jellegzetes képviselőjét a *Bunsen-éggő*vel is előállíthatjuk. Jól megkülönböztethetünk benne egy vékony reakciózónát. Ennek a lángsebesség mérésénél fontos szerepe van.

A diffúziós és előrekevert gázokkal létrejött láng képét az 1a. és b. ábrán láthatjuk.

A lángelméletek alkalmazási köre

Elméleti szempontból elsősorban a lángban lefolyó reakciók kinetikai vizsgálata fontos. Erre a célra a lehetőleg egyszerű lángmodellek alkalmasak. Ugyancsak fontos a lángban létrejövő transzportjelenségek vizsgálata is. A lángok sajátosságainak elméleti ismerete lehetőséget nyújt az ipari felhasználás során a megfelelően méretezett lángkamrák kialakítására. A lángfotometria szempontjából nézve pedig a lángelmélet teszi lehetővé, hogy az analitikus a lángfotometriás koncentrációmérésen túlmenően az analízis során hasznosított folyamatokat megismerje. Ezeken keresztül pedig a paramétereket úgy változtathatja, hogy az elemzés megfelelő eredményeket szolgáltatson.

A láng elméleteinek alapját SPALDING szerint [160] három ismeretanyag alkotja

1. Reakciókinetika.
2. Transzportjelenségek.
3. Az anyag, az impulzusmomentum és az energia megmaradása.

Ezekon kívül természetesen számba jöhetnek az égésben részt vevő gázok hőmérséklete, a láng hőmérséklete, a felhasznált anyagok termodinamikai sajátosságai stb.

A lángokkal kapcsolatos néhány fontosabb fogalom

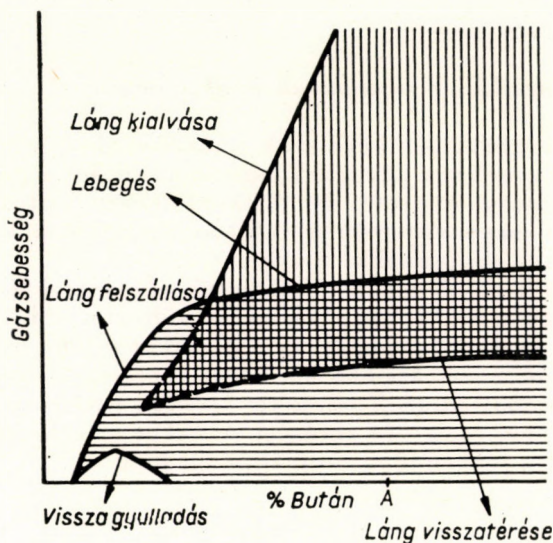
Fundamentális lángsebesség. A láng égészónája felületének normálisába eső égésssebesség, mely a még el nem égett gáz irányába mutat.

Lángkioltási átmérő. Adott lángképződési feltételek mellett annak az égőcsőnek az átmérője, melynél a láng még éppen megmarad az égő nyílásán.

Gyútláshőmérséklet. A lángot létrehozó gázkeveréket előbb valamilyen módon meg kell gyújtani. A gyújtás elvégezhető izzó dróttal, másik lánggal vagy elektromos szikrával. Mindegyik esetben a gázkeveréket meghatározott hőmérsékletre kell hevíteni. Ezt a hőmérsékletértéket nevezzük gyútláshőmérsékletnek. A gyútláshőmérséklet több paraméter függvénye. Elsősorban függ a gázok anyagi minőségétől, áramlássebességétől stb.

Lángstabilitás. Amennyiben a gázok kiáramlási sebessége kisebb, mint az égésssebesség, a láng visszacsap az égőbe.

A beégés ellentétes irányú folyamata akkor következik be, ha a láng elhagyja az égőt. A kérdés elméletileg is leírható. A láng ez utóbbi esetben adott távolságra tartózkodhatik az égőtől, ahonnan a sebességértékek változása esetén vagy visszaugrik az égőre, vagy pedig a láng elalszik, mert a nagy gázáramlás elfújja a lángot. Ezeket a körülményeket szemléletesen mutatja be a bután esetében a 2. ábra [191]. Látható, hogy ha az A összetétellel jellemzett butángázkeverékből indulunk el, akkor a láng tekintélyes



2. ábra. A butángáz sebességének hatása a láng viselkedésére WOHL, KAPP és GAZLEY nyomán, az előkevert gáz butánkoncentrációjának függvényében. Jelmagyarázat: fehér : lángmentes tartomány, függőlegesen vonalazott : lebegő láng, vízszintesen vonalazott : láng az égő száján, kockázott : vagy lebegő vagy az égő száján maradó láng

gázsebesség-értékig az égőn marad, túlhaladva a lángvisszatérés pontján nem következik be változás. A lebegés-görbe metszése után azonban a láng elhagyja az égőt, és felette helyezkedik el. Ha a gázsebességet csökkentjük, túlmehetünk a lebegés-görbén anélkül, hogy a láng visszazállna az égőre. A lebegés- és a lángvisszatérés-görbe közötti területen egyaránt előfordulhat a lebegő láng és az égő végén elhelyezkedő láng.

A lánghoz áramló gázok lamináris és turbulens áramlást mutathatnak. A gázok áramlását a dimenzió nélküli *Reynold*-féle számmal jellemezhetjük,

$$R_e = \frac{2v r_{cs}}{\eta_k}, \quad (1.1.1)$$

ahol a v a gáz átlagsebessége (átlagolva a gázvezető cső egész keresztmetszetében), r_{cs} a cső sugara, η_k a kinematikus viszkozitás (viszkozitás/sűrűség).

MACHE [110] szerint ha $R_e < 2300$, az áramlás lamináris, ha $R_e > 3200$, az áramlás turbulens. A két határ között az áramlás hirtelen átsapathat az egyik típusból a másikba. Az áramlás jellege a láng sajátosságait módosítja, mint később látni fogjuk.

2. fejezet

A LÁNGSEBESSÉG

A lángsebesség fogalmának meghatározása

A láng kémiai értelemben véve szűk reakciózónában lejátszódó exoterm reakció. Ebben a zónában a közeg számos jellemzője, így a gáz hőmérséklete, összetétele stb. durva közelítésben diszkontinuusan változik. Nagyon kis távolságon belül megy végbe az a változás is, melynek következtében a kezdeti gázkeverék végtermékké alakul.

A reakciózóna a gázok minőségétől függő sebességgel halad tova. (Álló gázkeverék esetén a reakciózóna térben is változtatja helyét. Ha a gázkeverék az égőn keresztül áramlásban van, akkor a zóna nyugvó helyzetbe hozható. Ilyenkor a gáz áramlik az adott sebességgel a reakciózónába.) *A reakciózóna tovahaladásának sebességét nevezzük lángsebességnek (u_f).*

Ha a még el nem égett gáz sűrűsége ρ , akkor a reakciózónán áthaladó anyagtranszport a reakciózóna normálisának irányában

$$M_n = u_f \rho. \quad (1.2.1)$$

Ennek a mennyiségnek iránya van, azaz vektor, mivel az u_f irányított mennyiség. Ha ki akarjuk számítani az égésnél felhasznált gáz áramvonalai által határolt, az áramlási cső alapján áthaladó anyagmennyiségeket, képeznünk kell az anyagfluxus fenti kifejezésének a felületelem szerinti integrálját, vagyis a

$$\oint Mdf\text{-et.} \quad (1.2.2)$$

Ez az integrál GAUSS tétele szerint átalakítható:

$$\oint Mdf = \int \text{div } M d\tau. \quad (1.2.3)$$

Egy függvény divergenciája azonban zérus minden olyan térrészben, ahol az illető függvénnyel jellemzett mennyiségnek nincs forrása. Mivel az alábbiakban kiválasztott áramlási csőben nem tételezzük fel, hogy benne anyagforrás van, a képlet tovább így alakul:

$$\oint Mdf = 0. \quad (1.2.4)$$

Áramlási csővünk egyik vége legyen az égő szája. A másik vége a reakciózóna végtermék oldalán, a zóna síkjában helyezkedjék el. Ha a cső két

végén levő felületet 1 és 2 indexszel jelöljük és tudjuk, hogy az áramvonalakra merőlegesen anyagfluxus nincs, akkor az egyenletet a következőképpen írhatjuk fel:

$$\oint M_1 df_1 = \oint M_2 df_2. \quad (1.2.5)$$

Legyen az égőszáj felülete A_e . Fejezzük ki továbbá az M_2 helyébe ennek vetületét a reakciózóna normálisának irányára (M_n). Amennyiben az anyagfluxus az egész lángfelületen nem konstans, akkor annak középértékét képezzük.

$$\overline{M_n} = \frac{\int M_n df}{\int df}. \quad (1.2.6)$$

A tárgyalás során csak előrekevert gázú lángokkal foglalkozunk. Ezeknél a láng felülete közelítőleg a kék lángzóna felületével azonos. Amennyiben a láng felületét A_l -el jelöljük, az 1.2.5. a következő egyszerű alakban írható fel:

$$M_1 A_e = M_n A_l. \quad (1.2.7)$$

Az égő száján áthaladó gáz fluxusa azonban megadható a kiáramló gáz sebességének (v) és sűrűségének (ρ) ismeretében:

$$M_1 = \rho v. \quad (1.2.8)$$

Innen

$$M_n = \rho v \frac{A_e}{A_l}. \quad (1.2.9)$$

Az 1.2.1. alapján azonban az 1.2.9. a lángsebességgel összefüggésbe hozható, mégpedig

$$u_f = v \frac{A_e}{A_l}. \quad (1.2.10)$$

Ez a kifejezés sík lángok esetén egyértelmű. *Görbült reakciózónát tartalmazó lángoknál* azonban, mint erre FRANZE és WAGNER [60] mutatnak rá, a kifejezés már nem használható a lángsebesség abszolút értékének mérésére, hanem *csak relatív lángsebesség meghatározására alkalmas*. A relatív lángsebességértékek azonban azonos lángfelület-meghatározási technika mellett — mint az 1.2.10-ből kiolvasható — az elméleti értékekkel arányosak. Az utóbbi lángok esetében tehát a lángsebesség mérésénél különös gonddal kell ügyelni arra, hogy a lángfelületet azonos módon mérjük, mivel csak ez esetben lehet két láng között összehasonlítást tenni.

Redukált lángsebesség

A reakciózónába jutó gáz sűrűsége és sebessége a gáz összetételének, nyomásának és hőmérsékletének függvénye. A lángsebesség tehát szintén függvénye a nyomásnak és hőmérsékletnek. Ha pl. normálállapotra számít-

juk át a lángsebességi egyenletben szereplő mennyiségeket, és a normálállapotot 0 -val jelöljük, akkor a lángsebesség a normálállapokra és a mért paraméterek esetére:

$$u_f \cdot \rho = u_f^0 \rho^0. \quad (1.2.11)$$

A sűrűség ugyanakkor kifejezhető a következőképpen

$$\rho = \rho^0 \frac{P}{P^0} \frac{T^0}{T}. \quad (1.2.12)$$

Innen

$$u_f^0 = u_f \frac{P}{P^0} \frac{T^0}{T}, \quad (1.2.13)$$

ahol u_f^0 a redukált lángsebesség.

A lángsebesség meghatározásának módszerei

A lángsebességet stacionárius és nem stacionárius feltételek között egyaránt mérhetjük. A stacionárius módszer esetében adott gázáram mellett állítjuk elő a lángot és a lángfront vizsgálata alapján számíthatjuk ki a láng sebességét. Az előbbi fejezetből kitűnik, hogy csak előre összekevert gázú lángokban lehet ilyen jellegű méréseket elvégezni, a diffúziós lángokkal ilyen mérések nem végezhetőek el.

A lángsebesség meghatározása stacionárius feltételek között

Síkláng-módszer

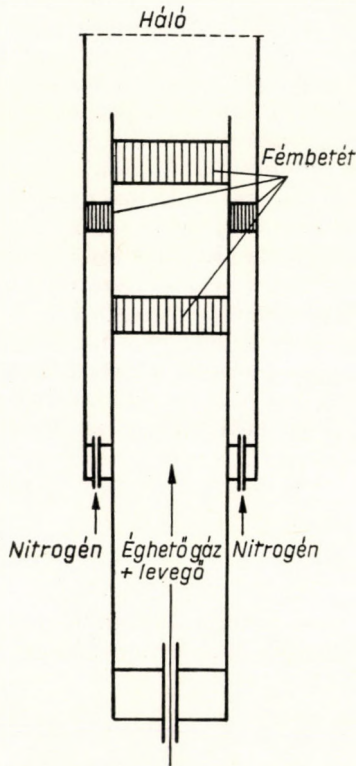
A módszert POWLING [133] valamint EGERTON és THABET [48] dolgozta ki. A vele mérhető eredmények legközelebb fekszenek a láng elméletileg várt adataihoz.

A módszer lényege, hogy a 3. ábrán látható egyszerű égő segítségével sík alakú lángot hoznak létre. A lángot úgy alakítják ki a szerzők, hogy az áramló gázkeverék útjába két fémbetétet helyeznek, ez a gázsebességet lecsökkenti, egyúttal lehetővé teszi, hogy kónusz alakú láng helyett sík alakú ill. pontosabban lapos korong alakú láng alakulhasson ki. Az égő szájából kiáramló gázt indifferens gáz (N_2)-köpennyel veszik körül. A nitrogéngáz áramlássebességét úgy szabályozzák, hogy az azonos legyen a lángot létrehozó gáz áramlássebességével. Ez a módszer biztosítja egyúttal a láng viszonylagos stabilitását. A lángokon áthaladó gáz áramvonalai így nem tudnak elhajolni, s ez meggátolja a láng beégését és elszállítását egyaránt.

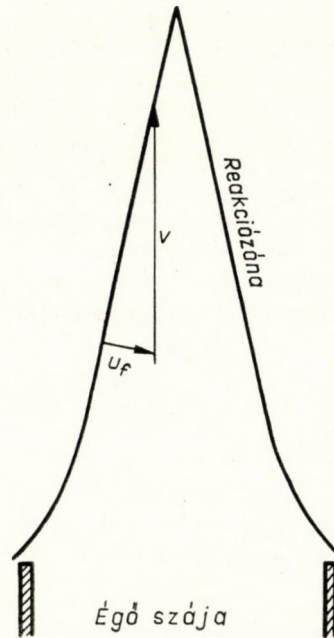
A lángsebesség számítása POWLING, EGERTON és THABET módszerénél nagyon egyszerű. A lángsebesség egyenlő a gáz folyássebességével, mert az 1.2.10. egyenletben szereplő égőfelület és lángfelület azonos, s így hányadosuk egyenlő eggyel. Ha pontosan kívánunk dolgozni, mérni kell a lángkorong pontos felületét, ami nem teljesen azonos az égő szájának nyílásával.

A módszer előnye, hogy viszonylag egyszerű. Alkalmazásának azonban több korlátja is van. Elsősorban csak egészen kis lángsebességeknél használható. Általában 10 cm/sec—40 cm/sec lángsebességek között alkalmazható.

Nagy hátránya a módszernek, hogy a láng felmelegíti az égő szájánál levő betétet, s így a rajta áthaladó reakciókeverék felmelegszik. Az 1.2.13. egyen-



3. ábra.
Égő a síkláng előállításához



4. ábra. A Bunsen-égőn előkevert láng esetében jelentkező kék kúpvetülete

letből leolvasható, hogy a lángsebesség az égésnél felhasznált gáz hőmérsékletétől is függ. A mérések szerint, a gáz útjában levő fémbetét szerkezetétől függően, a lángba jutó gáz hőmérséklete a 200 C° értéket is elérheti. A gáz előmelegítése a méréseredményeket különösen akkor hamisítja meg nagymértékben, ha alacsony hőmérsékletű lángot vizsgálunk.

Bunsen-égő-módszer

Mielőtt a módszerrel foglalkozunk, meg kell ismerkednünk a Bunsen-láng szerkezetével. A láng égészónáját a 4. ábra mutatja be keresztmetszetben. (Természetesen az előbbieken hangsúlyozottak értelmében a vizsgálathoz

csak előre összekevert gázú rendszer felel meg.) A gáz az égő szájából kiáramolva v sebességgel halad előre. Az égő felett bejut a reakciózónába, ahol a későbbiekben részletezett mechanizmusok szerint ég el.

Az égő kör alakú nyílása felett a reakciózóna alakja megközelíti a kúp alakot. Az ettől való eltérés egyik okát abban kereshetjük, hogy a lángban az égés következtében nyomásváltozás is fellép. Ez a legnagyobb hatást a láng közepén éri el, s így a reakciózónát itt nyomja leginkább le az ideális állapotot jelentő helyzetből.

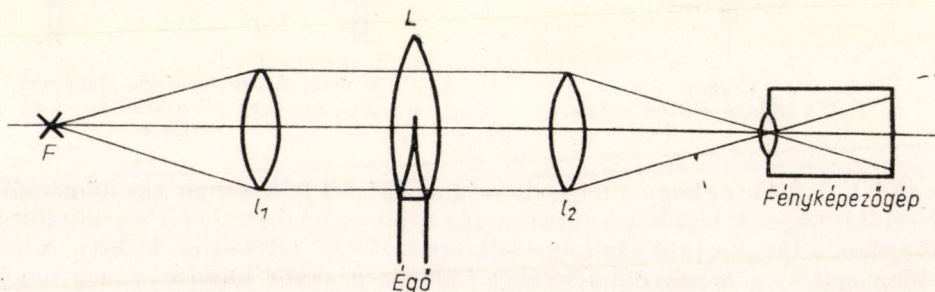
A Bunsen-láng képen feltűnő továbbá, hogy az égő szája és a kék kúp alsó vége között holttér látható. Létrejöttének okát abban adhatjuk meg, hogy az égő szájánál a falon nagy a hőveszteség és egyben mód nyílik arra, hogy a lángban a láncreakciót vivő szabad gyökök rekombinálódjanak. Emiatt a láng nem tapad közvetlenül az égő szájára, hanem attól bizonyos távolságban foglal helyet. (Részletesen lásd a későbbi fejezetekben.) (A lángfront, azaz a reakciózóna és az égő végződése közötti holttér annál nagyobb, minél inkább megközelítjük a kioltási keresztmetszetet.)

A lángsebesség a reakciózóna felületének, a gáz áramlássebességének és az égő keresztmetszetének meghatározásából adódik. A fenti három adat közül az utolsó kettő egyértelműen megadható. Annál kérdésesebb a harmadik meghatározása. Az irodalomban a lángfelület meghatározására többféle eljárás is elterjedt. Ezek közül a legfontosabbakat a következőkben tekintjük át.

A lángfelület meghatározása

Árnyékkép-módszer

DUGGER [44] abból indul ki, hogy a reakciózóna mérendő felülete a kék kúp belső felülete. A felület meghatározását úgy végzi, hogy a láng árnyékképét lefényképezi.



5. ábra. Az árnyékkép-módszerhez használható berendezés elvi vázlata

A fényképezés céljára az 5. ábrán bemutatott egyszerű berendezést alkalmazta. Az F fényforrás fényét az l_1 lencse párhuzamosítja. A lángon (L) áthaladó párhuzamos fénynyalábot az l_2 lencse képezi le a fényképezőgép ernyőjére.

Az ernyőn megjelenő képen sötét középső teret és azt körülvevő világos csíkot lehet megkülönböztetni. Ha a kúp alakú sötét tér eredeti (lángban mérhető) nagyságra történt nagyítása után a felületét (A_p) meghatározzuk, és ha l a kúp alkotója, továbbá h a magassága, akkor a palástfelület az árnykép alapján:

$$A_l = \frac{\pi A_p l}{h}. \quad (1.2.14)$$

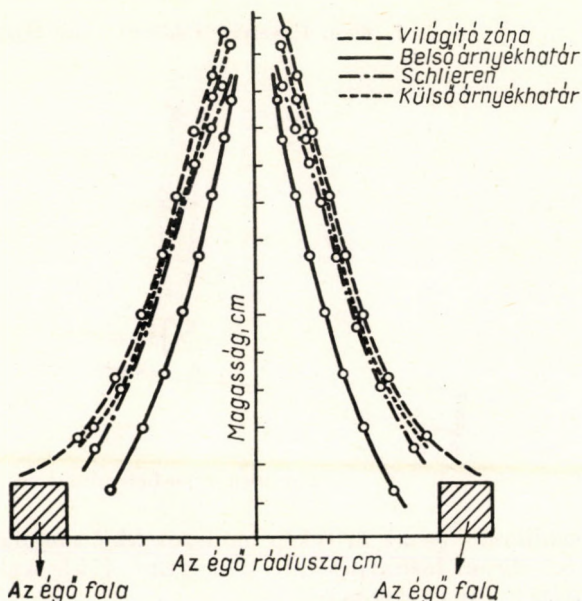
DUGGER ezzel a módszerrel mérte meg propán—levegő keverékek lángsebességét. Az 1. táblázat szerint a lángsebesség értéke a különböző átmérőjű égők használata során kitűnően reprodukálható. Ez egyben a mérési módszer alkalmasságát jelzi.

1. TÁBLÁZAT

A lángsebesség összehasonlítása a különböző égőátmérők esetén

Égő átmérője, mm	Max. lángseb. cm/sec
10,2	38
15,7	39
22,2	39

Megjegyzés. Mint a későbbiekben látni fogjuk, a lángsebesség függ az égési zónába jutó gáz összetételétől. Jelen esetben a maximális lángsebesség megnevezés azt jelenti, hogy a szerző annál a gázösszetételnél határozta meg, amelynél a láng maximális sebességgel terjed.



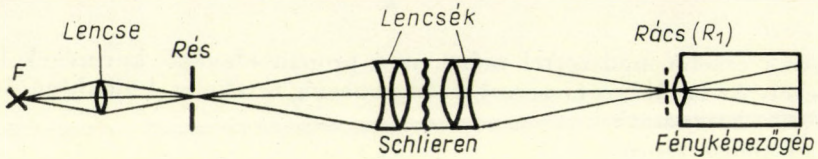
6. ábra. A láng kék kúpjának fontosabb adatai

Az árnyékkép-módszer használatát az 1. táblázatban látható egyezések ellenére sem ajánlja több szerző. Így elsősorban GROVE, HOARE és LINNETT [80] mutatta ki, hogy az árnyékkép-módszerrel végzett számítások a valóságosnál nagyobb lángsebességet szolgáltatnak. A mérhető árnyék és a fényes csík közötti határvonal ugyanis nincs benne a reakciózónában.

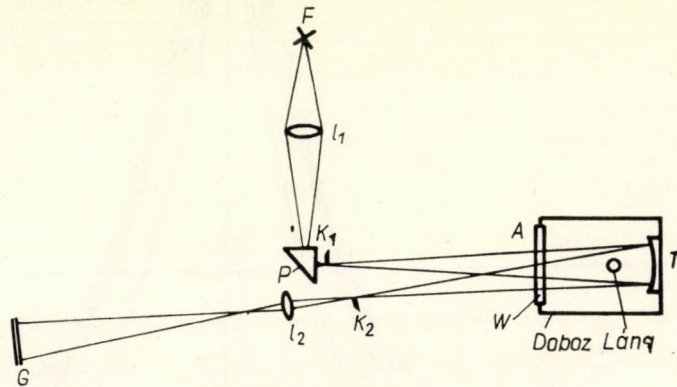
Schlieren-módszer

A láng reakciózónája felé haladó gázok felmelegsznek. A felmelegedés hatására megváltozik sűrűségük és így törésmutatójuk is. Alkalmasan szerkesztett optikával ezt a törésmutatóváltozást használjuk fel arra, hogy a

reakciózóna helyét megállapítsuk. Mivel a törésmutató az abszolút hőmérséklettel fordított arányban változik, a legnagyobb relatív változást a schlieren-módszerrel az alacsonyabb hőmérsékleteken bekövetkező hőfokváltozásnál kapjuk. A mérések szerint [99] a maximális schlieren 200 C° körül van. A lángban tehát a schlieren-módszerrel ott kapjuk meg a határvonalat, ahol a gázok előmelegítése megkezdődik. A szemmel megfigyelhető,



7. ábra. Egyszerű schlieren-berendezés elvi vázlata



8. ábra. Schlieren-berendezés elvi vázlata

a schlieren- és az árnykép-módszerekkel megmérhető élek elhelyezkedését a 6. ábrán láthatjuk M. GERSTEIN [75], valamint GARNER, LONG és THORLEY [67] nyomán.

A schlieren-berendezés optikai elrendezése többféle lehet. Egyik egyszerű formáját a 7. ábra szemlélteti. Működése megértéséhez azonban célszerű a nem ráccsal működő egyszerű schlieren-berendezést áttekinteni. Ilyet mutat be a 8. ábra CALDWELL, BROIDA és DOVER [26] nyomán. A fényforrásból érkező fénynyalábót a K_1 késélre képezzük le, az innen tovahaladó fénynyaláb áthalad a lángon, majd a T konkáv tükör leképezi a K_2 késélre. Ez a késél biztosítja, hogy a láng távollétében a fényből ne mehessen tovább semmi az észlelő felé. Megváltozik azonban a helyzet, ha a fény útjába változott törésmutatójú közeg kerül. Az ilyenkor elhajló fény a kés élé felett átjut az észlelőbe.

A 8. ábrán látható berendezés fényforrása (F) léghűtésű higanylámpa. Ennek fényét az l_1 lencse képezi le egy 90° -os prizmán keresztül (p) a K_1 késélre. A fény ezután a planparalel lemezből álló ablakon (W) lép be a lángot tartalmazó térbe (A). A T konkáv tükör alumínium bevonatú, és felüle-

tének védelmét szilíciummonoxid-szilíciumdioxid bevonat biztosítja. Az l_2 lencse a K_2 késélről érkező fényt filmre vagy ernyőre képezi le. A szerzők berendezésén a G észlelő egyben goniométer, amivel a schlieren távolságai kimérhetők.

Az előbbiek ismeretében a 7. ábrán feltüntetett berendezés könnyebben válik érthetővé. Itt az egyik kés helyét finom beállítású rács foglalja el (R_1). Az innen tovahaladó fénynyalábot a lángot tartalmazó téren át párhuzamossá tesszük, majd leképezzük a másik kés helyét elfoglaló rácsra. A rács természetesen nem lehet nagyon sűrű. Ha schlieren nélküli állapotban úgy állítjuk be a készüléket, hogy a tér egyenletesen legyen megvilágítva, akkor a schlieren jelenlétében a megvilágítás eltolódhat olyan értelemben, hogy a schlierent sötét területek jelzik.

CALDWELL, BROIDA és DOVER szerint a lángsebességet a láng létrehozásához felhasznált levegő és éghető gáz áramlássebességének ismeretében a következőképpen határozhatjuk meg. A levegő (v_l) és az éghető gáz (v_g) folyássebességét térfogat/sec egységekben meghatározhatjuk, majd kiszámítjuk, hogy az égő szájánál mekkora lesz ezek áramlási sebessége (hosszméter/sec):

$$v_e = \frac{v_l + v_g}{A_e} \quad (1.2.15)$$

ahol A_e az égő felülete.

Meghatározzuk továbbá a goniométerrel két szomszédos schlieren-kép között mérhető szögdifferenciát, s a mért szög felét (α) használjuk fel a látószögös lángsebesség számítására a következő módon:

$$(u_f)_{\text{látisz}} = v_e \sin \alpha \quad (1.2.16)$$

Az 1.2.16. érvényessége könnyen belátható a 9. ábra alapján. Az ábrából az is leolvasható, hogy az $(u_f)_{\text{látisz}}$ ideális esetben a valódi lángsebességgel azonos. Ennek azonban előfeltétele, hogy az égőből kilépő gáz

2. T Á B L Á Z A T

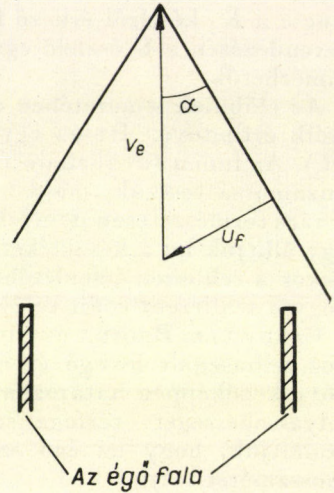
A látszólagos u_f értéke atmoszféra nyomáson CH_4 -levegő-keverékben

A beáramló gáz			
sebessége, cm/sec	hőmérséklete, C°	víztartalma, szobahőfok, telített	max. lángsebesség, cm/sec
209 [91]	58	—	45,1
182 [91]	58	—	46,0
115 [91]	58	—	54,8
187 [190]	21	0,2	33,3
122 [26]	24	0,08	42,7
91 [26]	24	0,08	44,8
122 [26]	24	1,3	40,5
94 [26]	24	1,3	42,0
61 [26]	24	1,3	44,0

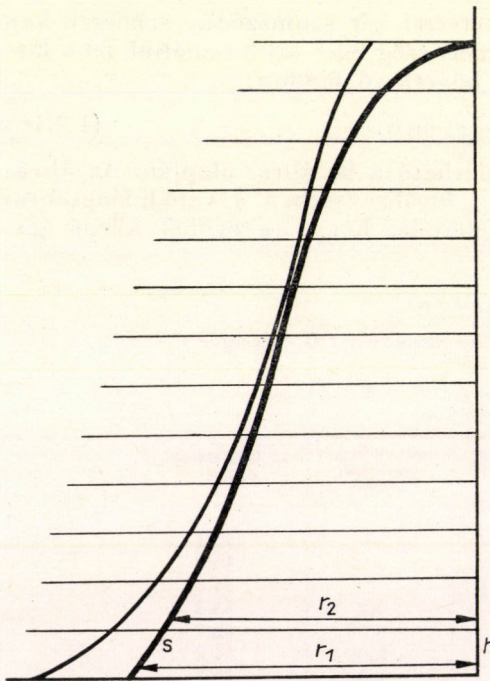
szigorúan vertikálisan mozogjon az a szög mérésére felhasznált térrészben. A látszólagos lángsebesség értékei, összehasonlítva más szerzők eredményeivel, jó egyezést adnak, mint azt a 2. táblázat igazolja.

A lángfelület mérése grafikus integrálással

Amennyiben a schlieren-módszernél nem a szöget mérjük, hanem a láng schlierenképét készítjük el, a kép alapján értékelhetjük a lángzóna felületét. Ez a GAYDON és WOLFHARD [73] által ajánlott módszerrel végezhető el. A módszer áttekintését célozza a 10. ábra, amely a lángról készített kép felét ábrázolja. A láng képét paralel vonalakkal szűk közőkre osztjuk, és az egyes szegmensek felületét képezzük. Jelöljük a szegmenseken a felületet a -val. A szegmens kö-



9. ábra. A lángzóna egyszerű modellje



10. ábra. A lángfelület grafikus integrálásához használt lángfelületfelosztás

zepas rádiuszát a szegmens határain levő rádiuszok számtani közepének véve, a felület

$$a = \pi s(r_1 + r_2). \quad (1.2.17)$$

A láng felülete (A_l) az egyes szegmensek felületének összegéből adódik, tehát

$$A_l = \sum a = \sum \pi s(r_1 + r_2). \quad (1.2.18)$$

Hogy elkerülhessük az időrabló számítási műveleteket, az eljárást a következő módon egyszerűsítjük. Az egyes szegmensek területét (tehát nem felületét) planimetrálással állapítjuk meg. Ez esetben

$$f = h \frac{r_1 + r_2}{2}, \quad (1.2.19)$$

ahol f a szegmens területe.

Az 1.2.17. és 1.2.19. között az alábbi egyszerű összefüggés áll fenn

$$\frac{a}{f} = \frac{2\pi s}{h}. \quad (1.2.20)$$

Mivel azonban

$$\frac{s}{h} = \frac{1}{\cos a}, \quad (1.2.21)$$

ahol $2a$ ideálisan kúp alakú lángfront mellett a kúp szöge. Ha tehát az egyes sugárközepértékeket $1/\cos a$ -val megszorozzuk, és az így kapott értéket ábrázoljuk, újabb görbét kapunk, mint ezt a 10. ábrán a vékonyan kihúzott vonal mutatja. Az ezzel a vonallal bezárt planimetrált terület 2π -vel megszorozva a láng felületével egyenlő.

A lángsebesség meghatározása fúvókás égővel

Már az előbbieken láttuk, hogy a *Bunsen*-égőnél a reakciózóna alakja nem egyezik meg az ideális kúppal. A kúp tetején jelentkező nyomás miatt a lángzóna alakja deformálódik. Az égő szájánál pedig a lángprofil a lángból kifelé hajlik. Az égő szája ugyanis a lángot hűti és a láng mechanizmusában lényegesen szerepet játszó szabad gyökök rekombinációját teszi lehetővé. Az ideális kúp alaktól való eltérés természetesen megnehezíti a lángfelület számítását.

A nehézséget igyekezett legyőzni MACHE és HEBRA [111] azzal, hogy a gázokat a *Bunsen*-égő csöve helyett fúvókán juttatják a lángba*. Ezzel a módszerrel jó eredményeket ért el BARTHOLOMÉ [7, 8] is. A fúvóka használata azt eredményezi hogy a gázok sebessége az égőszáj egész keresztmetszetén konstans. Ennek következtében a láng jól megközelíti az ideális kúpot. A lángsebesség tehát a kúp szögének és a gáz kifolyássebességének ismeretében az 1.2.16. képlet analógiájára számítható.

A láng felületének a fúvókás módszerrel való számításánál ügyelni kell azonban arra, hogy a láng kúpjának alapja nem egyenlő a fúvóka nyílásának keresztmetszetével, hanem annál nagyobb.

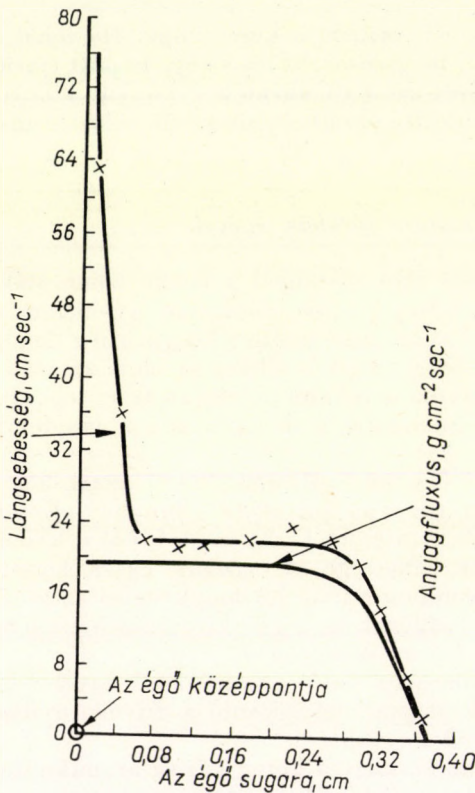
A módszer előnyei közé tartozik az is, hogy a hideg gázok áramlássebessége nagy lehet a turbulens áramlás veszélye nélkül. BARTHOLOMÉ ugyanis kísérletileg kimutatta, hogy fúvókás égő esetén, még 4000 *Reynold*-számnál sem jelentkezett turbulens áramlás.

A gázsebesség meghatározása szilárd részecskékkel

A lángsebesség közvetlen meghatározására LEWIS és ELBE [104] elvileg egyszerű, de gyakorlatilag nehézkes módszert dolgozott ki. Az eljárás lényege, hogy a lángba jutó gázt MgO-részecskékkel jelezték. Ezek méretét

* A fúvóka rövid csődarab, mely a gáz útjában az áramlási profil parabolikus alakját megszünteti.

úgy választották meg, hogy a részecskék ne ülepedjenek az áramlás folyamán. A lángot stroboszkópiusan világították meg, és a szilárd részecskék nyomvonalait fényképezték. A nyomvonalak hosszából a megvilágítási időtartam ismeretében a gázok sebessége kiszámítható. A mérések eredménye szerint a lángsebesség a lángfront középső részén változatlan. Jól látható ez a 11. ábrán, ahol a láng tengelyétől a sugár irányában ábrázoltuk a lángsebességet valamint az anyagfluxus értékeit. A láng szélén a lehűlés, valamint a hígulási okok miatt is, a lángsebesség és az anyagfluxus csökken. A láng csúcsánál a lángsebesség hirtelen megnő, az anyagfluxusban azonban nincs változás. A lángsebesség hirtelen megnövekedését a kúp csúcsa alatt jelentkező különleges feltételekben kell keresnünk. Ezen a helyen ugyanis a gáz előmelegítése nem azonos, mint a láng égészónájának oldalsó részein.



11. ábra. A lángsebesség és az anyagfluxus változása az égő szájánál

A módszer közelítő jellegét a 3. táblázat adatai is igazolják.

A Δp értékekből kitűnik, hogy a módszer kis lángsebesség mellett nem is alkalmazható a nagyon kis nyomásváltozás mérésének nagy relatív hibája miatt. Nagy lángsebességeknél a módszert ELBE és MENTSER [51] elfogadható eredménnyel alkalmazta.

A lángsebesség meghatározása nyomásváltozás alapján

A módszer azon alapszik, hogy a reakciózónában megváltoznak a gáznyomások. A kis nyomáskülönbségek miatt azonban csak nagy hibával lehet az eljárást használni. A lángsebesség és a nyomásváltozás között a következő összefüggés áll fenn

$$u_f = \sqrt{\frac{\Delta p \varrho_l}{\varrho_0^2 - \varrho_l}}, \quad (1.2.22)$$

ahol Δp a nyomásváltozás a reakciózónában, ϱ_0 a lángba érkező hideg gáz sűrűsége, ϱ_l a láng reakciózónáját elhagyó gáz sűrűsége.

3. T Á B L Á Z A T

Néhány láng fontosabb adatai [60]

Gázkeverék	Lángsebesség, cm/sec	Lánghőmérsék- let, C°	A_p az össznyomás %-ban
$C_2H_2-O_2$	~1000	~ 3 000	1,2
H_2-O_2	~1000	~ 2 600	0,98
CH_4-O_2	~ 400	~ 2 600	0,15
$CO-O_2$	~ 100	~ 2 900	0,011
CH_4 -levegő	~ 40	~ 1 900	0,0012

A lángsebesség mérésénél használható égők méreteinek megválasztása

Lamináris lángok előállításánál az égő csövének keresztmetszetén kívül, annak hossza is szerephez jut. GAYDON és WOLFARD [73] nyomán a minimális csőhosszt, — melynél az áramlás még lamináris — a következőképpen számítjuk ki:

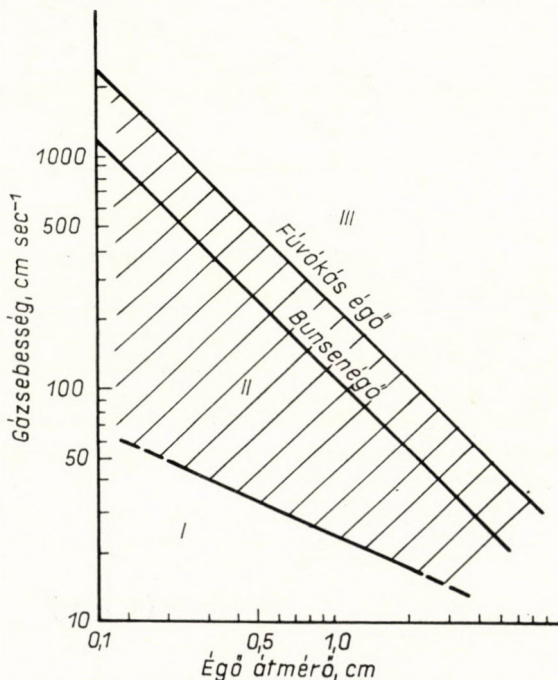
$$L_{\epsilon} = 0,03 R_e 2r, \quad (1.2.23)$$

ahol L_{ϵ} az égő csövének hosszát, R_e a Reynold-számot, r a cső sugarát jelenti.

Így pl. $r = \frac{1}{6}$ cm, $R_e = 1000$

mellett lamináris áramlás csak akkor jön létre, ha a cső hossza minimálisan 10 cm. Megjegyzendő, hogy fúvóka esetén lamináris áramlást kaphatunk igen nagy Reynold-számértékek mellett is a fúvókához közel.

A cső átmérője és a gáz sebessége közötti optimális kapcsolatot a 12. ábrából olvashatjuk le. Az ábrán az égő átmérőjének logaritmusával szemben a gázsebesség logaritmusát ábrázoltuk. A diagram alkalmazásához ismernünk kell hozzávetőlegesen a lángsebességet, és ennek az értékét a

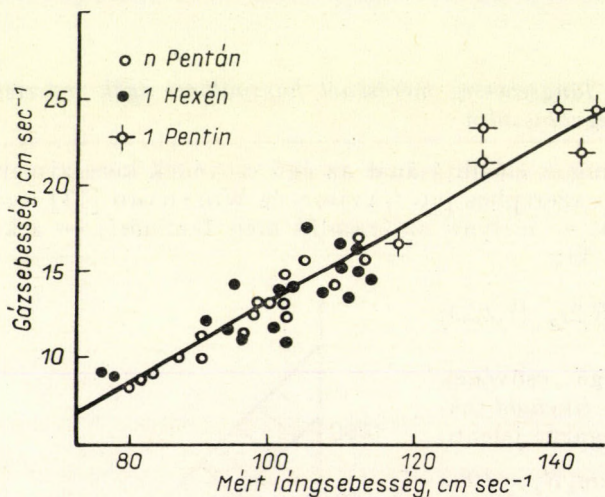


12. ábra. Összefüggés az égő átmérője és a gázsebesség között. I. labilis terület (lángkioltás), II. lamináris láng területe, III. turbulens láng területe

2—3 érték között levő faktorial megszorozva kapjuk az ordináta értékeit. Ez a hozzávetőleges becslés elegendő az éggő jó méretezéséhez.

A lángsebesség meghatározásának kvázistacionárius módja (csőmódszer)

Az eddigiekben ismertett eljárások során a gáz ismert sebességgel haladt át a lángon, s a stacionárius állapot létrejötte szolgáltatva a lángsebesség meghatározásának lehetőségét. Ezzel a módszerrel közelítőleg



13. ábra. Összefüggés a lineáris lángsebesség és a gáz sebessége között

egyenértékű az a megoldás, amelyiknél az égésben részvevő gáz áll és a láng halad rajta keresztül. Ilyen módszert fejlesztett ki COWARD és HARTWELL [38]. A mérést úgy végezték el, hogy a csőben haladó lángot fényképezték és ennek alapján számították ki a lángsebességet (u_f). Ez utóbbit *fundamentális lángsebességnek* szokás nevezni, megkülönböztetésül a *lineáris lángsebességtől*.

A fundamentális lángsebesség és a lineáris között COWARD és PAYMAN [39] szerint a következő összefüggés áll fenn

$$u_f = (u_0 - v_g) \frac{A_\xi}{A_1}, \quad (1.2.24)$$

ahol u_0 a mérhető lineáris lángsebesség, v_g a primer gáz sebessége a láng előtt. Ez a gázsebesség onnan adódik, hogy az égéstermékek magas hőmérséklete miatt a gáz kitágul. Meghatározása nehéz, azért vagy elhanyagolják vagy GERSTEIN, LEVINE és WONG [76] szerint kísérleti adatok alap-

ján veszik számításba. Ez utóbbi szerzők megállapították, hogy függetlenül a szénhidrogének minőségétől, a szénhidrogén—levegő-lángban a lineáris lángsebesség—gázáramlássebesség-diagram pontjai egy egyenes környékére esnek (13. ábra). Első közelítésként tehát a gázsebességet kifejezhetjük a lineáris lángsebességgel

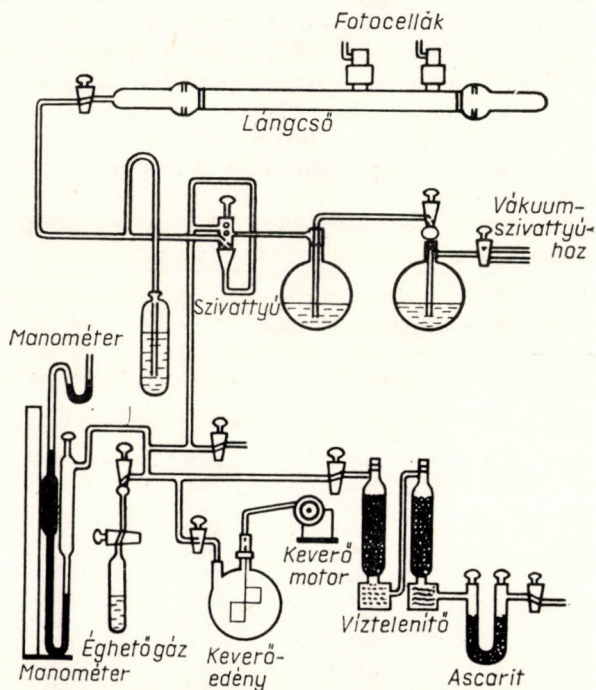
$$v_g = 0,236 u_0 - 10,47. \quad (1.2.25)$$

Ezzel az 1.2.24. képlet a következőképpen alakul:

$$u_f = (0,764 u_0 - 10,47) \frac{A_\ell}{A_l}. \quad (1.2.26)$$

A lángsebességet csőmódszerrel három adat segítségével határozhatjuk meg, és pedig szükséges ismerni a lineáris lángsebességet (u_0), a cső keresztmetszetét (A_ℓ) és a láng felületét (A_l). Ezek közül a cső keresztmetszetét a belső átmérő meghatározása után kiszámíthatjuk.

A lineáris lángsebesség mérésére GERSTEIN, LEVINE és WONG [76] ajánlottak készüléket. A teljes berendezés vázrajzát a 14. ábra tartalmazza. A lángcső 2,8 cm átmérőjű és 57 cm hosszú pyrex cső. Oldalához a rajzon látható módon egymástól kb. 15 cm távolságra két fotocella kapcsolódik.



14. ábra. A „csőmódszerrel” végzett lángsebességmérésre szolgáló berendezés elvi vázlat

A két fotocella mint elektromos kapcsoló működik, és 10 kc/sec frekvenciájú oszcillátorról kapott áramot kapcsol be, illetve ki. A 10 kc/sec frekvenciájú áram impulzusszámlálóra jut. A kapcsolás pontossága jó, $3 \cdot 10^{-3}$ sec az elérhető pontosság.

A cső egyik végén 8 mm-es nyílás van. Ezen át történik a gyújtás, ugyanakkor az égés folytán beálló nyomásnövekedés esetére biztosítja a gázkiáramlás lehetőségét. Ezáltal a nyomásnövekedés zavaró hatása csökken. A kísérletek szerint a cső másik végére is, amerre a láng tart, célszerű nyílást alkalmazni, hogy a láng szabályosabb legyen. A készülék szerkesztői 1,7 mm átmérőjű nyílást alkalmaztak ez utóbbi helyen.

GERSTEIN és munkatársai kísérleti úton is meghatározták a gázáramlás-sebességet a láng terjedésirányában (v_g). Evégből a lángcső végére szappanfilmet helyeztek, s a láng haladása alatt 64 felvétel/sec sebességgel fényképezték a szappanbuborék nagyságát. Ugyanarra a fényképre felvették a fotocellák által kapcsolt oszcilloszkóp ernyőjét is. Mivel az oszcilloszkóp horizontális tengelye az időtengely, a két fotocella kapcsolási időkülönbsége leolvasható, s a szappanbuborék növekedési sebessége meghatározható.

A láng felületének számításához fényképészeti úton rögzítették a láng vetületét. A módszerrel mért lángsebességek hibája $\pm 2\%$ körül mozog.

A mérési eljárás a 14. ábrán látható berendezéssel a következő. A keverő edényt evakuáljuk, majd az éghető anyagot gázállapotban belejuttatjuk, és mennyiségét a manométer segítségével meghatározzuk. Ezután ugyanide aszkarral és anhidronnal szárított levegőt juttatunk be és a gázokat összekeverjük. Infravörös felvétellel ellenőrizhető, hogy 5 perc keveredési idő elegendő. Ezután a keveréket átszivattyúzzuk a lángcsőbe. A művelet során a barométer jelzi, hogy a lángcsőben a gázkeverék nyomása az atmoszféra nyomást elérte-e. Ha ezt elérjük, kb. egy percig várunk, majd a csövet levesszük a berendezésről, mindkét végén megnyitjuk a nyílásokat és begyújtjuk a lángot.

GERSTEIN, LEVINE és WONG [76] ilyen módon megállapított kísérleti eredményeiből néhányat a 4. táblázat tartalmaz.

4. T Á B L Á Z A T

Különböző gázok lángsebességi adatai

Anyag	max u_0 , cm/sec	max u_f , cm/sec	Az éghető gáz térfogat %-a max u_f -nél
Metán	84,5	33,8	9,96
Etán	102,8	40,1	6,28
Propán	99,5	39,0	4,54
Bután	96,2	37,9	3,52
Pentán	98,0	38,5	2,92
Hexán	98,0	38,5	2,51
Heptán	98,3	38,6	2,26
Etilén	184,5	68,3	7,40
Propilén	113,4	43,8	5,04
l-butilén	111,5	43,2	3,87
Benzol	104,5	40,7	3,34
Ciklohexán	98,5	38,7	2,65

A módszer hátránya, hogy a mérés eredménye függ a cső keresztmetszetétől. Ha a cső túl szűk, akkor a láng kialszik. Ha a csőben a stacionárius láng kialakulhat, de a lángzóna nagysága és a cső keresztmetszete között a viszonyszám rossz, a mérési eredmények helytelenek. Túl nagy átmérőjű cső esetében pedig a láng szabálytalanná válik. Emiatt a lángfelületet nehéz, sőt lehetetlen megmérni.

A lángsebesség meghatározása állandó térfogatú bombában

A stacionárius lángokban végzett lángsebességmeghatározások mellett a bombában elvégezhető lángsebességmérések nagy jelentőségűek, s a gyakorlatban eléggé elterjedtek. Ennek a módszernek két fajtája van. Egyiknél a folyamat alatt a térfogat állandó, a nyomás változik, másikkál a nyomás állandó és a térfogat változik.

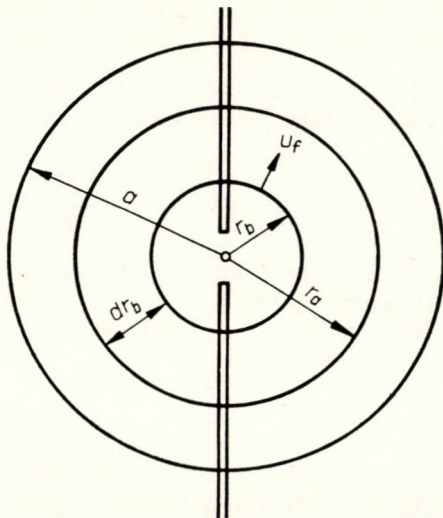
MANTON, ELBE és LEWIS [114] a lángsebesség meghatározására állandó térfogatú bombát javasol. Az általuk használt gömb alakú bomba átmérője 306 mm. A gyújtás a gömb geometriai központjában, egymástól 0,9 mm-re elhelyezett rozsdamentes acélelektrodok segítségével történik. A bomba két ellentétes oldalán nyomásálló ablak van, s így a láng pl. a schlieren-módszerrel fényképezhető. A nyomást membrán-manométerrel észleljük. A manométer a bomba falával egy szintben fekszik, s a manométer tükrének elfordulását optikai úton nagyítjuk fel. A filmezés során a gömb alakú láng schlieren-képét és a hozzátartozó nyomást ugyanarra a filmkockára fényképezzük.

A lángsebesség a bombában uralkodó pillanatnyi nyomásból és a lánggömb térfogatából a következő megfontolások alapján számítható ki.

Tegyük fel, hogy a $t = \tau$ időpillanatban a gömb középpontjából elinduló gömbszimmetrikusan terjedő láng a középponttól r_a távolságra fekvő felületre jut (l. 15. ábra). Ezen a felületen keresztül dt idő alatt u_f lángsebesség mellett áthaladó primer gáz térfogata:

$$4\pi r_a^2 u_f dt. \quad (1.2.27)$$

Az ily módon meghatározott gázmennyiség a lánghullámon belül helyezkedik el gömbreteg alakjában. Ha ennek az eredetileg r sugarú rétegnek



15. ábra. A lángsebesség bomba-módszerrel végzett meghatározásánál használt fontosabb jelölések szemléltetése

az égés előtti térfogatát akarjuk kiszámítani, az előbb kiszámított térfogattal azonos eredményt kapunk, ha feltesszük, hogy az égés közben a nyomás és a hőmérséklet nem változik:

$$4\pi r_a^2 u_f dt = 4\pi r_b^2 dr_b. \quad (1.2.28)$$

Mivel azonban az egyenlet jobb oldalán álló kifejezéssel meghatározott térfogatú gáz az égés során adiabatikus kompressziót szenvedett, hőmérséklete megnőtt a kezdeti T_i -ről T_u -ra. Az 1.2.28. tehát helyesen a következő alakot veszi fel:

$$4\pi r_a^2 u_f dt = 4\pi r_b^2 dr_b \frac{T_u p_i}{T_i p}. \quad (1.2.29)$$

Ebből következik, hogy

$$u_f = \frac{dr_b}{dt} \left(\frac{r_b}{r_a} \right)^2 \frac{T_u p_i}{T_i p}, \quad (1.2.30)$$

ha p_i a kezdeti nyomást, p a dt idő múltán fennálló nyomást jelenti. Adiabatikus változásoknál fennáll azonban, hogy

$$\frac{T_u}{T_i} = \left(\frac{p}{p_i} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}, \quad (1.2.31)$$

ahol κ a primer gáz állandó nyomáson és állandó térfogaton mért fajhőinek hányadosát jelenti.

Behelyettesítve az 1.2.31-et az 1.2.30. egyenletbe, az eredmény a következőképpen alakul:

$$u_f = \frac{dr_b}{dt} \left(\frac{r_b}{r_a} \right)^2 \left(\frac{p_i}{p} \right)^{\frac{1}{\kappa}}, \quad (1.2.32)$$

Ha a gömb alakú bomba sugara a , akkor minden időpontra kiszámítható, hogy a bomba egész gáztartalmának hányad része égett el. Jelöljük ezt a törtet n_k -val:

$$n_k = \left(\frac{r_b}{a} \right)^3. \quad (1.2.33)$$

Helyettesítsük be ezt a kifejezést az 1.2.32. egyenletbe, így az r_b -t kifejezhetjük:

$$u_f = \frac{1}{3} \frac{dn_k}{dt} \frac{a^3}{r_a^2} \left(\frac{p_i}{p} \right)^{\frac{1}{\kappa}}. \quad (1.2.34)$$

Az egyenlet segítségével a $\frac{dn_k}{dt}$ és a p nyomás mérése után a lángsebesség értéke kiszámítható.

Az 1.2.34. egyenletet, melyhez ismerni kell a konverzió fokát, átalakíthatjuk oly módon, hogy a gömbláng rádiuszának növekedésebbessége és

a nyomásnövekedés sebessége elegendő legyen a lángsebesség meghatározásához. Evégből az 1.2.28. egyenletből indulunk ki, ahonnan kiolvasható, hogy határesetben

$$r_a = r_b. \quad (1.2.35)$$

Írjuk fel továbbá a bombában levő még el nem égett gáz mennyiségét, figyelembe véve, hogy a hőmérsékletemelkedés miatt kialakuló nyomásváltozás adiabatikusan összenyomta a még el nem égett gázt.

$$\frac{4\pi}{3} (a^3 - r_a^3) = \frac{4\pi}{3} (a^3 - r_b^3) \frac{T_u \cdot p_i}{T_i \cdot p}. \quad (1.2.36)$$

Ebből és az 1.2.31. és az 1.2.33. egyenletekből következik:

$$n_k = 1 - \left(\frac{p}{p_i}\right)^{\frac{1}{\kappa}} \left[1 - \left(\frac{r_b}{a}\right)^3\right]. \quad (1.2.37)$$

Az egyenlet idő szerinti differenciálhányadosa

$$\frac{dn_k}{dt} = 3 \left(\frac{p}{p_i}\right)^{\frac{1}{\kappa}} \frac{r_a^2}{a^3} \frac{dr_a}{dt} - \frac{1}{\kappa} \left(\frac{p}{p_i}\right)^{\frac{1-\kappa}{\kappa}} \left[1 - \left(\frac{r_a}{a}\right)^3\right] \frac{1}{p_i} \cdot \frac{dp}{dt}. \quad (1.2.38)$$

Az 1.2.34. egyenletben $\frac{dn_k}{dt}$ helyettesítését elvégezve kapjuk

$$u_f = \frac{dr_a}{dt} - \frac{a^3 - r_a^3}{3p^{\kappa} r_a^2} \frac{dp}{dt}. \quad (1.2.39)$$

Az egyenlet tehát a könnyen mérhető $\frac{dr_a}{dt}$ és $\frac{dp}{dt}$ mennyiségeket tartalmazza,

s így segítségével egyszerűen számítható ki a fundamentális lángsebesség.

MANTON, ELBE és LEWIS bomba-módszerrel mért eredményei közül néhányat az 5. táblázatban láthatunk.

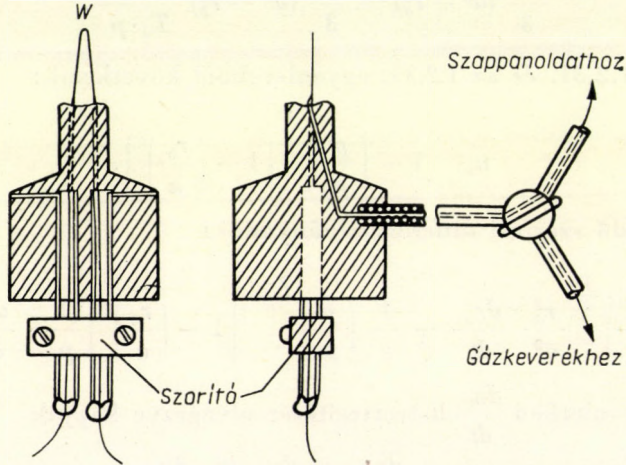
5. TÁBLÁZAT

Sztöchiometrikus metán—levegő-keverék (9,47% CH_4)
lángsebesség számításához használt adatok

idő, msec	p, Hgmm	r_a mért, cm	r_a számított, cm	$\frac{dr_a}{dt}$, cm/sec	u_f , cm/sec
11,80	3,26	2,337	2,351	242,6	35,5
13,70	5,42	2,813	2,791	243,3	35,7
15,30	7,86	3,175	3,155	246,1	36,2
16,30	9,87	3,409	3,402	247,0	36,4
17,50	12,54	3,680	3,678	249,2	36,9
18,60	15,45	3,921	3,940	251,4	37,3

A lángsebesség meghatározása állandó nyomáson

Az előző alfejezetben ismertetett módszerrel a lángsebesség állandó térfogat mellett határozható meg. Emiatt figyelembe kellett természetesen venni a térben bekövetkező adiabatikus jelenségeket is. Más a helyzet azonban, ha az edény fala enged a nyomásnak. Ez esetben ugyanis a lángsebesség meghatározásánál az edény méretének viszonylagos növekedése, az expanziós faktor játszik döntő szerepet. Pontosán kell tehát mérni az



16. ábra. A buborék-módszernél alkalmazott buborékfúvóka és felrobbantó berendezés rajza

edény kezdeti és végtérfogatát. A mérés természetesen az edény rádiuszára korlátozódik. Mivel a rádiusz köbével arányos a térfogat, az edény sugarának mérésénél fellépő kis hibák is hatványozódnak az expanziós faktorban (E_e), mely a következő alakban definiálható:

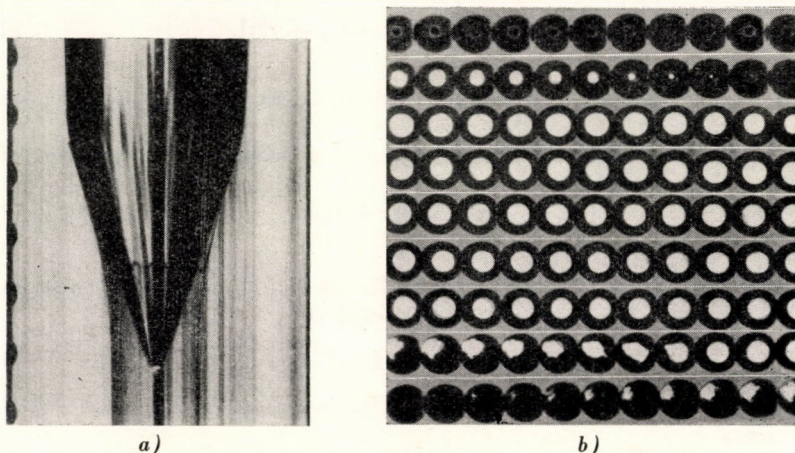
$$E_e = \frac{V_v}{V_k}, \quad (1.2.40)$$

ahol V_v az edény végtérfogata, V_k az edény térfogata a gyújtás előtt.

Az expanziós faktoron kívül mérni kell a gömb alakú láng terjedéssébeségét is (u_g). Ez fényképezeti úton történik. A megvilágított átlátszó gömböt filmezik. Ekkor egyben a gömb térfogata és a gömbben tovahaladó láng gömbhullám-térfogata is rögzíthető.

Kezdetben edényként kizárólag szappanbuborékot használtak. Nagy előnye, hogy könnyen tágul. Különösen részletesen vizsgálta a vizes szappanbuborék alkalmazását LINNETT, PICKERING és WHEATLEY [108]. Fontos megállapításuk, hogy a gáz összetétele a szappanbuborék felfúvása közben eltelt kis idő alatt — a CO_2 -tartalomtól eltekintve — nem változik a falon át bekövetkező diffúzió következtében [128, 129].

A vizes szappanbuborék-módszer hátránya, hogy a buborék falában levő víz szennyezi tenziója miatt a gyújtásra kerülő gázt. A víz egyes lángreakciókban jelentős szerepet játszik, amint ezt a későbbiekben bemutatott példák is igazolják. Ezért ajánlatos vizet nem tartalmazó buborékot használni. STREHLOW és STUART [166] desztillált, száraz glicerinen oldott, 5 térfogat %-nyi mennyiségben „Nopco 1179” jelzésű szintetikus nem vizes



17. ábra. A lángsebesség meghatározása buborék-módszerrel.

a) mozgó filmfelvétel a felrobbantás idejében. b) 900 kocka/sec sebességű filmfelvétel útján rögzített robbantás

tisztítószert használt. Ennek az oldatnak a tenziója a kísérleti körülmények között kisebb, mint 0,02 torr.

A buborék-módszerrel történő méréshez használt szappanbuborékfúvó és a felrobbantáshoz alkalmazott berendezés a 16. ábrán látható. A két wolfrám-elektrod a fúvóberendezésben állítható, s csak a buborék felfúvása után kerül végleges helyére, a gömb közepére. A kb. 45 mm átmérőjűre felfújt buborékot az utóégek elkerülése végett kb. 50 cm élhosszúságú, argonnal töltött dobozban robbantják fel. A gyújtást elektromos szikrával végzik. A gyújtással egyidőben indul meg a schlieren-felvétel. A film közepére vagy szélére egyúttal felveszik a másodpercenkénti néhány ezer ciklusú periodikus fényjelet is. Így msec-nél kisebb pontos időbeosztást kapunk.

Az állandóan előrehaladó film a 17a. ábrán látható [166] képet rögzíti. A buborék eredeti nagyságát mutató két párhuzamos vonal, továbbá a gyújtás után terjedni kezdő láng jól látható rajta. Az ábra közepén helyezkedik el az időértéket rögzítő szakasz. Az ábránál látható pontok távolsága 1 msec-nak felel meg. Nagysebességű filmfelvevővel a lángot is filmezhetjük. Ilyen felvételt mutat be a 17b. ábra [134].

A méréseredményekből a lángsebesség a már STEVENS [164] által javaslatba hozott eljárással számítható ki

$$u_f = u_g \frac{1}{E_e}, \quad (1.2.41)$$

ahol u_g a gömbhullám terjedésssebessége, E_e pedig az expansziós faktor. STREHLOW és STUART [166] igazolták, hogy a STEVENS által adott képlet elméletileg is helyes.

Jelöljük a buborék kezdeti sugarát r_0 -val, legyen a buborék sugara t_1 időpillanatban r_t és ugyanakkor a lánggömb sugara legyen r_l . A buborékban kezdetben jelenlevő gázra számítva az elégett gáz térfogata a t_1 időpontban

$$V_t = \frac{4\pi}{3} [r_l^3 - (r_t^3 - r_0^3)]. \quad (1.2.42)$$

(A képlet jobb oldalán a második tagban a gáz kitágulását is figyelembe vettük.)

Ez a térfogat azonban a lángsebességgel is kifejezhető, és pedig differenciális megfogalmazásban

$$dV_t = u_f A(t) dt, \quad (1.2.43)$$

ahol $A(t)$ a lánggömb felülete.

Az 1.2.43. integrálás elvégzéséhez tudnunk kell, hogy az $A(t)$ milyen függvénye az időnek. Az r_l sugarú gömb felülete

$$A(t) = 4\pi r_l^2. \quad (1.2.44)$$

A gömbláng sugarára ugyanakkor felírhatjuk, hogy az az idő lineáris függvénye, azaz

$$r_l = \mu_g t. \quad (1.2.45)$$

Behelyettesítve ezeket, az integrálás eredménye a következő:

$$V_t = 4\pi u_g^2 u_f \int_0^t t^2 dt = \frac{4\pi}{3} u_g^2 u_f t^3. \quad (1.2.46)$$

Az 1.2.42. képletben felírt térfogat és az 1.2.46. egyenlettel jellemzett térfogat azonos, felírható tehát:

$$r_l^3 - (r_t^3 - r_0^3) = u_f r_l^2 t. \quad (1.2.47)$$

Ebből:

$$u_f = \frac{r_l^3}{r_l^2 t} \left[1 - \frac{r_t^3 - r_0^3}{r_l^3} \right]. \quad (1.2.48)$$

Vagy egyszerűsítés és az 1.2.45. felhasználásával

$$u_f = u_g \left(1 - \frac{r_t^3 - r_0^3}{r_l^3} \right). \quad (1.2.49)$$

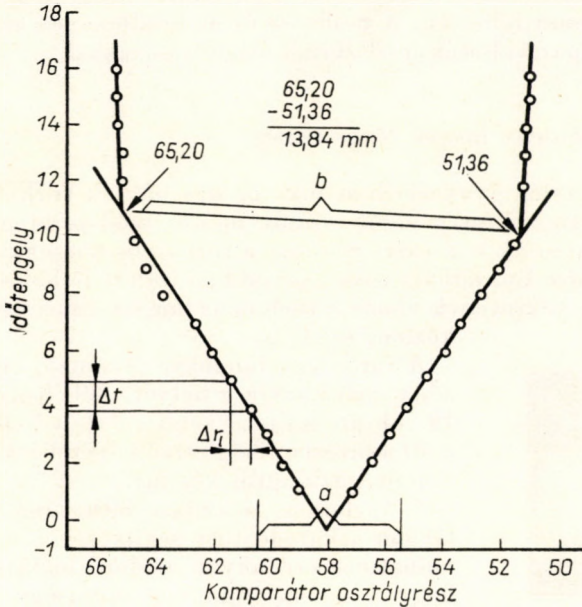
Az összes éghető gáz elégeése után a láng eléri a buborék határát, azaz $r_t = r_l$. Ebből következik, hogy

$$1 - \frac{r_l^3 - r_0^3}{r_l^3} = \frac{r_0^3}{r_l^3} = \frac{V_k}{V_v} = \frac{1}{E_e}. \quad (1.2.50)$$

(Lásd az 1.2.40. egyenletet.)

Ezzel tehát igazoltuk, hogy a *Stevens*-féle egyenlet elméletileg is helyes.

Amennyiben a gömbhullám terjedéséről felvett schlieren-képet komparátorral végigmérjük, a 18. ábrán feltüntetett eredményt kapjuk. A nagyítás pontos ismeretében (C_n) átszámítjuk a Δr_l értékét a szappanbuborék valódi



18. ábra. A 17a. ábrán látható fénykép komparátoros tanulmányozása útján kiadódó diagram

nagyságára, majd ezt az értéket osztva a hozzá tartozó időtartammal, Δt -vel, kapjuk a gömbhullám terjedésségét, azaz

$$\frac{C_n \Delta r_l}{\Delta t} = u_g. \quad (1.2.51)$$

Az expanziós faktort (E_e) pedig egyszerűen a komparátoron mért b és a hányadosaként kapjuk

$$E_e = \frac{b}{a}. \quad (1.2.52)$$

A lángsebesség tehát

$$u_f = \frac{a C_n \Delta r_l}{b \Delta t}. \quad (1.2.53)$$

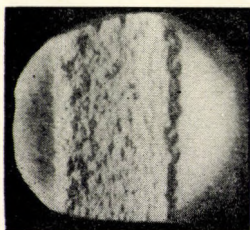
A most közölt módszerrel nagy lángsebességek jól mérhetők. Igen kis lángsebességek mellett azonban egyenlőtlen lángterjedés léphet fel, és ez a

mérés eredményét veszélyezteti. A módszer másik hátránya, hogy csak olyan gázok esetében használható, amelyek nem lépnek reakcióba a buborék falával.

PRICE és POTTER [134] ez utóbbi nehézség, valamint vizes szappanfilmeknél a víztenzió kiküszöbölése miatt, gumigömböt használ. A gumigömbnek nagymértékben átlátszónak kell lennie, hogy a benne létrejövő lángot fényképezni lehessen. A módszer és az eredmények számolása meg-egyezik a szappanbuborék-módszernél ismertettekkel.

Turbulens lángok lángsebessége

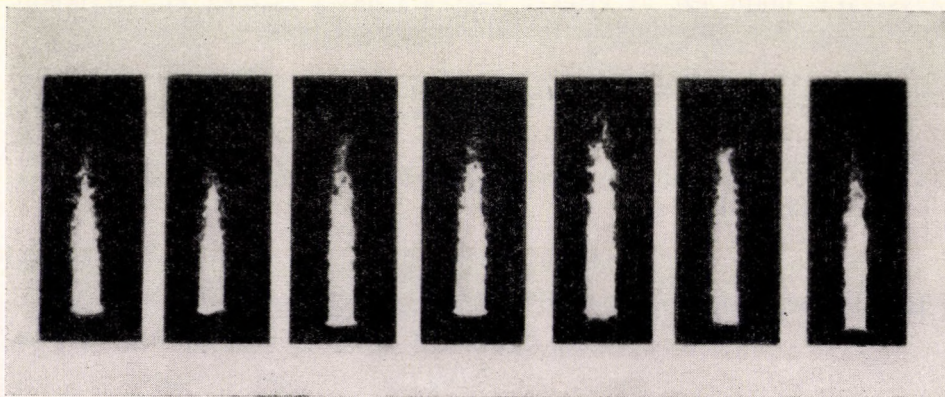
A lángfotometriás gyakorlatban sokszor használunk turbulens lángokat. Ez esetben a lángsebesség előbb vázolt mérési módszerei nem alkalmazhatók. Foglalkoznunk kell ezért röviden a turbulens lángokkal is. A turbulens áramlás hidrodinamikája csak legújában indult fejlődésnek, s ugyan-csak rövid időre tekintenek vissza a turbulens lángok elméletével foglalkozó közlemények is.



19. ábra.
160 000 Reynold-számú
szénhidrogén—levegő-
láng schlieren-képe

A turbulens lángokra jellemző, hogy a reakciózóna változtatja a helyét. Jól leolvasható ez a 19. ábrán látható schlieren-felvételből [81], ahol a 10 mikrosec ideig tartó felvétel 160 000 Reynold-számú gázlángról készült.

A turbulens áramlást láthatóvá lehet tenni a lángon áthaladó füst segítségével is [92]. Használhatunk erre olyan módon előállítható NH_4Cl -t, hogy a gázba ismert mennyiségű ammóniát és sósavgázt keverünk. A füstöt a lángban megvilágítjuk, és így fényképezhetjük. Ilyen felvételt mutat be a 20. ábra. Eljárhatunk úgy is, hogy



20. ábra. Szénhidrogén—levegő-lángfelvételek. A lángot NH_4Cl -füsttel tették a szerzők láthatóvá. (KARLOVITZ nyomán)

a lángot cinkoxidfüsttel jelezzük. A cinkoxid füstöt úgy állítjuk elő, hogy a lángba kevert levegőt cinkrudak között létrehozott elektromos íven vezetjük át.

A turbulencia fokát WESTENBERG [184] szerint meghatározhatjuk oly módon, hogy a lángba héliumot keverünk, és a láng különböző helyeiről vett gázminták hővezetőképességeit egymással összehasonlítjuk.

A láng periodikus fluktuációja KARLOVITZ [93] nyomán szellemesen mérhető, ha a láng különböző helyeire olyan fémdrótot teszünk, mely a láng belsejéhez képest negatív töltésű. Így az elektród a pozitív ionokat összegyűjti. Tapasztalat szerint a pillanatnyi égéshullám közvetlen közelében az ionizáció többszöröse annak, mint amit az égészónától távolabbi helyeken mérhetünk. Így a láng fluktuációja az elektródon megjelenő impulzusok segítségével megadható. Az impulzusok ugyanis elektronikusan fel erősíthetők és számlálhatók.

A turbulens lángok lángsebességével sokan foglalkoztak. DAMKÖHLER [41] egyenletet is ad a turbulens lángsebességre (u_t).

$$u_t = u_f \sqrt{\frac{\varepsilon_d}{\eta_k}}, \quad (1.2.54)$$

ahol ε_d nem egzakt fogalom jelenti a turbulens diffúziós koefficiens, η_k pedig a gázkeverék kinematikus viszkozitása.

SHELKIN [152] külön egyenletet ad meg kismérvű és nagymérvű turbulencia esetére.

Kismérvű turbulenciánál

$$u_t = u_f \sqrt{1 + \frac{\varepsilon_d}{\kappa}}, \quad (1.2.55)$$

ahol κ a molekulák mozgása által biztosított hővezetőképesség.

Nagymérvű turbulenciánál pedig

$$u_t = u_f \sqrt{1 + B \frac{v_t^2}{u_f^2}}, \quad (1.2.56)$$

ahol v_t a turbulencia sebessége. (Ez utóbbit mérhetjük Karlovitz-módszerrel.) B az egységhez közelálló mennyiség.

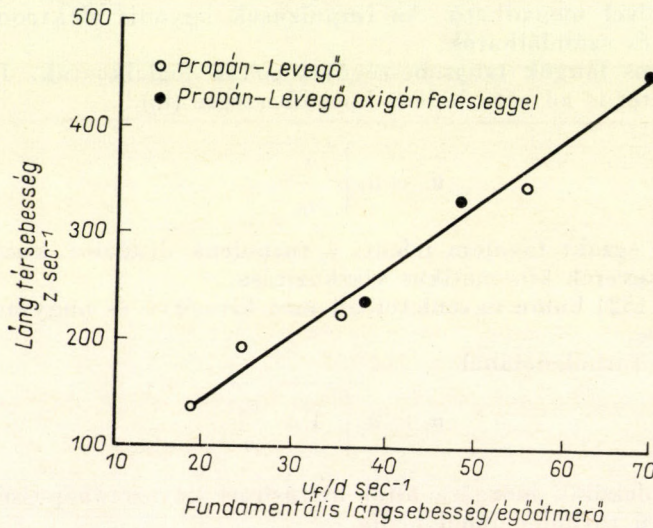
A turbulens lángok lángsebességelmélete terén jelentős munkát végeztek KARLOVITZ és munkatársai [93], továbbá WOHL és munkatársai [192], SCURLOCH és GROVER [147], valamint WOHL [189]. Lényegében azonban nem jutottak a fenti eredményeken túl, sőt GRUMER és munkatársai [81] szerint az elmélet kiindulási pontja is vitatható. Egyrészt ugyanis abból indulnak ki, hogy a turbulens lángot redőzött fluktuáló lamináris lángnak tekintik, másrészt, hogy a turbulens lángnak kontinuos reakciózónája van. Ez utóbbi szerzők szerint a turbulens láng inhomogén és részben diszkontinuos égés. A láng kis lángocskák halmaza. A lángocskák kialusznak, amint a turbulens gázáramlás már elégett gázt juttat hozzájuk, s ugyan-

akkor az éghető anyag zónájába turbulens transzporttal bekerülő égéshő meggyújtja a gázt.

Új próbálkozást jelent a turbulens lángok tárgyalásánál SIMON és WAGNER [157] eljárása, akik új fogalmakat vezetnek be. A turbulens lángokra egy sec^{-1} dimenziójú mennyiséget fogalmazznak meg, a *láng térsebességét* (Z_l):

$$Z_l = \frac{v_g}{V_l}, \quad (1.2.57)$$

ahol v_g a primer gáz térfogati sebessége és V_l a láng térfogata. Ez utóbbit úgy mérik, hogy hosszú expozíciós idő (néhány sec) mellett fényképezik



21. ábra. A láng térfogati sebessége és a fundamentális lángsebesség között fennálló összefüggés

a lángot, s ezáltal a turbulens láng fluktuációi is rögzítődnek. A fényképről a reakciózóna térfogatát úgy mérik, hogy több egyszerű elemre bontják, és a területeket megfelelően térfogatra számítják át.

A lamináris láng fundamentális sebessége (u_f) és az égő átmérője, valamint a láng térsebessége között fennálló kapcsolatot a 21. ábrán láthatjuk. Az ábrából egyben arról is tájékozódást szerzünk, hogy a kb. 40–70 cm/sec lángsebességhez képest a láng térsebessége 100–500 sec^{-1} érték körül mozog.

A másik fontos mennyiség a *láng térfűtéssebessége* (ΔH_f), melyet a következő egyenlet határoz meg:

$$\Delta H_f = Z_l \Delta H_l, \quad (1.2.58)$$

ahol ΔH_l az a hőmennyiség, mely a lángban felszabadul. A térfűtéssebesség

tehát a láng egységnyi térfogatában, egységnyi idő alatt felszabaduló energiát jelenti. Propán—levegő-lángnál ennek értéke 200 cal/sec·ml körül van.

Ezekkel az adatokkal lehet a turbulens lángok haladását és a bennük felszabaduló energiát jellemezni.

3. fejezet

A KÜLÖNBÖZŐ KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK HATÁSA A LÁNGSEBESSÉGRE

A primer gáz hőmérsékletének befolyása

Az 1.2.13. szerint a lángsebesség függ a hőmérséklettől. Eszerint

$$u_f = u_f^0 \frac{p^0 T}{p T^0} \quad (1.3.1)$$

A lángsebesség azonban nem ilyen egyszerű összefüggésben van a primer gáz hőmérsékletével (l. 4. fejezet). Erre utalnak DUGGER [44] eredményei, aki a propán—levegő-lángban nem kapott lineáris összefüggést a láng sebessége és a primer gáz hőmérséklete között.

A függvény szűkebb hőmérséklettartományban érvényes empirikus leírásával DUGGER és SIMON [45], valamint WAGNER és DUGGER [180] foglalkozott. Kis szénatomszámú szénhidrogének esetében megállapították, hogy

$$u_f = k_1 + k_2 (T^0)^{k_3}, \quad (1.3.2)$$

ahol k_1 , k_2 , k_3 konstansok.

200—615 K° között metán, etán és etilén esetén egyaránt $k_1 = 10$, a metánnál $k_2 = 7,40 \cdot 10^{-5}$, $k_3 = 2,23$, etánnál $k_2 = 3,42 \cdot 10^{-4}$, $k_3 = 2,00$, etilénnél pedig $k_2 = 2,59 \cdot 10^{-3}$, $k_3 = 1,74$. HEIMEL és WEAST [82] adatai szerint 298—700 K° között a benzolnál $k_1 = 30,0$, $k_2 = 7,91 \cdot 10^{-7}$, $k_3 = 2,92$, *n*-heptánál $k_1 = 19,8$, $k_2 = 2,493 \cdot 10^{-5}$, $k_3 = 2,39$, izooktánál $k_1 = 12,1$, $k_2 = 8,362 \cdot 10^{-5}$, $k_3 = 2,19$.

Magasabb szénatomszámú szénhidrogéneknél a következő képlettel számolnak [180]:

$$u_f = k_4 (T^0)^{k_5}, \quad (1.3.3)$$

ahol k_4 és k_5 állandók. Néhány anyagra megállapított értéküket a 6. táblázat tartalmazza. A lángsebességeket a szerzők két hőmérsékleten, *Bunsen-égő*-módszerrel határozták meg. A táblázat a 25 C°-ra redukált lánghőmérsékletet tartalmazza.

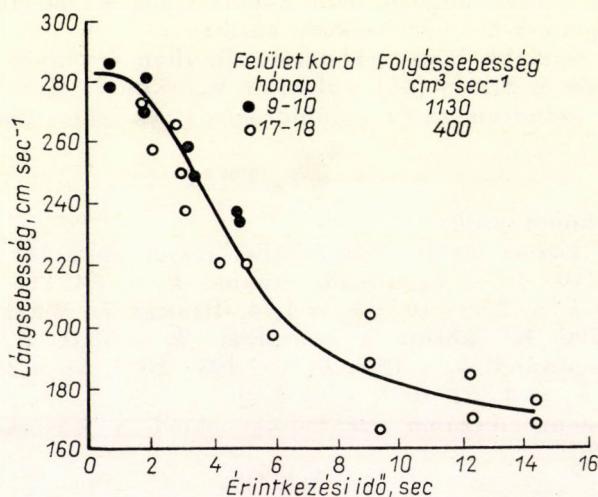
A primer gáz előmelegítése elérheti az illető gáz gyúláshőmérsékletét. Ilyenkor a gázban előlángreakciók indulnak meg, s ezek az égő és az előmelegítő rendszer adataitól függő lángsebesség-eredményeket szolgáltatnak. Erre hoz jó példát propán—levegő-rendszer esetén DUGGER, WEAST és

6. TÁBLÁZAT

Lángsebesség-értékek Bunsen-égő-módszerrel

Vegyület neve	T_1 , K ^o	T_2 , K ^o	$u_f(T_1)$, cm/sec	$u_f(T_2)$, cm/sec	k_1	k_2	$u_f(298\text{ K}^\circ)$, cm/sec
n-dekán	367	422	57,0	72,0	1,67	$2,97 \cdot 10^{-3}$	40,2
1-decilén	367	422	60,9	79,4	1,90	$8,20 \cdot 10^{-4}$	41,2
Benzol	311	395	48,2	73,8	1,78	$1,76 \cdot 10^{-3}$	44,6
Toluol	318	422	42,5	63,8	1,43	$1,12 \cdot 10^{-2}$	38,8
o-xilol	367	422	47,5	59,0	1,55	$5,03 \cdot 10^{-3}$	34,4
1,2,4-trimetilbenzol	367	422	45,5	55,0	1,36	$1,48 \cdot 10^{-2}$	34,3
Tetralin	378	422	55,0	66,8	1,76	$1,60 \cdot 10^{-3}$	36,2
Transzdekalin	367	422	51,2	67,5	1,98	$4,28 \cdot 10^{-3}$	33,9

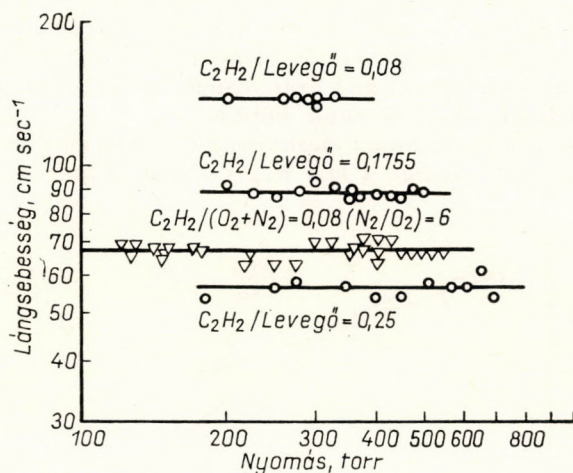
HEIMEL [46]. Attól függően, hogy milyen sokáig érintkezik a levegő és propán egymással 867 K^o-on, a mérhető lángsebesség észrevehetően változik. Jól kiolvasható ez a 22. ábrából. Az ábrából az is kitűnik, hogy az előmelegítéshez használt szilárd test felületén a használat során bekövetkező változások nem befolyásolják észrevehetően a láng sebességét.



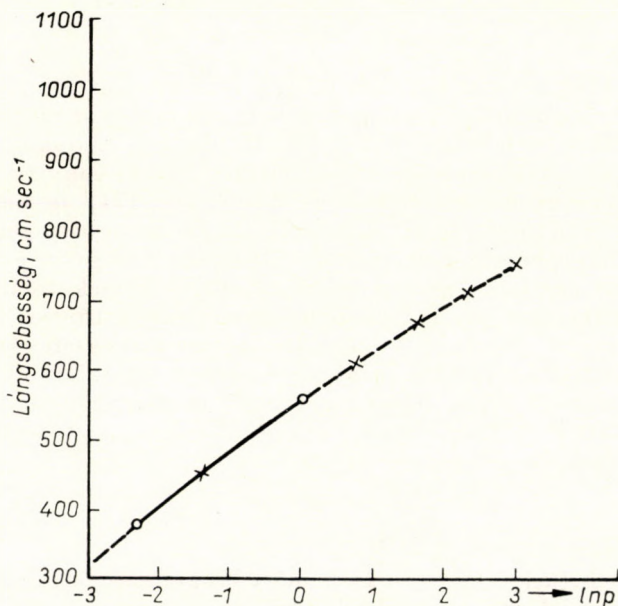
22. ábra. A primer gáz előmelegítésének hatása a lángsebességre

A nyomás hatása a lángsebességre

A lángsebesség nyomásfüggvényének vizsgálata számos közleményben szerepel [47, 74, 78, 107, 158, 193]. A nyomás hatását 1 atm-nál kisebb és nagyobb nyomáson egyaránt megvizsgálták. Az alsó nyomástartomány-



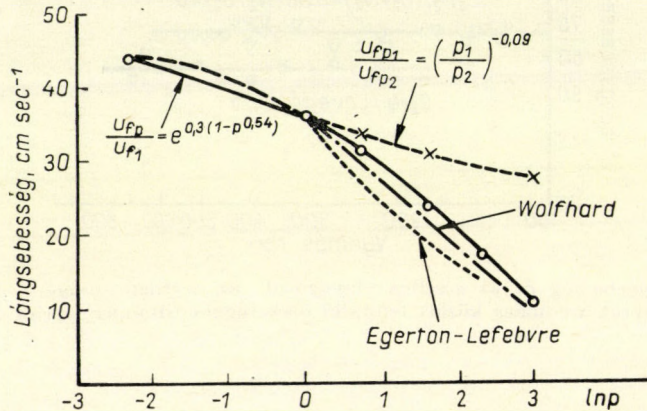
23. ábra. A lángsebesség és az acetilén—levegő-ill. az acetilén—oxigén—nitrogén-gáz-keverék nyomása között fennálló összefüggés GILBERT szerint



24. ábra. A lángsebesség a nyomás függvényében sztöchiometrikus metán—oxigén-keverék esetében. ○ mért, × számított; gázösszetétel: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$

ban a vizsgálatoknak azonban csak akkor van reális értelmük, ha figyelembe vesszük, hogy az égő száján létrejövő lángkioltás a nyomás csökkenése során mind szélesebb égőátmérőt kíván meg. WOLFARD [193] szerint az égő átmérőjének az $1/p$ -vel kell arányosnak lennie, ha egymással összehasonlítható eredményeket akarunk kapni.

A nyomás és lángsebesség között megnyugtató összefüggést az előbbi feltétel megtartása mellett sem tudtak a mai napig megállapítani. Így pl. GAYDON



25. ábra. Metán—oxigén-keveréknél a lángsebesség nyomásfüggése különböző szerzők szerint. ○ mért, × számított; gázösszetétel: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + 7,56 \text{ N}_2$

és WOLFARD [74] az acetilén és a levegő esetében azt állapították meg, hogy a nyomás csökkenésével a lángsebesség egy bizonyos értékig nő, majd a nyomás további csökkentésével csökken. Az így kialakuló maximum helye CULLEN [40] szerint az égő átmérőjével változik, vagyis nem jellemző a lángot létrehozó gázokra. GAYDON és WOLFARD [74] ugyanakkor megállapítja, hogy amennyiben a felhasznált lángban a nitrogént argonnal cserélik ki, a lángsebesség nem mutat változást. A nagyon gyors lángoknál, mint pl. az acetilén—oxigén esetében, függetlennek találta GILBERT [78] is a lángsebességet ettől. Eredményeit a 23. ábra tünteti fel.

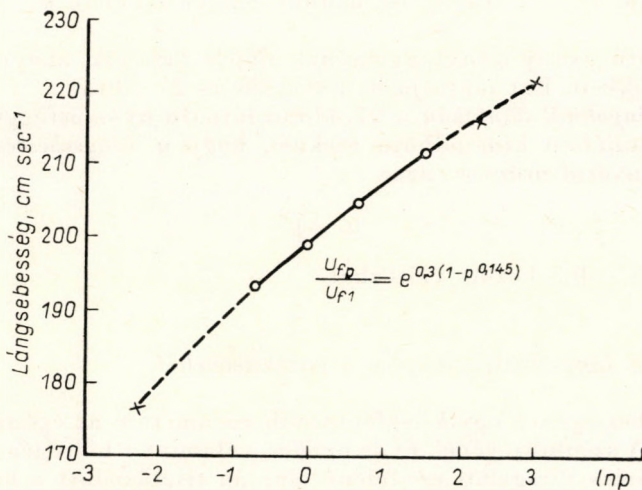
A metán—oxigén esetében WOLFARD szerint a lángsebesség független a nyomástól. SMITH és AGNEW [158] ugyanakkor azt találja, hogy a lángsebesség a nyomástól függ, éspedig a függés pozitív irányú (l. 24. ábra).

SMITH és AGNEW a lángsebesség nyomásfüggésére egyszerű empirikus egyenletet ad meg

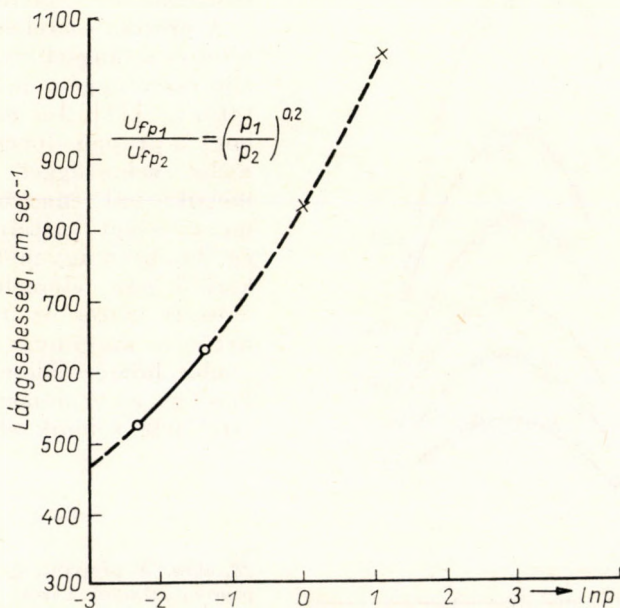
$$\frac{(u_f)_p}{(u_f)_1} = e^{k'(1-p^{k''})}. \quad (1.3.4)$$

Az egyenletben $(u_f)_p$ a p nyomáson mért lángsebességet, $(u_f)_1$ az 1 atm nyomáson mértet jelenti, k' és k'' állandók.

Az utóbbiak értékei nagy változatosságot mutatnak. Metán—levegő-láng esetén $k' = 0,3$, $k'' = 0,54$ a $(\text{CH}_4 + 2 \text{ C}_2 + 2,25 \text{ N}_2)$ összetételű láng-



26. ábra. Metán—oxigén-ill. kevés nitrogén keveréknél a lángsebesség nyomásfüggése
 ○ mért, × számított



27. ábra. Metán—oxigén-ill. sok nitrogén-keverékénél a lángsebesség nyomásfüggése több szerző szerint. ○ mért, × számított

ban $k' = 0,3$, $k'' = -0,145$; és metán—oxigén—lángban $k' = 0,62$, $k'' = -0,21$.

A nyomásfüggvény iránytangensének előjele változik, ahogy a nitrogéntartalom csökken. Ezt mutatja be a 25., 26. és 27. ábra.

A lassú lángoknál általában a 27. ábrán látható nyomásfüggvényvel van dolgunk. Általában kimondható ezeknél, hogy a lángsebesség a nyomás n -edik hatványával arányos, azaz

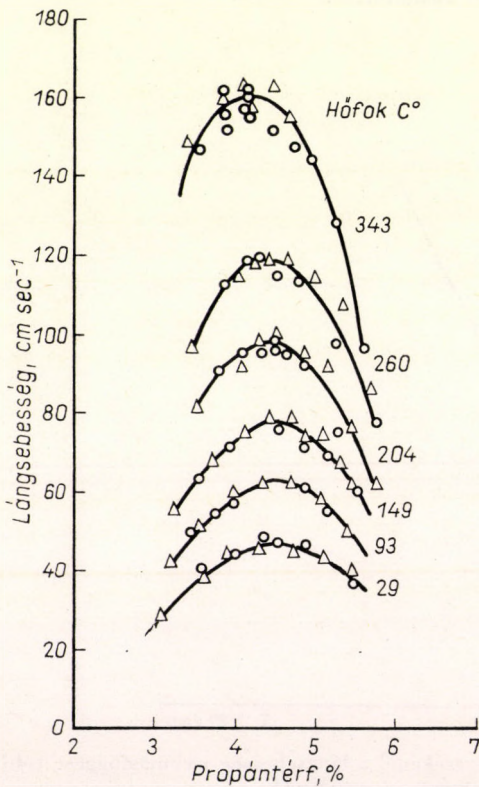
$$u_f \propto p^n. \quad (1.3.5)$$

n értéke 0 és $-0,5$ között változhat.

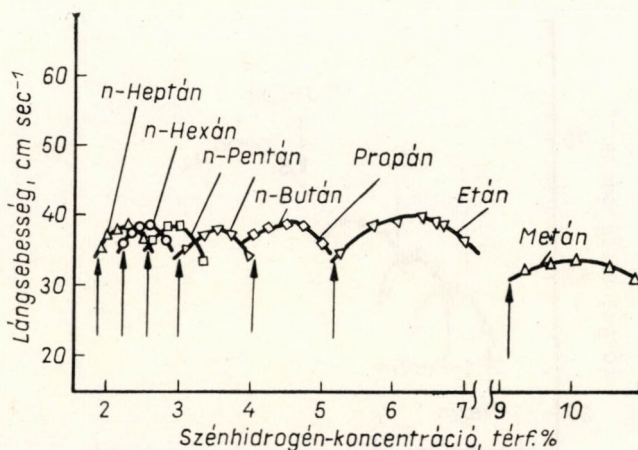
A lángsebesség függése a gázösszetételtől

A láng sebességének egyik legfontosabb paramétere az égésre kerülő gáz összetétele. A szénhidrogének és az oxigén, valamint a hidrogén és az oxigén esetében számos vizsgálati eredmény alapján tisztázódott a komponensek aránya és a lángsebesség között fennálló összefüggés. Megállapítható, hogy a lángsebesség bizonyos gázösszetételnél maximumot mutat. A maximum helye a sztöchiometrikus gázösszetétel környékén van, azonban nem egyezik meg a sztöchiometrikus összetétellel.

A propán esetében a gázösszetétel és a lángsebesség közt fennálló összefüggést a 28. ábra mutatja be [44]. Jól megfigyelhető, hogy a propán—levegő—láng maximális sebességgel a sztöchiometrikusnál nagyobb propánmennyiséget tartalmazó gázban ég. Az ábrán ugyanakkor a lángba kerülő gáz előmelegítése által okozott hatás is tanulmányozható. A maximum helye a nagyobb hőmérsékleten kismértékben a sztöchiometrikus összetétel felé tolódik el.

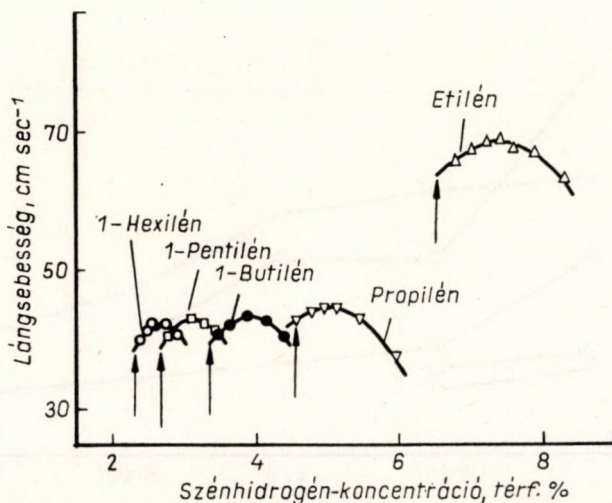


28. ábra. A propánláng sebessége és a propántartalom között fennálló összefüggés. Az ábrán látható hőmérsékletértékek az égésre kerülő gáz hőmérsékletét jelzik

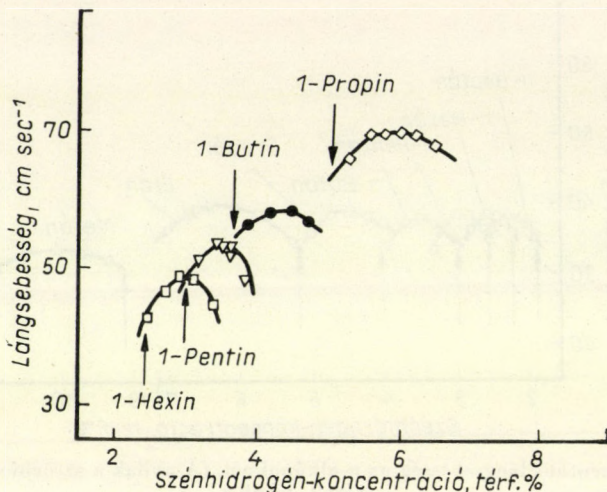


29. ábra. Fundamentális lángsebesség az *n*-alkánoknál. (A nyilak a sztöchiometrikus összetételt jelzik.)

Több szénhidrogénre vonatkozóan látunk lángsebesség-összefüggést a 29., 30. és 31. ábrákon [76]. Nagyon érdekes eredményt szolgáltat a három ábra összehasonlítása. Megállapítható belőlük, hogy a *paraffinek sorozatában a lángsebesség függetlennek vehető a szénlánc hosszától. Ha a molekulában kettőskötés van, a lángsebesség növekszik. Az etilénnél a lángsebesség emelkedése tekintélyes. Ha az etilén helyett a propilént vizsgáljuk meg, a láng-*

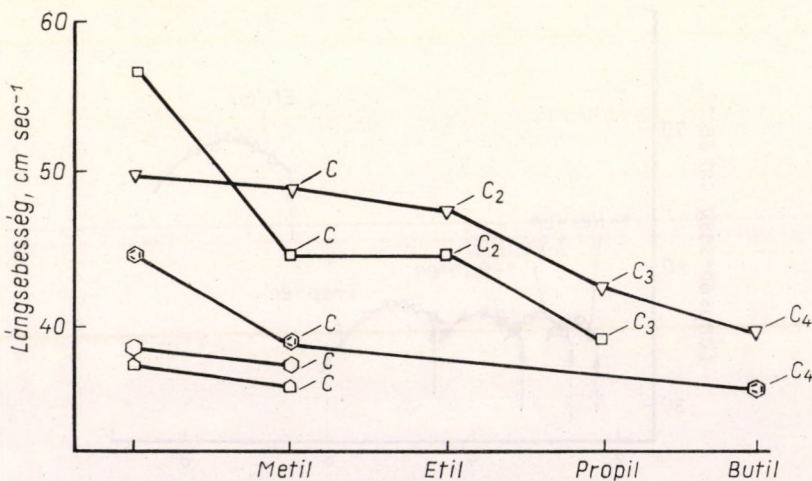


30. ábra. Fundamentális lángsebesség az 1-alkéneknél. (A nyilak a sztöchiometrikus összetételt jelzik.)



31. ábra. Fundamentális lángsebesség az 1-alkineknél. (A nyilak a sztöchiometrikus összetételt jelzik.)

sebesség lényegesen csökken, de felette van a paraffineknél mérhető értékek. Még jelentősebb különbségek adódnak, ha a molekula hármaskötést is tartalmaz. Ez esetben jól megfigyelhető a 31. ábrán, hogy a hármaskötésű szénatomokhoz kapcsolódó szénlánc hosszával párhuzamosan a lángsebesség csökken.



32. ábra. A fundamentális lángsebesség változása a gyűrűs vegyületek oldalláncának hosszával

A három ábrán nyíllal jeleztük a sztöchiometrikus összetételt is. Látható, hogy a lángsebesség maximuma a propán esetében tapasztaltaknak megfelelően, mindig szénhidrogénfeleslegben van.

A gyűrűs vegyületek telített oldalláncai az előbbiekhöz hasonló hatást eredményeznek. A szénlánc hosszával párhuzamosan csökken az égéssebesség. Azonos jellegű hatás jelentkezik a benzol esetében is. Ezeket a megfigyeléseket tartalmazza összefoglalva a 32. ábra [180].

7. T Á B L Á Z A T

A maximális lángsebességhez tartozó sebességi állandók

A sebességi állandó jele	A CH-kötés jellege	S _e sebességi állandó
k_m	metán	$35,2 \cdot 10^{-19}$
k_p	primer szén	$42,5 \cdot 10^{-19}$
k_z	szekunder szén	$47,5 \cdot 10^{-19}$
k_t	tercier szén	$45,4 \cdot 10^{-19}$
k_c	ciklohexil szén	$50,5 \cdot 10^{-19}$
k_a	aromás szén	$84,3 \cdot 10^{-19}$
k''	kettőskötésű szén	$80,7 \cdot 10^{-19}$
k'''	hármaskötésű szén	$223,9 \cdot 10^{-19}$

Az előbbieken ismertetettek felvetik annak a lehetőségét, hogy a szénhidrogén-lángok sebességét tapasztalati összefüggések alapján tudjuk számítani. HIBBARD és PINKEL [83] abból indult ki, hogy a fundamentális lángsebesség a különböző CH-kötések függvénye. Eszerint pl. ha a propánt vesszük szemügyre, benne két primer és egy szekunder szénatom van. Propán esetében ezért a lángsebesség a következő alakban fejezhető ki:

$$u_f = k_p n_p + k_s n_s, \quad (1.3.6)$$

ahol k_p és k_s a primer és szekunder szénatomhoz tartozó lángsebességi állandó, n_p a primer szénatomok, n_s pedig a szekunder szénatomok száma a szénhidrogén—levegő-keverék egységnyi térfogatában. Ha a molekula terciér vagy gyűrűskötésű szénatomot tartalmaz, akkor a neki megfelelő additív tag hozzáadódik az egyenlethez. HIBBARD és PINKEL ezen az elven a 7. táblázatban összefoglalt sebességi állandókat határozta meg.

Ha a táblázatban foglalt adatok segítségével számítjuk ki a lángsebességet, hallgatólagosan feltételezzük, hogy az egyes kötéseknek nincs egymásra hatásuk. Ez azonban csak első közelítésben tehető fel. Pl. ha a molekulán belül hármaskötés van, fel kell tennünk, hogy a hármaskötés mellett elhelyezkedő szénatomokra ez hatást gyakorol. Az így jelentkező hatást HIBBARD és PINKEL additív módon veszi számításba, azzal, hogy a hármaskötés mellett levő kötés sebességi állandóját megtartja, de megszorozza a kifejezést egy faktoral, melyet a hármaskötéshez képest a helyzetben levő szénatom aktiválási tényezőjének nevez el. Jelöljük ezt a tényezőt k_a -val.

Ebben az esetben tehát a képlet

$$u_f = k_{III} \cdot n_{III} + k_s n_s + k_s \cdot k_a n_{as}, \quad (1.3.7)$$

ahol n_{as} a hármaskötéshez a helyzetben levő szekunder szénatomok számát jelenti, a lángba jutó gáz egységnyi térfogatában. k_a értéke a számítások alapján 0,96-nak adódott.

8. T Á B L Á Z A T

A maximális lángsebesség és annak elméleti számításához szükséges adatok

A vegyület megnevezése	Maximális lángsebesség, cm/sec	Szénhidrogén-térf. % a max. seb.-nél	Molekulák száma ml-ként (298 K°, 745 Hgmm)
Metán	33,8	9,96	240 · 10 ¹⁶
Etán	40,1	6,28	153 · 10 ¹⁶
Propán	39,0	4,54	109 · 10 ¹⁶
Bután	37,9	3,52	85,3 · 10 ¹⁶
Pentán	38,5	2,92	70,7 · 10 ¹⁶
Hexán	38,5	2,51	60,7 · 10 ¹⁶
Heptán	38,6	2,26	53,5 · 10 ¹⁶
2-metilpropán	34,9	3,48	83,8 · 10 ¹⁶
2,2-dimetilpropán	33,3	2,85	68,6 · 10 ¹⁶
2-metilbután	36,6	2,89	69,5 · 10 ¹⁶
2,2-dimetilbután	35,7	2,43	59,0 · 10 ¹⁶
2,3-dimetilbután	36,3	2,45	59,0 · 10 ¹⁶
2,2,3-trimetilbután	35,9	2,15	52,1 · 10 ¹⁶
2-metilpentán	36,8	2,46	59,7 · 10 ¹⁶
3-metilpentán	36,7	2,48	59,7 · 10 ¹⁶
2,3-dimetilpentán	36,5	2,22	52,1 · 10 ¹⁶
2,4-dimetilpentán	35,7	2,17	52,1 · 10 ¹⁶
Etilén	68,3	7,40	176 · 10 ¹⁶
Propilén	43,8	5,04	121 · 10 ¹⁶
1-butilén	43,2	3,87	93,1 · 10 ¹⁶
1-pentilén	42,6	3,07	75,8 · 10 ¹⁶
1-hexilén	42,1	2,67	64,1 · 10 ¹⁶
2-metilpropilén	37,5	3,83	92,3 · 10 ¹⁶
2-metil-1-butilén	39,0	3,12	75,1 · 10 ¹⁶
Ciklohexán	38,7	2,05	63,9 · 10 ¹⁶
Benzol	40,7	3,34	80,5 · 10 ¹⁶

A lángsebesség számításához szükséges tehát ismernünk, hogy a gázkeverék egységnyi térfogatában mennyi a különböző kötésű és helyzetű szénatomok száma. Ehhez a számításhoz használhatók a 8. táblázat adatai. A táblázat több szénhidrogénre nézve tartalmazza a térfogategységben foglalt molekulák számát.

A 3. oszlopban helyet foglaló számértékeket a molekulában levő különböző kötésű szénatomok számával megszorozva kapjuk az 1.3.7. képletben szükséges n_x értékeket. A 9. táblázatból kitűnik, hogy HIBBARD és PINKEL a számított és mért lángsebességértékek között jó egyezést talált.

9. TÁBLÁZAT

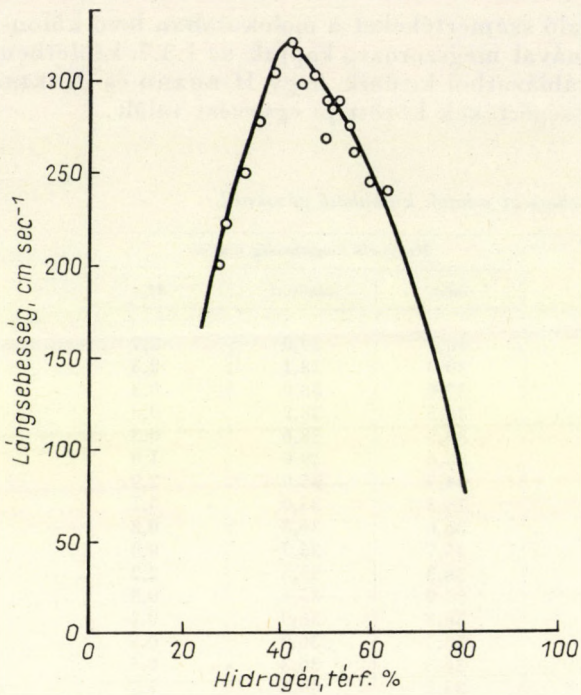
A számított és a mért lángsebességi adatok különböző gázoknál

A vegyület megnevezése	Maximális lángsebesség (cm/sec)		
	mért	számított	$\Delta\%$
Etán	40,1	39,0	2,7
Propán	39,0	38,1	2,3
Bután	37,9	38,0	0,3
Pentán	38,5	38,2	0,8
Hexán	38,5	38,6	0,3
Heptán	38,6	39,0	1,0
2-metilpropán	34,9	35,9	2,9
2,2-dimetilpropán	33,3	35,0	5,1
2-metilbután	36,6	36,3	0,8
2,2-dimetilbután	35,7	35,7	0,0
2,3-dimetilbután	36,3	35,5	2,2
2,2,3-trimetilbután	35,9	35,6	0,8
2-metilpentán	36,8	36,9	0,3
3-metilpentán	36,7	36,9	0,5
2,3-dimetilpentán	36,5	36,3	0,5
2,4-dimetilpentán	35,7	36,3	1,7
Etilén	68,3	56,7	17,0
Propilén	43,8	44,8	2,3
1-butilén	43,2	43,2	0,0
1-pentilén	42,6	42,4	0,5
1-hexilén	42,1	42,0	0,2
2-metilpropilén	37,5	38,5	2,7
2-metil-1-butilén	39,0	38,4	1,5
Propin	69,9	66,6	4,7
1-butin	58,1	56,9	2,1
1-pentin	52,9	53,8	1,7
1-hexin	48,5	51,7	6,6

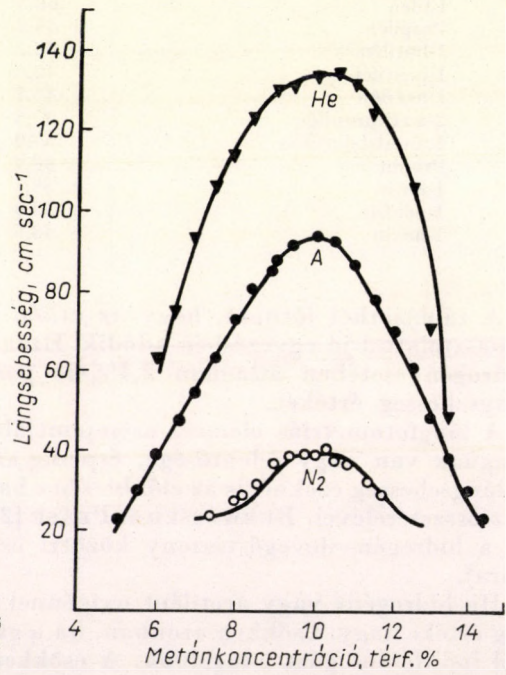
A táblázatból látható, hogy az etilén kivételével a többi eredmény a tapasztalattal jó egyezésben adódik. HIBBARD és PINKEL számításai a szénhidrogén esetében átlagban 2,4%-os pontossággal szolgáltatják a mért lángsebesség értékét.

A lángfotometriás elemzés szempontjából jelenleg különösen két típusú lángnak van nagy jelentősége, éspedig az acetilén- és a hidrogén-lángnak. A lángsebesség ezeknél is az előbbiekhöz hasonló formában változik a primer gáz összetételével. BURWASSER és PEASE [25] közöl adatokat, a lángsebesség és a hidrogén—levegő-viszony közötti összefüggésre vonatkozóan (l. 33. ábra).

Ha hidrogént vagy acetilént oxigénnel keverve égetünk el, a lángsebesség értéke nagy. Csökken azonban, ha a gázkeverékhez az égés szempontjából indifferens gázt adagolunk. A csökkenés nem azonos bármelyik indif-

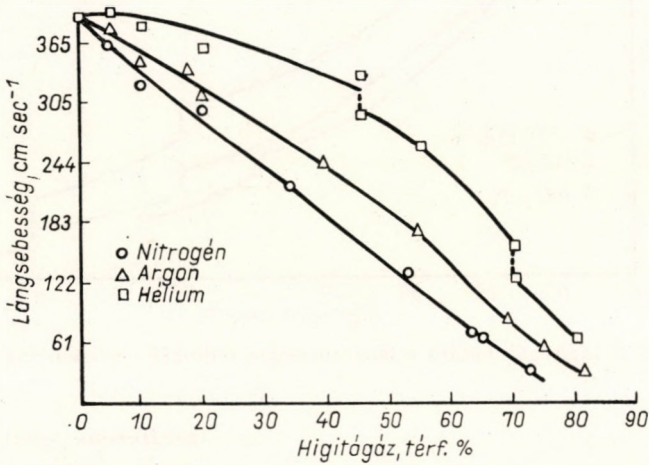


33. ábra.
A hidrogén—levegő-láng
sebessége a hidrogéntartalom
függvényében



34. ábra.
A lángsebesség változása indifferens gáz
hatására. A felhasznált hígító gázok:
hélium, argon, nitrogén

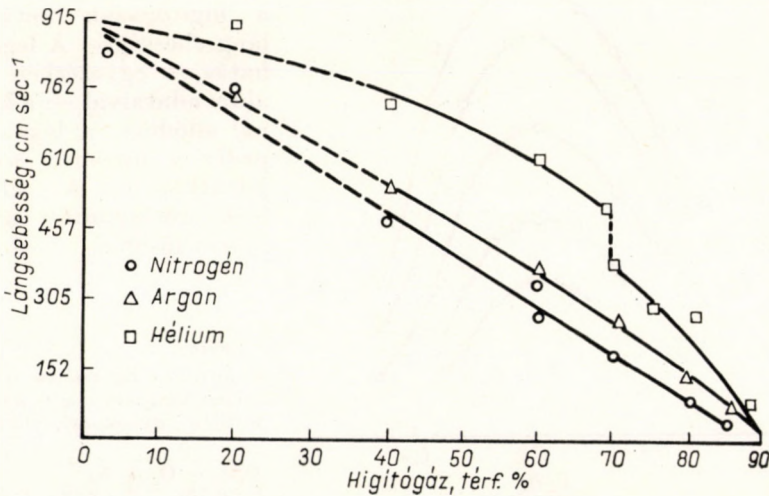
ferens komponens jelenlétében. Ez elsősorban amiatt várható, mert a gázok diffúzióállandója, hővezetőképessége, egyszóval fizikai állandói megváltoznak, és így a primer gáznak a reakciózónába jutására hatással vannak. Jó képet nyújt az indifferens gáz szerepéről a 34. ábra [33]. Az



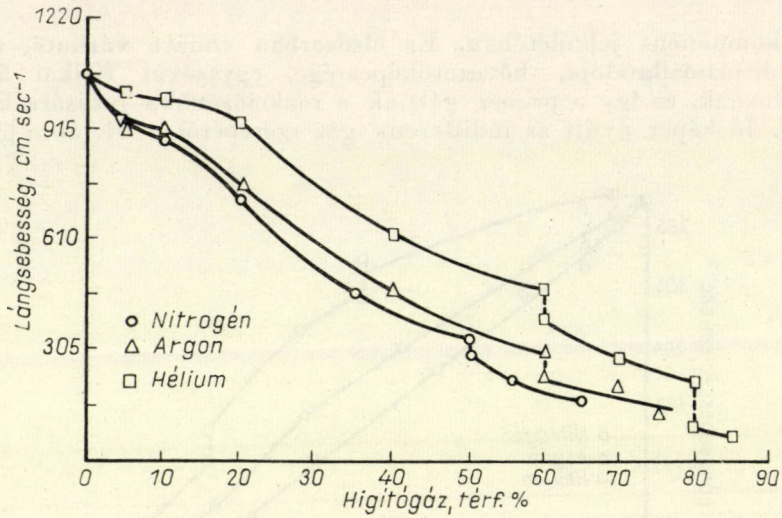
35. ábra. A hígítógáz hatása a lángsebességre metán—oxigén-láng esetén

ábrán a metán lángsebessége látható a primer gázhoz kevert hélium, argon és nitrogén jelenlétében.

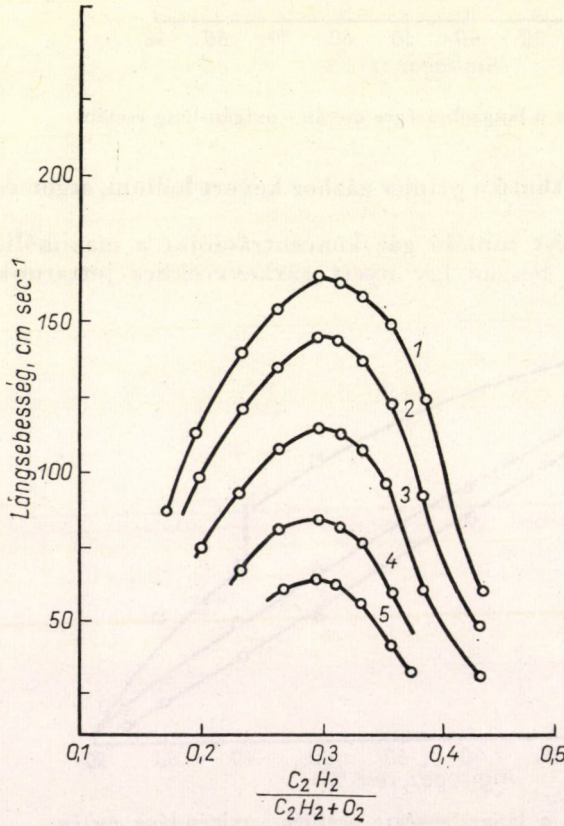
Ha az éghető gáz és az égést tápláló gáz koncentrációját a maximális lángsebesség értékére állítjuk be, az így nyert gázkeverékhez juttatunk



36. ábra. A hígítógáz hatása a lángsebességre acetilén—oxigén-láng esetén



37. ábra. A hígítógáz hatása a lángsebességre hidrogén—oxigén-láng esetén



indifferens gázt, a lángsebesség értéke a hígítógáz mennyiségével csökken. Részletesen foglalkozott ezzel a kérdéssel MORGAN és KANE [116]. Munkájuk alapján tüntettük fel a 35., 36. és 37. ábrákon a metán, acetilén és hidrogén esetében a hígítógázok hatását a lángsebességre. A legkisebb hatás — egyezésben a 34. ábra adataival — a héliumnál adódott, a legnagyobb jelentkezett. Az ábrákon levő töréspontok az égő szájnnyílásának változását

38. ábra.

A nitrogén hatása az acetilén—oxigén lángsebességre különböző acetilén—oxigén-arányoknál.

$\frac{N_2}{C_2H_2 + O_2 + N_2} =$	1. : 0,71;
2. : 0,73;	3. : 0,76;
4. : 0,79;	5. : 0,81

jelzik. Mint ezt ugyanis már a nyomás és a lángsebesség összefüggésének vizsgálata során bemutattam, a lángsebesség az égő átmérőjétől is függ.

WONTERGHEM és VAN TIGGELEN [194] adatait $C_2H_2-O_2$ -láng esetében a nitrogénnek a lángba keverése során a 38. ábra tartalmazza. Eszerint a lángsebesség a nitrogén adagolásával minden acetilén—oxigén-aránynál csökken.

A lángsebesség változása radioaktív sugárzás hatására

MORRISON, CULLEN és WEIR [117, 118] kísérleteket végzett 6,6 és 36 curie erősségű radioaktív sugárforrással, hogy megállapítsa, vajon a besugárzás hatására a sugárforráson áthaladó gáz lángsebessége változik-e. Megállapításuk szerint a lángsebességet a sugárforrás jelenléte nem befolyásolja.

Lényegesen változik azonban a helyzet, ha az alacsony energiájú sugárforrás helyett nagy energiájú sugárforrást alkalmazunk. CHURCHILL, WEIR, GEALER és KELLEY [32] 10 000 curie körüli erősségű sugárforrás esetén tekintélyes lángsebességváltozást talált. A sugárforrás az arany 198 és 199 izotópja volt, melyet drót alakjában sugároztak be 4,5 napon át az atomreaktor nagy fluxusú részében. A két aranyizotóp bomlását a mellékelt vázlat szemlélteti.

^{198}Au (felezési idő 2,69 nap)

↓ β^- (0,96 me V)

↓ γ (0,41 me V)

^{199}Au (felezési idő 3,15 nap)

↓ β^- (0,32 me V)

67% ↓ γ (0,158 me V) } γ (0,208 me V)

↓ (0,05 me V)

33%

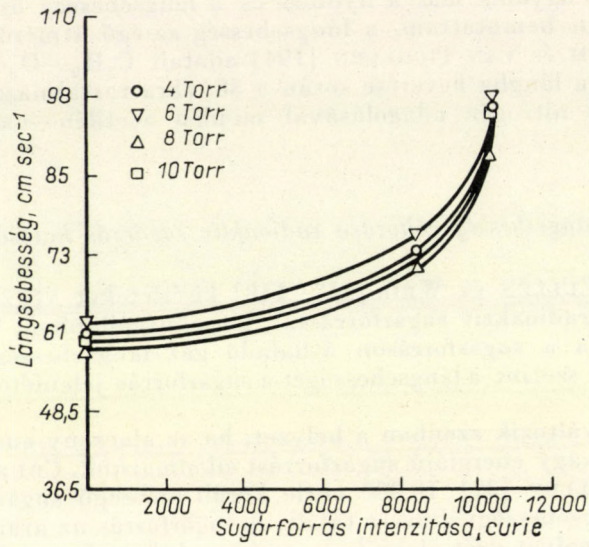
A propán—levegő-lánggal végzett kísérletek eredményeit jól értékesíthetjük a 39. ábra alapján, amelyen a sugárforrás erőssége és a lángsebesség összefüggése látható.

Látható, hogy MORRISON és munkatársai eredményei teljes összhangban vannak CHURCHILL és munkatársai eredményeivel. Kis intenzitású sugárforrás esetén a 39. ábra szerint nem változik a lángsebesség.

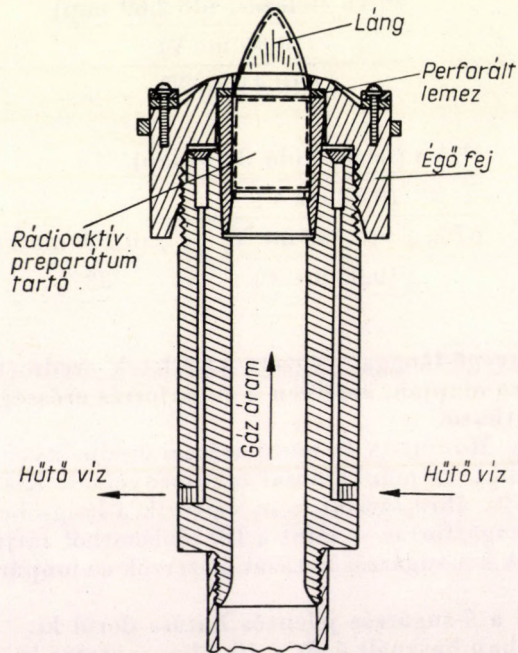
A radioaktív sugárforrás — mint a 10. táblázatból látjuk — β^- és γ -sugárzást szolgáltat. A két sugárzás hatását a szerzők az ionpárpépződésen keresztül mérték.

A táblázatból a β^- -sugárzás jelentős hatása derül ki.

A vizsgálatokban használt égőt a 40. ábra mutatja be. Természetes, hogy a nagy sugárveszély miatt az égő megfelelő szigetelése elengedhetetlen.



39. ábra. A radioaktív sugárforrás erősségének hatása a lángsebességre propán—levegő-gáz esetében különböző össznyomás mellett



40. ábra. Égő radioaktív preparátum-tartóval

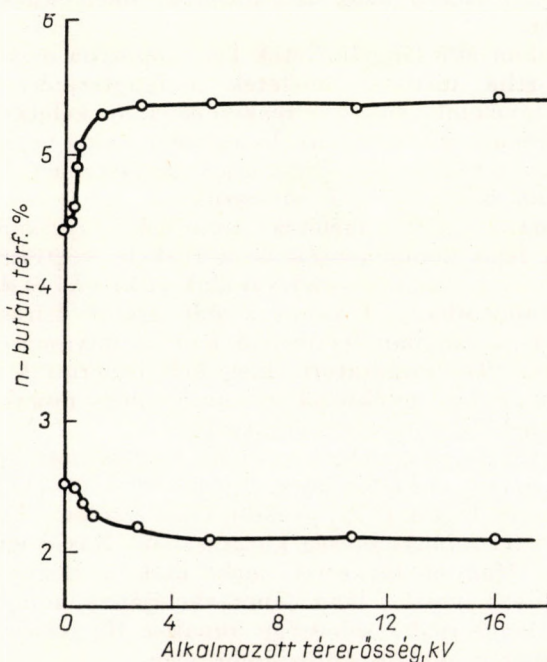
10. TÁBLÁZAT

Ionpárképződés arany sugárforrás hatására levegőben, atmoszférikus nyomáson

Sugárforrás	Ionpár/ml · sec · curie		
	β hatására	γ hatására	Összeredmény
	a lángfrontban		
^{198}Au	$5,33 \cdot 10^9$	$2,07 \cdot 10^9$	$7,45 \cdot 10^9$
^{199}Au	$8,00 \cdot 10^4$	$1,03 \cdot 10^9$	$1,03 \cdot 10^9$
	a cső belsejében		
^{198}Au	$2,42 \cdot 10^{13}$	$3,16 \cdot 10^9$	$2,42 \cdot 10^{13}$
^{199}Au	$2,68 \cdot 10^{12}$	$1,68 \cdot 10^9$	$2,68 \cdot 10^{12}$

Külső elektromos erőtér hatása a lángsebességre

CALCOTE és munkatársa [27, 29] megvizsgálták, hogy a láng hosszirányában alkalmazott külső elektromos tér milyen hatást gyakorol a láng sebességére. Megállapították, hogy *kis térerősség mellett elektromos szél jelentkezik, nagy térerősség mellett a láng stabilitása megnő, a láng az égő*



41. ábra. Az *n*-bután—levegő-lángnál az elfújhatóság függése a különböző elektromos erőtértől. A tér a láng irányába esik. A gázsebesség 63,7 ml/sec

száján nagyobb határokon belül marad meg, mint a külső térerő távollétében. CALCOTE és PEASE eredményeit tükrözi a 41. ábra, ahol a lángszállítás és a külső elektromos erőtér térerőssége között mérhető összefüggést ábrázoltuk.

CALCOTE és PEASE vizsgálataiból az is kitűnik, hogy a láng égészónájában sokkal több ion van jelen, mint ezt a termikus meg gondolások alapján várni lehetne.

4. fejezet

A LÁNGTERJEDÉS ELMÉLETE

Alapfogalmak

A láng nagyon gyors folyamatok eredője. Az egyes részreakciók kiválasztása nem lehetséges. Ez a körülmény a lángsebességelméletek levezetésénél számos feltételezés bevezetését tette szükségessé. A fejezetben ismertetésre kerülő lángelméletek sokrétűsége elsősorban ide vezethető vissza. Az elmúlt évtized során a lángsebességelméletek területéről azonban mindjobban visszaszorultak azok az elméletek, amelyeknek fizikai alapja nem teljesen exakt.

Az exakt alapokon álló lángelméletek két csoportba oszthatók.

Az első csoportba tartozó elméletek a lángterjedés értelmezésénél csak azt veszik figyelembe, hogy a reakciózónában keletkező hő a hideg gázokat a gyúlashőmérsékletre hevíti. Ez esetben a láng végleges hőmérséklete és a gázok hővezetőképessége játssza a vezetőszerepet. Ezt a lángsebességelméletet „*tiszta hőelmélet*”-nek nevezzük.

A másik csoportba sorolt elméletek számításba veszik azt a tényt is, hogy a reakcióba lépő komponensek és a reakció végtermékei egyaránt diffundálnak. Ennek figyelembevételével alakult ki a *hő és diffúziós elmélet*. Természetesen számításba kell venni a folyamatok leírásánál, a fizikai jelenségek mellett, a lángban lejátszódó kémiai folyamatokat is. Ezért, mint erre KÁRMÁN [94] rámutatott, meg kell ismernünk részleteiben is a folyamatok kemizmusát, gyökmechanizmusát, hogy annak ismeretében a lángsebességet elméletileg helyesen írassuk le.

A lángsebesség leírására azonban az előbb megemlített két elmélet mellett egyéb leírási módok is kialakultak. Így pl. MANSON [113] *hidrogéngyök elmélete*, TANFORD és PEASE [173] *gyökdiffúziós elmélete*. Ez utóbbit számosan használták fel a lángsebesség kutatásában. Rövid lényege az, hogy — ellentétben a *Manson-elmélettel*, mely csak a H-gyök diffúziójával számol — számításba veszi a láng láncreakciójának minden lánctagját. Felteszi, hogy a lángterjedés sebessége annak a függvénye, hogy milyen az éghető gázokban a gyökök diffúziósebessége.

Ugyancsak megemlítendő LEWIS és ELBE [106] próbálkozása, akik az ún. *entalpiafelesleg-elmélettel* akarták a láng terjedését leírni.

SPALDING [160] azon a véleményen van, hogy utóbbi elméletek közül egyesek valóban nagy szolgálatokat tettek azzal, hogy a láng egyes elméleti kérdéseibe betekintést nyújtottak. Ezek azonban ma már inkább zavarják, mintsem egyszerűsítik a láng folyamatainak megértését.

A továbbiakban azokkal az elméletekkel foglalkozunk főként, melyek a hő- és a diffúziós elméleten alapulnak, mégis szükséges azonban, hogy TANFORD és PEASE elméletével is foglalkozzunk. A lángban lejátszódó reakciók során ugyanis jelentős szerephez jutnak azok a gyökök, melyek az égészónában képződnek. Függetlenül tehát attól, hogy ezeknek, mint „aktív magok”-nak mi a jelentőségük az égés folyamatában, a láng-fotometriás emisszió szempontjából lényegesek.

Általános lángelmélet

A láng elméleti leírását a legegyszerűbb modellek segítségével kíséreljük meg. Legyen a láng sík láng, mely merőlegesen helyezkedik el a gáz áramlási irányára. A gáz áramlási iránya az y tengelybe essék. Hanyagoljuk el továbbá a láng szélén fellépő effektusokat, vagyis tekintsük a sík lángot végtelen nagynak.

A lángot alkotó rendszert jellemzi az anyag-, az impulzus- és az energia-megmaradása. Mivel a továbbiakban az impulzusmegmaradás tételét nem hasznosítjuk, annak idézésétől eltekintünk.

Az anyagmegmaradás tétele

Az y tengely irányában történő anyagvándorlásra felírható, hogy

$$\rho v = M = \text{konst.}, \quad (1.4.1)$$

ahol ρ a gáz lokális sűrűségét, v ugyanezen a helyen a gáz sebességét, M pedig az 1 cm^2 -en másodpercenként áthaladó anyagmennyiséget jelenti. Ez utóbbi dimenziója tehát

$$[M] = g \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}. \quad (1.4.2)$$

A láng szempontjából az M egyúttal azt is jelenti, hogy ez másodpercenként az elégett anyag mennyisége. M tehát egyúttal az égéssebesség, a gáz tömegével kifejezve.

Ha a primer gáz i -edik komponensét vesszük figyelembe, amelyik az égés során keletkezik (vagy eltűnik), felírható a kontinuitási egyenlet

$$M \frac{d\varepsilon_i}{dy} = w_i, \quad (1.4.3)$$

ahol ε_i az i -edik komponens folyássebessége az egész tömeg hányadában kifejezve, w_i pedig az egységnyi térfogatban az i -edik komponens képződés-sebessége tömegben kifejezve.

Az ε_i folyássebesség két tényező eredőjének fogható fel. Az anyagnak a kiszemelt lángfronton való áthaladását ugyanis nemcsak a folyássebesség biztosítja, hanem a diffúzió is. Ha az i -edik komponens diffúziósebessége $(v_d)_i$, s a valóban mérhető eredősebesség a lángzónában v_e , akkor

$$(v_e)_i = (v_d)_i + (v)_i, \quad (1.4.4)$$

ε_i kifejezhető a v_e segítségével.

$$\varepsilon_i = [(v)_i + (v_d)_i] \frac{m_i a_i}{M}, \quad (1.4.5)$$

ahol m_i molekulasúlyt, a_i pedig az i -edik komponens molszámát jelenti cm^3 -ként.

A 1.4.3. egyenlet az utóbbi behelyettesítésével átalakul:

$$m_i \frac{\partial}{\partial y} (a_i (v)_i) + m_i \frac{\partial}{\partial y} (a_i (v_d)_i) - w_i = 0. \quad (1.4.6)$$

A diffúziósebesség értékének behelyettesítése után az 1.4.6. képlet a következő alakra hozható:

$$-\frac{\partial}{\partial y} \left[D_i \varrho \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{a_i m_i}{\varrho} \right) \right] + M \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{a_i m_i}{\varrho} \right) \pm w_i = 0. \quad (1.4.7)$$

Az egyenlet annak matematikai kifejezése, hogy a kémiai reakcióban termelt anyag a gázárammal és diffúzióval távozik el a termelés helyéről.

Többkomponensű rendszerben a diffúzióra a kinetikus gázelmélet alapj n a következő egyenlet adódik:

$$\frac{dn_i}{dy} = \frac{M}{\beta} \sum_j \frac{n_i m_i \varepsilon_j - n_j m_j \varepsilon_i}{m_i m_j D_{ij}} + \dots \quad (1.4.8)$$

ahol n_i az i -edik komponens móltörtjét, $\beta = \sum a_i$ értékét, vagyis az 1 cm^3 -ben levő összes molok számát jelenti.

A képlet fel nem írt tagjai a lángban bekövetkező nyomásváltozás, valamint a termodiffúzió tekintetbevételére szolgálnak. A nyomásváltozás értéke elhanyagolható, ugyanígy elhanyagolható a termodiffúzió szerepe is.

Az 1.4.3. egyenletben szereplő w_i , a lángreakcióban szerepet játszó reakciók pontos ismeretében kiszámítható. Alakja a következő

$$w_i = m_i \sum_r (v''_{ir} - v'_{ir}) k_r \left(\frac{P}{RT} \right)^{\sum v''_{ir}} \prod n_i^{v'_{ir}}, \quad (1.4.9)$$

ahol v'_{ir} a reakció előrehaladása irányában a molszámok értéke, v''_{ir} pedig a

visszafelé folyó reakciónál szereplő molszám, p a nyomás, k_r pedig a sebességi állandó. Ez utóbbi kifejezhető a szokásos módon.

$$k_r = A e^{-\frac{\Delta E}{RT}}, \quad (1.4.10)$$

ahol A az akciókonstans, ΔE az aktiválási energia.

Az energiamegmaradás tétele

Az energiamegmaradás tétele megkívánja, hogy a láng adott helyén a termelt és eltűnő energia összege zérus legyen. A hővezetőképesség folytán elszállított, a gázok hőkapacitása következtében felvett és a gázok mozgása során továbbvitt és sugárzás közben leadott energia egyenlő tehát a kémiai reakcióban termelt energiával

$$\lambda \frac{dT}{dy} + M \overline{Cp} (T_v - T) + S = M \sum_i (\varepsilon_i - \varepsilon_{iv}) h_i^0, \quad (1.4.11)$$

ahol λ a hővezetőképességet, \overline{Cp} az állandó nyomáson mért átlagos fajhőt, T_v a gáz végső hőmérsékletét jelenti a reakciózónában, T hőmérsékleti futókoordináta, S a sugározott energia mennyisége, h_i^0 az i -edik komponens normál fajlagos képződési entalpiája, ε_{iv} az ε_i értéke ott, ahol $T = T_v$.

A gyakorlatban a sugárzás elhanyagolható. Így képletünk egyszerűsödik az S elhanyagolásával.

A helykoordináták kiküszöbölése

A továbbiakban felhasznált három alapegyenletünk alakja a következő:

$$M \frac{d\varepsilon_i}{dy} = w_i, \quad (1.4.3)$$

$$\frac{dn_i}{dy} = \frac{M}{\beta} \sum_j \frac{n_i m_i \varepsilon_j - n_j m_j \varepsilon_i}{m_i m_j D_{ij}}, \quad (1.4.8)$$

$$\lambda \frac{dT}{dy} = M \overline{Cp} (T - T_v) + M \sum_i (\varepsilon_i - \varepsilon_{iv}) h_i^0. \quad (1.4.11)$$

Az egyenletekben szerepel a mozgás irányába eső koordináta. Célszerű ennek kiküszöbölése. A három egyenlet lehetővé teszi, hogy az y koordinátát kiküszöböljük. Ezzel a következő két egyenletet nyerjük:

$$\frac{d\varepsilon_i}{dT} = \frac{\lambda w_i}{M^2 [\overline{Cp} (T - T_v)] + \sum_i (\varepsilon_i - \varepsilon_{iv}) h_i^0} \quad (1.4.12)$$

és

$$\frac{dn_i}{dT} = \frac{\lambda}{\beta} \frac{\sum_j \frac{n_i m_i \varepsilon_j - n_j m_j \varepsilon_i}{m_i m_j D_{ij}}}{\overline{Cp} (T - T_v) + \sum_i (\varepsilon_i - \varepsilon_{iv}) h_i^0}. \quad (1.4.13)$$

A két egyenlet azonban így még nem oldható meg. Fel kell tennünk elsősorban azt, hogy a kémiai reakció nem indul meg a primer gáz kezdeti hőmérsékletén, hanem előbb a gyulladáshőmérsékletre kell felmelegíteni.

KÁRMÁN és MILLÁN [95] kimutatta, hogy ha a gyulladáshőmérséklet összeesnék a gázok kezdeti hőmérsékletével, akkor az M (a folyássebesség a tömeggel kifejezve) végtelenné válna. Ha pedig a gyulladáshőmérséklet azonos volna a gáz végső hőmérsékletével, a T_v -vel, akkor az M zérus lenne. Ha az aktiválási energia nagy az RT_v -hez képest, található olyan aránylag széles hőmérséklettartomány, amelyben az M független a gyulladáshőmérséklettől.

Az egyenletek megoldásához annyi határszél-feltétel ismerete szükséges, ahány differenciálegyenlet írható fel a rendszerre. A hideg és meleg zónában felvehető határszél-feltételek száma elvileg biztosítja az egyenletek megoldását. Az első nehézség azonban abban van, hogy a rendszer a hideg zónában nincs egyensúlyban, ellentétben a meleg zónában található helyzettel. A másik nehézséget az okozza, hogy az égészónában játszódó folyamatok egyes részleteit nem ismerjük kellő pontossággal. Ennek következtében a w_i megállapítása nehézségekbe ütközik. Hasonlóképpen nincsenek pontos adatok általában az ε_i értékeire sem.

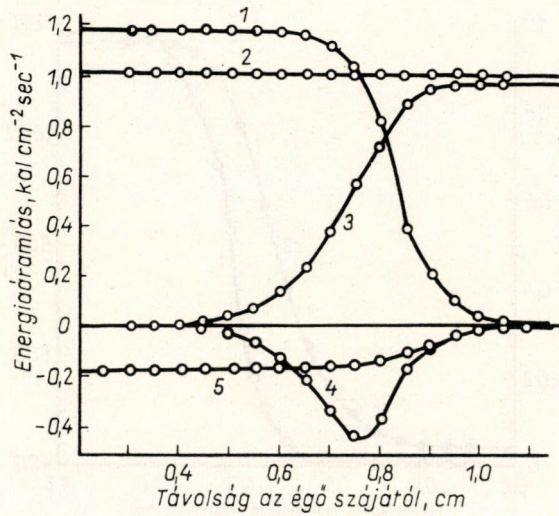
A fentiek alapján nyilvánvaló, hogy az előbbieken megadott egyenletek nem oldhatók meg a felírt alakjukban. A megoldáshoz az szükséges, hogy matematikailag a kérdést nagymértékben egyszerűsítsük. Attól függően azonban, hogy mit hanyagolunk el a fenti egyenletekben, más és más megoldáshoz jutunk.

A fundamentális lángsebességvektor irányába eső fontosabb függvények

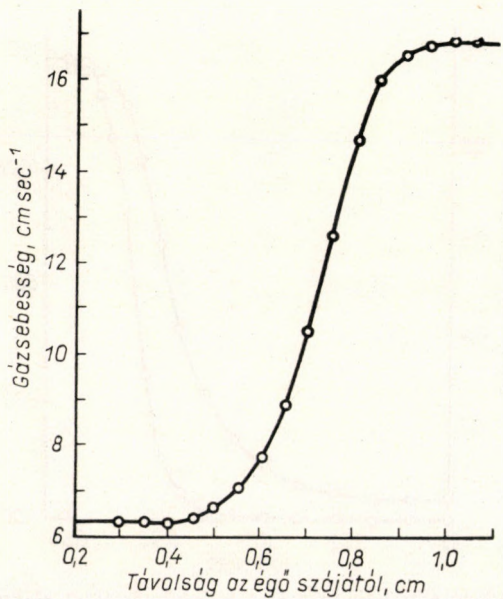
Mielőtt az egyes lángsebességelméletek tárgyalásába kezdenénk, tekintsük át BURGOYNE és WEINBERG [24] nyomán néhány függvény menetét a lángzónára merőleges irányban haladva. A lángzóna sajátosságairól kimerítő áttekintést nyújt a 42. ábra. Az ábrából leolvasható, hogy az összes energia a láng hosszának irányában állandó. A kémiai energia ugyan csökken a primer gáz elégeésekor, de ugyanakkor növekszik a termikus energia. A hővezetés, valamint a sugárzás (jelen esetben elnyelés) szerepe szintén leolvasható a diagramból.

Hasonlóan jól áttekinthető a sebességeloszlás helyzete a lángzónán át a 43. ábra alapján. Még érdekesebb képet nyújt a hőmérséklet változásának és a kémiai reakciónak a hely függvényében történő ábrázolása. A kémiai reakció mértékét a reakciókban felszabaduló hőmennyiséggel helyettesítettük. Az eredmények a 44. ábrán úgy szerepelnek, hogy a helyileg felszabaduló energiát az égés során összesen felszabaduló energia hányadaként ábrázoltuk.

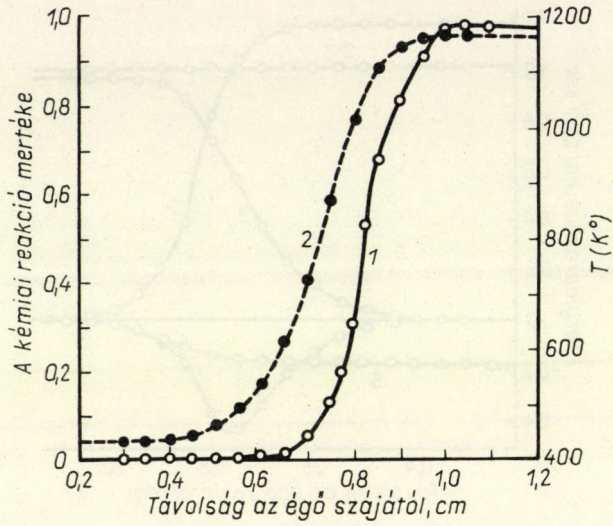
A hőmérsékletnek és a kémiai reakció mértékének az idő függvényében való alakulását a 45. ábra szemlélteti. A kémiai átalakulás sebességét a hőmérséklet függvényében a 46. ábra mutatja be.



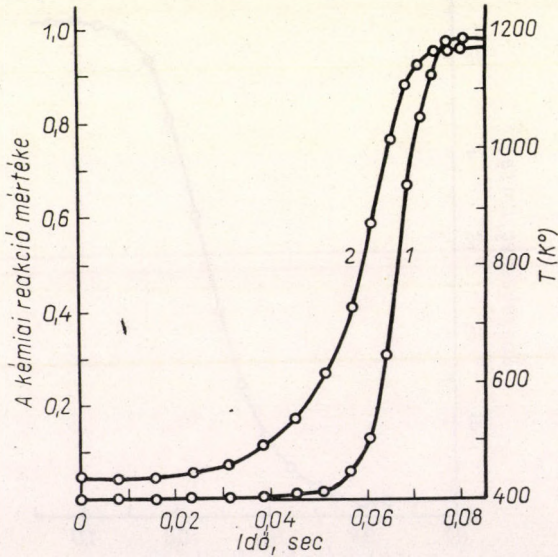
42. ábra. Az energiaáramlás eloszlása a láng tengelye irányában. 1. kémiai energia, 2. összes energia, 3. az anyaggal együtt szállított hőenergia, 4. hővezetés, 5. sugárzás



43. ábra. A gázsebesség értékének változása a láng tengelye irányában

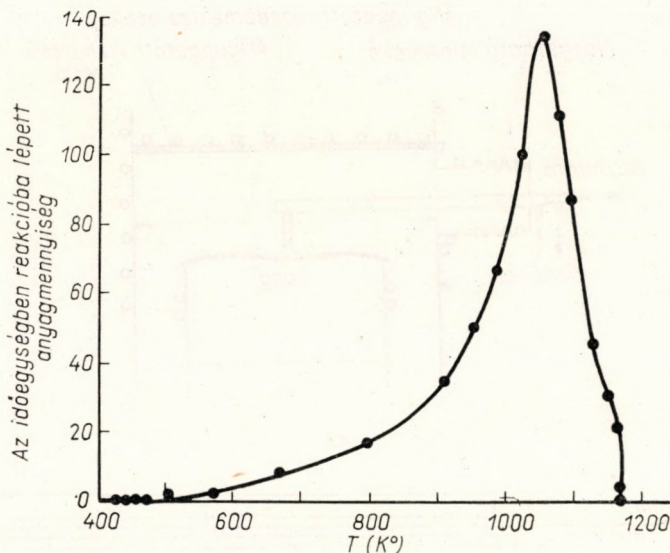


44. ábra. A kémiai reakció előrehaladása és a lánghőmérséklet alakulása a láng hossz tengelye irányában. 1. a kémiai reakció mértéke, 2. a láng hőmérséklete



5. ábra. A kémiai reakció előrehaladása és a lánghőmérséklet alakulása a láng hossz tengelye irányában, az idő függvényében. 1. a kémiai reakció mértéke, 2. a láng hőmérséklete

A lángok vizsgálata során az előbb ismertetett függvények meghatározása érdekes és fontos kérdés. Ezek segítségével ugyanis a lángsebesség-egyenletek egzakt megoldása helyett módunkban áll analitikai közelítést végezni, s betekinteni a lángban lejátszódó égésfolyamatok kinetikájába is.



46. ábra. Az időegységben reakcióba lépett anyagmennyiség a hőmérséklet függvényében

A láng helyi összetételének meghatározása

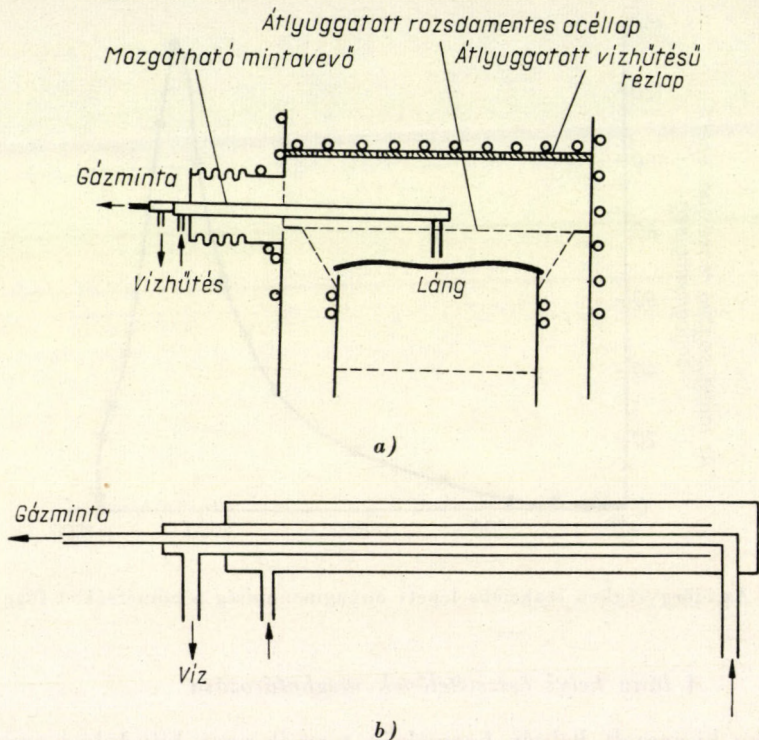
A láng kiszemelt helyén bármelyik termék vagy kiindulási anyag koncentrációja meghatározható oly módon, hogy *mintát veszünk a lángnak erről a helyéről*. A mintavétel azonban nem végezhető el minden meggondolás nélkül. Atmoszféranyomáson a reakciózóna olyan vékony, hogy a mintavételre szolgáló csővel nem lehet a láng különböző „mélységeiből” mintát venni. A mintavétel nem biztosít mélységben feloldást. Ezen felül olyan mértékű zavarást jelent a mintavételre szolgáló szilárd test bejuttatása a lángba, hogy ez a körülmény az eredmény értékét nagymértékben leszálítja.

Az előbbi esettel ellentétben a mintavétel elvégezhető akkor, ha a lángot csökkentett nyomáson állítjuk elő. Ilyen esetre ír le mintavevő készüléket FRIEDMAN és CYPHERS [65]. Készüléküket vázlatosan a 47. ábrán láthatjuk. A mintavevőcső körül hűtőköpeny van. Ez biztosítja, hogy a kivett minta a magas hőmérsékleten ne reagáljon tovább, a reakciót tehát hűtéssel befagyasztjuk. A lángból kivett mintát alkalmas módon megelemezük.

A mintavételi eljárásnál sokkal szerencsésebb olyan vizsgálati módszer alkalmazása, mellyel nem nyúlunk bele a lángban lejátszódó folyamatokba.

Nagyon alkalmas ilyen vizsgálatokra pl. az *infravörös spektroszkópia*. Ezzel a lángban levő komponensek kényelmesen vizsgálhatók [43, 36].

A lánghőmérséklet változása szilárd *termométerekkel* is követhető. Ezeknek azonban azonkívül, hogy a lángot zavarják, hibájuk az is, hogy nincsenek a velük érintkező gázokkal sugárzási egyensúlyban. A hőmérsékletük



47. ábra. a) Mintavevő elvi vázlata lángösszetétel mérésére, b) A mintavevő cső vázlata

tehát nem azonos a velük érintkező gázzal. További hibaforrás, hogy katalízist is létrehozhatnak. FRIEDMAN és BURKE [64] mindazonáltal olyan 0,05 mm vastagságú termoelemet javasol, melynek felületét a katalízis elkerülése végett bevonják. FRIEDMAN és BURKE termoelemét is csak alacsony nyomású lángoknál lehet használni.

A hőmérsékletnek a láng különböző helyein tapasztalható értékeit oly módon is meghatározhatjuk, hogy a lángba tartott szilárd test folytonos sugárzását figyeljük meg *optikai pirométerrel* [137]. Ez a hőmérsékletmérés természetesen szintén nagyon közelítő jellegű lesz. A hőmérséklet *változásának* követésére (tehát nem elméleti számítások céljára) azonban alkalmas ez a módszer.

Az egyik legalkalmasabb eljárás a lánghőmérséklet változásának megismerésére a lángtengely mentén fellépő *törésmutató* megállapítása [42]. A mérés elvégezhető oly módon, hogy a méréshez felhasznált fényforrásból kilépő

fényt párhuzamosítjuk, majd egy ferde résre bocsátjuk. A résen áthaladó párhuzamos fénynyalábot a lángon átengedjük. (Természetesen ilyen vizsgálathoz csak síkláng alkalmazható.) A lángon áthaladt és a fénytörés változása miatt fényerősségváltozást mutató fénynyalábot lefényképezzük. A feketedési értékekből komparátorral megállapítjuk a törésmutatót, illetve a lánghőmérséklet változását.

A lángban jelentkező nyomásetolódást meghatározhatjuk a *Doppler-effektus* segítségével is [23]. Erre a célra a Na vagy Li vonalát használhatjuk. A vonal eltolódását interferométer segítségével állapítjuk meg. A módszer relatív hibája azonban elég nagy.

A lángsebesség hőelmélete

A lángsebesség a fejezet elején levezetett egyenletekkel kifejezhető, ha a határfeltételeket és az egyes reakciókat részleteiben is ismerjük. A megoldásnak ezek az előfeltételei azonban általában nincsenek megadva. Az egyes szerzők ezért különféle egyszerűsítésekkel igyekeztek olyan matematikailag kezelhető összefüggésekhez jutni, amelyek a valóságos állapotot megközelítették.

A lángsebességi elméletek régebbi megoldásai azzal az egyszerűsített feltevéssel dolgoztak, hogy a láng kialakulásában a hővezetőképesség játszik döntő szerepet. Feltételezték, hogy a hideg gáz a hővezetőképesség következtében felmelegszik, és a gyulladáshőmérséklet elérése után a gáz égni kezd. Ebből az egyszerű feltételből sikerült először MALLARD és LE CHATELIERNEK [112] egyszerű összefüggést találni a lángsebességre vonatkozóan.

$$u_f = \frac{k^* \lambda (T_v - T_{gy})}{C_p (T_{gy} - T_i)}, \quad (1.4.14)$$

ahol u_f a fundamentális lángsebesség, λ a hővezetőképesség, C_p az állandó nyomáson mért fajhő, k^* az arányossági tényező, T_v a láng véghőmérséklete, T_{gy} a gázok gyulladáshőmérséklete, T_i a gáz kezdeti hőmérséklete.

A következő idők lángelméleteinek egyik feladata az arányossági tényező meghatározása volt. NUSSELT [121] a k^* állandót a lefolyó reakciók kinetikájával igyekezett összehangolni. Eredményül a lángsebességre a következő képletet számította ki:

$$u_f = \sqrt{\frac{T_v - T_{gy}}{T_v - T_i} \cdot \frac{T_i}{T} \cdot \frac{\lambda k_1^*}{C_p \varrho}}, \quad (1.4.15a)$$

ahol k_1^* a közepes reakcióidő a lángreakcióban.

Mint látható, mindkét reakcióegyenletben a láng hőmérséklete nagy szerephez jutott. Ugyancsak fontos a lejátszódó kinetikai lépés sebessége. LEWIS és ELBE [103] azonban az ózonláng esetében kimutatta, hogy a láng elméleti leírásánál lényeges szerep jut a diffúzióknak is. BARTHOLOMÉ és HERRMANN [10] ezzel szemben azon a nézeten van, hogy a levegővel létre-

hozott lángban a hővezetőképesség a döntő folyamat. Ezekre a lángokra tehát a hőelmélet alkalmazását ajánlja.

Levezetése alapján a lángsebességre a következő összefüggések írhatók fel:

Ha a reakció kinetikus rendűsége az i -edik komponensre nézve, mely a hőt termeli ν_i , akkor $\nu_i = 2$ esetén

$$u_f = \sqrt{\frac{T_v - T_i}{T_{gy} - T_i} \cdot T_i^2 \frac{\alpha_i}{\Sigma \alpha_i} \frac{\partial \lambda}{C_p}}, \quad (1.4.15b)$$

ahol ϑ állandó értelme a következő. Legyen a reakciósebesség az i -edik komponensre nézve:

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = a_i^{\nu_i} \varphi(T). \quad (1.4.16)$$

A $\varphi(T)$ kifejezést oly módon egyszerűsítjük le, hogy a $T = 0,95 T_v$ hőmérsékleten

$$\varphi(T) = \vartheta T^2. \quad (1.4.17)$$

Ezzel az átalakítással teszi BARTHOLOMÉ az egyenleteket megoldhatóvá.

Azon esetben, ha $\nu_i = 1$, akkor

$$u_f = \sqrt{\left(\frac{T_v - T_i}{T_{gy} - T_i} - 1\right) T_i^2 \frac{\partial \lambda}{C_p} \cdot \frac{R}{p}}, \quad (1.4.18)$$

ahol R a gázállandó és p a lángban uralkodó nyomás.

Az eddigieknél jobb közelítést tartalmaz KÁRMÁN megoldása [94, 95, 96]. KÁRMÁN munkatársaival a lángsebesség kérdését két helyen közelíti meg, és pedig a T_v környékén, majd egy olyan T_{gy} értéknél, amely T_i -hez fekszik közel. A két megközelítést ezután egy a T_{gy} és T_v értékek között fekvő helyen egyenlővé teszi egymással. Ilyen módon jutunk el a következő egyenlethez

$$u_f = \sqrt{\frac{\lambda k}{C_p \varrho} \frac{\Theta_i e^{-\Theta_a} \cdot J(\Theta_{gy})}{(1 - \Theta_i) e^{-\Theta_a} - J(\Theta_{gy})}}, \quad (1.4.19)$$

ahol $\Theta_i = \frac{T_i}{T_v}$, míg: $\Theta_a = \frac{\Delta E}{R T_i} T$, ha ΔE aktiválási energia, továbbá

$J(\Theta_{gy}) = \varepsilon_i \left(-\frac{\Theta_a}{\Theta_{gy}}\right) - \varepsilon_i(-\Theta_a) = \text{konstans}$; és $\Theta_{gy} = \frac{T_{gy}}{T_v}$ (ε_i -re lásd az 1.4.3. egyenletet).

BECHERT szintén a hőelmélet alapján fogalmazta meg a lángsebesség egyenletét az alapegyenletekből [12]. Szerinte

$$u_f = \sqrt{\frac{4\lambda_i}{\varrho_i \bar{C}_p} \left(\frac{R T_v}{\Delta E}\right)^2 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{R T_v}} \cdot k \frac{T_v T_i^2}{(T_v - T_i)^2} \alpha_i \frac{m^* + 1}{m^* + \mu}}, \quad (1.4.20)$$

ahol az m^* a lángfront hideg részén az indifferens gáz molszámának és az éghető anyag molszámának viszonyát jelenti, μ pedig az éghető anyag molszálya osztva az indifferens gáz molsúlyával, a_i jelenti az éghető anyag molszámát.

A lángsebesség hő- és diffúziós elmélete

Az eddigiekben ismertetett elméletek nem vették figyelembe, hogy a lángban a diffúzió is szerepet játszik. Ez az elhanyagolás egyes lángok esetében közelítően helyes eredményekre vezetett. Más lángoknál ugyanakkor nem adott megfelelő képet. A lángokra felírt alapegyenletek megoldása csak akkor felel meg a tapasztalatnak, és akkor alkalmazható a megoldás általánosan, ha figyelembe vesszük, hogy a friss gázok diffúzió útján bejutnak a lángba, és az égéstermék diffúzió útján visszajut a friss gázok közé. (Ez az elmélet nem számol még a lángban képződő gyökökkel, hanem csak a lángba juttatott primer gáz alkotórészeit és a reakciótermékként keletkezett komponenseket veszi számításba.)

Az eddig tárgyalt lángelméleteknél, vagyis a lángok hőelméleteinél az égészónára vonatkozóan az a feltétel áll fenn, hogy az összes entalpia a lángzónában maximumot mutat. Ezzel szemben a diffúziót is figyelembe vevő elméleteknél fel kell venni, hogy az entalpia összege a lángzónán áthaladva nem változik.

A lángelmélet ilyen irányban való kifejlesztését ZELDOVICH és FRANK-KAMENETSKY [196, 198, 199], végül nagymértékben SZEMJONOV [150] munkásságának köszönhetjük.

A *Szemjonov-egyenlet* néven ismert lángsebesség-egyenlet ν_i rendű reakció esetén a következő alakban írható fel₄

$$u_f = \sqrt{\frac{2\lambda_v k}{\rho_i C_p} \left(\frac{T_i}{T_v}\right)^{\nu_i} \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2}\right)^{\nu_i} \left(\frac{\lambda_v}{\rho C_{p(v)} D_v}\right)^{\nu_i} \left(\frac{RT_v^2}{\Delta E}\right)^{\nu_i+1} \frac{e^{-\frac{\Delta E}{RT_v}}}{(T_v - T_i)^{\nu_i+1}}, \quad (1.4.21)$$

ahol ρ a gáz sűrűsége, λ_v a hővezetőképesség a láng hőmérsékletén, (T_v) ; $C_p(v)$ a fajhő értéke T_v -n, C_p átlagos fajhő T_i -től T_v -ig; D_v diffúzió állandó; T_v -n, α_1 reagáló anyag molszáma, α_2 végtermék molszáma, ΔE aktiválási energia.

A *Szemjonov-egyenlet* a következő alakot veszi fel másodrendű reakció esetén:

$$u_f = \sqrt{\frac{2\lambda_v k a_0 C_{p(v)}^2}{C_p^3} \left(\frac{T_i}{T_v}\right)^2 \left(\frac{\lambda}{C_p \rho D_v}\right)^2 \left(\frac{RT_v^2}{\Delta E}\right)^3 \frac{e^{-\frac{\Delta E}{RT_v}}}{(T_v - T_i)^3} \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2}\right)^2}, \quad (1.4.22)$$

ahol a_0 a primer gáz 1 cm³-ben levő molok száma.

A *Szemjonov-egyenlet* jó alkalmazhatóságát pl. DUGGER [44] mutatta be szemléletesen oly módon, hogy kísérletileg vizsgálta a lángsebesség változ-

sát a primer gáz hőmérsékletének függvényében. A mérések alapján összehasonlítást tett a Szemjonov-elmélet és a később ismerttetendő Tanford-Pease-elmélet eredményei között. A propán—levegő-láng esetén a másodrendű sebességi egyenlet érvényességének feltételezése mellett ADAMS [1] egyszerűsítési feltételeivel élve csak az egyenlet hőmérséklettől függő tényezőit vette figyelembe. A helyettesítést a következő egyszerűsítésekkel hajtotta végre

$$\lambda \propto T^{0,84}; C_p \propto T^{0,09}; \frac{\eta}{\rho} \propto T^{1,67},$$

η a gáz viszkozitása, amely a D_v -n keresztül kerül számításba.

$$\rho \propto \frac{1}{T}; \alpha_0 \propto \frac{1}{T}.$$

Ezekkel az egyenlet a következő egyszerű alakot kapja:

$$u_f \propto \sqrt{T_i^2 \cdot T_v^{4,9} \frac{e^{-\frac{\Delta E}{RT_v}}}{(T_v - T_i)^3}}. \quad (1.4.23)$$

Szobahőmérsékletű primer gázt véve alapul, a hőmérséklet változása által irányított relatív lángsebességek az egyenlettel kiszámíthatók. Az egyenletben állandó értéken tartott paraméterek a következők voltak: $\Delta E = 38$ kcal/mol [197], $T_v = 2200$ K°; (Na D vonal visszafordulással mérve). Az eredményeket a 48. ábra tartalmazza. Az ábrából látható, hogy a Szemjonov-elmélet a relatív lángsebességeket a kísérleti eredményekhez viszonyítva helyesen szolgáltatja. A kis égésssebességű propán—levegő-láng esetén ugyanakkor a Tanford—Pease-elmélet nagy hibával dolgozik.

Ugyancsak jó eredménnyel alkalmazta a Szemjonov-egyenletet WALKER és WRIGHT [181], akik összehasonlítást tettek propán, etilén és acetilén lángsebessége között. Az eredményeket a 11. táblázat [56] mutatja be szénhidrogén—levegő-lángok esetében.

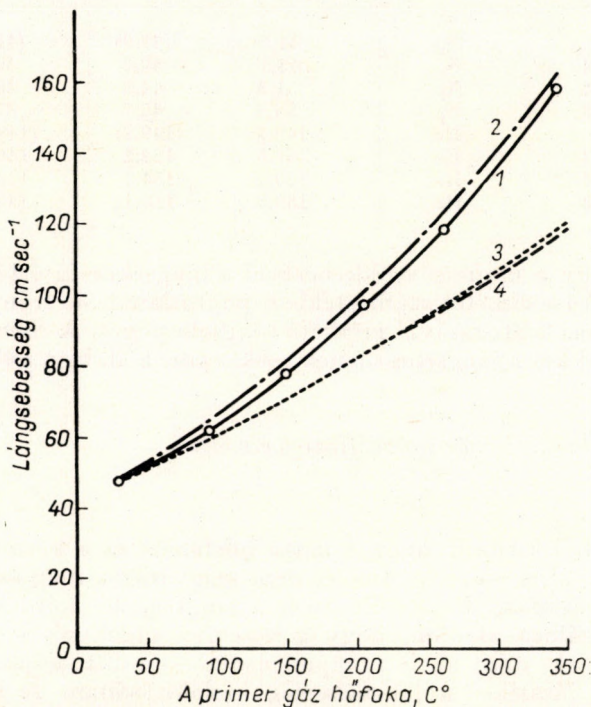
A Szemjonov-egyenlet, mely a hővezetőképességgel és a reakcióban részt vevő, valamint ott keletkező termékek diffúziójával egyaránt számol,

11. TÁBLÁZAT

Elméleti és kísérleti lángsebességek szénhidrogének esetében

A vegyület		Aktiválási energia, kcal/mol [56]	Mért láng-hőfok, K°	Lángsebesség, cm/sec	
neve	koncentrációja, térf.-%			mért	Szemjonov-egyenlet alapján
Propán	4,5	26,1	2158	39,0	(39,0)
Etilén	7,4	23,6	2238	68,3	71,0
Acetilén	10,4	20,4	2480	141,0	152,0

az exakt felvételekből kiinduló egyenletek közül egyik leginkább használt formula. A láng komplex felépítése azonban nem teljesen írható le a *Szemjonov*-egyenlettel. Vannak olyan lángok, elsősorban a nagy égéssébségű hidrogén—oxigén-láng, amelyek a leírásához fel kell vennünk közbülső



48. ábra. A primer gáz hőmérsékletének hatása a lángsebességre. 1. kísérleti görbe, 2. elméleti görbe a *Szemjonov*-elmélet alapján, 3. elméleti görbe a *Tanford—Pease*-elmélet alapján, 4. elméleti görbe a *Manson*-elmélet alapján

termékek, gyökök létezését is. Ezek a gyökök a láng láncmechanizmusában töltenek be jelentős szerepet. Létezésük elhanyagolása tehát a láng elméletét illetően túlzott, s így helytelen egyszerűsítés.

A láncvivő aktív részek szerepe nem fejeződik be azzal, hogy a kémiai reakciót előrevizik, hanem, mint erre *BARTHOLOMÉ* mutatott rá helyesen, a hővezetőképességhez is hozzájárulnak akkor, midőn rekombinációjuk során hő szabadul fel.

CLINGMAN és *PEASE* [34] mérései igazolták, hogy a *Szemjonov*-elmélet sem képes a lángelmélet minden oldalát helyesen leírni. Kimutatták, hogy a nyomás függvényében a *Szemjonov*-egyenlet sokkal nagyobb hibával szolgáltatja a lángsebességet, mint a *Tanford—Pease* egyenlet. Erre vonatkozóan a 12. táblázat nyújt áttekintést.

12. TÁBLÁZAT

Elméleti és kísérleti lángsebességek sztöchiometrikus metángáz keveréknél

Nyomás, atm	Indifferens gáz	Lángsebesség, cm sec ⁻¹		
		kísérleti	Tanford-Pease-egy.	Szemjonov-egy.
1	N ₂	41,0	(41,0)	(41,0)
3/4	N ₂	43,1	42,2	40,1
1/2	N ₂	51,8	44,3	38,9
3/8	N ₂	59,7	45,7	37,3
1	He	149,2	(149,2)	(149,2)
3/4	He	157,5	152,2	146,0
1/4	He	170,0	154,7	140,0
3/8	He	180,0	158,1	135,0

Látható, hogy a nyomás csökkenésével a lángsebesség értéke növekszik. A *Tanford—Pease*-elmélet számértékben pontatlanul, de irányban helyesen követi a nyomás változásával mérhető lángsebességet. A *Szemjonov*-elmélet szerint ugyanakkor a lángsebességnek csökkennie kell, ha a nyomás csökken.

A lángsebesség gyökdiffúziós elméletei

MANSON elmélete

Az előbbiekből kitűnik, hogy a tiszta hőelmélet és a kezdeti, ill. végtermék diffúziójával is számoló elmélet nem magyarázza meg maradéktalanul a láng tulajdonságait. Felmerült azért a lángterjedés kérdésének reakciókinetikai vizsgálata alapján, hogy a láncvívő tagoknak — elsősorban a hidrogénatomnak, mint aktív komponensnek — a diffúziója a hideg gázok közé szerepet játszik-e a lángsebesség kialakításában. A lángsebességet ilyen alapon *MANSON* [113] egyszerű alakban írta fel. Szerinte

$$u_f = \sqrt{\frac{\varrho_v}{\varrho_i} \cdot \frac{\Delta p}{\varrho_i - \varrho_v}}, \quad (1.4.24)$$

a ϱ_i a friss gáz sűrűsége, ϱ_v a gáz sűrűsége a láng hőmérsékletén, Δp pedig a nyomáskülönbség a reakciózóna és a hideg zóna között.

A nyomáscsökkenés okát *MANSON* abban látja, hogy a hideg zónába jutó H-atomok rekombinálódnak. A Δp értékét úgy kapjuk meg, hogy az atomos hidrogén nyomását a hideg gáz hőmérsékletére redukáljuk, és az így számított nyomás felét vesszük figyelembe. A nyomás ugyanis a molekula-képződés folytán felére csökken.

BARTHOLOMÉ elmélete

A hidrogénatomoknak a lángsebesség létrehozásában jelentkező szerepére mutat rá *BARTHOLOMÉ* [9]. Megállapítása szerint a kis lángsebességgel égő

lángoknál (30—70 cm/sec) a lángsebesség számításában döntően fontos a láng végső hőmérséklete. (A lánghőmérséklet nem érheti el a 2400 K°-t.)

Más helyzettel állunk szemben az oxigénnel égő lángok esetén. Itt a lángsebesség 400—1200 cm/sec, a lánghőmérséklet pedig kb. 2700 K°. A reakciózóna végső hőmérséklete az ilyen lángoknál alárendelt szerepet játszik a lángsebesség kialakításában.

13. TÁBLÁZAT

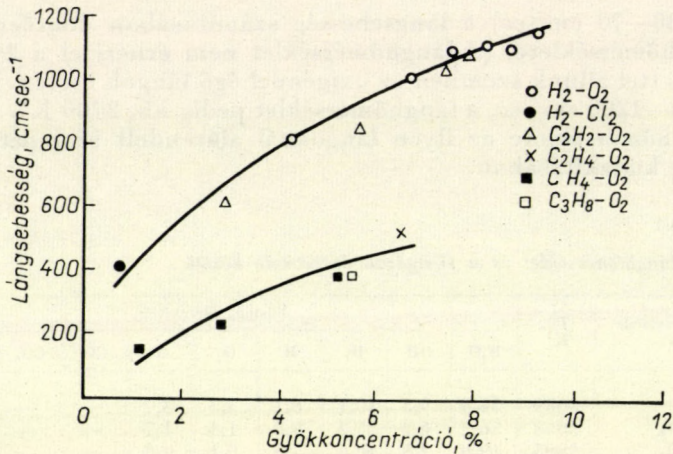
Összefüggés a lánghőmérséklet és a füstgázok összetétele között

A primer gáz összetétele molekban	T _v , K°	Füstgáz összetétele, %									
		H ₂ O	OH	H ₂	H	O ₂	O	CO	CO ₂	N ₂	NO
1 H ₂ + 0,5 O ₂	3089	58,3	9,5	15,1	8,1	5,3	3,7	—	—	—	—
1 H ₂ + 0,375 O ₂	3048	56,2	6,2	25,2	9,3	1,4	1,7	—	—	—	—
1 H ₂ + 0,275 O ₂	2905	49,0	2,5	40,6	7,5	0,1	0,3	—	—	—	—
1 H ₂ + 0,35 O ₂ + + 0,039 N ₂	3014	53,3	5,0	27,5	8,7	0,9	1,2	—	—	0,3	0,2
1 H ₂ + 0,325 O ₂ + + 0,139 N ₂	2918	49,2	3,1	28,6	6,6	0,3	0,6	—	—	11,4	0,2
1 H ₂ + 0,325 + + 0,325 N ₂	2811	44,6	1,9	25,1	4,2	0,1	0,2	—	—	23,6	0,2
1 C ₂ H ₂ + 2,5 O ₂	3335	10,8	8,2	3,7	7,9	12,4	11,7	32,9	12,4	—	—
1 C ₂ H ₂ + 2,5 O ₂ + + 1,07 N ₂	3222	10,1	5,9	3,0	5,3	9,4	7,5	25,5	12,1	19,1	2,1
1 C ₂ H ₂ + 2,5 O ₂ + + 2,5 N ₂	3088	9,6	4,1	2,1	2,9	7,0	4,2	19,0	11,8	37,0	2,3
1 CH ₄ + 2 O ₂	3059	39,5	8,2	7,4	5,2	8,4	4,5	15,2	11,6	—	—
1 C ₂ H ₄ + 3 O ₂	3180	23,9	8,6	5,8	6,5	10,7	7,0	23,9	13,6	—	—
1 C ₂ H ₄ + 5 O ₂	3107	31,4	8,4	6,3	5,5	9,6	5,2	19,3	13,7	—	—
1 C ₂ H ₄ + 4,75 O ₂	3111	31,5	8,0	7,1	6,0	8,2	5,1	20,9	13,1	—	—
1 C ₂ H ₄ + 2,55 O ₂	3189	24,5	7,7	7,9	7,8	6,3	5,6	28,2	12,0	—	—

Még érdekesebb képet nyerünk, ha kiszámítjuk, ill. megmérjük a különböző lángoknál a füstgázösszetételt. A 13. táblázat ilyen összeállítást tartalmaz BARTHOLOMÉ szerint. A táblázatban az atomos H és atomos O koncentrációján kívül az OH-gyök koncentrációja is szerepel. Az adatokból kitűnik, hogy az O és OH-gyökök koncentrációja és a lángsebesség értéke között nincs szemmel látható összefüggés. Ezzel szemben a H-atomok koncentrációja és a lángsebesség között szoros összefüggés áll fenn. Ez csak azáltal válik érthetővé, ha feltételezzük, hogy a H-atomok bediffundálnak a friss gázba. A különböző lángoknál számított H-atomkoncentráció és a lángsebesség között fennálló tapasztalati összefüggést a 49. ábra tartalmazza. Az ábrából kitűnik, hogy a hidrogén-és acetilén-lángok lángsebessége, sőt még a H₂—Cl₂ rendszere is közös görbével ábrázolható. A görbe alatt helyezkedik el a metán lángsebesség értékeiből szerkesztett görbe. Mindkettőre megközelítőleg érvényes a következő összefüggés

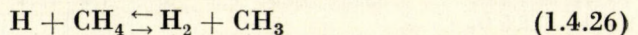
$$u_f \propto ([H])^k, \quad (1.4.25)$$

ahol $k < 1$.



49. ábra. A láng füstgázainak hidrogéngyökkoncentrációja és a lángsebesség között fennálló összefüggés

BARTHOLOMÉ a 49. ábra alapján arra a megfontolásra jutott, hogy a metán—oxigén-lángban a lángot a



reakció fékezi. A könnyen mozgó H-atomok helyét ugyanis a kisebb mozgékonyaságú CH₃-gyökök foglalják el. Ugyanakkor megállapította, hogy acetilénél a lángban ilyen fékező termék nem képződhet. A C₂H azonnal szétesnék ez esetben C₂-re és H-ra.

A Tanford—Pease-elmélet

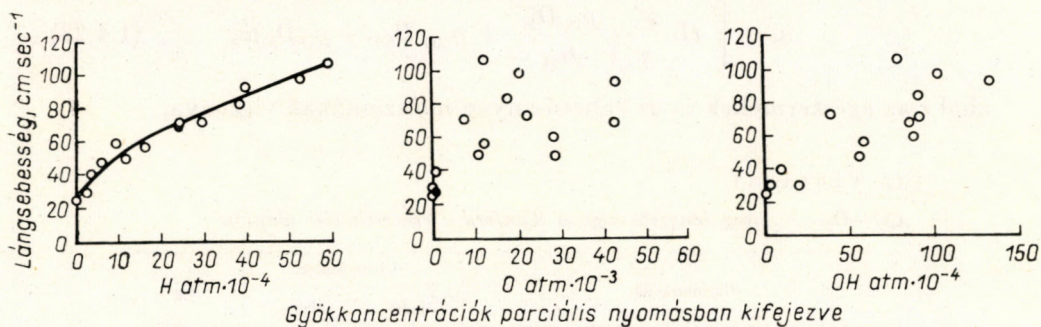
TANFORD és PEASE [172] az előbbieknél világosabb képet alkotott a CO-lángon végzett vizsgálatok alapján a láng terjedéséből. A lángsebesség ugyanis lényegesen eltér a száraz CO esetén mért értéktől, ha a CO vizet és hidrogént tartalmaz. A víz a CO égését „katalizálja”. Ha az egyensúlyi állandók és a láng hőfoka ismeretében kiszámítjuk a CO-lángban a gyökkoncentrációkat, a következőket kapjuk (l. 14. táblázat).

A 14. táblázat adatai alapján grafikusán feltüntethető a különböző gyökök koncentrációja és a lángsebesség között fennálló összefüggés (50. ábra). Ezen jól kivehető, hogy határozott összefüggés csak a hidrogén atomos koncentrációja és a lángsebesség között ismerhető fel. Ezzel szemben az oxigén és az OH-gyök koncentrációja, valamint a lángsebesség között kifejezett összefüggés nem áll fenn. TANFORD és PEASE arra a tapasztalatra alapozta a gyökdiffúziós elméletet, hogy a CO-láng sebességét lényegesen irányítja a lángban jelen levő víz.

Az elmélet szerint a lángsebességet a következő kifejezéssel írhatjuk le:

$$u_f = \sqrt{\sum \frac{k_i D_i p_i}{B_i} \cdot \frac{L\varphi'}{\varphi}}, \quad (1.4.27)$$

ahol k_i az i -edik gyök sebességi állandója, D_i az i -edik gyök diffúzióállandója, p_i az i -edik gyök parciális nyomása, B_i az i -edik szabad gyök rekombinációját jellemző állandó, L a gázmolekulák száma a láng hőfokán cm^3 -ként, φ' az éghető gáz moltörtje, φ a potenciális égéstermék moltörtje.



50. ábra. Összefüggés a lángsebesség és szabad gyökök koncentrációja között

14. TÁBLÁZAT

A szabadgyök-koncentrációk értékei és a lángsebesség CO-láng esetén

Összetétel	Számított lánghőmér- séklet K°	Gyökök egyensúlyi parciális nyomása (számított), atm × 10 ⁴			Lángsebes- ség, cm/sec
		pO	pOH	pH	
35% CO + 8,5% O ₂ + 56,5% N ₂	1730	—	0,016	0,11	25,5
40% CO + 12,6% O ₂ + 47,4% N ₂	2320	1,1	4,9	3,8	40,0
40% CO + 24% O ₂ + 36% N ₂	2660	105,0	56,0	11,6	50,5
45% CO + 22% O ₂ + 33% N ₂	2710	100,0	58,0	16,0	57,0
40% CO + 59,1% O ₂ + 0,9% N ₂	2720	280,0	88,0	9,2	60,0
50% CO + 30% O ₂ + 20% N ₂	2610	222,0	91,0	24,0	72,0
60% CO + 24% O ₂ + 16% N ₂	2810	176,0	90,0	38,0	83,0
60% CO + 39,4% O ₂ + 0,6% N ₂	2850	420,0	134,0	39,0	93,0
70% CO + 24% O ₂ + 6% N ₂	2900	203,0	102,0	52,0	98,0
80% CO + 19,7% O ₂ + 0,3% N ₂	2860	100,0	78,0	59,0	106,0

A CO 1,35% H₂O-t és 1,5% H₂-t tartalmazott

Ez utóbbi pl. CO esetén azonos a CO-koncentrációval, ha a CO van kisebb koncentrációban jelen; kétszer akkora, mint az oxigénkoncentráció, ha az utóbbi van jelen kisebb koncentrációban. 1 CO-ból ugyanis 1 CO₂ égéstermék lesz, viszont 1 O₂ biztosítja 2 CO elégését.

Az egyenlet az összes számbajövő gyökre kiterjeszhető. A számítások azonban azt mutatják, hogy az egyenletben jelentős egyszerűsítések hajthatók végre. TANFORD és PEASE [174] szerint ugyanis pl. a B_{OH}, vagyis az OH rekombinációját magában foglaló állandó 1—2%-ra megközelíti az egyet, elhanyagolása tehát nem jelent nagy hibát. Hasonlóképpen jár-

hatunk el a B_O értékénél is. Az is kiadódott továbbá, hogy a sebességi állandók értékei a H, OH és O esetén közel fekszenek egymáshoz. Értékük tehát középértékkel behelyettesíthető, s így a sebességi állandó kiemelhető. Az egyenlet ezek szerint a következő:

$$u_f = \sqrt{rL \frac{\varphi'}{\varphi} \left(\frac{P_H D_H}{B_H} + P_{OH} D_{OH} + P_O D_O \right) k}, \quad (1.4.28)$$

ahol r az égéstermékek és az éghető anyag molszámának viszonya.

15. TÁBLÁZAT

$CO-O_2-N_2$ -láng lángsebessége a Tanford—Pease-elmélet alapján

Gázösszetétel	Lángsebesség		B_H
	mért	számított	
35% CO + 8,5% O ₂ + 56,5% N ₂	25	22	1,08
40% CO + 12,6% O ₂ + 47,4% N ₂	40	41	1,28
40% CO + 24% O ₂ + 36% N ₂	51	56	1,39
45% CO + 22% O ₂ + 33% N ₂	57	59	1,38
40% CO + 59,1% O ₂ + 0,9% N ₂	60	59	1,25
50% CO + 30% O ₂ + 20% N ₂	72	69	1,35
60% CO + 24% O ₂ + 16% N ₂	85	81	1,39
60% CO + 39,4% O ₂ + 0,6% N ₂	93	81	1,32
70% CO + 24% O ₂ + 6% N ₂	98	96	1,37
80% CO + 19,7% O ₂ + 0,3% N ₂	106	112	1,37

16. TÁBLÁZAT

Néhány anyag lángsebességének számításához szükséges adat

A vegyület neve	T_g, K°	$p_H,$ atm · 10 ³	$p_{OH},$ atm · 10 ³	$P_O,$ atm · 10 ³	Lángsebesség, cm/sec	
					számított	mért
Propándién	2463	2,608	3,023	0,427	67,5	73,8
2-3-dimetil-1-butén	2206	0,889	0,610	0,020	38,6	39,2
2-3-dimetil-2-butén	2284	0,939	1,517	0,109	39,8	37,2
2-pentén	2242	0,995	0,858	0,038	41,1	43,1
2-pentin	2378	1,402	2,603	0,318	50,6	51,3
Metilciklopropán	2319	1,169	1,845	0,152	45,9	49,2
Ciklobután	2311	1,086	1,817	0,149	51,3	56,6
Benzol	2362	0,820	2,580	0,459	41,2	44,6
Tetralin	2319	0,519	2,779	0,515	37,7	36,2

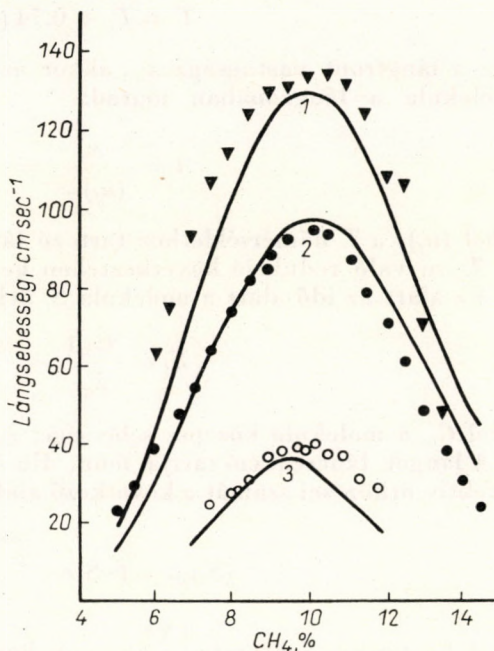
A lángokat a maximális lángsebességnél vizsgálták

A Tanford—Pease-elmélettel kapott összefüggést a lángsebesség négyzetgyökös törvényének is nevezik. Az ezzel az összefüggéssel számított eredmények jó egyezésben vannak egyes lángok esetén a tapasztalattal (l. 15. táblázat).

TANFORD és PEASE nyomán többen [35, 155, 180] foglalkoztak a szabad gyök diffúzióelmélete alapján a különböző gázösszetételű lángok leírásával. Így pl. WAGNER és DUGGER [180] számos szénhidrogénnél számította ki a szabad gyökök koncentrációját a lángban, és ennek alapján a Tanford—Pease-elmélet segítségével a lángsebességet. Az eredmények közül néhányat a 16. táblázat tartalmaz.

A Tanford—Pease-elméletet támasztják alá CLINGMAN, BROKAW és PEASE [33] eredményei is, melyeket az 51. ábra tartalmaz.

A Tanford—Pease-elmélet alap gondolatát, a gyökdiffúziós mechanizmust továbbá a hidrogénizotópokkal végzett lángsebességvizsgálatok is igazolják. Így pl. CLINGMAN és PEASE [35] a CH_4 éghető gáz mellett vizsgálták meg a CD_4 -gáz esetén kapott reakciókat. Eredményeiket a Szemjonov-egyenlettel nem tudták értelmezni, míg a Tanford—Pease-egyenlet legáltalább kvalitatív egyezést adott.



51. ábra. A Tanford—Pease-elmélet igazolása. (Az elméleti eredmények összefüggő vonalat alkotnak.)
1. hélium hígító gáz van jelen, 2. argon hígító gáz van jelen, 3. nitrogén hígító gáz van jelen

A lángsebesség kinetikai elmélete

A Tanford—Pease-egyenlet hiányosságai közül egyre már a 48. ábra kapcsán rámutattunk, midőn a friss gáz hőmérséklete és a lángsebesség közti összefüggést vizsgáltuk. A Tanford—Pease-elmélet másik alapvető hiánya, hogy a reakciók valódi mechanizmusát nem veszi számításba.

A lángreakciókinetikai alapon való vizsgálatát már az elmúlt évtizedben megkísérelték. Megemlítem itt elsősorban BEHRENS [13] nevét, aki a lángban lefolyó reakciók kinetikájára grafikus úton vont le következtetést.

Jelentős fejlődést hozott ebben az irányban TIGGELEN és DECKERS [177] munkája. Alap gondolatuk, hogy az egész lángreakciót az ütközési elmélet alapján reakciókinetikailag értelmezik. A lángfront felfogható mint olyan kontinuus átmenetet mutató tartomány, ahol a még meg nem gyulladt anyagtól az égéstermékekhez jutunk el. Itt minden paraméter változik. A lángelméletek kialakítása szempontjából alapvető, hogy tisztázzuk a paraméterek változásának módját. Mivel ez nehéz feladat, első közelítésként úgy is eljárhatunk, hogy a lángfrontot állandó hőmérsékletű tarto-

mánynak tekintjük. Az így leegyszerűsített lángzóna hőmérsékletét a következő egyenlettel határozzuk meg:

$$T = T_i + 0,74(T_v - T_i). \quad (1.4.29)$$

Ha a lángfront vastagsága x_0 , akkor az a közepes időtartam, ameddig a molekula a lángzónában marad:

$$t = \frac{x_0}{(u_f)_T} = \frac{x_0}{u_f} \cdot \frac{T_0}{T}, \quad (1.4.30)$$

ahol $(u_f)_T$ a T hőmérséklethez tartozó lángsebesség, s a lángsebesség T_0/T a T_0 -ra való redukció következtében kerül az egyenletbe.

Ez alatt az idő alatt a molekula S_t ütközést szenved

$$S_t = \frac{C_m t}{\lambda_n} = \frac{x_0 T_0 C_m}{u_f T \lambda_n}, \quad (1.4.31)$$

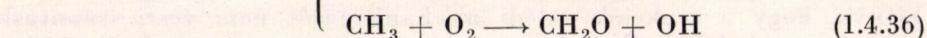
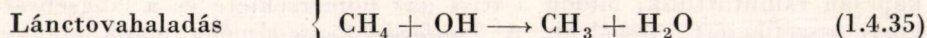
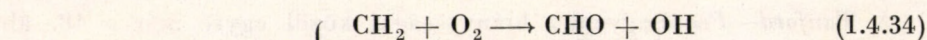
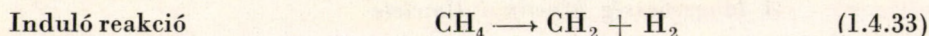
ahol C_m a molekula közepes sebessége, λ_n pedig a közepes szabad úthossz.

A lángot láncreakció tartja fenn. Ha a gyököt X -szel jelöljük, a gyök effektív ütközései számát a következő alakban kapjuk

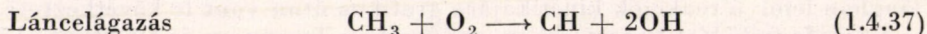
$$(S_t)_{\text{eff}} = f \cdot S_t e^{-\frac{8000}{RT}} \cdot \frac{[X]}{P}, \quad (1.4.32)$$

ahol f szterikus faktor és $\frac{[X]}{P}$ a gyök koncentrációja. Az exponenciálisban szereplő energiaérték pedig abból a tapasztalati tényből adódik, hogy a láncreakciók aktiválási energiája 5—10 kcal körül van.

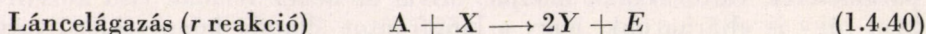
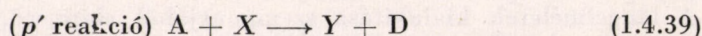
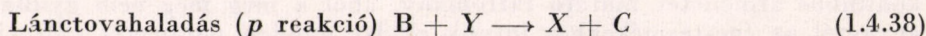
Ha kiválasztjuk például a metán elégését, akkor nagyon leegyszerűsítve a következő lépésekből építhetjük fel az egész folyamatot:



Láncevégződés nem meghatározott.



Jelöljük a fenti reakciókat az alábbi szimbólumokkal. Az i induló reakcióban X vagy Y gyök képződik.



Jelöljük az egyes reakciókhoz tartozó aktiválási energiákat sorban $E_i, E_p, E_{p'}, E_r$ jelzésekkel. A gyökök közepes élettartamát (τ_x és τ_y értékét) kifejezhetjük aktiválási energiákkal

$$\tau_x = [\text{B}] e^{-\frac{E_p}{RT}}, \quad (1.4.41)$$

$$\tau_y = [\text{A}] e^{-\frac{E_{p'}}{RT}}. \quad (1.4.42)$$

Annak a valószínűségét, hogy a lánc befejeződik, jelöljük μ_b -vel s annak valószínűségét, hogy a lánc elágazik, jelöljük σ -val. Ez utóbbit kifejezhetjük a következőképpen

$$\sigma = \frac{[\text{A}] e^{-\frac{E_r}{RT}} \cdot [\text{B}] e^{-\frac{E_p}{RT}}}{p \left([\text{B}] e^{-\frac{E_p}{RT}} + [\text{A}] e^{-\frac{E_{p'}}{RT}} \right)}, \quad (1.4.43)$$

ahol p jelenti a gázok összenyomását.

SMOLUCHOWSKY szerint az ütközések száma, ha a részecske d_r távolságon át diffundál

$$S_t = \frac{3\pi d_n^2}{4\lambda_n^2}. \quad (1.4.44)$$

Előrekevert lángokban a nyugodt láng előfeltételét akkor kapjuk meg, ha ugyanannyi tag diffundál át a d_r távolságon, mint amennyi ugyanannyi idő alatt képződik.

$$1 = S_t (\sigma - \mu_b) = \frac{3\pi d_r^2 (\sigma - \mu_b)}{4\lambda_n^2}. \quad (1.4.45)$$

A diffúzió útján megtett út és a hozzátartozó idő között fennáll a következő összefüggés

$$d_r = \sqrt{2Dt} = \sqrt{\frac{2\lambda_n C_m t}{3}}. \quad (1.4.46)$$

Ebből a közepes diffúziósebesség

$$\frac{d_r}{t} = \frac{2\lambda_n C_m}{3d_r}. \quad (1.4.47)$$

Behelyettesítve az 1.4.45-ből d_r értékét a jobb oldalra, a következő eredményhez jutunk el

$$\frac{d_r}{t} = C_m \sqrt{\frac{\pi}{3} (\sigma - \mu_b)}. \quad (1.4.48)$$

Vetítsük ezt a sebességet a lángfront normálisára (szorozzuk meg $\frac{2}{\pi}$ -vel).

Ezáltal kapjuk meg az egyenletben szereplő paraméterekhez tartozó hőmér-

sékleten a lángebességét

$$(u_f)_T = \frac{2d_r}{\pi t} = 2C_m \sqrt{\frac{\sigma - \mu_b}{3\pi}} . \quad (1.4.49)$$

Ebból a T_0 hőmérsékletre átszámított lángebesség

$$u_f = \frac{2C_m T_0}{T\sqrt{3\pi}} \sqrt{\sigma - \mu_b} . \quad (1.4.50)$$

Ha a gyök gyöksúlya M , akkor a közepes sebessége a következőképpen fejezhető ki:

$$C_m = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} . \quad (1.4.51)$$

Ennek segítségével pedig

$$u_f = \frac{4T_0}{\pi} \sqrt{\frac{2R}{3MT} (\sigma - \mu_b)} , \quad (1.4.52)$$

ha elhanyagoljuk a lánceveződés valószínűségét a láncelágazáshoz képest, ami elfogadható, ha a gyulladási határtól messze vagyunk. Ennek megfelelően az 1.4.52. és az 1.4.43. egyenletből a következő végeredményt kapjuk:

$$u_f = \frac{4T_0}{\pi} \sqrt{\frac{2R}{3T}} \sqrt{\frac{[A] e^{-\frac{E_r}{RT}} \cdot [B] e^{-\frac{E_p}{RT}}}{p(M_x [B] e^{-\frac{E_p}{RT}} + M_y [A] e^{-\frac{E_p'}{RT}})}} . \quad (1.4.53)$$

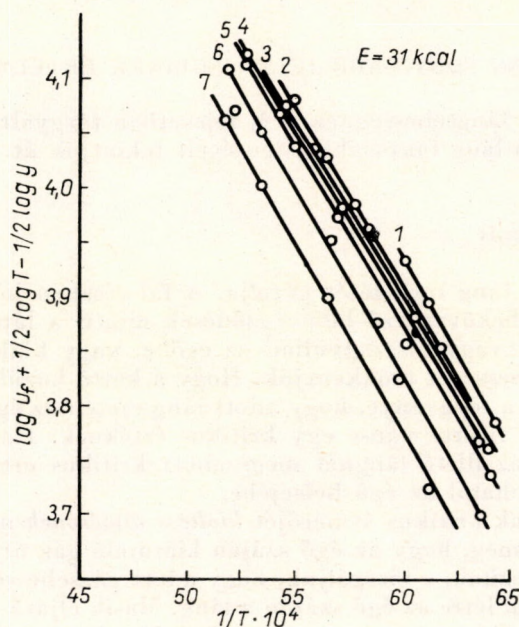
Ha egyszerűsítés kedvéért az egyes reakciólépések aktiválási energiája helyett látszólagos közepes aktiválási energiát használunk s továbbá felteesszük, hogy $M_x = M_y = M$, akkor egyenletünk tovább egyszerűsödik:

$$u_f = \frac{4T_0}{\pi} \sqrt{\frac{2R}{3MT}} \sqrt{\frac{[A][B] e^{-\frac{\Delta E}{RT}}}{p([A] + [B])}} , \quad (1.4.54)$$

illetve még egyszerűbb jelöléssel

$$u_f = K \sqrt{f(\%) e^{-\frac{\Delta E}{RT}}} , \quad (1.4.55)$$

ahol K a fizikai paramétereket tartalmazza, $f(\%)$ értéke pedig az összetétellel arányos.



52. ábra. A 1.4.54. egyenlet igazolása. A görbék jelzése:

$$\frac{C_2H_2}{C_2H_2 + O_2} =$$

1 :	0,2
2 :	0,233
3 :	0,263
4 :	0,294
5 :	0,313
6 :	0,333
7 :	0,357

Az 52. ábra [178] igazolja, hogy a lángsebesség kinetikus elmélete gyors lángoknál helyes eredményt ad. Az ábrán a lángsebesség logaritmusa és az $1/T$ között fennálló összefüggést találjuk acetilén—oxigén-lángban. Az ábráról leolvasható, hogy az összefüggés lineáris. Az ordinátán szereplő

$$\log u_f + \frac{1}{2} \log T - \frac{1}{2} \log y$$

kifejezésben az $y = \frac{[A] + [B]}{P}$.

Ugyancsak reakciókinetikai alapon tárgyalja a lángot EYRING, GIDDINGS és TENSMEYER [55]. Lánclágazási mechanizmussal dolgozik GIDDINGS és HIRSCHFELDER [77] is.

A LÁNG FONTOSABB JELENSÉGEINEK ÉRTELMEZÉSE

Célszerű, ha a lángsebességnek a 4. fejezetben tárgyalt elméletei után a következőkben a láng fontosabb jelenségeit tekintjük át.

Falhatás

Az égő fala a láng terjedését gátolja. A fal részben hővezetőképessége, részben a rajta bekövetkező láncvégződés miatt, a láng kioltását eredményezi. A láng vagy visszagyullad az égőbe, vagy kialszik, ha a lángot létrehozó gáz sebességét csökkentjük. Hogy a kettő közül melyik következik be, az annak a függvénye, hogy adott láng esetén az égő szájának átmérője alatta vagy felette van-e egy kritikus értéknek. Ha nagyobb az égő átmérője, mint az illető lángnál megszabott kritikus érték, akkor a láng visszagyullad, behatol az égő belsejébe.

Az égő szájának kritikus átmérőjét *kioltási átmérőnek* nevezzük. Értékét úgy határozzuk meg, hogy az égő száján kiáramló gáz útjába gyújtóalkalmatosságot helyezünk, s vizsgáljuk, hogy adott gázsebesség mellett milyen méretű égőnél jön létre az égő száján a láng. Másik eljárásnál az égő száján létrehozott láng égése során a gáz nyomását hirtelen lecsökkentjük. A láng vagy kialszik, vagy visszagyullad az égőbe, aszerint, hogy a kioltási átmérőnél kisebb vagy nagyobb az égő átmérője.

Kioltási átmérő, kioltási távolság

A kioltási átmérő, illetve párhuzamos lapokkal határolt égőszáj mellett a kioltási távolság elsősorban a láng sebességének a függvénye. Közeli megállapításként már régebben megfigyelték, hogy

$$du_f = \text{konst.}, \quad (1.5.1)$$

ahol d jelenti a kioltási távolságot (átmérőt). A lángsebesség a gázösszetétellel maximumgörbe szerint változik. Ezzel szemben — mint az eddigiekből láttuk — a kioltási átmérő minimumgörbe szerinti összefüggést mutat a gáz összetételével. A kioltási távolságokat a gázösszetétel függvényében néhány szénhidrogénnél az 53. ábra szemlélteti [132].

A kioltási átmérő és kioltási távolság számszerűen nem teljesen azonos. Szerepet kap a d értékében az égő geometriai alakja is. Az eltérés az ekvivalens gázösszetétel környékén a legnagyobb, mint ez az 54. ábrán [49] jól leolvasható. Az ábra a metán—oxigén-láng lángkioltási átmérője, ill. lángkioltási távolsága és a lángot létrehozó gázösszetétel közötti összefüggést szemlélteti.

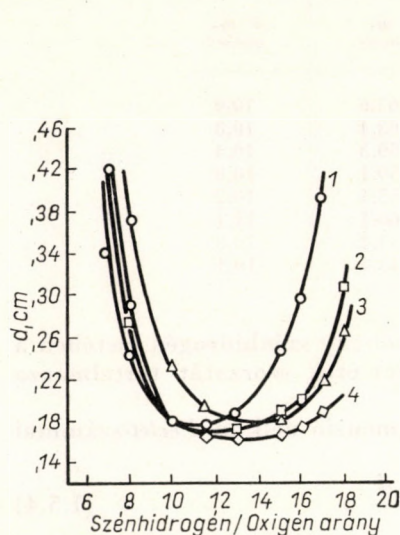
A kioltási átmérő a láng terében uralkodó nyomástól is függ. A nyomás és a lángkioltási átmérő között a kapcsolat hatványfüggvénnyel fejezhető ki. A kitevő értéke az ekvivalens gázösszetételnél maximális, onnan mind az

éghető gázba, ill. mind az oxigénben dúsabb gázelegyek felé haladva csökken.

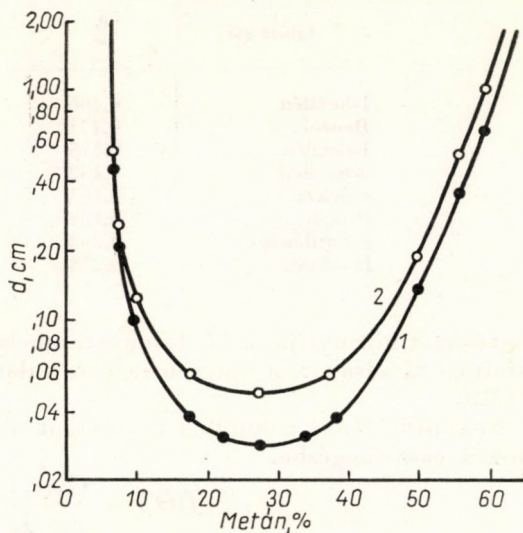
A kioltási átmérőt elméletileg több úton is meghatározhatjuk. A hővezetőképesség számbavételével POTTER és BERLAD [131] vezetett le egyenletet. Eszerint

$$d = \sqrt{\frac{F \cdot G \cdot N \cdot \lambda_r \cdot n_{ip}}{C_{p,r} \cdot w_k}}, \quad (1.5.2)$$

ahol F a reakciózónában termelt és a láng fenntartásához szükséges hőnek a mennyisége, G az égő geometriájával összefüggő mennyiség (planparalel



53. ábra. A kioltási távolság az összetétel függvényében 1 atm. nyomáson. 1. propán esetén, 2. n-hexán esetén, 3. izooktán esetén, 4. n-dekán esetén



54. ábra. A lángkioltási távolság (1) és a lángkioltási átmérő (2) függése a gáz összetételétől

lapokkal kiképzett égőnél ~ 12 , henger alakúnál pedig 32), N az Avogadro-szám, λ_r a reakciózónában mutatkozó hővezetőképesség cal/cm · sec · fokban kifejezve, n_{ip} az éghető gáz moltörtje a primer gázban, $C_{p,r}$ a reakció-zónában levő gázok hőkapacitása cal/fok · molban kifejezve, és w_k a kioltáshoz tartozó reakciósebesség molekula/cm³ · sec-ban kifejezve.

Ha ezt az egyenletet a Szemjonov-egyenlettel összekapcsoljuk, elhanyagolások után a következő összefüggést kapjuk

$$u_f d = \frac{RT_i}{p} \sqrt{\frac{2\lambda_k \cdot \lambda_f \cdot F \cdot G \cdot w_f}{C_{p,k} \cdot C_{p,f} w_k}}, \quad (1.5.3)$$

ahol T_i a primer gáz hőmérséklete, p a nyomása, λ_k kioltáshoz tartozó

hővezetőképesség cal/sec·fokban, λ_f a stabilis láng reakciójában mérhető hővezetőképesség, w_f reakciósebesség a stabilis láng esetén, molekula/cm³ sec-ban mérve, w_k reakciósebesség a kioltás határesetében, $C_{p,k}$ hőkapacitás kioltás esetében cal/fok·mol-ban kifejezve és $C_{p,f}$ ugyanaz a stabilis lángban.

Az összefüggésből látható, hogy az 1.5.1. egyenletnek megfelelően, a *lángsebesség fordítva arányos a kioltási távolsággal*. Az egyenlet jó használ-

17. TÁBLÁZAT

A kioltási távolság és a lángsebesség összefüggése

Eghető gáz	d , cm	u_f , cm/sec	$d \cdot u_f$, cm ² /sec
1-hexilén	0,166	65,6	10,9
Benzol	0,171	63,4	10,8
1-decilén	0,175	59,3	10,4
<i>n</i> -hexilén	0,182	59,1	10,8
<i>n</i> -dekán	0,183	55,5	10,2
Propán	0,184	60,1	11,1
<i>n</i> -butilénczol	0,203	53,2	10,8
Izooktán	0,233	43,4	10,1

hatóságát bizonyítja, a 17. táblázat, amely néhány szénhidrogén esetében a kioltási távolságot, a lángsebességet, valamint ezek szorzatát tartalmazza [132].

SPALDING [161] a kioltási távolságot a dimenzió nélküli *Peclet*-számmal hozza összefüggésbe.

$$f(\Theta') = \frac{C_p (v_n)_{ad} \cdot d}{\lambda_p}, \quad (1.5.4)$$

ahol C_p a hőkapacitást, $(v_n)_{ad}$ adiabatikus körülmények között a lángfront normálisának irányába eső anyagáramlási sebességet jelenti, d a kioltási távolság és λ_p a primer gáz hővezetőképessége, $f(\Theta')$ a dimenzió nélküli hőmérsékletet tartalmazza.

$$\Theta' = \frac{T - T_i}{(T_b)_{ad} - T_i}, \quad (1.5.5)$$

ahol T_i a primer gáz és $(T_b)_{ad}$ az adiabatikus körülmények között elégett gáz abszolút hőmérséklete.

Az 1.5.4. egyenlet jobb oldala a *Peclet*-szám. Az egyenlet bal oldala adott gázösszetétel mellett állandó.

A kioltási átmérő elméletileg megadható a *diffúziós elmélet* alapján is, mint ezt SIMON, BELLES és SPAKOWSKI [156] kimutatta. A hideg égő falán a lángok befejeződnek, s ez a láng megszűnését eredményezi. A láng fenntartásához szükséges, hogy az égést biztosító reakció egy meghatározott minimális érték alá ne süllyedjen, vagyis az összes reakcióra képes kompo-

nensnek legalább A százaléka reagáljon térfogategységenként. A kioltási távolságot eredményük alapján a következőképpen fejezhetjük ki.

$$d = \sqrt{\frac{A \cdot G \cdot p}{N_g \sum_i \frac{P_i k_i}{D_i}}}, \quad (1.5.6)$$

ahol p a gázok össznyomását, G az égő geometriájával összefüggő számérték (32 henger alakú égőnél, 12 planparalel lapokkal kiképzett égőnél), N_g az

18. T Á B L Á Z A T

A kioltási távolság számítása az 1.5.6. egyenlet alapján

Propán, tf-%	Nyomás, atm	Kioltási távolság	
		mért, cm	számított, cm
4,03	0,083	1,80	1,81
	0,133	1,16	1,18
	0,216	0,73	0,76
	0,359	0,48	0,50
	0,600	0,31	0,32
	1,000	0,20	0,20
3,50	0,083	2,06	2,04
	0,133	1,33	1,34
	0,216	0,84	0,86
	0,359	0,47	0,57
	0,600	0,36	0,35
	1,000	0,25	0,24
3,00	0,083	2,84	2,83
	0,133	1,87	1,87
	0,216	1,16	1,23
	0,359	0,78	0,78
	0,600	0,52	0,50
	1,000	0,37	0,32

éghető gáz molekuláinak száma cm^3 -ként, p_i az i -edik éghető komponens parciális nyomása és k_i a hozzátartozó reakciósebesség.

Az egyenlet jó alkalmazhatósága a 18. táblázatból [156] is kitűnik.

A kioltási távolság függése a nyomástól, ill. a hőmérséklettől

A 18. táblázatból is látható, hogy a kioltási távolság függ a nyomástól. A függés általános áttekintésére POTTER és BERLAD [132] alapján induljunk ki a lángkioltás hővezetőképességi egyenletéből (1.5.2.) és tegyük fel, hogy a reakciósebesség a nyomástól és hőmérséklettől a következő összefüggés szerint változik:

$$w_i = p^{n_i} e^{-\frac{\Delta E}{RT_k}}, \quad (1.5.7)$$

ahol ν_i a reakció rendje ΔE az aktiválási energia és T_k a kioltáshoz tartozó hőmérséklet.

Tételezzük fel továbbá, hogy az 1.5.2. egyenlet többi paramétere nem függ a nyomástól, a hőmérséklettől való függés pedig összeolvasztható a T -t tartalmazó hatványkifejezésbe. Így:

$$d = \sqrt{KT^u p^{-\nu_i} e^{\frac{\Delta E}{RT_k}}} \quad (1.5.8)$$

Az egyenlet logaritmálása után differenciáljuk az $\ln d$ -t $\ln p$ szerint

$$\frac{d(\ln d)}{d(\ln p)} = s = \frac{1}{2} \left(u - \frac{\Delta E}{RT_k} \right) \frac{d(\ln T_k)}{d(\ln p)} - \frac{\nu_i}{2} \quad (1.5.9)$$

Ha a tapasztalattal egyezően feltesszük, hogy $u \sim 1,5$ és $T_k \sim 0,7 T_v$ (ahol T_v a láng hőmérséklete a reakciózónában, stabilis láng esetén), akkor az egyenlet így alakul:

$$s = \frac{1}{2} \left(1,5 - \frac{1,43 \Delta E}{RT_v} \right) \frac{d(\ln T_v)}{d(\ln p)} - \frac{\nu_i}{2} \quad (1.5.10)$$

19. T Á B L Á Z A T

A lángsebesség és a kioltási távolság nyomásfüggése

A primer gáz összetétele	Éghető gáz/oxi- gén-arány	s	n	
			mért	számított
Propán—levegő	1,0	— 0,88	— 0,05	— 0,12
Propán—levegő	0,8	— 0,83	— 0,20	— 0,17
Hidrogén—levegő	1,0	— 1,14	+ 0,09	+ 0,14
Hidrogén—levegő	2,0	— 1,10	+ 0,10	+ 0,10

Amennyiben a lángban nem jönnek létre nagyobb mértékben disszociációk, akkor a T_v értéke a nyomástól függetlennek vehető. Ilyen határesetben az adódik, hogy a reakciórend fele szolgáltatja a kioltási távolság nyomásfüggvényének kitevőjét. Ez egyúttal módot nyújt arra is, hogy az olyan lángoknál, ahol a disszociáció elhanyagolható, a nyomásfüggvényből az égést biztosító reakció rendjére közelítően következtethessünk.

Ha a lángsebesség nyomásfüggésének kitevőjét a *Szemjonov*-egyenlet alapján a lángkioltás nyomásfüggvények kitevőjével összehasonlítjuk, a következő összefüggést kapjuk

$$n = -(1 + s), \quad (1.5.11)$$

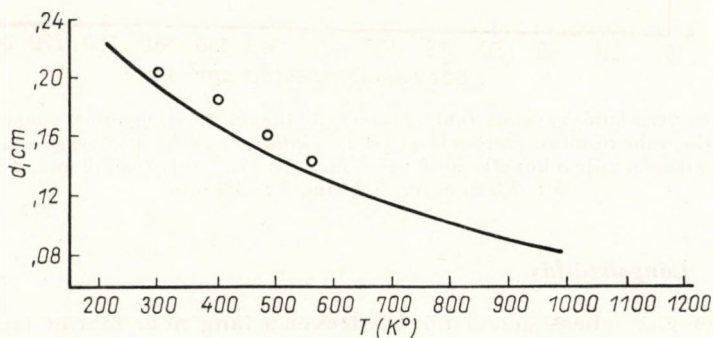
ahol n a lángsebesség nyomásfüggésének kitevője. A 19. táblázatban az s és n között fennálló kapcsolatra hozunk példát.

A kioltási távolság nyomásfüggvényében szereplő kitevő értékeit néhány gázra a 20. táblázat tartalmazza.

20. TÁBLÁZAT

A kioltási távolság és annak nyomásfüggése különböző gázösszetételnél

Éghető gáz	Éghető gáz/oxi- gén-arány	d, cm	s
Propán	0,7	0,343	— 0,80
	0,80	0,248	— 0,83
	1,0	0,184	— 0,88
	1,3	0,187	— 0,90
	1,5	0,250	— 0,89
	1,8	0,467	— 0,79
n-hexán	0,7	0,381	— 0,76
	0,8	0,275	— 0,79
	1,0	0,182	— 0,89
	1,3	0,173	— 0,93
	1,5	0,188	— 0,97
	1,8	0,310	— 0,88
n-dekán	0,7	0,422	— 0,71
	0,8	0,291	— 0,76
	1,0	0,183	— 0,89
	1,3	0,165	— 0,93
	1,5	0,166	— 0,99
	1,7	0,189	— 0,96
Hidrogén	0,50	0,0858	— 1,051
	0,60	0,0658	— 1,139
	0,70	0,0583	— 1,145
	0,80	0,0539	— 1,142
	0,90	0,0511	— 1,141
	1,00	0,0495	— 1,138
	1,20	0,0505	— 1,116
	1,40	0,0528	— 1,114
	1,60	0,0570	— 1,106
	1,80	0,0622	— 1,102
2,00	0,0680	— 1,097	

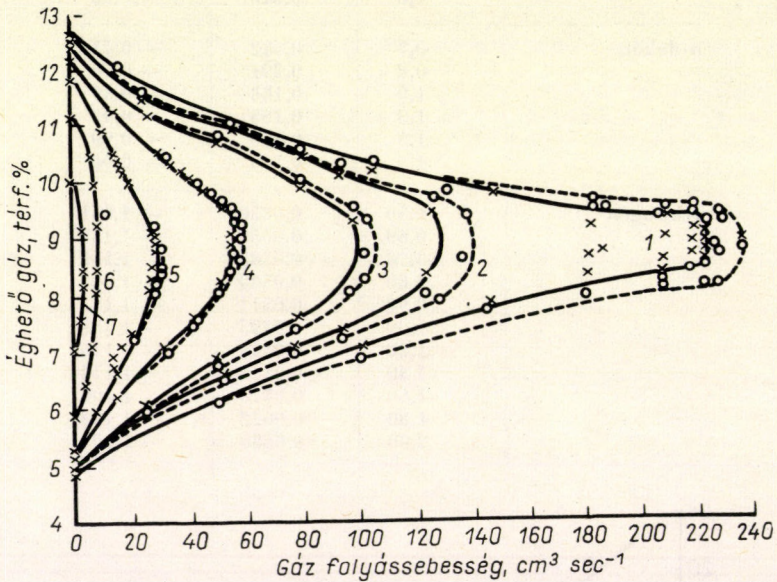


55. ábra. A primer gáz hőmérséklete és az 1 atm. nyomáson mért kioltási távolság. (A körök mérési eredményeket jelentenek.)

A kioltási átmérő (kioltási távolság) függ a hőmérséklettől is, mint ez az 1.5.4. egyenlet alapján várható. Egy atmoszféra nyomáson propán-láng esetén a kioltási távolság és a primer gáz előmelegítése között mérhető összefüggést az 55. ábra szemlélteti [18]. A primer gáz hőmérsékletének növelésével lényegesen csökken a kioltási távolság.

Visszagyulladás

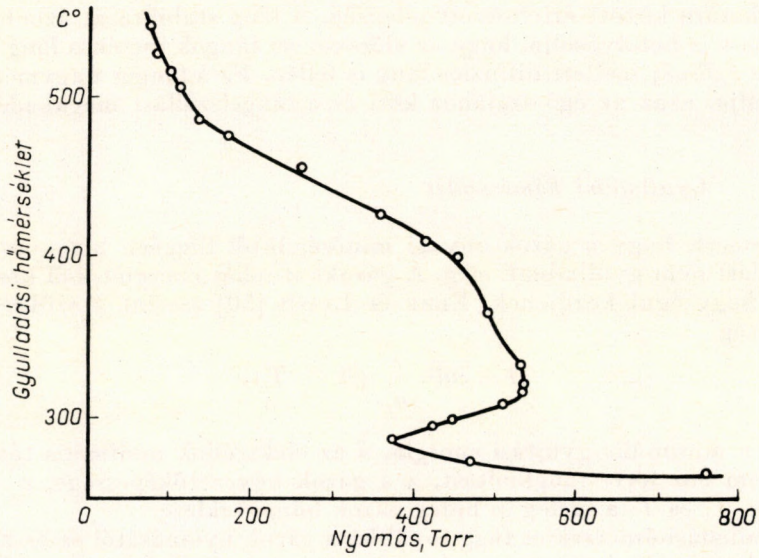
Ha a primer gáz áramlási sebessége kisebb, mint a lángsebesség, akkor a láng vagy kialszik a falhatás miatt, vagy elég széles égőszáj mellett visszagyullad, azaz behatol az égő belsejébe. Ezek szerint az égő szájának nagysága a visszagyulladás e lehetőségét befolyásolja. Az 56. ábrán [144], a földgáz—levegő-láng esetében világosan látható, hogy a primer gáz kritikus folyássebessége, melynél a visszagyulladás bekövetkezik, függvénye a gáz összetételének is.



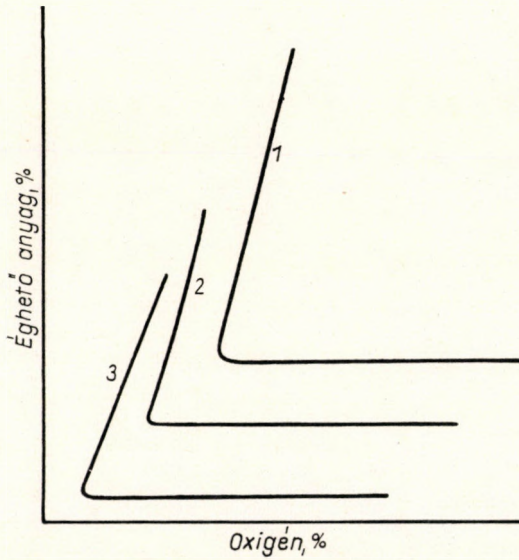
56. ábra. Visszagyulladás görbék földgáz—levegő-lángnál. (A szaggatott vonal a lángnak az égő csövébe való részleges behatolását jelzi, a kihúzott görbe a visszagyulladást jelzi.) Az égő szájának átmérője a következő: 1 : 15,5 mm, 2 : 14,2 mm, 3 : 13,0 mm, 4 : 10,7 mm, 5 : 8,8 mm, 6 : 5,8 mm, 7 : 3,9 mm

Lángszállítás

A primer gáz sebességének növekedtével a láng nem marad meg az égő száján, hanem az égőtől és a lángsebességtől függő mértékben azt elhagyja. A láng stabilitása tehát a két határ között, a visszagyulladás és a lángel-



57. ábra. Gyulladásí hőmérséklet ekvimoláris propán—oxigén-keveréknél a nyomás függvényében



58. ábra. Gyulladásí hőmérséklet az összetétel függvényében. 1. metán esetén, 2. propán esetén, 3. bután esetén

szállás határa között értelmezett jelenség. A láng stabilitását azonban az a körülmény is befolyásolja, hogy az előrekevert lángok esetén a láng szélein, tehát az égőszáj mellett diffúziós láng is fellép. Ez a lángot nagymértékben stabilizálja, azaz az égő szájához köti és a lángszállást megakadályozza.

Gyulladásí hőmérséklet

Közismert, hogy a gázok anyagi minőségüktől függően bizonyos hőfokhatár alatt nem gyulladnak meg. A gázokkal tehát energiát kell közölnünk ahhoz, hogy égni kezdjenek. ELBE és LEWIS [50] szerint a szükséges hőmennyiség

$$H = \pi d^2 \frac{\lambda}{u_f} (T_v - T_i), \quad (1.5.12)$$

ahol H a minimális gyújtási energia, d az elektródok minimális távolsága, mely nem hoz létre lángkioltást, λ a gázok hővezetőképessége, u_f a lángsebesség, T_v és T_i a meleg és hideg gázok hőmérséklete.

A gyulladáshőmérséklet függ továbbá a gázok nyomásától és összetételétől is. A nyomás hatását propán—oxigén gázkeverék esetén az 57. ábra szemlélteti [120]. Ugyancsak függ a gyúlékonysági határ a gyújtásra kerülő gáz összetételétől is, mint ez az 58. ábrából [48] a metán—oxigén—nitrogén-keverék esetében kiolvasható.

B E V E Z E T É S

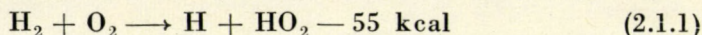
Az előbbi részben a láng legfontosabb jellemzőit a fizika szemszögéből tettük vizsgálat tárgyává és megkíséreltük a lángok elméleti leírását. A kialakított kép többé-kevésbé hűen és kvantitatíve adja vissza a láng fizikai jellemzőit. Az I. rész 4. fejezetében arra is felhívtuk a figyelmet, hogy újabban olyan törekvések is jelentkeztek, melyek a lángterjedés és kioltás jelenségét a kémiai reakciókinetika szabályai segítségével írják le. Az előbbi fejezetekben azonban a reakciókinetikai megfogalmazás megmaradt azon a fokon, ami elégséges ahhoz, hogy vele a láng terjedéssébségét kifejezhessük. A vegyészt, illetve elsősorban a lángot alkalmazó analitikust azonban elsősorban az érdekli, hogy a lángban milyen kémiai reakciók következnek be és milyen egyensúlyok jönnek létre. Ezek ugyanis nagymértékben irányítják azokat a reakciókat, amelyek a vizsgált komponens lángban mutatott emisszióját befolyásolják. Könnyen áttekinthető ez a kérdés pl. az alkáliföldfémek esetén. Ha a láng sok OH-gyököt tartalmaz, akkor a lángban az alkáliföldfémek legnagyobb része hidroxidként van jelen. Atomos emissziójuk ezért tehát kisebb, mint alacsony OH-gyökkoncentrációjú lángban. Ezzel szemben, ha ugyanazon kémiai előfeltételek mellett a láng hőmérsékletét megnöveljük, az alkáliföldfémhidroxidok termikus disszociációja megnő, s ezáltal atomos emissziójuk is nő. Figyelembe veendő azonban, hogy a gerjesztett állapotú atomok relatív száma a láng hőmérséklet növekedtével exponenciálisan emelkedik.

A következő fejezetek a lángokban létrejövő kémiai folyamatokkal, kémiai egyensúlyokkal foglalkoznak. Mivel a vizsgált közeg a mindennapi gyakorlatból nagymértékben különbözik, célszerű azokkal a vizsgálati eljárásokkal is megismerkednünk, amelyekkel a láng egyes alkotórészeinek a koncentrációját meghatározhatjuk. A mérési módszereket az egyes komponensekkel kapcsolatban írjuk le.

A könyvnek ez a része elsősorban a leginkább vizsgált és gyakorlatban is alkalmazott hidrogén—oxigén-lángban lezajló reakciókat és egyensúlyokat tárgyalja. Egyúttal azonban rövid áttekintést nyújt a szénhidrogén-lángokra vonatkozóan is.

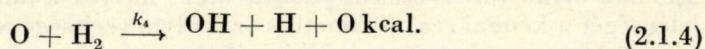
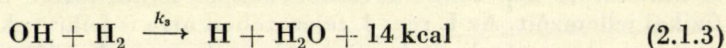
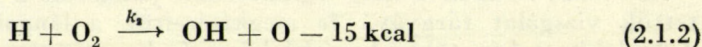
A HIDROGÉN–OXIGÉN–LÁNG ALAPREAKCIÓI

A hidrogén oxigénben nem egy lépésben ég el, hanem lánccmechanizmus jön létre. A láncc induló tagját a



reakció szolgáltatja [151].

Ennek a reakciónak a sebessége nagyon kicsiny. A termelt H-gyök azonban oxigénmolekulával reagálva új gyököt termel, majd a reakció egyik terméke — az oxigénygyök — láncc elágazásához vezet.



A lánccvívök a falakon, illetve olyan komponenseken rekombinálnak, melyek energiát tudnak felvenni anélkül, hogy a harmadik testként szereplő anyagból gyök hasadna le.

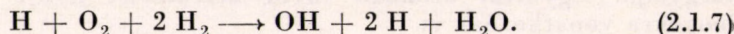
A 2.1.2-től 2.1.4-ig felírt reakciók sebességét többen vizsgálták. Megállapítást nyert, hogy közülük a 2.1.2. reakció a leglassúbb, leggyorsabb pedig a 2.1.4. reakció, amely a láncc elágazást idézi elő. A sebességi állandók viszonylagos értékei

$$k_2:k_3:k_4 = 1:100:1000. \quad (2.1.5)$$

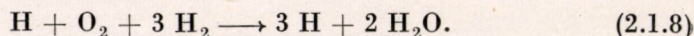
Ebből az összefüggésből kitűnik, hogy a sebességmeghatározó folyamat a 2.1.2. reakció. A sebesség természetesen a reakcióba lépő komponensek koncentrációjától függ, tehát

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = k_2 [\text{O}_2][\text{H}]. \quad (2.1.6)$$

A két reakciópartner közül a hidrogénygyök mennyisége a döntő, mivel ennek koncentrációja eleve nagyon kicsiny. A láncc elágazás miatt azonban a hidrogénygyök mennyisége a reakció során nő. Ha a gyökrekombinációtól egyelőre eltekintünk, s a 2.1.2-től 2.1.4-ig terjedő egyenleteket összeadjuk, egyszerűsítés után a következő egyenlethez jutunk:

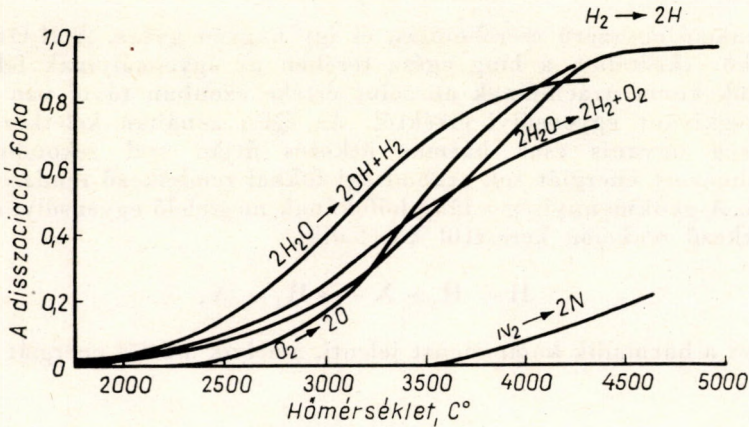


Illetve, ha figyelembe vesszük az OH-gyök további reakcióját a H₂-vel (2.1.3.), az egyenlet a következőképpen alakul:



A H-gyökök száma tehát egy cikluson belül megháromszorozódik.

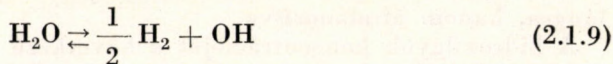
A fenti reakciók a láng égészónájában játszódnak le. Ez a zóna, akár lamináris, akár turbulens lánggal dolgozunk, térbelileg nagyon szűk. Az égészóna felett nagyhőmérsékletű gázok helyezkednek el. Az égészónánál szerepet játszó láncvivő tagok belekerülnek ez utóbbi térbe, és ott a reakciótermékekkel együtt vannak jelen. A nagyhőmérsékletű térben ideális esetben sztöchiometrikus keveréknél a gyökök mellett csak víz található.



59. ábra. Az oxigén, nitrogén, hidrogén és a víz termikus disszociációfoka a hőmérséklet függvényében

Ezzel szemben a láng szélén a diffúzió és a konvektív keveredés következtében nitrogénnel és oxigénnel is számolnunk kell. (A levegő kis mennyiségű alkotórészeit természetesen elhanyagolhatjuk.)

A gyökök rekombinációjának lehetőségét csak a többatomos molekulák biztosíthatják, ha a láng nem tartalmaz pl. füstöt. Ezek az égészóna felett elhelyezkedő többatomos molekulák — a gáz hőmérsékletétől függően — termikus disszociációt szenvedhetnek. A hidrogén—oxigén-láng esetén a láncvivő tagok és a reakciótermék — a víz — termikus disszociációs egyensúlyba kerülnek egymással [106, 145]. Ez vagy a



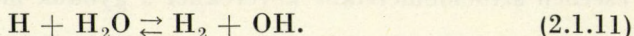
egyenlet, vagy pedig a



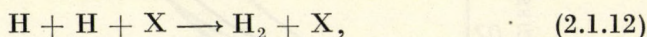
egyenlet szerint következik be.

Ez utóbbi folyamat azonban az 59. ábra szerint a 2.1.9. reakcióhoz képest csak kismértékben megy végbe. Az ábrán a víz két fent említett termikus disszociációja mellett feltüntettük az O_2 , az N_2 és a H_2 disszociációs egyensúlyát is. Az ábrából kitűnik, hogy az utóbbiakhoz képest a víznek 2.1.9. alatt leírt disszociációja lényegesen nagyobb mértékben megy végbe.

A különböző lánghőmérsékletekhez különböző egyensúlyi OH-koncentráció tartozik. Az égészónában azonban éppen a láncelágazás nagy sebessége miatt sokkal több gyök termelődik, mint ami a magas hőmérsékletű gázokban az egyensúlyi állapotnak megfelelne. A reakciózónában képződő H- és OH-gyökök egymáshoz viszonyított mennyiségét egy további egyensúly szabályozza [123], mégpedig



Ez a reakció egyszerű cserebomlás, és így nagyon gyors. A H/OH arány ennek következtében a láng egész terében az egyensúlyinak felel meg. A gyökök koncentrációjának abszolút értéke azonban távol van a 2.1.9. által megkívánt egyensúlyi értéktől. Az égési zónában keletkező gyökmennyiség ugyanis csak hármas ütközés útján tud rekombinálódni. A felhalmozott energiát sok szabadsági fokkal rendelkező rendszer veheti csak fel. A gyökmennyiség a láng hőfokának megfelelő egyensúlyi értékhez a következő reakción keresztül közeledik:



ha X azt a harmadik komponenst jelenti, amelyik a fölös energiát felveszi.

2. fejezet

AZ OH-GYÖKKONCENTRÁCIÓ MEGHATÁROZÁSI MÓDSZEREI ÁLTALÁBAN

A II.1. fejezetben leírtak alapján az OH és H között a reakciótermékként mindig jelenlevő vízmolekulák segítségével gyorsan beálló egyensúly jön létre. Az egyik gyök koncentrációjának megváltozása az egyensúly eltolódásával jár. Az egyensúlyi állandó ismeretében mód nyílik tehát arra, hogy az egyik komponens koncentrációjából a másik komponensét a vizsgált hőmérsékleten meghatározhassuk. A következőkben a hidroxilgyök koncentrációjának meghatározását tárgyaljuk, és pedig nemcsak a $\text{H}_2\text{—O}_2$ lángra, hanem általánosítva.

A hidroxilgyök koncentrációját a következő módon mérhetjük:

1. Az alkálifémek atomos emissziója segítségével. A fématomok koncentrációját ugyanis a lángban levő OH-gyökök mennyisége befolyásolja.

2. Az alkálifémek ionizációs jelenségein keresztül [123].

3. A CuOH sáv intenzitása is értékesíthető az OH-gyök koncentráció-mérésére [20]. Ez utóbbi módszernél természetesen csak úgy jutunk el a koncentráció abszolút értékéhez, ha ismert OH-koncentrációjú lánggal hasonlítjuk össze a vizsgált lángban mérhető CuOH színképét.

4. A kemilumineszcenciás sugárzás segítségével is meghatározhatjuk az OH koncentrációját [90].

5. Ha a lángba szilárd testet helyezünk [4], annak felületén szintén lumineszcencia figyelhető meg, és ez vagy az OH-, vagy H-gyökrekombináció eredménye.

6. Felhasználhatjuk a koncentráció meghatározására az OH-színkép 306 nm körül fekvő sávrendszerét is [101].

7. Meghatározhatjuk továbbá a lángban levő bármelyik komponens mennyiségét, ha a lángból mintát veszünk, s azt megelemezük [61].

3. fejezet

ATOMOS EMISSZIÓ ALAPULÓ OH-GYÖKKONCENTRÁCIÓMÉRÉS

A meghatározás elvének ismertetése előtt vizsgáljuk meg, hogy az alkális fémek hidroxidjai a lángban mennyire stabilisak. Ilyen irányú vizsgálatokat SUGDEN és munkatársai végeztek [89]. Sorra vizsgálták az alkálifémek közül a Li, Na, K, Rb, Cs lángemisszióját a hőmérséklet függvényében. Vizsgálataikból többek között kitűnt, hogy a Na hidrogén—oxigénlángban főként atomos alakban van jelen. A Na-atom és a Na-vegyületek között fennálló egyensúly igen nagy mértékben tolódott el a disszociáció javára.

A fenti tény két jelenségen keresztül is megállapítható.

a) *A különböző lánghőmérsékleteken mért nátriumemisszió (589,0 nm-en mérve) logaritmusa az $1/T$ függvényében egyenest szolgáltat.* (A láng hőmérsékletét azáltal változtatjuk, hogy a hidrogén és oxigén mellé különböző mennyiségű nitrogént is keverünk.) Kis nátriumkoncentráció esetén fennáll a következő összefüggés:

$$I = KN \cdot f \cdot l \cdot e^{-\frac{hc}{\lambda kT}}. \quad (2.3.1)$$

Ahol az I az emittált fény mennyisége, K arányossági tényező, N az alkáli atomok cm^3 -kénti száma a láng terében, f a sugárzást létrehozó elektronátmenet oszcillátorerőssége, l a láng rétegvastagsága, amelyen a sugárzás áthaladt, λ az emittált vonal közepének megfelelő hullámhossz, c a fénysebesség, k az egy atomra eső gázállandó, T az abszolút hőmérséklet.

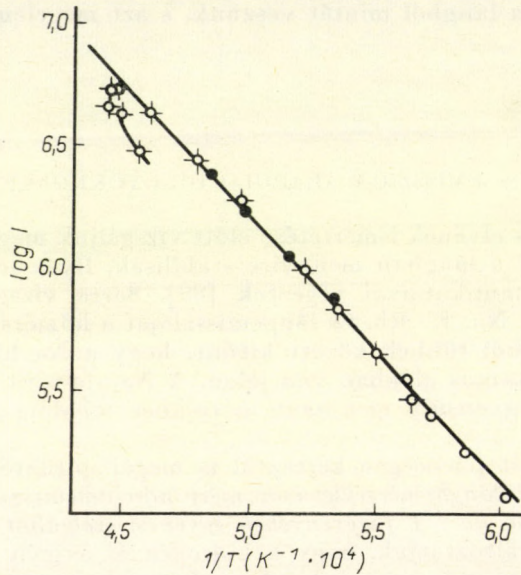
A lángban levő Na-koncentráció természetesen kiigazításra szorul abban az esetben, ha különböző gázösszetételű és hőmérsékletű lángokkal dolgozunk. A gázösszetétel alapján végzett helyesbítés során kiszámítjuk előbb az égés során beálló molszámváltozást. Az így adódó korrekció után figyelembe vesszük a gáznak a hőmérséklet változásával járó térfogatváltozását.

A 2.3.1. egyenlet logaritmusa

$$\log I = -\frac{b}{T} + c, \quad (2.3.2)$$

ahol b és c állandók. — Ezek értéke a fenti egyenlet segítségével kiszámítható, ha a hőmérsékletet úgy változtatjuk, hogy közben nem változik a lángba juttatott nátrium mennyisége.

A 60. ábra a nátrium esetében mutatja be a láng hőmérséklete és az emisszió közötti összefüggést. A legmagasabb lánghőmérsékletnél (legkisebb $1/T$ érték) a N_2/O_2 arány 4, a következőknél mérve 5, 6, 7. Az N_2/O_2 arány változásával a láng hőmérsékletén kívül változik a láng OH-koncentrációja is. Ez azonban — mint az ábrából kitűnik — a legmagasabb



60. ábra. A Na D vonal intenzitása a hőmérséklet függvényében. (Az egyenes a Na D gerjesztési energiájának felel meg.) Az azonos módon jelzett pontokat azonos N_2/O_2 -arányánál mérték

lánghőmérsékleteket — a legtöbb OH képződés esetét kivéve — nem változtatja meg a nátrium emissziójánál az elméletileg várt körülményeket. A Na tehát a H_2-O_2 -lángban legnagyobbbrészt mint atom van jelen.

b) A későbbiekben ismertetésre kerülő módszerek elsősorban azon a tényen alapulnak, hogy a nátrium a lángban nem képez mérhető mennyiségben hidroxidot. Az eljárások tárgyalása előtt fontos ezért, hogy ezt az állítást bebizonyítsuk. Egy másik módja az igazolásnak a fentiek mellett abból áll, hogy két láng használata mellett nagyobb nátriumkoncentrációnál vizsgáljuk meg a fény kibocsátását és a fényelnyelést. Nagyobb nátriumkoncentrációnál ugyanis az emisszióra érvényes a következő összefüggés:

$$I = K' (N \cdot f \cdot l)^{1/2} e^{-\frac{hc}{\lambda kT}} \quad (2.3.3)$$

Mérjük meg a két láng emisszióját, melyek mindegyikébe nátriumot porlasztunk, külön-külön. Majd olyan elrendezést alkalmazunk, hogy az egyik lángot optikai úton a másikkra és a másodikat a fotométerre képezzük le. A mérésekből a következő eredményt kapjuk:

$$I_{\text{kül}} = I_1 + I_2 - I_{1,2} \quad (2.3.4)$$

Az $I_{\text{kül}}$ az a számított intenzitás, amennyivel kisebb a két láng intenzitása együtt, mint külön-külön volt. I_1 és I_2 a két láng emissziója külön-külön. $I_{1,2}$ pedig az előbbieken leírt elrendezésnél a két láng által mutatott emisszió.

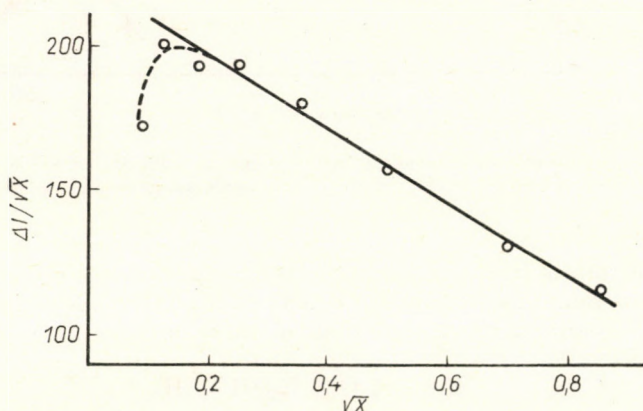
Ha a reakcióban a hőmérséklet nem változik, akkor az exponenciális tag a vizsgálat során állandó, tehát

$$I_{\text{kül}} = a(N_1 f_1 l_1)^{1/2} + a(N_2 f_2 l_2)^{1/2} - a(N_1 f_1 l_1 + N_2 f_2 l_2)^{1/2}. \quad (2.3.5)$$

Az egyenletet a binominális kifejtés után a következő egyszerű alakban írhatjuk:

$$\frac{I_{\text{kül}}}{\sqrt{N_2}} = g - h \sqrt{N_2}. \quad (2.3.6)$$

Ha a fenti kísérletnél az egyik lángban a nátriumkoncentrációt állandó értéken tartjuk, s a másik lángban a nátriumkoncentráció változik, az



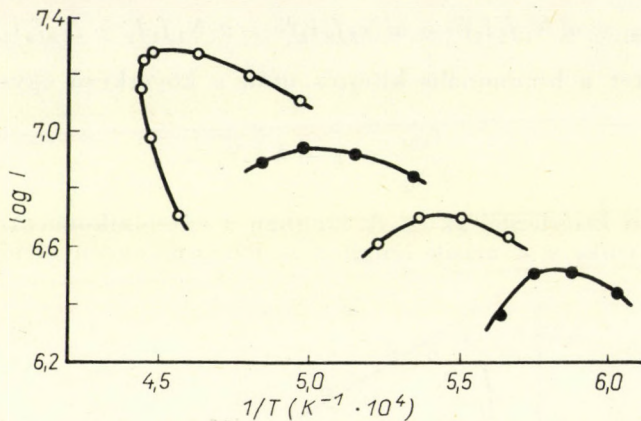
61. ábra. A 2.3.6. egyenlet igazolását célzó diagram. (A felhasznált vonal az Na D vonal volt.)

emissziókülönbség kielégíti a 2.3.6. egyenletet, feltéve, hogy a lángba jutott nátriummennyiség a lángban egyéb reakciókban nem vesz részt.

A 61. ábrán olyan eredményeket is bemutatunk, amelyeknél a nátrium D vonalán mért abszorpció az elméleti összefüggést a 2.3.6. egyenletnek megfelelően kielégíti. Igen alacsony nátriumkoncentrációnál ugyan jelentkezik az elméleti értéktől eltérés. Ennek oka ugyanabban keresendő, mint az előbbi ábrán látható eltérésé. Igen magas OH-, valamint konstans OH-koncentráció mellett igen alacsony nátriumatom-koncentráció az NaOH-képződésnek kedvez a lángban s az egyensúly eltolódik az utóbbi javára.

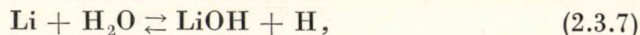
(A 61. ábrán bemutatott adatokat illetően a lángban levő nátrium koncentrációját természetesen atmoszférában kell kifejezni. Az atmoszférában megadott érték azonban azonos porlasztási és ködkeagulálási sebesség mellett egyenesen arányos a lángba porlasztott anyag koncentrációjával.)

A nátrium viselkedésétől teljesen elüt a lítiumé. A 62. ábra szerint a lítiumnak a rezonancia vonalon (670,8 nm) mért emissziója nem mutatja az elméletileg várt eredményt, ha a láng hőfokát a lángba kevert nitrogén segítségével változtatjuk. Ebben az esetben tehát az emisszió a láng hőmérsékletén kívül a láng összetételétől is függ.



62. ábra. A 670,8 nm-nél mért Li vonal intenzitása és a lánghőmérséklet közötti összefüggés. Az egyes görbék adatait azonos N_2/O_2 -aránynál mérték

SUGDEN és munkatársai a jelenség magyarázata kedvéért feltették, hogy ennek az anomális viselkedésnek az okát a láng OH-koncentrációja okozza. A lángban ugyanis a következő reakció zajlik le:



s az így termelt H a 2.1.11. szerint tart egyensúlyt az OH-val. Mivel a LiOH termikusan bomlik, ha egyensúly a rendelkezésre álló idő alatt létrejöhét, a következő egyensúlyi reakció írható fel:



Érvényes erre a következő egyensúlyi állandó

$$K_{Li} = \frac{p_{Li} \cdot p_{OH}}{p_{LiOH}}, \quad (2.3.9)$$

ahol a p az indexben jelzett komponensek parciális nyomását jelenti.

Jelöljük a p_{LiOH}/p_{Li} viszonyt Φ_{Li} -vel, s így:

$$K_{Li} = \frac{p_{OH}}{\Phi_{Li}}. \quad (2.3.10)$$

A lángba juttatott Li megoszlására ugyanakkor felírható:

$$[P_{Li}]_{\text{bevitt}} = [P_{Li}] + [P_{LiOH}] \cdot \quad (2.3.11)$$

Elvégezve a kiemelést:

$$[P_{Li}]_{\text{bevitt}} = [P_{Li}] (1 + \Phi_{Li}) \cdot \quad (2.3.12)$$

A lángba juttatott Li mennyisége a Na-emisszióból kiszámítható. Azonos molkoncentrációjú oldatok esetén ugyanis a Na-ról az előbbiekből bizonyítottakat figyelembe véve, fennáll a következő egyenlőség

$$[P_{Li}]_{\text{bevitt}} = [P_{Na}] \cdot \quad (2.3.13)$$

Az azonos lángok használata mellett az emisszió értékéből az oszcillátorerősségek figyelembevételével a koncentrációkat kiszámíthatjuk. (A Li oszcillátorerőssége [3] a 670,8 nm-nél fekvő vonalra 0,750, a Na-nál az 589,0-ra 1,00.)

Az emissziómérésekből kiadódik tehát a Φ értéke. Az utóbbiból pedig, az egyensúlyi állandó ismeretében kiszámítható az OH koncentrációja. A K_{Li} elméleti értéke a molekula vibrációs energiájának figyelembevételével:

$$K_{Li} = 7,6 \cdot 10^5 e^{-\frac{102}{RT}} \text{ atm [159]}. \quad (2.3.14)$$

A 62. ábrán látható anomália számításba vehető, ha az OH-koncentrációt a K_{Li} alapján kiszámítjuk. Ha az

1/T-vel szemben a $\log \frac{P_{OH}}{\Phi}$ értékét

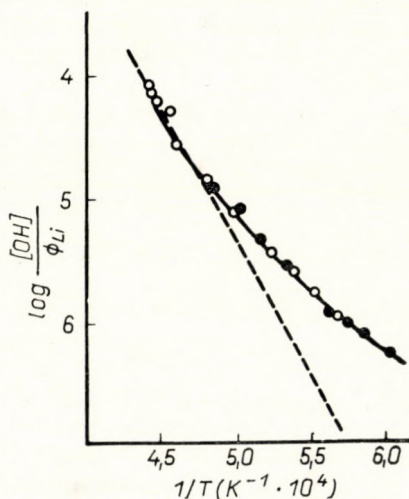
ábrázoljuk, a 63. ábrán látható eredményhez jutunk el. A grafikon egyben szemléletesen azt is mutatja,

21. TÁBLÁZAT

Gáz alakú alkálihidroxidok képződéshője gyökökből 0 K°-ra átszámítva kcal/molban

Li	102 ± 2
Na	80
K	87
Rb	90
Cs	92

hogy alacsonyabb hőmérsékleten a most már egy görbére került pontsorozat az elméletileg mért egyenestől eltér. Ennek okát a 2.3.7. egyenletben megadott reakció szolgálhatja. Ez a reakció ugyanis a



63. ábra. A 670,8 nm-nél mért Li vonal intenzitásából számított $\log \frac{[OH]}{\Phi_{Li}}$ és a lánghőmérséklet között fennálló összefüggés. (A szaggatott vonal az elméleti összefüggés.)

nagy aktiválási energia miatt a hőmérséklet csökkenésével mind lassabban megy végbe. Ebből pedig az következik, hogy a hőmérséklet csökkenésével az egyensúlytól mind távolabbra helyezkedünk el.

Nemcsak a Li-használható fel a lángban levő OH-koncentráció mérésére, hanem a Cs is. Ennek a hidroxidja a 21. táblázat szerint az alkálifémek között a litiumé után a legállandóbb. (A 21. táblázat az alkálifémek hidroxidjainak képződéshőjét tartalmazza.)

4. fejezet

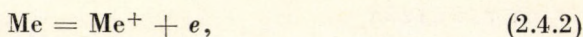
AZ IONIZÁCIÓ FELHASZNÁLÁSA AZ OH-GYÖKKONCENTRÁCIÓ MÉRÉSÉRE

Az ionizáció minőségi és mennyiségi követése

A magas hőmérsékletű gázokban bekövetkező ionizációt a *Saha*-egyenlet [148] írja le. Eszerint

$$\log K_i = - 5050 \frac{E_i}{T} + \frac{5}{2} \log T - 6,49 + \log \frac{g_{\text{Me}^+} \cdot g_e}{g_{\text{Me}}}, \quad (2.4.1)$$

ahol K_i az ionizációs állandó a Me fém esetén. E_i az ionizációs potenciál eV-ban kifejezve.* T az abszolút hőmérséklet. A g -k a megfelelő statisztikus súlyokat jelentik. Ezek kiszámíthatók az eredő belső kvantumszámokból, és pedig $g = 2I + 1$, azaz azonos értékűek, mint a multiplicitás. Az elektronnál a két irányú spin miatt a $g_e = 2$. Ilyen módon az alkálifémeknél az utolsó logaritmus zérus, mivel a g -k szorzata egyenlő eggyel. Ha nincs mellékreakció, akkor



illetve kismértékű ionizáció esetén felírható

$$K_i = \frac{[e]^2}{[M_e]} = \frac{[e]^2}{[A]}, \quad (2.4.3)$$

ahol $[A]$ jelenti a lángba vitt só mennyiségét. Mint az eddigiekben láttuk, a Na esetében gyakorlatilag nincs mellékreakció, mivel a lángban a nátrium nem képez számbajövő mennyiségben hidroxidot. Ennek következtében a Na gyakorlatilag atomosan van jelen a lángban. A láng egyéb alkotó-

* A jobboldali kifejezés első tagja előtt álló szorzó úgy adódik ki, hogy az energiát a cal/molról eV-ra számítottuk át, és a természetes logaritmusról áttértünk a 10-es alapúra.

$$\frac{23053}{2.303 \cdot 1.98} = 5050.$$

részeire nézve pedig az a feltétel, hogy mellékreakció nincs, azt jelenti, hogy azok a keletkező elektronnal nem rekombinálnának negatív ionokká vagy semleges atomokká.

Számos jelenség bizonyítja, hogy a lángban szabad elektronok vannak jelen. Így pl. a lángnak nagy a vezetőképessége, elnyeli a mikrohullámú energiát stb. A *Hall*-effektus alapján megállapítható, hogy a negatív komponens

22. TÁBLÁZAT

A Cs emisszióváltozása K és Rb jelenlétében

Cs-koncentráció, ionsúly/l	A zavaró ion		Emisszióváltozás %-ban	
	minősége	koncentrációja, ionsúly/l	852 nm-nél	894 nm-nél
10 ⁻⁴	K	10 ⁻⁴	+ 13	0
		10 ⁻³	+ 38	+ 32
		5 · 10 ⁻³	+126	+117
10 ⁻³		10 ⁻⁴	+ 6	+ 6
		10 ⁻³	+ 21	+ 19
		5 · 10 ⁻³	+ 49	+ 53
5 · 10 ⁻³		10 ⁻⁴	+ 4	+ 3
		10 ⁻³	+ 8	+ 3
		5 · 10 ⁻³	+ 16	+ 14
10 ⁻⁴	Rb	10 ⁻⁴	0	0
		10 ⁻³	+ 52	+ 90
		5 · 10 ⁻³	+203	+290
10 ⁻³		10 ⁻⁴	0	0
		10 ⁻³	+ 21	+ 22
		5 · 10 ⁻³	+ 76	+ 76
5 · 10 ⁻³		10 ⁻⁴	0	0
		10 ⁻³	+ 3	+ 5
		5 · 10 ⁻³	+ 14	+ 15

nagy mozgékonyaságú (2500—4000 cm sec⁻¹ 1 Vcm⁻¹ feszültségesés mellett) s ugyanakkor a pozitív komponens kis mozgékonyaságú (1—2 cm sec⁻¹ ugyancsak 1 Vcm⁻¹ feszültségesés mellett).

Az ionizáció jelensége a következő kvalitatív kísérletből is megfigyelhető.

Juttassunk a 2700 C° hőmérsékletű hidrogén—oxigén-lángba céziumot. A céziumsó a lángban emittál, s az egymástól jól szétválasztható dublett vonalán (852 nm és 894,4 nm) mérjük a Cs emisszióját. Ha ezután változtatlan Cs koncentráció mellett a porlasztásra kerülő oldathoz Rb-sót adagolunk, azt tapasztaljuk, hogy a Rb-só adagolása a céziumsó-oldathoz megnöveli a Cs emisszióját. Az Rb-só vizes oldatánál (Cs nincs ez esetben az oldatban) meggyőződünk előzőleg arról, hogy a Rb-t nem szennyezi Cs. A jelenség természetesen fordítva is lejátszódik. *A Cs megnöveli a Rb-emissziót.* Az emissziónövekedés mértékéről a 22. táblázat nyújt felvilá-

gosítást, ahol a K hatását is feltüntettük a Cs emissziójára. A Rb-ra gyakorolt hatást a 23. táblázat foglalja össze [143].

A könnyen ionizálódó három alkálifém közül a káliumnál tapasztalható a legkisebb emissziónövelő hatás. A 24. táblázat szerint a K emisszióját sem növelik lényegesen a Rb és Cs.

23. T Á B L Á Z A T

A Rb emisszióváltozása K és Cs jelenlétében

Rb-koncentráció, ionsúly/l	A zavaró ion		Emisszióváltozás %-ban 780 nm-nél
	minősége	koncentrációja, ionsúly/l	
10 ⁻⁴	K	10 ⁻⁴	+ 9
		10 ⁻³	+ 9
		5 · 10 ⁻³	+ 76
10 ⁻³		10 ⁻⁴	+ 9
		10 ⁻³	+ 11
		5 · 10 ⁻³	+ 49
5 · 10 ⁻³		10 ⁻⁴	+ 2
		10 ⁻³	+ 4
		5 · 10 ⁻³	+ 11
10 ⁻⁴	Cs	10 ⁻⁴	+ 2
		10 ⁻³	+ 52
		5 · 10 ⁻³	+126
10 ⁻³		10 ⁻⁴	0
		10 ⁻³	+ 19
		5 · 10 ⁻³	+ 58
5 · 10 ⁻³		10 ⁻⁴	+ 1
		10 ⁻³	+ 3
		5 · 10 ⁻³	+ 15

A három táblázat adatai mellett szólnak, hogy a lángban olyan reakció megy végbe, amelyik az atomos fémkoncentrációt megnövelte. Ezzel szemben *analitikailag mérhető emisszióváltozást nem tapasztalunk, ha a Cs, Rb vagy K mellé a fenti koncentrációk mellett a hidrogén—oxigén-lángba nátriumot adagolunk.* Az alkálifémek most említett tagjai és a Na között ugyanis ionizációs potenciálban nagy különbség van.

Az alkálifémeknek az előbbi táblázatokból látható egymásra gyakorolt hatása a lánghőmérséklet csökkenésével nagymértékben csökken. Ezt szemlélteti a 25. táblázat [137]. A hőmérséklet azáltal csökken, hogy a lángba indifferens gázt (nitrogént) juttatunk. A gyakorlatban úgy oldjuk ezt meg, hogy az oxigén helyébe különböző nitrogéntartalmú oxigén—nitrogén keveréket alkalmazunk. A gáz összetételének változása nem okoz lényeges gázáramlásváltozást, mivel a nitrogén és oxigén belső súrlódása közel egyenlő.

24. T Á B L Á Z A T

A K emisszióváltozása Rb és Cs jelenlétében

A koncentráció, ionsúly/l	A zavaró ion		Emisszióváltozás 770 nm-nél
	minősége	koncentrációja, ionsúly/l	
10 ⁻⁴	Rb	10 ⁻⁴	+ 4
		10 ⁻³	+ 6
		5 · 10 ⁻³	+26
10 ⁻³		10 ⁻⁴	+ 2
		10 ⁻³	+ 5
		5 · 10 ⁻³	+24
5 · 10 ⁻³		10 ⁻⁴	0
		10 ⁻³	+ 3
		5 · 10 ⁻³	+ 8
10 ⁻⁴	Cs	10 ⁻⁴	0
		10 ⁻³	+22
		5 · 10 ⁻³	+43
10 ⁻³		10 ⁻⁴	+ 1
		10 ⁻³	+11
		5 · 10 ⁻³	+27
5 · 10 ⁻³		10 ⁻⁴	0
		10 ⁻³	+ 7
		5 · 10 ⁻³	+13

A táblázat adatai szerint elérhető olyan hőmérséklet, amelynél az emisszió gyakorlatilag a Cs esetén sem emelkedik, ha a lángba más jól ionizálódó alkálifémet juttatunk.

Elvileg ez a módszer tehát két jól ionizálódó fém közös oldatában az emisszió növekedésének számszerű megfigyelése útján lehetőséget nyújt az

25. T Á B L Á Z A T

Összefüggés az ionizációs zavarás és a láng hőmérséklet között

Cs- koncentráció, ionsúly/l	Rb- koncentráció, ionsúly/l	% -os emisszió növekedés			
		1	2	3	4
		gázkeverék			
10 ⁻⁴	5 · 10 ⁻³	45	33	0	0
10 ⁻³	5 · 10 ⁻³	15	11	1	3
5 · 10 ⁻³	5 · 10 ⁻³	8	5	2	0

Jelmagyarázat : 1 gázkeverék: hidrogén—oxigén; 2 gázkeverék: hidrogén—(70% oxigén + 30% nitrogén); 3 gázkeverék: hidrogén—(52% oxigén + 48% nitrogén); 4 gázkeverék: hidrogén—(20% oxigén + 80% nitrogén)

ionizációs jelenségek mennyiségi értékeléséhez is. Gyakorlatilag azonban csak a nagyon magas hőmérsékletű lángokban, és csak az alkálifémek utolsó tagjainál lehetne az eljárást használni. Emellett nehezíti a számítást az a körülmény is, hogy ezek az alkálifémek hidroxidot is képeznek a lángban.

Egy következő könyvünkben részletesen tárgyaljuk az előbbieken ismertetettek analitikai jelentőségét, elméleti felhasználását azonban nem tárgyaljuk, hanem helyette részletesen térünk ki a mikrohullámú elnyelés módszerének ismertetésére.

A mikrohullámú elnyelés módszere

BELCHER és SUGDEN [14] a láng elektronkoncentrációjának meghatározására a cm-es hullámok használatán alapuló eljárást dolgozott ki. A vizsgáló berendezés oszcillátorból, hullámvezetőből és az energiaelnyelés mérésére alkalmas egységből áll.

Ha a mérő körfrekvencia ω , akkor ω_c ütközési frekvencia mellett a gáznak az elektronoktól származó elektromos vezetőképessége az alábbi:

$$\sigma = \frac{e^2}{m} \cdot \frac{\omega_c}{\omega^2 + \omega_c^2} n, \quad (2.4.4)$$

ahol e az elektron töltése, m az elektron tömege, n az elektronok száma a gáz 1 cm³-ében.

A sugárzás a gázon áthaladtában éppen általa gyengül, hogy a láng komponenseivel kölcsönhatásba lép. A lángon áthaladó sugárzásra felírható, hogy arányos $e^{-\kappa x}$ -el, ha κ az elnyelési koefficiens, x pedig az a rétegvastagság, amelyen a sugárzás áthalad.

Erre a koefficiensre elméleti alapon kiszámítható, hogy

$$\kappa^2 = \frac{\omega^2 \mu}{2C_0^2} \left[\sqrt{\varepsilon^2 + \left(\frac{4\pi\sigma}{\omega} \right)^2} - \varepsilon \right], \quad (2.4.5)$$

ahol μ a mágneses permeabilitás, C_0 a fénysebesség vákuumban, ε a dielektromos állandó.

Amennyiben a gyök alatti második tag nagyon kicsiny, első közelítésként a binominális sorbafejtés első tagjánál megállunk, elvégezzük az ε -vel való egyszerűsítést.

σ értékének behelyettesítése után a következőt kapjuk:

$$\kappa = \frac{2\pi}{C_0} \frac{e^2}{m} \frac{\omega_c}{\omega^2 + \omega_c^2} \sqrt{\mu} \cdot n. \quad (2.4.6)$$

A κ -t itt neperben fejeztük ki. Amennyiben áttértünk ehelyett a db/cm kifejezésre, akkor figyelembe kell venni, hogy 1 db megfelel 8,68 nepernek, mert

$$V_{dl} = 20 \log \frac{U_2}{U_1} = \frac{20}{2,303} \ln \frac{U_2}{U_1} = 8,68 V_{nep}. \quad (2.4.7)$$

Decibelre átvérve tehát

$$\beta = \frac{2\pi e^2}{m C_0} n 8,68 \sqrt{\mu} \frac{\omega_c}{\omega^2 + \pi_c^2}, \quad (2.4.8)$$

azaz

$$\frac{1}{\beta} = \frac{\omega^2}{a\omega_c} + \frac{\omega_c}{a}, \quad (2.4.9)$$

ahol β az attenuációs koefficiens, a pedig a 2.4.8. képlet szerinti tényezőt jelenti.

A mérési eredmények alapján megállapíthatjuk az $1/\beta$ értékét az ω^2 függvényében. Ebből kiszámíthatjuk az ütközési frekvenciát (ω_c) és az elektronkoncentrációt. A számítás a következő. Leolvassuk diagramról az $\omega^2 - 1/\beta$ diagram iránýtangensét és az egyenes metszéspontját az $1/\beta$ tengellyel, s ezekből

$$\frac{\text{az } 1/\beta \text{ tengely metszéspontja}}{\text{iránýtangens}} = a\omega_c \frac{\omega_c}{a} = \omega_c^2, \quad (2.4.10)$$

továbbá

$$\frac{1}{\text{iránýtangens} \cdot \text{az } 1/\beta \text{ tengely metszéspontja}} = \frac{a}{\omega_c} \cdot a\omega_c = a^2. \quad (2.4.11)$$

Az a az anyagi állandókon és a fénysebességen, valamint a π -n kívül csak az elektronszámot tartalmazza (ha elhanyagoljuk $\sqrt{\mu}$ -t). Az a -ból az n meghatározható.

A vizsgálatokból megállapítást nyert, hogy a sómentes láng az 1,2 cm-es hullámhosszú sugárzást elnyeli. Nem jelentkezik elnyelés sem a 8 cm-es, sem a 3 cm-es, sem a 10 cm-es hullámtartományban. 1,2 cm-es hullám esetén az elnyelés oka a láng vízgőztartalma.

Szénhidrogén—levegő-lángban az elektronkoncentráció 10^{11} elektron/cm³ körül van, ha az alkálifémsó mennyisége kb. 10^{-3} % (az összes nyomás %-ában kifejezve), szükséges ezért, hogy az elektronok közepes szabad úthosszát ne befolyásolja az anion minősége, ill. mennyisége. (Ez a feltétel a fenti nyomásérték mellett még teljesül.)

Az ütközési frekvencia 2000 K° hőmérsékleten, 1 atm nyomáson $8,8 \cdot 10^{10}$ sec⁻¹-nek adódik.

Az ütközési frekvencia elméleti úton is kiszámítható értéke

$$\omega_c = p d^2 \pi (2 m \pi k T)^{-\frac{1}{2}}, \quad (2.4.12)$$

ahol $p = 1$ atm = 10^6 din/cm², $T = 2000$ K°, $d = 3 \cdot 10^{-8}$ cm esetén

$$\omega_c = 7 \cdot 10^{10} \text{ sec}^{-1},$$

ami jó egyezésben van a fenti kísérleti értékkel.

Ha a kísérleti ω_c értékét helyesnek fogadjuk el, a 2.4.8. egyenlet segítségével számszerűen is kifejezhetjük bármelyik hőmérsékleten az attenuáció

és az elektronkoncentráció között fennálló összefüggést. 2000 K°-on 1 atm. nyomás mellett az összefüggés a következő:

$$n = 2,6 \cdot 10^{11} \beta, \quad (2.4.13)$$

WILLIAMS [185] az elektronkoncentráció mérésére elvben hasonló módot ajánl. A lángot önindukciós tekeresbe helyezi, amelyet lazán csatlakoztat rezgőkörhöz, s a rezgőkör Q -jának (jósági tényezőjének) eltolódását méri.

Az ionizáció mérése a lángba helyezett elektróddal

Az elektronkoncentráció mérésére közvetett úton más módszerek is alkalmasak. Így pl. MATTON [115] azt ajánlja, hogy mérjük meg a lángban a pozitív ionok számát. Elvégezhetjük ezt oly módon, hogy a lángba nagy negatív potenciálra töltött fémelektrodát viszünk be. Ez a pozitív ionokat összegyűjti. Feltételezve, hogy a lángban fennáll a láng egészének elektromos semlegessége (azaz $n_+ = n_-$), akkor a pozitív ionok számával a negatív részecskék száma egyenlő. Mint ezt a későbbiekben látni fogjuk, ez utóbbi ugyan nem teljesen azonos az elektronok számával, haloidionok távollétében azonban azzal közel egyenlő.

A láng különböző helyein a mérhető pozitív ionszám annak függvénye, hogy milyen sebességű az égészónában képződő ionok rekombinációja. Ez viszont egyszerű másodrendű kinetikai egyenlettel leírható:

$$dn = -kn^2 dt \quad (2.4.14)$$

illetve integrálva

$$n = \frac{n_0}{1 + n_0 kt}, \quad (2.4.15)$$

ahol k a rekombináció sebességi állandója, n_0 a reakciózónában képződő elektronok száma, t pedig az az idő, ami alatt az ionok a keletkezési helyről a tér vizsgált helyére jutnak el.

A fenti vizsgálati módszer alkalmazását természetesen korlátozza az a körülmény, hogy csak olyan lángokban használható, amelyeknek hőmérséklete a bevitt próbatest olvadáspontjánál kisebb. További nehézséget jelent az a körülmény is, hogy nehéz olyan szigetelést biztosítani, amely lehetővé tenné a fellépő kis ionáramok mérését.

A negatív potenciálú elektródra érkező pozitív ionok, illetve a pozitív potenciálú elektródra érkező elektronok, áramot hoznak létre. Ennek nagyságát az Eyring-féle abszolút reakciósebességi elmélettel a következő képlet segítségével fejezhetjük ki [28]:

$$I = e \cdot n_e \cdot k \cdot T(2\pi m_e kT)^{-\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{eV}{kT}}, \quad (2.4.16)$$

ahol e az elektron töltése, m_e az elektron tömege, eV pedig azt az energia-különbséget jelenti, ami a lángban levő elektronok és az elektród felületén levő elektronok között fennáll. n_e jelenti az elektronok számát és I jelenti

az áramsűrűséget. Ha az elektród potenciáljának függvényében ábrázoljuk az áramsűrűséget, a potenciáltengelyen levő metszéspontból a 2.4.16. képlet felhasználásával kiszámíthatjuk az n_e értékét.

A pozitív ionszámot szintén megkaphatjuk. Ennek értéke

$$n_+ = \frac{m_+}{e \cdot r} (2\pi m_+ kT)^{-\frac{1}{2}} \frac{di}{dx}, \quad (2.4.17)$$

ahol m_+ a pozitív ion tömegét, e az elektron töltését, r az elektród sugarát, a differenciálhányados pedig az áramerősségnek a lángban a hely szerinti változását jelenti. Az utóbbi függvény nem tartalmaz exponenciális tagot, mert a negatív elektród körül tértöltés alakul ki, melynek nagysága a próba feszültségétől függ. Az áramot a tértöltés nagysága szabályozza.*

Az ionizáció mérése a láng elektromos vezetőképessége alapján

KINBARA és NAKAMURA [179] az ionizációt a láng elektromos vezető-képessége segítségével méri. Elektródokként 0,2 mm átmérőjű Pt-drótok szolgálnak, melyeket az elektród végétől számított 0,2—0,3 mm távolsáig ömlesztett kvarchüvely vesz körül. Az elektródok egymás között mért távolsága 1,2 mm. A kísérletek szerint ez a távolság megfelelő. A két elektródra 1,5 V egyenfeszültséget adunk, s érzékeny galvanométerrel (10^{-10} A) észleljük az áramerősséget. Hibát okoz, ha a láng hőfoka olyan magas, hogy az ömlesztett kvarc szigetelése már nem kielégítő. Ez a körülmény oly módon vehető számításba, hogy a lángba egyező távolságra beállított, de ömlesztett kvarccal teljesen bevont két elektródot helyezünk, és az azokon átfolyó áramot levonjuk az előbbi áramerősségből.

Az elektródos ionizációmérés értékelése

Az elektródos módszerek azzal tűnnek ki, hogy a méréshez használt szilárd felület igen kicsiny. Így a láng különböző helyeit végigtapogathatjuk velük. Módunkban áll tehát a lángot ezek segítségével jól feltérképezni. Ezzel szemben a mikrohullámtechnikával a mérés cm nagyságrendű távolságokra lokalizálható csak, mivel ott cm-es hullámokat alkalmazunk az ütközési frekvencia értéke miatt.

A lángfotometria elméleti műveléséhez, a lángban lezajló reakció értelmezéséhez azonban a cm hullámhosszúságú sugárzás használata kielégítő, mivel a lángfotométereken optikailag leképzett és emissziómeghatározáshoz felhasznált lángrészt is cm nagyságrendű. A lángfotometriás és cm hullámelnyelési módszernél tehát kb. azonos módon átlagolunk a láng terében.

* A 2.4.17. képlet a hőmérsékletet is egyszerű összefüggésben tartalmazza. Felhasználhatjuk tehát a pozitív ionok mennyiségének ismeretében a hőmérséklet számítására is.

Más a helyzet, ha a lángreakciók tanulmányozása érdekében a láng különböző helyeit vizsgáljuk meg. Ez esetben igen kis térrészre kell korlátoznunk a méréseredményt, ha a mérésekből elméleti következtetést is leóhajtunk vonni. A szilárd próbatestekkel végzett mérésekből megállapítható, hogy a maximális ionizáció helye az égési zóna. Ettől felfelé haladva az ionkoncentráció értéke csökken.

26. TÁBLÁZAT

Ionkoncentrációértékek a lángba jutó alkálifémsók esetén. Felhasznált láng a propán—levegő-láng

Só		Alkáliatom konc., atom/cm ³ 2190 K°-on	Ionkoncentráció ion/cm ³			
minősége	koncentrációja, mol/l		T = 2191 K°		T = 1500 K°	
			elméleti	talált	elméleti	talált
LiCl	0,1	19,6 · 10 ¹³	1,49 · 10 ¹¹	2,12 · 10 ⁸	1,99 · 10 ⁸	2,63 · 10 ⁸
	1,0	19,6 · 10 ¹³	4,7 · 10 ¹¹	4,21 · 10 ⁸	6,3 · 10 ⁸	5,23 · 10 ⁸
NaCl	0,01	1,96 · 10 ¹³	8,99 · 10 ¹¹	3,74 · 10 ⁸	1,58 · 10 ⁸	4,64 · 10 ⁸
	0,1	19,6 · 10 ¹³	2,84 · 10 ¹¹	9,57 · 10 ⁸	4,98 · 10 ⁸	11,9 · 10 ⁸
	1,0	196 · 10 ¹³	8,99 · 10 ¹¹	32,0 · 10 ⁸	15,8 · 10 ⁸	39,8 · 10 ⁸
KCl	0,01	1,96 · 10 ¹³	7,4 · 10 ¹¹	16,3 · 10 ⁸	35,2 · 10 ⁸	20,2 · 10 ⁸
	0,1	19,6 · 10 ¹³	2,34 · 10 ¹²	49,3 · 10 ⁸	112,0 · 10 ⁸	59,8 · 10 ⁸
RbCl	0,01	1,96 · 10 ¹³	1,13 · 10 ¹²	33,6 · 10 ⁸	60 · 10 ⁸	41,8 · 10 ⁸
	0,1	19,6 · 10 ¹³	3,56 · 10 ¹²	133 · 10 ⁸	190 · 10 ⁸	165 · 10 ⁸
CsCl	0,01	1,96 · 10 ¹³	2,44 · 10 ¹²	72,4 · 10 ⁸	199 · 10 ⁸	90 · 10 ⁸
	0,1	19,6 · 10 ¹³	7,71 · 10 ¹²	240 · 10 ⁸	628 · 10 ⁸	286 · 10 ⁸

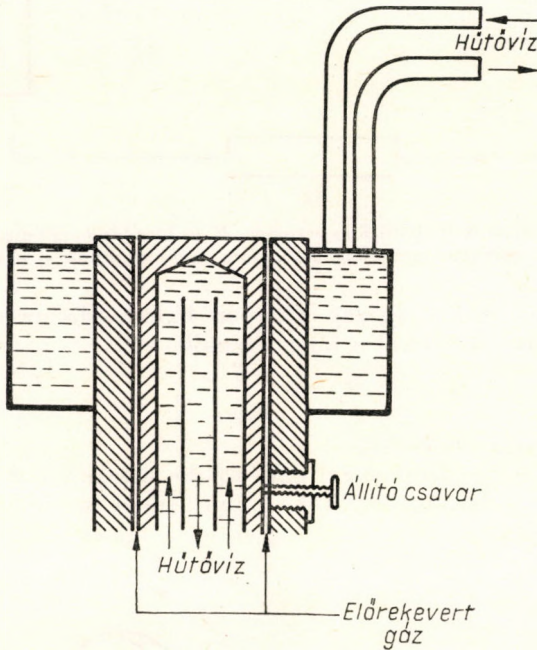
Az eljárás hátránya, hogy a szilárd próbatest a magas hőmérsékletű lángot nagymértékben hűtheti. Az ebből eredő hiba függ a próbatest nagyságától, továbbá a láng hőmérsékletétől. Erre a jelenségre mutat rá a 26. táblázat [185], ahol különböző alkálifémek elméleti (*Saha*-egyenlet szerinti) és szondával (0,063 cm átmérőjű Pt-drót negatívra töltve) megállapított ionkoncentráció-értékeit mutatja be 2190 K°-os és 1500 K°-os lángban. A láng propán—levegő-láng.

A láng elektromos vezetőképessége az égészónában

A láng elektronkoncentrációjának egészen sajátos mérési módszerét dolgozta ki PONCELET, BERENDSEN és VAN TIGGELEN [130]. Módszerük a lassú és gyors, alacsony és magas hőmérsékletű lángokban végzendő vizsgálatokra egyaránt alkalmas. A módszer egyaránt kiküszöböli a szilárd elektródoknak azt a hátrányát, hogy zavarják a lángfront alakját, valamint a legelőször ismertetett cm-hullámú módszer hátrányát, hogy csak nagy

rétegvastagságra szolgáltat átlagértéket. Ezzel a módszerrel azonban elektronkoncentrációra vonatkozóan csak a láng reakciózónájáról kapunk értékes adatokat.

A *PBT* (*Poncelet—Berendsen—van Tiggelen*)-eljárás azon alapszik, hogy az ionizáció vizsgálatát a lángfront vezetőképessége alapján számítjuk ki. A vizsgálatokhoz használt berendezést a 64. ábra szemlélteti. Az



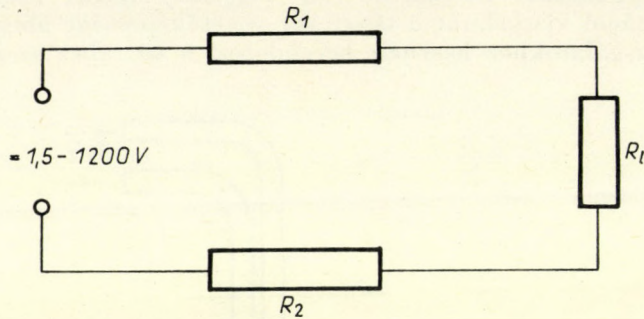
64. ábra. A *PBT*-módszerhez használt égő vázlata

elektrodokon egyúttal a lángot alkotó gázkeverék áramlik be a lángtérbe. A belső vízhűtéses elektród és a külső, szintén vízzel hűtött elektród elektromosan egymástól szigetelt. A belső elektród helyzetét három csavarral állíthatjuk. A lángot alkotó előrekevert gáz a két elektród között áramlik ki. Az elektródokra változtatható feszültséget kapcsolunk, s ha a láng ég, az elektródokon áram folyik át. A *PBT*-módszernél ebből számítjuk ki a láng fajlagos vezetőképességét.

Az eljárás elvi alapjait könnyebben látjuk át, ha a lángot egyszerű elektromos elemekkel helyettesítjük (65. ábra). Az elektródok és a láng közötti szakaszok ellenállását jelentse R_1 és R_2 , a reakciózónáét pedig R_l ellenállás. A körön átfolyó áramerősség i alkalmazott feszültség mellett

$$i = \frac{U}{R_1 + R_2 + R_l} \quad (2.4.18)$$

A 66. ábrából vehetők ki a láng fontosabb adatai, melyekkel az R_l számítható. A lángfront szélessége legyen d , a kúp alkotója l , s a láng hossza (a kör alakú égőnél) legyen L . Ez utóbbi kifejezhető annak a körnek a suga-



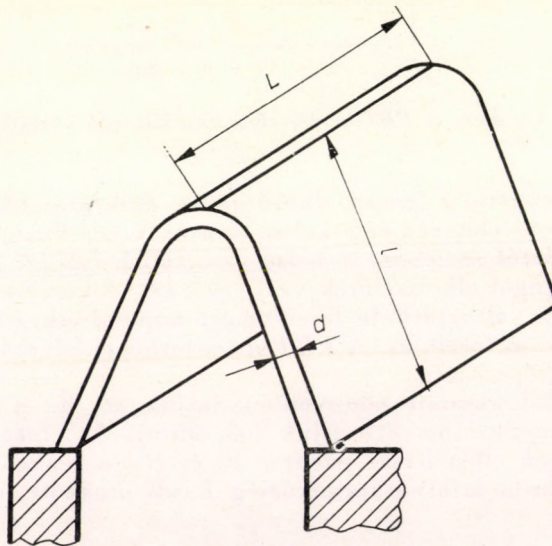
65. ábra. A láng ellenállás helyettesítő kapcsolása. R_1 és R_2 a láng égészónája és az elektródok között mérhető ellenállás, R_l a láng égészónájának ellenállása

rával, amelyik az elektródhézag közepén halad. Ha az utóbbi r , akkor $L = 2\pi r$. A fenti adatokkal a láng ellenállása

$$R_l = \rho \frac{l}{d2\pi r}, \quad (2.4.19)$$

ahol ρ a láng fajlagos ellenállása.

A 2.4.19. egyenlet adatai közül nehézségbe ütközik a d és l meghatározása. Célszerűbb tehát, ha helyükbe könnyebben mérhető mennyiségeket veszünk figyelembe.



66. ábra. A láng égészónájának fontosabb adatai

A láng sebessége (u_f) kifejezhető az éghető gáz térfogati sebességének (v_t) és a láng felületének (S) hányadosaként. Az utóbbi helyébe első közelítésként felírhatjuk, hogy

$$S = 2 \pi r l. \quad (2.4.20)$$

Így tehát

$$u_f = \frac{v_t}{2 \pi r l}. \quad (2.4.21)$$

Ebből kifejezve l -t és a 2.4.19-be behelyettesítve, a következő eredményre jutunk:

$$R_l = \varrho \frac{v_t}{(2 \pi r)^2 u_f d}. \quad (2.4.22)$$

A lángsebesség és a láng vastagságának szorzata azonban kifejezhető a láng középhőmérsékletével (T). A 2.4.23. egyenlet a középhőmérsékletet definiálja

$$T = T_0 + 0,74 (T_f - T_0), \quad (2.4.23)$$

ahol T_0 a friss gáz, T_f az égett gáz hőmérséklete. A lángsebesség és láng vastagságát tartalmazó kifejezés a következő alakú [195]:

$$u_f \cdot d = 9,6 \cdot 10^{-3} (T)^{1/2}. \quad (2.4.24)$$

Ezzel a 2.4.22. tovább így alakul

$$R_l = \varrho \frac{v_t}{(2 \pi r)^2 \cdot 9,6 \cdot 10^{-3} (T)^{1/2}}. \quad (2.4.25)$$

Az utóbbit a 2.4.18. egyenletbe helyettesítve a következő képletet kapjuk.

$$i = \frac{U}{R_1 + R_2 + \varrho \frac{v_t}{(2 \pi r)^2 \cdot 9,6 \cdot 10^{-3} (T)^{1/2}}}. \quad (2.4.26)$$

Képezzük ennek reciprokát, s határozzuk meg az $(1/i) - v_t$ összefüggés iránytangensét;

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\varrho}{(2 \pi r)^2 \cdot 9,6 \cdot 10^{-3} (T)^{1/2} U}. \quad (2.4.27)$$

Az egyenletből ϱ meghatározható, U és r értékét ugyanis mi szabjuk meg, a T pedig mérhető. A 2.4.27. egyenletből kiadódik, hogy a láng fajlagos vezetőképessége

$$\sigma = \frac{1}{\varrho} = \frac{1}{9,6 \cdot 10^{-3} (2 \pi r)^2 T^{1/2} U \operatorname{tg} \alpha}. \quad (2.4.28)$$

A fajlagos vezetőképesség értékéhez más úton is eljutunk. Felírható ugyanis a vezetésben részt vevő komponensek mozgékonyságának (k) segítségével is.

$$\sigma = ne (k_+ + k_-), \quad (2.4.29)$$

ahol n a részecskék számát, e pedig az elektron töltését jelenti.

Az elektronok mozgékonyága a lángban végzett *Hall*-effektus-mérések szerint több ezerszerese a kationokénak. Az utóbbi tehát elhanyagolható az előbbi mellett. Az így egyszerűsödött kifejezést a σ helyébe írva végeredményként a következő kifejezést kapjuk

$$n = \frac{1}{9,6 \cdot 10^{-3} (2\pi r)^2 T^{1/2} \operatorname{tg} \alpha e k \cdot U} \quad (2.4.30)$$

Ha az iránytangens számításához az áramerősséget amperben, a gázsebességet liter/perc-ben, az r -t cm-ben, az U -t voltban adjuk meg s be-

27. TÁBLÁZAT

Acetilén—oxigén—nitrogén-láng elektronkoncentrációja

$\frac{C_2H_2}{C_2H_2 + O_2}$	$N_2\%$	u_j , l/min	T_j , K°	T , K°	$\operatorname{tg} \alpha$	ρ , ohm	n elektron/cm ³
0,200	71	114	2150	1665	$2,74 \cdot 10^3$	$27,35 \cdot 10^5$	$1,52 \cdot 10^{10}$
	73	101	2095	1623	$7,94 \cdot 10^3$	$74,20 \cdot 10^5$	$0,56 \cdot 10^{10}$
	76	75	2010	1558	$45,20 \cdot 10^3$	$416,0 \cdot 10^5$	$0,10 \cdot 10^{10}$
0,263	71	153	2355	1818	$0,37 \cdot 10^3$	$3,68 \cdot 10^5$	$11,23 \cdot 10^{10}$
	73	133	2290	1770	$0,63 \cdot 10^3$	$6,17 \cdot 10^5$	$6,76 \cdot 10^{10}$
	76	109	2215	1715	$1,32 \cdot 10^3$	$12,90 \cdot 10^5$	$3,24 \cdot 10^{10}$
	79	81	2100	1626	$6,55 \cdot 10^3$	$61,40 \cdot 10^5$	$0,68 \cdot 10^{10}$
0,313	71	162	2460	1895	$0,22 \cdot 10^3$	$2,21 \cdot 10^5$	$18,63 \cdot 10^{10}$
	73	144	2370	1830	$0,36 \cdot 10^3$	$3,55 \cdot 10^5$	$11,75 \cdot 10^{10}$
	76	111	2270	1755	$0,73 \cdot 10^3$	$7,08 \cdot 10^5$	$5,89 \cdot 10^{10}$
	79	81	2155	1668	$1,62 \cdot 10^3$	$15,40 \cdot 10^5$	$2,69 \cdot 10^{10}$
	81	60	2025	1569	$6,22 \cdot 10^3$	$57,30 \cdot 10^5$	$0,73 \cdot 10^{10}$
0,357	71	149	2490	1920	$0,30 \cdot 10^3$	$3,08 \cdot 10^5$	$13,50 \cdot 10^{10}$
	73	122	2390	1845	$0,47 \cdot 10^3$	$4,68 \cdot 10^5$	$8,91 \cdot 10^{10}$
	76	92	2290	1770	$0,89 \cdot 10^3$	$8,71 \cdot 10^5$	$4,79 \cdot 10^{10}$
	79	58	2135	1653	$1,83 \cdot 10^3$	$17,30 \cdot 10^5$	$2,40 \cdot 10^{10}$

helyettesítjük a 2.4.30. képletbe e értékét ($4,8 \cdot 10^{-10} e \cdot s \cdot e$), továbbá k értékéül elfogadjuk az irodalomban megadott 2500-t [186] [124], a képletünk a következő alakot nyeri:

$$n = \frac{5,36 \cdot 10^{16}}{r^2 \operatorname{tg} \alpha (T)^{1/2} \cdot U} \quad (2.4.31)$$

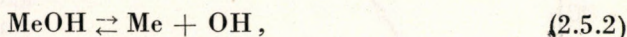
A *PBT*-módszerrel kapható eredmények közül néhányat a 27. táblázat mutat be.

OH-GYÖKKONCENTRÁCIÓ MÉRÉSE IONIZÁCIÓ SEGÍTSÉGÉVEL.
Li-Na-MÓDSZER

A lángban létrejött atomok egy része az előbbi fejezetben leírtak szerint ionizálódik. Az egyensúlyi reakcióban termelt elektronok számát az atomkoncentráció szabja meg. Ha tehát az atomkoncentráció valamilyen oknál fogva megváltozik, akkor a jól mérhető ionizációból az atomos koncentrációt befolyásoló reakcióra következtethetünk. Ilyen módszert ír le SMITH és SUGDEN [159]. A mérés kiindulását a *Saha*-egyenlet alkotja. Egyensúly esetén (2.4.2.)

$$K_i = \frac{[e]^2}{P_{\text{Me}}} . \quad (2.5.1)$$

Ha a hidroxidképződés tekintélyes mértékű,



akkor ennek a folyamatnak egyensúlyi állandója

$$K_t = \frac{P_{\text{Me}} \cdot P_{\text{OH}}}{P_{\text{Me OH}}} . \quad (2.5.3)$$

Korrigáljuk a 2.5.1. egyenletet az utóbbi egyensúly figyelembevételével, s vezessük be a következő jelölést

$$\Phi = \frac{P_{\text{OH}}}{K_t} = \frac{P_{\text{MeOH}}}{P_{\text{Me}}} . \quad (2.5.4)$$

Ezzel az 2.5.1. egyenlet a következő alakra hozható

$$K_i = \frac{[e]^2 (1 + \Phi)}{P_f} . \quad (2.5.5)$$

A képletben p_f a lángba juttatott összes fématomok parciális nyomását jelenti.

A láng terében az elektronkoncentrációt nem csak az a körülmény csökkentheti, hogy az ionizációban részt vevő fém koncentrációja a hidroxidképződési reakció miatt csökken. A csökkenés azáltal is bekövetkezhet, ha a láng terében levő komponensek elektront felvéve negatív ionokká alakulnak. Ilyen szempontból számításba jöhet az OH-gyök, a halogénatomok stb. Hogy ez a folyamat milyen mértékig játszódik le, egyéb tényezők mellett függ az illető komponens elektronaffinitásától is. Ha ezt a reakciót egyelőre figyelmen kívül hagyjuk, a *Saha*-egyenlet az előbb felírtakkal a következőképpen alakul:

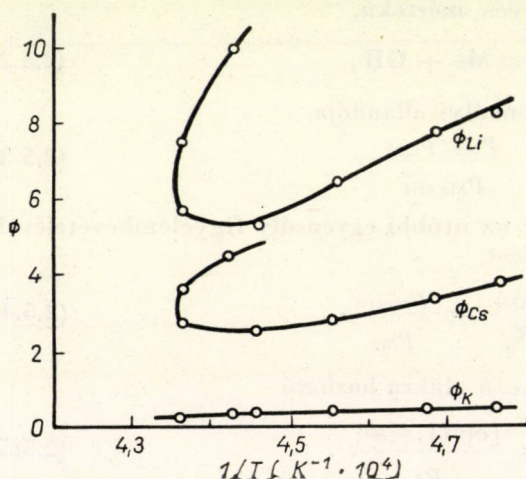
$$2 \log [e]_f = - \frac{5050}{T} (E_i)_f + \frac{5}{2} \log T - 6,49 - \log (1 + \Phi_f) + \log p_f . \quad (2.5.6)$$

Az f indexek fémet jelölnek.

A kísérleti eredmények alapján, valamint a 21. táblázat adataiból is az következik, hogy az alkálifémhidroxidok közül a NaOH képződésének a valószínűsége a legkisebb. Ha tehát a továbbiakban elfogadjuk, hogy a lángba kerülő nátrium gyakorlatilag csak atomosan van jelen a lángban, akkor a nátriumnál mérhető elektronkoncentrációhoz viszonyíthatjuk a más fémek mellett fellépő elektronkoncentrációt. A 2.5.6. egyenlet tehát tovább alakítható. Ha pl. a lítiumot hasonlítjuk össze a nátriummal, az egyenlet a következő:

$$2 \log \frac{[e]_{\text{Na}}}{[e]_{\text{Li}}} = - \frac{5050}{T} [(E_i)_{\text{Na}} - (E_i)_{\text{Li}}] + \log(1 + \Phi_{\text{Li}}) + \log \frac{P_{\text{Na}}}{P_{\text{Li}}} . \quad (2.5.7)$$

A képletben azzal számoltunk, hogy a nátriummal és lítiummal végzett kísérletek során nem változik a láng hőmérséklete, hogy Φ_{Na} értéke közel van a zérushoz. Ha a lángba azonos nátrium- és lítium-só mennyiséget juttatunk, akkor a 2.5.7. egyenlet utolsó tagja zérus értékű.



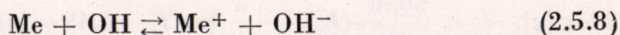
67. ábra. A lítium, kálium és cézium Φ -jének $1/T$ függvénye hidrogén-levegő-lángban

Az előbbi gondolatmenet helyességét igazolni tudjuk azáltal is, hogy a Φ értékét káliumra, illetve más alkálifémre is kiszámítjuk. Ilyen számítási eredményt mutat be a 67. ábra. A Φ értékének számításához az elektronkoncentráció értékeit használhatjuk fel. A láng hőmérsékletét a láng nitrogéntartalmának segítségével változtatjuk.

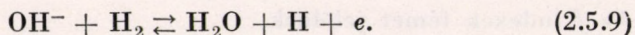
Az ábrából látható, hogy a lángban a KOH-koncentráció elenyészően csekély.

A nátrium esetében alkalmazott feltétel helyességét is igazolja az a körülmény, hogy a K görbéje nem fordul vissza a láng OH-koncentrációjának függvényében, hanem az összes mérési eredmények egyenesre esnek. A Cs- és Li-sóknál ugyanakkor a Φ értékei nemcsak a lánghőmérséklettől függenek, hanem a láng OH-koncentrációjától is. A bemutatott fémek közül a legnagyobb hatás a lítiumnál található. Az ábrából látható, hogy a LiOH-mennyiség a lángban levő lítium mennyiségének 90%-át is elérheti.

PAGE és SUGDEN [125] szerint a lángban a következő egyensúlyokkal kell számolnunk:



és



A lángba került elektronnal az eddigiekben nem tettük fel, hogy részt vesz további egyensúlyokban. JAMES és SUGDEN [89] méréseiből azonban az tűnik ki, hogy a lángban levő OH az ionizációs egyensúlyt megzavarja.

Ha az $[Me]_0$ lángbajuttatott fématommennyiségre felírjuk a tömegmegmaradás tételét, akkor a következő komponensekkel kell a lángban számolnunk:

$$[Me]_0 = [Me] + [Me^+] + [Me OH]. \quad (2.5.10)$$

Amennyiben a láng alkálifémek távollétében nem mutat lényeges elektronkoncentrációt (s ez a valós állapot is), akkor az alkálifém jelenlétében termelt elektronmennyiség ekvivalens a fémionok mennyiségével. Az ionizációs állandó ennek figyelembevételével tehát:

$$K_i = \frac{[Me^+]^2}{[Me]}. \quad (2.5.11)$$

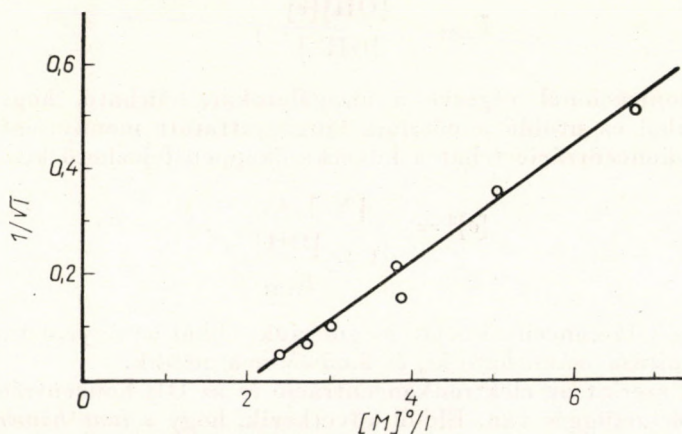
A fématom koncentrációjával a 2.5.10. egyenletet osztva, s a 2.5.11-t is behelyettesítve a következő eredményre jutunk

$$\frac{[Me]_0}{[Me]} = 1 + \Phi + \sqrt{\frac{K_i}{[Me]}}. \quad (2.5.12)$$

A fématomok számával azonban adott koncentrációsávban (kis koncentrációknál, és pedig oldatkonzentrációkat véve alapul, 10^{-4} m/l körül) arányos az emisszió. A Cs esetén ábrázolva a

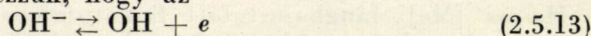
$$\frac{[Me]_0}{I} \sim \frac{1}{\sqrt{I}}$$

diagramot, egyenest kapunk. Mint a képlet (2.5.12.) mutatja, ennek iránytengese magában foglalja az ionizációs állandót is. A 68. ábrából ki-



68. ábra. A Cs 455,3–459,3 nm-nél fekvő dublettje intenzitásának felhasználása az ionizációs állandó számítására különböző céziumkoncentrációk mellett

számítható értéke azonban, $(2,8 \pm 0,9) \cdot 10^{-7}$ atm-nak adódik, ellentétben a Saha-egyenlettel számítható $(6,6 \pm 2,7) \cdot 10^{-8}$ értékkel. Ezt a nagy eltérést értelmezni lehet, ha feltételezzük, hogy az



egyensúly is fennáll.

Ez esetben a töltésegyenleg

$$[\text{Me}^+] = [e] + [\text{OH}^-]. \quad (2.5.14)$$

Felírható továbbá hogy

$$K_{\text{OH}} = \frac{[\text{OH}][e]}{[\text{OH}^-]} = \frac{[\text{OH}]}{\Phi'}. \quad (2.5.15)$$

Ezekkel a 2.5.12. egyenlet következő alakra hozható

$$\frac{[\text{Me}]_0}{[\text{Me}]} = 1 + \Phi + \sqrt{\frac{K_i(1 + \Phi')}{[\text{Me}]}}. \quad (2.5.16)$$

Az atomos emissziókon keresztül tehát mód nyílik a K_{OH} számítására, s ebből a Saha-egyenlet segítségével az OH-gyök elektronaffinitását is megkaphatjuk. A mérések szerint az OH elektronaffinitása 2,87 eV-nek adódik.

A K_{OH} számításához eljuthatunk a láng elektronkoncentrációjának mérésén keresztül is. Ez esetben legegyszerűbben a nátrium segítségével érhetünk célhoz. Mivel a NaOH-képződés elhanyagolható, csak a következő egyensúlyokkal kell a lángban számolnunk.

$$K_i = \frac{[\text{Na}^+][e]}{[\text{Na}]} \quad (2.5.17)$$

és

$$K_{\text{OH}} = \frac{[\text{OH}][e]}{[\text{OH}^-]}. \quad (2.5.18)$$

Kismérvű ionizációnál végezve a vizsgálatokat, felírható, hogy $[\text{Na}] = [\text{Na}]_0$, ahol ez utóbbi a nátrium lángbajuttatott mennyiségét jelenti. Az elektronkoncentráció tehát a következőképpen fejezhető ki:

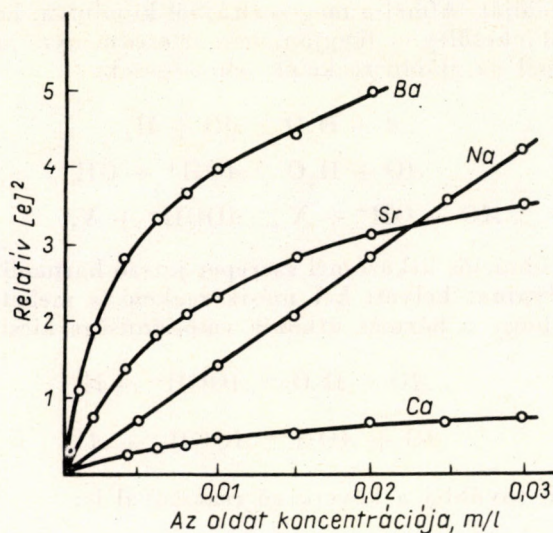
$$[e]^2 = \frac{[\text{Na}]_0 K_i}{\left(1 + \frac{[\text{OH}]}{K_{\text{OH}}}\right)}. \quad (2.5.19)$$

Ha a láng OH-koncentrációját megmérjük, ebből az egyenletből az OH elektronaffinitása számítható ki, és 2,65 eV-nek adódik.

A fentiek szerint az elektronkoncentráció és az OH-koncentráció között egyensúlyi összefüggés van. Ebből következik, hogy a láng hőmérséklete az elektronkoncentráción át nem mérhető meg egyszerű módon. (I. erről a III. részt.)

AZ ALKÁLIFÖLDFÉMEK IONIZÁCIÓJA

Az alkáliföldfémek magas hőmérsékletű lángban — hasonlóan az alkálifémekhez — ionizálódnak. Ez az ionizáció azonban nem írható le azokkal az egyszerű törvényszerűségekkel, mint az alkálifémeknél. Ez a körülmény a 69. ábrán látható jól [169]. Míg a nátrium növekvő koncentrációja mellett lineárisan nő az elektronszám négyzete, addig az alkáliföldfémeknél ilyen



69. ábra. Az elektronkoncentráció változása a porlasztóba adagolt fém koncentrációjával. Lánghőmérséklet 2010 K° mindegyik görbénél

linearitás nem tapasztalható. A görbék telítési típusba mennek át. (Az alkálifémek mindegyikénél egyenest ad a jelzett összefüggés.)

Az alkálifémeknél szintén az ionizáció következtében kerülnek elektronok a lángba,



s ezért a lángba juttatott fémkoncentrációval az elektronkoncentráció a tömeghatás törvénye által meghatározott összefüggés szerint változik, vagyis

$$[e]^2 = K_{\text{Me}} [\text{Me}]^0. \quad (2.6.2)$$

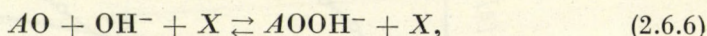
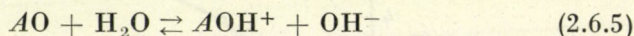
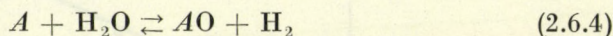
Ehelyett az egyszerű összefüggés helyett azonban — a 69. ábrában látható kísérleti eredmények szerint — sokkal komplikáltabb egyenlet írja le az alkáliföldfémek ionizációját. Empirikusan ezt a következőképpen írhatjuk le:

$$[e]^2 = \frac{a[A]^0}{1 + b[A]^0}, \quad (2.6.3)$$

ha A^0 az alkáliföldfém lángbajuttatott mennyiségét jelenti.

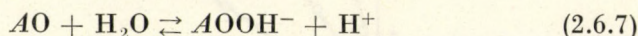
Az a és b szorzószámok értelmezéséhez meg kell vizsgálnunk, hogy ezek a különböző paraméterek változásával hogyan változnak. A lágban leg-egyszerűbben változtatható paraméter a hőmérséklet. Ennek a változtatása egyúttal a folyamatok felderítéséhez fontos adatokat szolgáltat. Az a hőfokfüggését a 70. ábra, a b hőfokfüggését a 71. ábra mutatja be. Az $1/T$ függvényében felrajzolt összefüggések arra utalnak, hogy az a értékéből a három alkáliföldfém ionizációs állandója kiszámítható, b értéke a hőmérséklettől majdnem független.

SUGDEN és WHEELER vizsgálat tárgyává tette az alkáliföldfémek több el-képezhető reakcióját. Abból a megszorításból kiindulva, hogy a kiadódó b a hőmérséklettől lehetőleg ne függjön, arra az eredményre jutottak, hogy az alkáliföldfémeknél az alábbi reakciók lehetségesek:

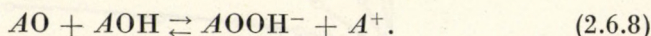


ahol X a rekombinációs ütközésnél szerepet játszó harmadik test.

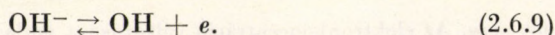
Az utóbbi folyamat helyett két másik reakció is mehet végbe. Tudott dolog ugyanis, hogy a hármas ütközés valószínűsége kicsiny.



vagy



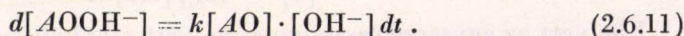
Számolnunk kell továbbá a következő reakcióval is:



Ha mindezen reakciókat figyelembe vesszük, akkor a következő egyen-letet kapjuk

$$[e]^2 = \frac{K[H_2O] \cdot [A]^0}{\Phi' (1 + \Phi')} \cdot \frac{1}{1 + \frac{k\Phi' t[A]^0}{1 + \Phi'}}, \quad (2.6.10)$$

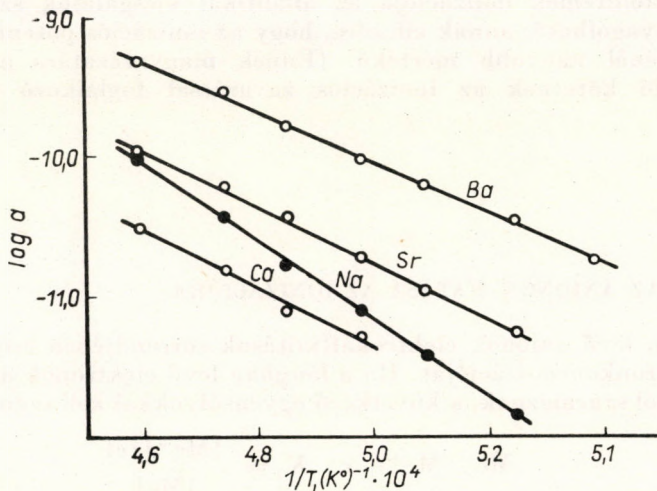
ahol K a 2.6.5. egyensúlyi állandója, $\Phi' = \frac{[OH]}{K_{OH}}$, k pedig a következő reakció sebességi állandója:



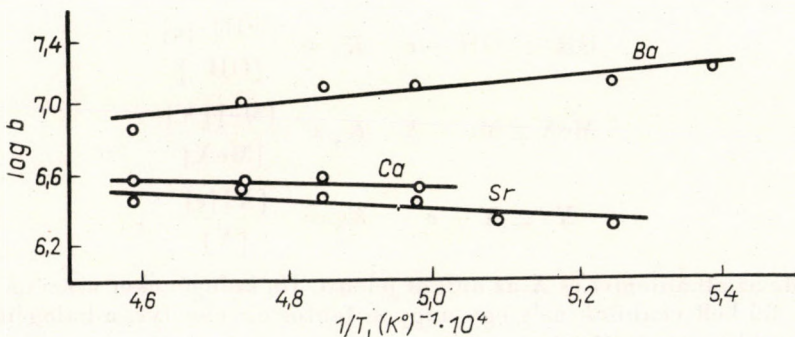
A 2.6.10. egyenlet számlálójában levő $[A]^0$ koefficiense közelítőleg a K hő-mérsékleti együtthatójával bír, a nevezőben levőé pedig a hőmérséklettel alig változik. Az a együttható kísérleti értékéül $4,5 \cdot 10^{-12}$ adódik. A fenti hipotézissel $1,4 \cdot 10^{-11}$ számítható. A b értéke a számítás szerint 10^7 atm^{-1} és ez jó egyezésben van a mért értékkel.

Az AOOH^- -ion koncentrációja az egyensúlyi értéket nem éri el.

A fentiek szerint az alkáliföldfémeknél a lángban a következő pozitív ionok képződnek: $(\text{CaOH})^+$, $(\text{SrOH})^+$, $(\text{BaOH})^+$, negatív ionként pedig $(\text{OCaOH})^-$, $(\text{OSrOH})^-$ és $(\text{OBaOH})^-$ jön létre. A lángban az alkáliföldfémek tekintélyes része — mint ezt a molekulaszínkép igazolja — oxidként



70. ábra. A $\log a$ változása $1/T$ -vel. A Ca, Sr és Ba görbéje mellett összehasonlítás célját szolgálja a Na görbéje



71. ábra. A $\log b$ változása az $1/T$ -vel

van jelen, s ez teszi érthetővé, hogy az alkálifémektől eltérően alakuljon ki a pozitív ion.

Az $(\text{AOH})^+$ kialakulása azáltal bizonyítható, hogy a 70. ábrán levő adatokból számított ionizációs potenciál a spektroszkópiai úton mért értékkel nem azonos, hanem attól nagymértékben eltér. Itt tehát nem lehet szó az alkáliföldfématom ionizációjáról, hanem valamelyik könnyebben ionizálható

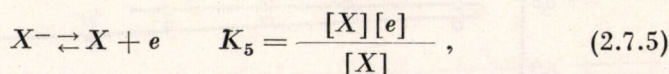
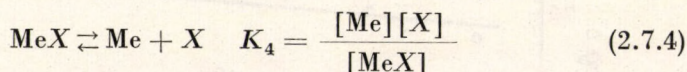
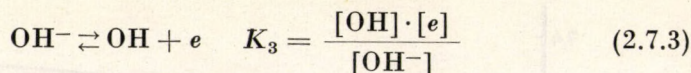
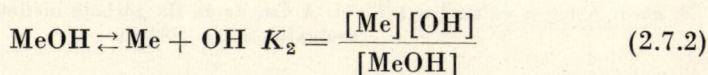
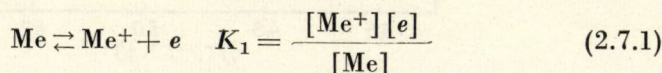
származékot kell figyelembe venni. Ez a származék lehetne az AO és AOH . Az AO a lángban levő alkáliföldfém mennyiségének zömét teszi ki, az AOH mennyisége a kisebb, és függvénye a láng hőmérsékletének, az OH -koncentrációnak stb. Mivel a mérési eredményekből számított ionizációs potenciál a hőfok függvényében változik, az AO szerepe világossá válik. Ennek megfelelően az ionizációban az AOH vesz részt.

Az alkáliföldfémek ionizációja az analitikai vizsgálatok szemszögéből nézve elhanyagolható, annak ellenére, hogy az ionizációs potenciálok alapján várhatóanál nagyobb mértékű. (Ennek magyarázatára a gyakorlati részről szóló kötetnek az ionizációs zavarással foglalkozó fejezetében térünk ki.)

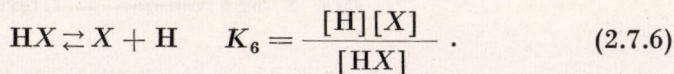
7. fejezet

AZ ANIONOK HATÁSA AZ IONIZÁCIÓRA

A lángban levő anionok elektronaffinitásuk sorrendjében csökkenthetik a láng elektronkoncentrációját. Ha a lángban levő elektronok az alkálifém ionizációjából származnak, a következő egyensúlyokkal kell számolnunk



ahol Me az alkálifémet és X az aniont jelenti. Ha halogéneket veszünk szemügyre, fel kell vennünk még egy nagyon fontos egyensúlyt, a halogénhidrogénképződés egyensúlyát.



A halogének hatása jól megfigyelhető kísérletileg, ha az alkálifémtartalmú lángba halogént juttatunk. Ez esetben a láng elektronkoncentrációja nagymértékben csökken. Az elektronkoncentráció csökkenése alapján a halogén-hidrogén képződésének egyensúlyi állandója, ill. a halogének elektronaffinitása kiszámítható.

Ha a lángban levő összes halogén mennyisége $[X]^0$, akkor a halogénmentes (pl. HCO_3^- anionnal képzett sót tartalmazó) lángban és a halogéntartalmú lángban mért elektronkoncentrációra felírható [168]:

$$\frac{[e_0]^2}{[e]^2} = \left(1 + \frac{[X]^0}{K_4 \left(1 + \frac{[\text{H}]}{K_6} \right) \left(1 + \frac{[\text{OH}]}{K_2} \right)} \right) \left(1 + \frac{[X]^0}{K_5 \left(1 + \frac{[\text{H}]}{K_6} \right) \left(1 + \frac{[\text{OH}]}{K_3} \right)} \right). \quad (2.7.7)$$

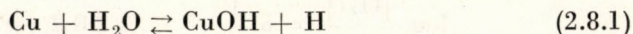
Mivel az előbbi fejezetben ismertetettek alapján az egyenletben szereplő K_2 és K_3 kiszámítható, az egyenletben levő ismeretlenek száma csökken. A jobboldal első tényezője egyaránt függ az alkalmazott alkálifémtől és a halogéntől. Ezzel szemben a második tényező csak a halogén és a OH adatait tartalmazza. Ha az alkálifém és a halogén mennyiségét, továbbá a láng OH-koncentrációját és hőmérsékletét változtatjuk, a halogének elektronaffinitása és a halogénhidrogének képződéshője a K állandók segítségével kiszámítható.

8. fejezet

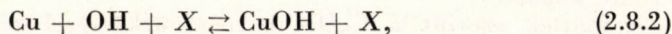
AZ OH-GYÖKKONCENTRÁCIÓ MEGHATÁROZÁSA A CuOH-SZÍNKÉP SEGÍTSÉGÉVEL

A hidroxilgyök koncentrációját BULEWICZ és SUGDEN [20] a CuOH sáv segítségével is meghatározta. A CuOH 535—555 és 615—625 nm között hoz létre emissziós sávokat. Hogy az emissziót valóban CuOH és nem CuO hozza létre, bizonyítja az a körülmény is, hogy a láng összetételének változtatásával ($\text{H}_2\text{—N}_2\text{—O}_2$ gázkeveréket használtak), állandó N_2/O_2 arányú láng használata mellett mért emisszióértékek külön görbéken fekszenek. Ezt szemlélteti a 72. ábra.

Az előbbi fejezetekben láttuk, hogy az alkálifémek hidroxidjai a gáztérben jelenlevő víz hatására alakulnak ki. Ennek alapján várható volna, hogy a

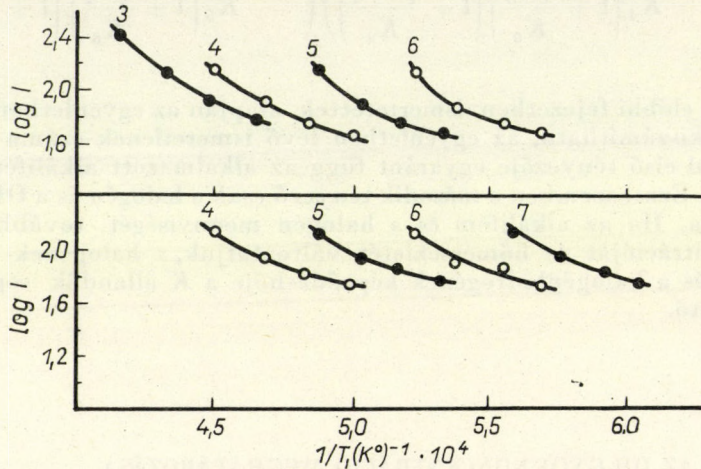


termelje a CuOH-t is. A hidroxidképződéshez vezető cserebomlásokról azonban általában meg kell állapítani, hogy csak akkor mennek végbe a láng hőmérsékletén, ha a fémhidroxid képződési energiája legalább 3eV. Ha a képződéshő 70 Kcal/mol alatt van, akkor a cserebomlás helyett hármassal ütközéssel megy végbe a reakció.



ahol X olyan harmadik komponenst jelent, amelynek sok a szabadsági foka. Mivel a CuOH képződési entalpiája 2000 K°-on 61 ± 4 Kcal/mol, várható, hogy a CuOH molekulák képződésében a 2.8.1. egyensúly helyett a 2.8.2-ben felírt reakció játssza a döntő szerepet. A két reakció közül a való-

ban végbemenőt egyszerűen választhatjuk ki. A CuOH helyébe az J_{CuOH} emisszió helyettesíthető, mivel a CuOH mennyiségével arányos a sávos emisszió. Ha az egyensúlyi állandókat, mint a képződési entalpia függvényét felírjuk, akkor logaritmálva a két egyensúly esetére, az alábbi egy-



72. ábra. Különböző összetételű és hőmérsékletű lángban a rézvegyületek relatív emissziója. Felső kép: zöld sáv 535—555 nm között, alsó kép: narancsvörös sáv 615—625 nm között. A görbékhez írt számok az N_2/O_2 arányt jelentik. A görbéken az H_2/O_2 arány 2,5-től 4-ig változott

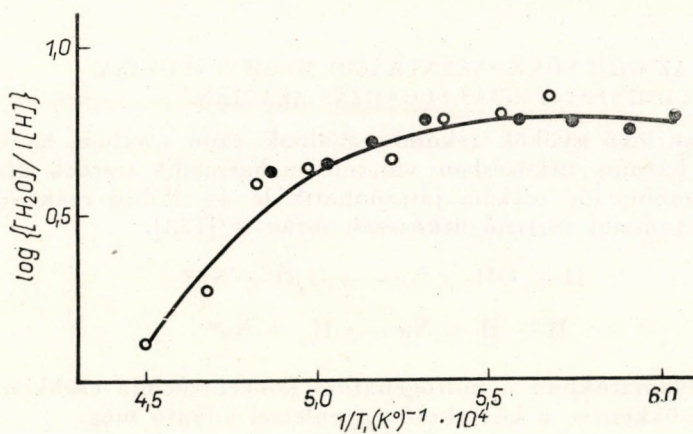
szerű összefüggés adódik, ha feltételezzük, hogy a réz koncentrációja a lángban a hőfok csökkentésével nem változik.

$$\log \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{J_{\text{CuOH}} [\text{H}]} = a \frac{1}{T} + h \quad (\text{a 2.8.1. esetében}) \quad (2.8.3)$$

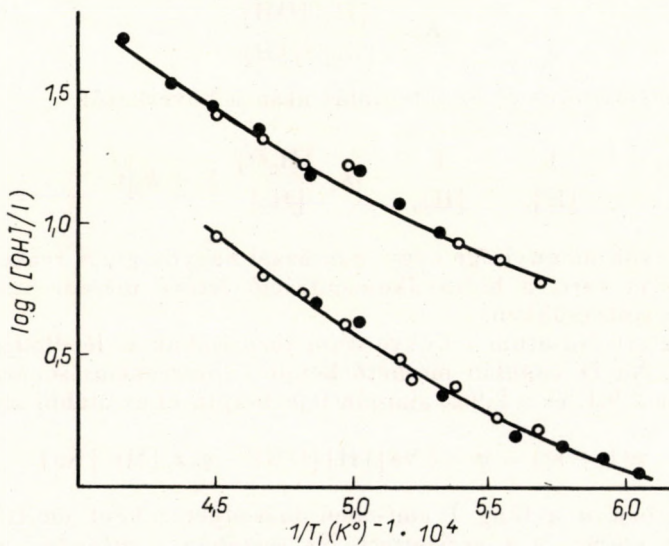
$$\log \frac{[\text{OH}]}{J_{\text{CuOH}}} = b \frac{1}{T} + j \quad (\text{a 2.8.2. esetében}). \quad (2.8.4)$$

A kísérleti eredmények alapján a fenti összefüggések közül a gyökkoncentrációk ismeretében kiválasztható a valóban végbemenő reakció. Mint a 73. és 74. ábrából leolvasható, a CuOH esetében a 2.8.4. összefüggés érvényes, mivel ezzel adódik ki lineáris összefüggés az $1/T$ és a logaritmikus tag értéke között.

A fentiek szerint a CuOH hármas ütközéssel képződik. Az alacsony képződéshőből következik továbbá, hogy a vegyület nagyon bomlékony. *A CuOH spektruma az előbbi okok miatt csak relatív OH-koncentráció mérésére alkalmas.* A módszer pl. egy lángot vizsgálva alkalmas arra, hogy az OH-koncentráció változását a lángon belül kövessük, de ha az OH-koncentráció valódi értékére szükségünk van, más módszerrel kell azt meghatároznunk.



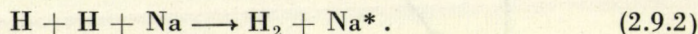
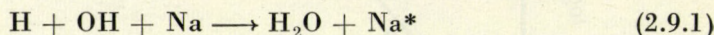
73. ábra. A 2.8.3. egyenlet szerint számított összefüggés az $1/T$ és a logaritmusos tag között.
(615–625 nm között)
(A körök és a pontok a 72. ábrának megfelelő jelzések.)



74. ábra. A 2.8.4. egyenlet szerint számított összefüggés az $1/T$ és a logaritmusos tag között.
Felső görbe: 535–555 nm között mért értékek alapján számítva. Alsó görbe: 615–625 nm között mért értékek alapján számítva
(A körök és a pontok a 72. ábrának megfelelő jelzések.)

AZ OH-GYÖKKONCENTRÁCIÓ MEGHATÁROZÁSA
LUMINESZCENCIÁS SUGÁRZÁS ALAPJÁN

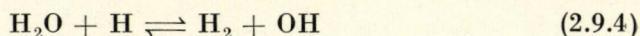
A lángban levő gyökök rekombinálnának azon esetben, ha energiafeleslegüket hármas ütközésben valamilyen harmadik testnek átadhatják. Ilyen rekombinációs reakció játszódhatik le az alábbi reakciók szerint a nátriumatommal történő ütközések során is [123].



A fenti folyamatokban a hidrogénatom koncentrációja csökken. A koncentráció csökkenése a következő egyenlettel adható meg:

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_1 [\text{H}] [\text{OH}] + k_2 [\text{H}]^2 . \quad (2.9.3)$$

Tekintettel arra, hogy ugyanakkor fennáll a



egyensúly is, s ebből adódik, hogy

$$K = \frac{[\text{H}_2] [\text{OH}]}{[\text{H}_2\text{O}] [\text{H}]} , \quad (2.9.5)$$

illetve behelyettesítés és az integrálás után a következő:

$$\frac{1}{[\text{H}]_t} - \frac{1}{[\text{H}]_0} = \left(k_1 \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2]} K + k_2 \right) t . \quad (2.9.6)$$

A hidrogéngyök mennyisége vagy ami azzal nagyon gyors reakción keresztül egyensúlyt tart, a hidroxilkoncentráció értéke másodrendű kinetikai egyenlet szerint csökken.

A gerjesztett Na-atom fénykvantum formájában is leadhatja a felvett energiát. A Na D vonalán mérhető kemilumineszcenciás sugárzás értékét ugyancsak a 2.9.1. és a 2.9.2. alapján fejezhetjük ki az alábbi módon:

$$n(1 + \nu\tau) = q_1 z_1 [\text{Na}] [\text{H}] [\text{OH}] + q_2 z_2 [\text{H}]^2 [\text{Na}] . \quad (2.9.7)$$

Az egyenletben n a láng 1 cm^3 -ében másodpercenként emittált Na D kvantumok száma, ν a gerjesztett Na esetében a másodpercenként bekövetkező dezaktiváló ütközések száma, τ a gerjesztett Na közepes élettartama, z a hármas ütközés esetén mérhető ütközési faktor, q pedig az adott ütközés során a Na gerjesztési valószínűsége. Ez utóbbi tartalmazza a sztérikus faktort is.

A 2.9.5. egyenlet figyelembevételével a következő egyenlethez jutunk:

$$n(1 + \nu\tau) = q_1 z_1 [\text{Na}] \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2]} K[\text{H}]^2 + q_2 z_2 [\text{Na}] [\text{H}]^2. \quad (2.9.8)$$

Így a 2.9.6. és a 2.9.8. egyenletből a következő összefüggés adódik:

$$\frac{1}{\sqrt{n}} = \frac{1}{\sqrt{uJ_{\text{Na}}}} = \left(\frac{1 + \nu\tau}{q_1 z_1 [\text{Na}] \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2]} K + q_2 z_2 [\text{Na}]} \right)^{1/2} \left[\frac{1}{[\text{H}]_0} + \left(k_1 \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2]} K + k_2 \right) t \right], \quad (2.9.9)$$

mivel $n = u J_{\text{Na}}$ ahol u a műszerállandó,

$k_1 \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2]} K + k_2$ értéke 1800 K° környékén $10^{-31} \text{ mol}^{-2} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1}$ körül van,

éspedig a $k_1 = 6 \cdot 10^{-32}$, a $k_2 = 2 \cdot 10^{-32}$, ami megfelel nagyságrendileg az ütközési frekvenciáknak. Eszerint a hármás ütközések mindegyike hatásos.

A fenti kifejezés egyszerűsödik, ha feltesszük, hogy a láng tengelye mentén a z , a hármás ütközés ütközési faktora, és q , a Na gerjesztési valószínűsége nem változik, továbbá a Na koncentrációt is állandó értéken tartjuk. Eszerint

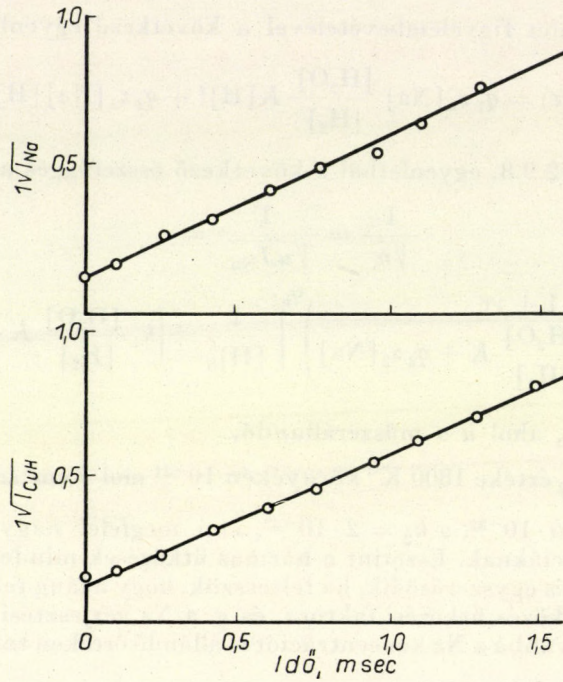
$$\frac{1}{\sqrt{J_{\text{Na}}}} = a + bt. \quad (2.9.10)$$

Az egyenlet érvényességét a 75. ábra mutatja be. Az ábrán a mért H-atomkoncentrációkat és a Na D vonalon mért emissziók négyzetgyökét ábrázoltuk. A két értéksorozat jó egyezést mutat. (A H-atomkoncentráció mérését l. a 12. fejezetben.) Az ábra abszcisszáján az az idő szerepel, ami azután telt el, hogy a reakcióelegy elhagyta az égészónát. Stacionárius lángban az idő helyett a vele a gázáramlás sebességén át egyenes arányban álló, a lángtengely irányába eső távolságokat mérhetjük fel.

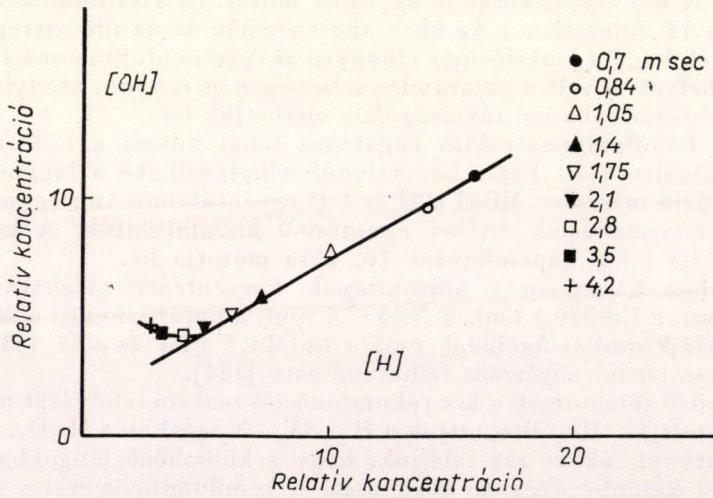
A Na D kemilumineszcenciás sugárzása tehát követi a hidrogénygyök koncentrációváltozását. Ezért közvetlenül felhasználható a lángban levő H-koncentráció mérésére. Mivel a H és OH egyensúlyban van egymással, a H- és OH-koncentrációk értékei egymásból kiszámíthatók. A két gyök koncentrációja közti kapcsolatot a 76. ábra mutatja be.

A Na-hoz hasonlóan a hidroxilgyök koncentráció-meghatározására Pb(405,8 nm), a Cd(326,1 nm), a Ni(352,4 nm), a Co(345,3 nm), a Mn(403,3 nm) a Fe(371,9 nm) az Ag(328,0 nm) a Cu(324,7 nm) és a Tl (535,0 nm) kemilumineszcenciás sugárzása felhasználható [124].

A különböző fématomok a két rekombinációs reakció lefolyását nem egyformán biztosítják. Ha változtatjuk a $\text{H}_2\text{—O}_2\text{—N}_2$ -gázban a H_2/O_2 , továbbá az N_2/O_2 arányt, akkor azt találjuk, hogy a különböző lángokban a hőmérséklettel különbözőképpen függ össze a kemilumineszcenciás sugárzás maximális értéke. A kemilumineszcenciás sugárzás maximális értéke gyakor-

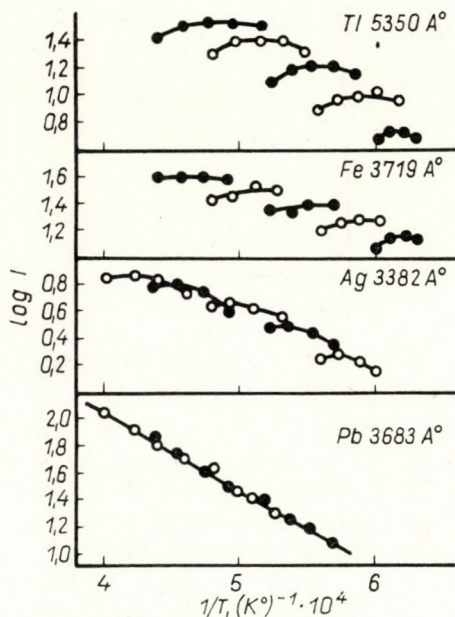


75. ábra. A hidrogénygők mennyiségének változása a láng különböző magasságaiban. Felső ábra: A nátrium kemilumineszcenciás sugárzása. Alsó ábra: A CuH emissziójának változása ugyanabban a $H_2-O_2-N_2$ -lángban, melyet a felső ábra adatainak megállapításánál használtunk

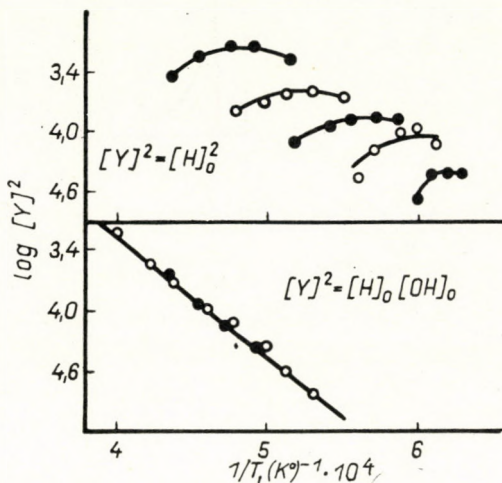


76. ábra. Összefüggés a hidrogénygők és hidroxilgők koncentrációja között

latilag a láng reakciózónájában fekszik. A kemilumineszcenciás sugárzás intenzitásának logaritmusza az $1/T$ függvényében Tl-nál különböző H_2/O_2 — N_2/O_2 arányoknál nem ad összefüggő görbét, ugyanakkor a Pb-nál a mérés eredmények egy egyenesen fekszenek. A többi fém esetén a Tl ill. a Pb határesetek között ingadozik a mérés eredménye. Erről nyújt áttekintést

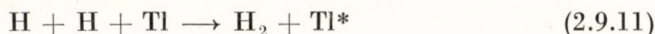


77. ábra. A tallium, vas, ezüst és ólom kemilumineszcenciás sugárzása a hőmérséklet függvényében. (A kihúzott görbék azonos N_2/O_2 -arányánál vették fel.)

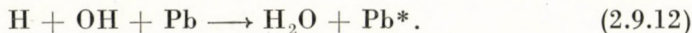


78. ábra. A $[H]^2$ és a $[H] [OH]$ logaritmusza az $1/T$ függvényében

a 77. ábra, ahol a Tl, Fe, Ag és Pb kemilumineszcenciás sugárzását tüntettük fel. Az anomális viselkedés magyarázatára a 78. ábrából következtethetünk, ahol a $[H]^2$ négyzetének ill. a $[H] [OH]$ értékének logaritmusát ábrázoltuk az $1/T$ függvényében. Ezek szerint a két szélső esetet mutató fémnél a következő reakciók játszódnak le,



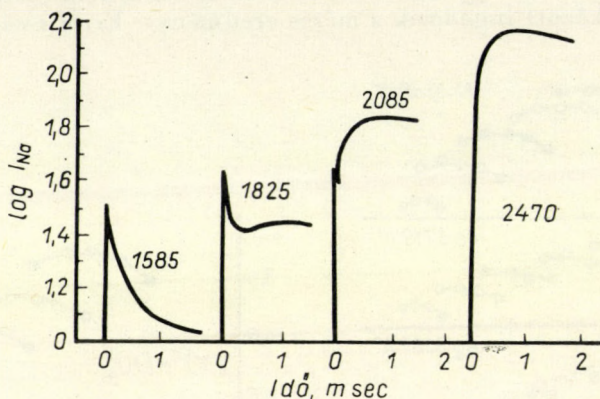
és



Az előbbinél a $q_2 z_2 \gg q_1 z_1$, az utóbbinál pedig a $q_1 z_1 \gg q_2 z_2$.

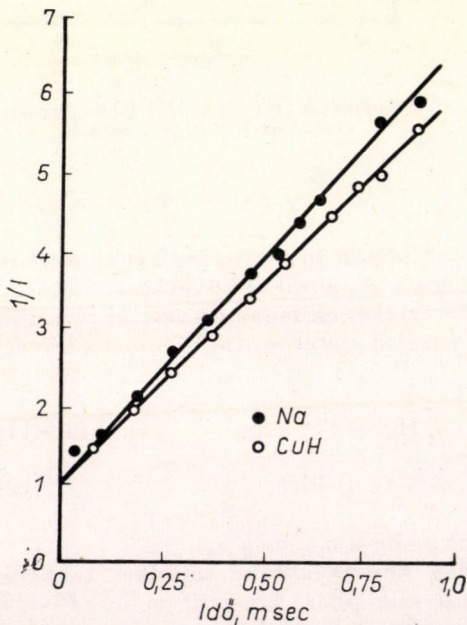
Az említett többi fémnél egyidejűleg következnek be mindkét reakció. Attól függően, hogy melyik jut vezető szerephez, hasonlít a $\log J-1/T$ diagram a Tl vagy az Pb esetében megállapított görbéhez.

Az emissziós vonal intenzitásának fotometrálnása csak alacsony hőmérsékletű lángokban teszi lehetővé a gyökkoncentráció mérését. Ha a láng hőfoka nő, a rekombináció okozta gerjesztés mellett mindig nagyobb mértékűvé válik



79. ábra. Az égészóna elhagyása után eltelt idő és a $\log J_{Na}$ közötti összefüggés különböző lánghőmérsékleten

az ütközéses gerjesztés. Ebből következik, hogy az utóbbi esetben a kibocsátott fénykvantumok száma a lángban levő gyökök számával nem függ össze. Jól kivehető ez a 79. ábrából. Amíg az első görbe 1585 K°-on a $[H]$ gyökkoncentrációt követi, a második görbén már megjelenik 1825 K°-on a rekombinációs és az ütközési gerjesztés eredménye, 2085 K°-on pedig már alig észrevehető az a csúcs, amit a reakciózóna felett levő nagy gyökkoncentráció hoz létre. Ézzel szemben 2470 K°-n már csak az ütközéses gerjesztés hatása látható. A Na D kemilumineszcenciás sugárzását eszerint 1800 K° alatt lehet csak gyökkoncentráció meghatározására használni.



80. ábra.

A CuH-ill. a nátrium-kontinuum reciprok értéke és az égési zóna elhagyása után eltelt idő között fennálló összefüggés

1800 K° feletti lánghőmérsékleten is felhasználható a gyökrekombináció a lumineszcenciás sugárzáson át az OH-gyök mérésére. Ebben az esetben a lángban a nagy OH-koncentráció miatt képződő NaOH sugárzását, az ún. *kontinuumot* *hasznosítjuk az OH-koncentráció mérésére*. A gyakorlatban a kontinuum területén kiszemelt hullámhosszon, pl. 450 nm-on az emisszió nagyságát a láng különböző magasságában megmérjük. Az intenzitás arányos az OH-koncentrációval. (A NaOH képződés nagyon kismérvű!)

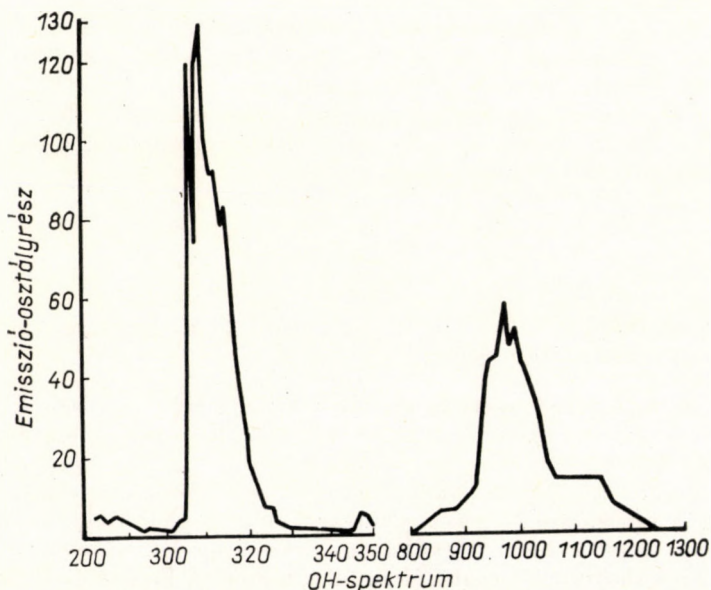
A módszer használhatóságáról számol be a 80. ábra, ahol a Na-kontinuumot és a CuOH-emissziót ábrázoltuk egymás mellett. A két eredmény egyezése kiválónak mondható.

A szilárd felületen létrehozott rekombináció okozta lumineszcencia kérdését részletesen nem tárgyaljuk, mivel a szilárd test bejuttatása a lángba megváltoztatja a vizsgált térrészben a láng adatait (elsősorban hőmérsékletét).

10. fejezet

AZ OH-GYÖKKONCENTRÁCIÓ MÉRÉSE AZ OH-EMISSZIÓ SEGÍTSÉGÉVEL

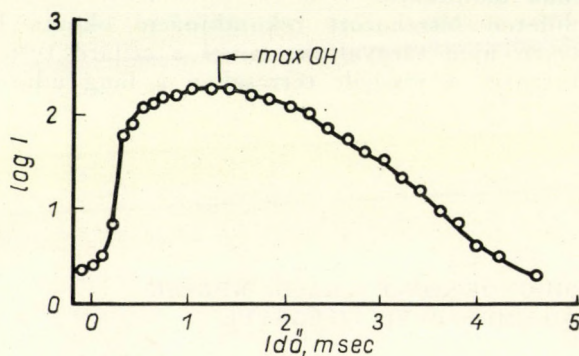
A hidroxilgyök a lángban emissziót mutat. Ennek egyik maximuma 306 nm-nél van. Az OH-emisszió fedőgörbáját a 81. ábrán mutatjuk be. A gerjesz-



81. ábra. A H₂-O₂-láng OH emissziós színepe. (Beckman-lángfotométeren 0,1 mm-es résnyílás mellett mérve.)

tett gyök emisszióját számosan tették vizsgálat tárgyává. (Részletesen I. erről a III. részt.) A kibocsátott fény intenzitása nem nagy. Ennek egyik oka a fellépő önabszorpció. További magyarázat abban keresendő, ahogy ezt CARRINGTON [30] az OH fluoreszcenciás vizsgálata során kimutatta, hogy a gerjesztett gyökök nagy része az ütközések során előbb veszti el energiafeleslegét, mint a sugárzásra sor kerülne.

Az OH-emisszió segítségével az OH gyökkoncentrációját szintén csak akkor mérhetjük, ha valamelyik már ismertetett „abszolút” eljárással a láng adott helyén az OH-koncentrációt meghatároztuk, s az eljárást ilyen módon hite-



82. ábra. Az OH-gyök koncentrációjának változása az égészóna felett

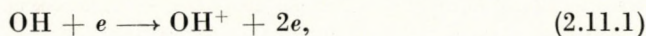
lesítettük. Relatív mérésekre azonban a módszer jól használható. Az OH-koncentráció változását pl. a láng hossz tengelye irányában jól szemlélteti a 82. ábra, melyet BROIDA és HEAT munkája alapján közlünk [17]. Az ábrán az OH-emissziót tetszőleges egységekben tüntettük fel. Az ábrából jól kivehető, hogy az égészónában az OH-koncentráció hirtelen felszökik, majd maximum elérése után lassan csökken.

11. fejezet

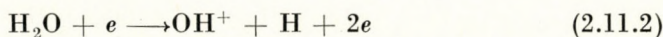
AZ OH-GYÖKKONCENTRÁCIÓ MÉRÉSÉRE SZOLGÁLÓ EGYÉB ELJÁRÁSOK

Mint a 2. fejezetben láttuk, az OH-koncentráció mérésének az előbb ismertetteken kívül más módszerei is vannak. Elsősorban említem meg a *tömegspektrométerrel végrehajtott eljárást* [61]. Ezen a téren FONER és HUDSON továbbfejlesztette ELTENTON [52] eljárását. Az eljárás alapfeltétele, hogy a vizsgálandó elegyet gyorsan kell a lángból kivenni. Biztosítani kell továbbá, hogy a hidroxilgyökök ne ütközessenek az edényzet falára, mert akkor rekombinációs reakciók indulnak meg. A FONER és HUDSON által szerkesztett berendezés ezt a feltételt biztosítja, továbbá párhuzamossá tett molekula (gyök)-nyalábot juttat az ionizációs kamrába.

Az ionizációhoz alkalmazott potenciál értékére kiadódik, hogy az ionáram értéke az OH és H esetében is az ionizációt létrehozó elektronok energiájának függvényében S alakú görbével írható le. Az OH-nál mért görbét a 83. ábra szemlélteti. A két meredek szakasz a következő reakcióknak felel meg:

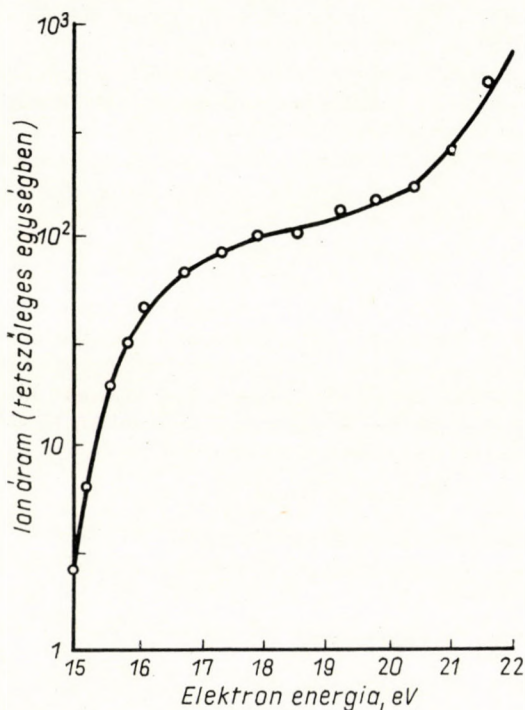


ill. a magasabb potenciálon a



reakció zajlik le. A második reakció azonban elmarad, ha 18 eV-nál magasabbra nem emeljük az elektronok gyorsító feszültségét.

Eljárhatunk a gyökkoncentráció mérésénél oly módon is, hogy a lángból

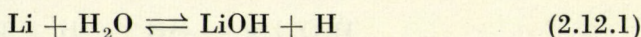


83. ábra. A tömegspektrométeren mérhető ionáram és ionizáló feszültség közötti összefüggés OH-gyök esetében

kivett mintát kémiai reakcióba visszük. Ennek a módszernek egyszerű kivitelét a H-gyök-koncentráció mérésénél ismertetjük.

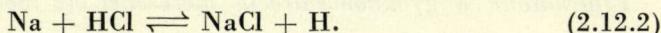
A H-GYÖKKONCENTRÁCIÓ MÉRÉSI MÓDSZEREI

A hidrogén-gyökkoncentráció meghatározásának módszerei általában azonosak az OH-gyök mérési módszereivel, a köztük gyorsan beálló egyensúlyi reakció következményeként ugyanis az egyik értékéből a másik kiszámítható. Ezért ajánlja BULEWICZ és SUGDEN [21] a H-koncentráció meghatározására a LiOH-módszert, mivel a



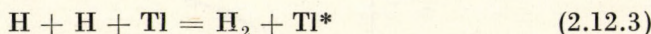
reakció gyorsan megy végbe.

Elvileg hasonlóképpen használható a sósavas Na-oldat segítségével végzett H-gyökkoncentráció mérés:



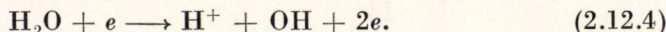
A hidridek képződése a H-gyökkoncentráció mérésére szintén felhasználható. Ilyen hidridek a CuH, melynek 428 nm-nél fekvő emissziós sávfejét használhatjuk fel, ill. a TiH, melynek sárga és narancs sávjait lehet a H-atom-koncentráció meghatározásánál alkalmazni. Az utóbbi módszereknél a módszer hitelesítése valamilyen „abszolút” eljárással elkerülhetetlen. Ilyen eljárás alapját jelenti pl. a 2.12.1. egyenlet.

A H-gyökkoncentráció a lumineszcenciás sugárzás segítségével is meghatározható. Jól alkalmazhatjuk itt a Tl rezonanciavonalán mérhető emissziót, mivel az teljes mértékben a

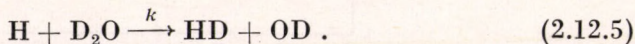


reakcióutat követi. Természetesen a többi kemilumineszcenciás reakció is felhasználható a 9. fejezetben leírt elven a H-koncentráció megállapítására.

A H-koncentrációt oly módon is megmérhetjük, hogy a láng teréből mintát veszünk, s tömegspektrométerrel a minta H-tartalmát közvetlenül meghatározzuk [61]. A gerjesztő elektron energiája azonban 18 eV-nél magasabbra nem növelhető. Ekkor ugyanis a következő reakció is lejátszódik

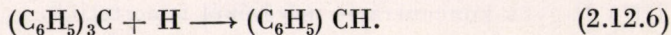


Ugyancsak tömegspektrométerrel dolgozik FENIMORE és JAMES [57] is. Az eljárás szellemes utat választ a H-gyökkoncentráció meghatározására. A lánghoz D₂O-t keverünk. Ez a H-val egyensúlyi reakcióba lép

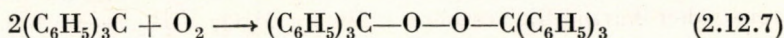


A keletkezett HD koncentrációját a láng különböző magasságaiban tömegspektrométerrel mérhetjük. Így a *k* ismeretében a H-atom koncentrációja számítható.

BENINGTON [15] szerint a szabad H-gyök mennyiségét oly módon is mérhetjük, hogy trifenilmetil organikus szabad gyökkel reagáltatjuk. Ez esetben ennek dekahidronaftalinos oldatában a következő reakció zajlik le.



Az oldat betöményítése után jégszekrényben hagyjuk a trifenilmetánt kristályosodni. Benzolból való átkristályosítás után olvadáspontja alapján azonosíthatjuk a terméket (o. p. = 93,4 C°). A módszert csak olyan lángoknál használhatjuk, melyekben az oxigén nincs feleslegben. Oxigén jelenlétében ugyanis



trifeniltrimetilperoxid képződik.

Az összes hidrogén, azaz az atomos és molekuláris hidrogén összegének meghatározására STERLING és ARTHUR [163], a WARTENBERG és SIEG [183] által ajánlott elven alapuló módszert dolgozott ki.

Módszerük lényegében abból áll, hogy egy kisméretű (2 mm belső átmérő 0,36 mm falvastagság) palládiumcsövet evakuálnak, majd hidrogéntartalmú térben mérik, hogy hogyan romlik a vákuum. Mivel a palládium a hidrogént átereszti, a vákuum romlását egyedül a hidrogénnek a falon át bekövetkezett diffúziója okozza. A készülék kalibrálása különböző hidrogén keverékekkel elvégezhető. A méréseredmények szerint a vákuum arányosan romlik az edény körül levő gáz hidrogéntartalmával.

13. fejezet

A H- ÉS OH-GYÖK KONCENTRÁCIÓJÁNAK ALAKULÁSA A LÁNG KÜLÖNBÖZŐ MAGASSÁGAIBAN

A II. rész 1. fejezetében láttuk, hogy az égési zónában nagy mennyiségű szabad gyök képződik. Ezek mennyisége az egyensúlyi mennyiségnek több ezerszerese is lehet. Az egyensúlyt a



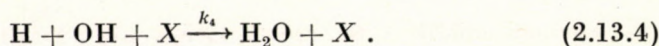
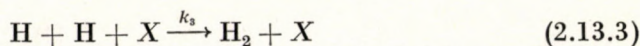
másrészt a



reakció jellemzi.

Így pl. 1300 K°-os hidrogénlángban 2500-szor annyi a H-gyök mennyisége, mint ami az egyensúlyinak megfelelő. A hőmérséklet növelésével ez az arányszám mindjobban csökken. Jól szemlélteti ezt a körülményt BULEWICZ és SUGDEN nyomán a 84. ábra [21]. Az ábrán a másodrendű kinetikai

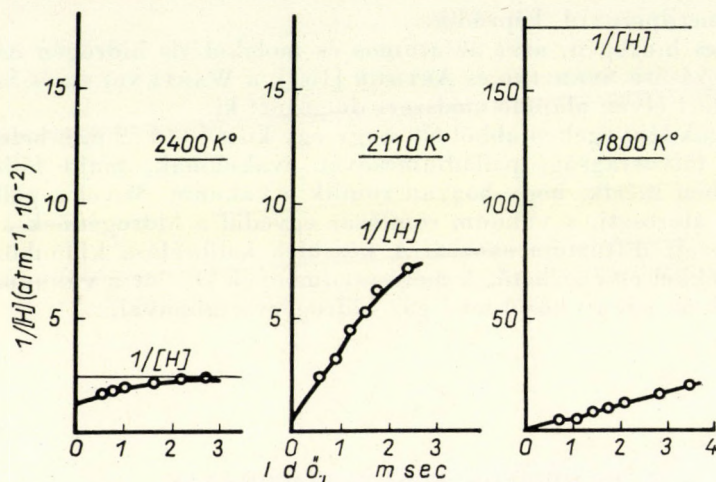
folyamatoknak megfelelően az $\frac{1}{[\text{H}]}$ értékeit tüntettük fel. A gyökök számát csökkentő rekombinációs reakciókat már előbb ismertettük.



Az X olyan molekula, melynek több szabadsági foka van. A rekombináció során felszabaduló energiát tehát felveheti anélkül, hogy gyökökre bomlanék.

RUSSEL és SIMONS [146] kimutatta, hogy a rekombinációs reakcióban a harmadik test hatásossága annak forráspontjával és kritikus hőmérsékletével függ össze.

Hidrogénfelesleget tartalmazó hidrogén—levegő-lángban három komponens jöhet harmadik testként szóba (a H_2O , a H_2 és az N_2). A Russel—



84. ábra. H-atomrekombináció különböző lánghőmérsékleteken a láng hossz tengelye mentén. (Az egyensúlyi értéket vízszintes vonal jelzi.)

Simons-szabály szerint a legnagyobb hatásfokot, a víztől kell várnunk. A két sebességi állandót (k_3 , k_4) felírhatjuk mint az egyes részreakciók sebességi állandójának kombinációját.

$$k_3 = k_{3(H_2O)} \cdot [H_2O] + k_{3(H_2)} [H_2] + k_{3(N_2)} [N_2] . \quad (2.13.5)$$

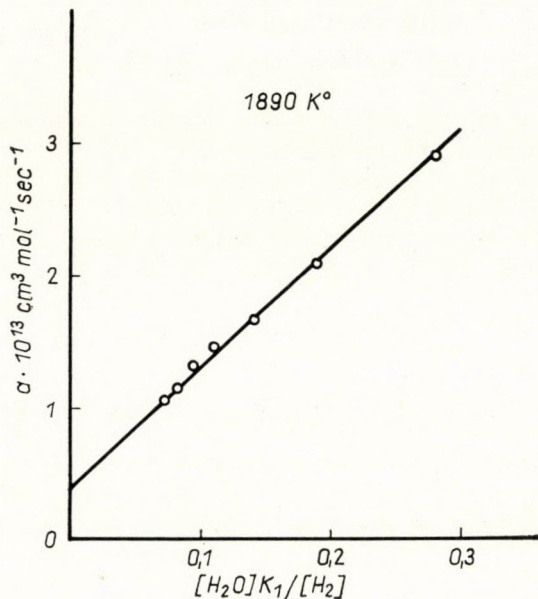
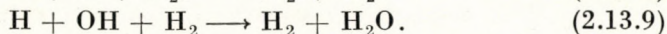
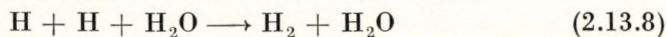
$$k_4 = k_{4(H_2O)} \cdot [H_2O] + k_{4(H_2)} [H_2] + k_{4(N_2)} [N_2] . \quad (2.13.6)$$

A k_3 és k_4 konstansokkal jellemzett folyamatok eredő kinetikai állandóját a következő kifejezéssel kapjuk:

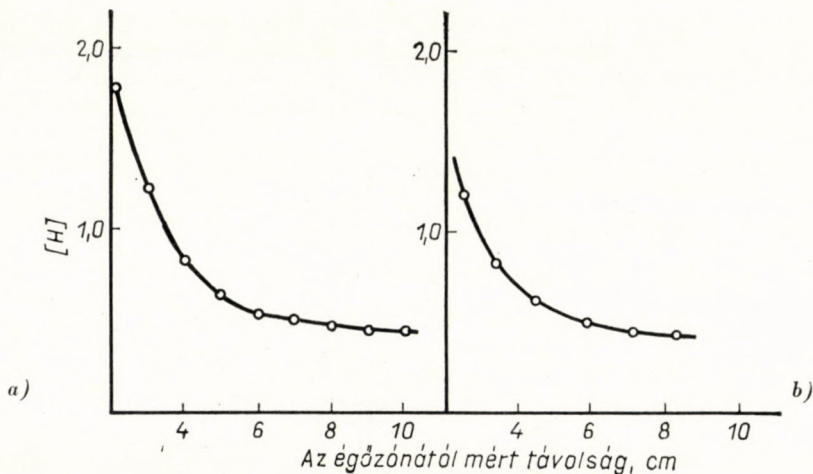
$$k = \frac{k_3 + k_4 \frac{[H_2O]}{[H_2]} K_1}{1 + \frac{[H_2O]}{[H_2]} K_1} . \quad (2.13.7)$$

Ha ennek az állandónak a számlálóját a $K_1 \frac{[H_2O]}{[H_2]}$ függvényében ábrázoljuk, egyenes adódik (l. 85. ábra). Az egyenes adataiból ki lehet számítani a

két sebességi állandót. Figyelembe veendő a számszerű értékelésnél, hogy izotermális lángban a H_2O koncentrációja állandónak vehető, továbbá hogy nem különböztethető meg egymástól a következő két reakció:



85. ábra. A 2.13.7. egyenlet igazolása. Összefüggés az egyenlet számlálója és a nevező változó része között



86. ábra. A hidrogénatom-koncentráció alakulása a láng különböző magasságában. a) relatív [H] a CuH (0,0) sávon mérve, b) relatív [H] a Li-Na-módszer segítségével mérve

Harmadik testként a rekombinációban a következő sorrend szerint vesznek részt a molekulák.

$$[\text{H}_2\text{O}] : [\text{H}_2] : [\text{N}_2] = 10 : 1 : 1, \quad (2.13.10)$$

a k $[\text{H}_2\text{O}]$ értékei pedig a következőképpen alakulnak

$$\left. \begin{aligned} k_{3(\text{H}_2\text{O})} &= 6 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ sec}^{-1} \\ k_{4(\text{H}_2\text{O})} &= 1,5 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ sec}^{-1} \end{aligned} \right\} 1650 \text{ K}^\circ \text{-on .}$$

A rekombináció következtében a láng magasabb zónáiban a H- és OH-koncentráció csökken. A csökkenés következtében a H, ill. az OH a láng egy bizonyos magasságában eléri az egyensúlyi koncentrációt. A H-koncentráció ilyen jellegű változását a láng hossz tengelye mentén a 86. ábra mutatja be. Az ábrán szereplő hidrogéngyök-koncentrációk relatív értékek.

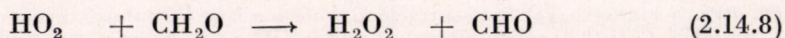
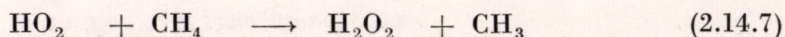
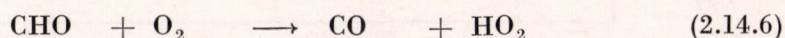
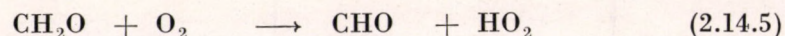
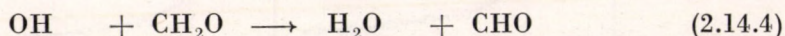
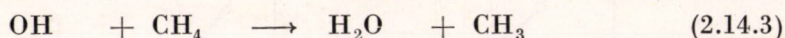
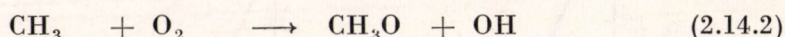
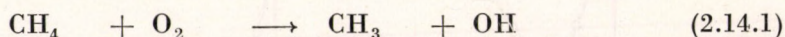
14. fejezet

A SZÉNHIDROGÉN-LÁNGOKBAN LÉTREJÖVŐ EGYENSÚLYOK

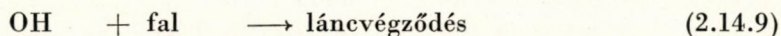
A gyakorlatban használt lángok nagy részénél a szénhidrogének az éghető gázkomponensek. A lángfotometriában is több szénhidrogén-láng használatos. A leggyakoribb az acetilén használata, de lángfotometriás célra propánt s más szénhidrogéneket is alkalmaztak.

A szénhidrogén-lángok stabilitásáról már az előbbi részben szóltunk. Ebben a részben vizsgálat tárgyává tesszük, hogy az égés során milyen gyökök képződnek, s ezek milyen hatással vannak a lángban bekövetkező reakciókra.

A szénhidrogének égése bonyolultabb folyamat, mint a hidrogén-lángé. Attól függően, hogy milyen szénhidrogént alkalmazunk, más és más reakciókkal kell számolnunk. *Metán alkalmazásánál* ENIKOLOPYAN [54] adataira támaszkodva a következő reakciósorozatot írhatjuk fel:



A láncvégződést az



reakció biztosítja.

Megállapítható továbbá a metán-lángban, hogy aránylag alacsony hőmérsékleten (kb. 500 C°) nagy mennyiségű formaldehid és jelentős mennyiségű H₂O₂ képződik.

A képződő anyagok egyik vizsgálati módja a tömegspektrométeres eljárás. Ennek alkalmazásánál a lángból mintát veszünk, s a gerjesztést lehetőleg alacsony, 15 eV energiával végezzük [61, 100]. A tömegspektrométeres vizsgálatok szerint a metán égésénél a felsoroltakon kívül még CO₂, C₂H₂, C₄H₂ stb. is képződik. A gyökök közül azonban tömegspektrométerrel csak a CH₃ mutatható ki. Ha azonban a láng színképét elemezzük, újabb gyökök jelenlétét is kimutathatjuk. Így pl. kimutatható a lángban a C₂ és CH jelenléte. Ezek mennyiségére az emissziós sávfejek intenzitásából is következtethetünk. Létrejöttük az égőbe jutó gázkeverék összetételének függvénye.

A CH₄—O₂ reakció kinetikáját ezen a helyen nem tárgyaljuk, mivel a lángfotometriában metán-lánggal nem dolgozunk. Annyit jegyzünk csak meg, hogy a 2.14.1—8. alatt felírt reakcióvázlatnak egyik igen fontos megállapítása, mint erre SZABÓ [170] mutatott rá, hogy a lánc elindításában a fal nem játszik szerepet. *A falnak csak a láncok végződésében van szerepe.*

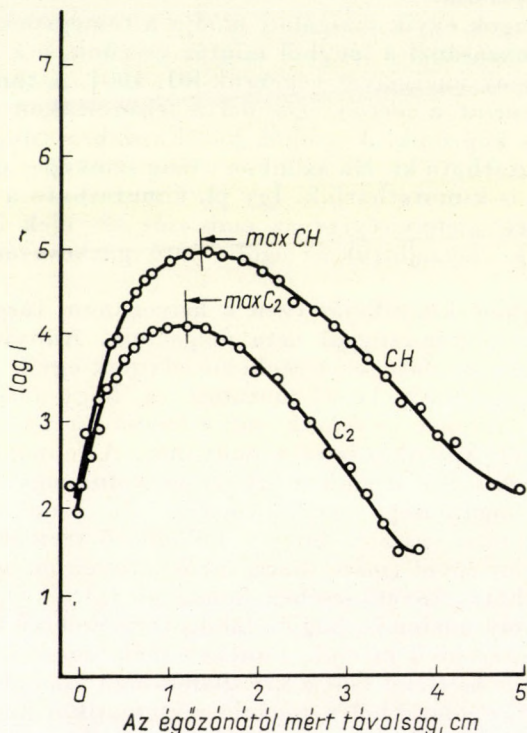
Az égési reakciók kinetikai leírása bonyolult. A fennálló reakciólépések száma túl nagy. A teljes leíráshoz szükséges volna ugyanis a különböző reakciótermékek mennyiségi meghatározása. Ez azonban nem könnyű feladat, ha figyelembe vesszük, hogy a különböző termékek egy részének élettartama nagyon rövid (msec alatti érték), továbbá, hogy a termékek közül egyesek falhatás következtében bomlanak (pl. H₂O₂). Egyes esetekben el lehet járni oly módon is, hogy a labilis termékekből kialakuló stabilis végtermék koncentrációját mérjük. Ezután ennek mennyiségéből következtetünk arra, milyen mértékű volt a kis állandóságú közbülső termék mennyisége. Ezekből az adatokból a reakció matematikai képét több úton is megszerkeszthetjük. Egyik útja a reakció leírásának a négylépcsős mechanizmus alkalmazása, melyet SZABÓ és munkatársai vezettek be [171].

A lángreakciók finomságainak felderítésében szellemes megoldást nyújtanak a radioaktív nyomjelzők. Ilyen eljárással sikerült GÁLNAK és munkatársainak [66] az acetaldehid gázfázisú oxidációjánál az ecetsav szerepét tisztázni. Ezeknek a vizsgálatoknak a részleteibe azonban a könyv nem kíván elmélyedni.

A szénhidrogén-lángok közül a lángfotometriában leginkább az *acetilén-lángot* használjuk. Ebben a lángban intenzív C₂-színkép jelentkezik. A C₂-színkép nagyobbik, 430—670 nm között fekvő részét *Swan-spektrumnak* nevezzük [126]. Éles sávfejek jellemzik. A sávok intenzitáscsökkentést az ultravioleta felé mutatnak. A legintenzívebb sávfejek 436,5; 473,7; 516,5; 558,5; 563,5; 612,2 nm-nél vannak. A *Swan-spektrumon* kívül is van azonban olyan színképtartomány, ahol a C₂ emittál. Ilyen pl. a 231,4 nm sávfej körüli tartomány.

A C_2 -emisszió a gerjesztett C_2 -gyököktől származik. A gerjesztés módját illetően elsősorban GAYDON és WOLFHARD [70] végzett alapvető kutató munkát. Eredményeik alapján feltételezték, hogy a C_2 a lángban képződő polimerek disszociációjából származik.

FERGUSON [58] izotóp nyomjelző technikával a fenti reakciónak a szerepét nagymértékben kétségbe vonta. A C^{13} -izotópokkal végzett nyomjelző



87. ábra. Sztöchiometriás acetilén—oxigén-lángban a C_2 - és CH-emisszió változása a láng hossz tengelye mentén

vizsgálatok szerint ugyanis arra a következtetésre jutott, hogy a C_2 -termelés a



következménye.

A szénhidrogén-lángokban a színek alapján CH -gyököket is találunk. A CH -gyökök sávós spektrumának legfontosabb sávfejeit 431,2; 388,9; 387,1 és 310 nm-nél találjuk.

A C_2 - és CH -emissziókból ezeknek a gyököknek a relatív koncentrációja kiszámítható. Adott égőberendezés mellett acetilén—oxigén-lángban BROIDA

és HEATH [17] nyomán a 87. ábra mutatja be a két gyök koncentrációjának eloszlását a láng különböző magasságaiban.

A szénhidrogén-lángok reakciótermékei kémiai úton minőségileg kimutathatók, sőt, egyes esetekben kvantitatíve is mérhetőek. Ily módon analizálta meg STADNIK [162] a láng terét stacionárius lángokban a kifagyasztásos eljárással. Eljárásánál az égő fölé állandóan cirkuláló vízfilmet helyezett el, s az ebbe beleoldódott komponenseket elemezte meg. Ezúton állapította meg, hogy a hidrogénperoxid mellett aldehidek és savak, sőt levegő használata mellett nitrogénoxidok is képződnek.

15. fejezet

A FÉMVEGYÜLETEK TERMIKUS DISSZOCIÁCIÓJA

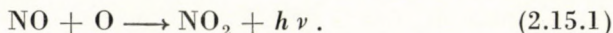
Az előző fejezetekben a reakciók során képződő gyökökkel foglalkoztunk. A gyökök egynémelyike származhat a láng alkotóinak disszociációjából, másik része csak a láncreakciók során képződő rövid élettartamú termék. Az előbbire példa a H- és OH-gyök. Ezek ugyanis a H₂O termikus disszociációjának is termékei. Az utóbbira pedig a 14. fejezetben tárgyalt szénhidrogén-, ill. szénpolimer-gyökök hozhatók fel példának.

A lángfotometriás elemzés szemszögéből elsősorban azonban azt a kérdést kell megválaszolni, hogy az alkáli- és alkáliföldfémek emisszióját milyen reakciók előzik meg. Ebben a fejezetben a számos reakció közül azonban csak azokat vizsgáljuk, amelyek a szublimáció után jönnek létre.

A lángban levő *alkálifémekre* vonatkozóan már több helyen bebizonyítottuk, hogy azok a láng alkotórészeinek hatására *különböző mértékben képeznek MeOH-vegyületet*. Igazoltuk továbbá, hogy a hidroxidképződéssel a nátrium esetében gyakorlatilag nem kell számolnunk. Ezzel szemben igen nagy mérvű a lítiumnál a hidroxidképződés.

Az *alkáliföldfémeknél a lángokban elsősorban oxidok vannak jelen*. Ezt egyrészt az a körülmény okozza, hogy a lángban tekintélyes mennyiségű O-gyök van jelen.

Az O-gyök koncentrációját JAMES és SUGDEN szerint [87] a következő reakció segítségével határozhatjuk meg



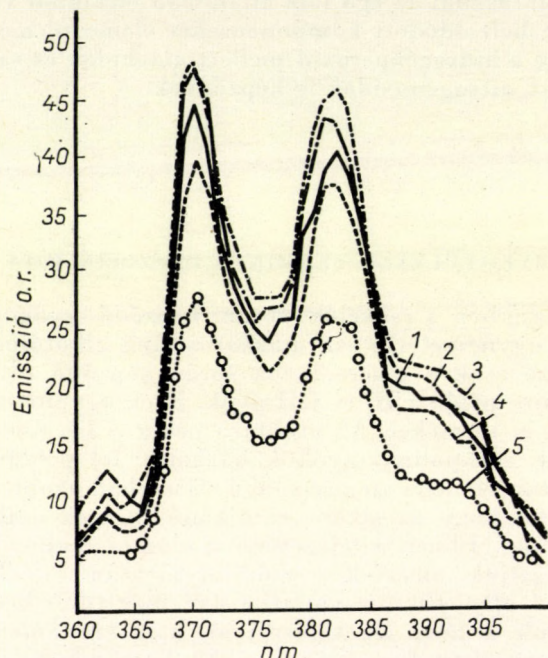
A létrejövő zöld kontinuum intenzitásértéke egyenesen arányos az O-gyök koncentrációjával.

Hogy az alkáliföldfémeknél valóban oxid (illetve bizonyos mértékig hidroxid) képződik, méréseink [138] azáltal igazolják, hogy a különböző anionkomponensek mellett is azonos molekulasáv jön létre pl. a Mg esetében.

A 88. ábrán látható görbék alapján megállapítható, hogy a turbulens lángban az égészóna feletti lángtérben a magnéziumsáv intenzitása ugyan változik az oldatba adagolt anionok változtatásával, de a fedőgörbe jellege

változatlan marad. Mivel a különböző anionok mellett a közös származék valószínűleg a MgO, ill. az $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a 371—382 sávot ezekhez kell rendelni.

Az alkáliföldfémek többi tagjánál HULDT és LAGERQVIST [85] mérte meg a lángban feltételezett oxid disszociációs energiáját. Az azonos koncentrációjú Ca, Sr és Ba atomos emissziója ugyanis a lángban különböző. Az alap-



88. ábra. Magnéziumvegyületek emissziója. 1. $5 \cdot 10^{-2}$ m/l magnéziummixtúra emissziója ($\text{Mg}/\text{CH}_3\text{COO}$)₂-ből készítve), 2. $5 \cdot 10^{-2}$ m/l $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ emissziója m HClO_4 -ben, 3. $5 \cdot 10^{-2}$ m/l $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ emissziója 50% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -ban, 4. $5 \cdot 10^{-2}$ m/l $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ emissziója $n\text{HNO}_3$ -ban, 5. $5 \cdot 10^{-2}$ m/l $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ emissziója

vonalakon ugyanis az atomos emissziók az oszcillátorerősségek figyelembevétele mellett is jelentősen eltérnek egymástól. A Ca-ra vonatkoztatott relatív emissziók 3000 K°-os lángban a fotocellák érzékenységének figyelembevétele mellett a 28. táblázatból vehetők ki [136].

28. T Á B L Á Z A T

Az alkáliföldfémek emisszióaránya

A lángba porlasztott komponens		A vizsgált hullámhossz, nm	Emisszió-viszonyszám
minősége	koncentrációja		
CaCl_2	10^{-2}	422,67	1,00
SrCl_2	10^{-2}	460,73	1,03
BaCl_2	10^{-2}	553,56	0,101

A táblázatban összefoglalt adatokból a lág O-koncentrációjának figyelembevételével* felírható a következő egyenlet, ha feltesszük, hogy egyensúly áll fenn a haloidokból képződött oxidok és az alkáliföldfém-atomok közt:

$$\ln \frac{E_{\text{Ca}}}{E_{\text{Sr}}} = \frac{\Delta H_{\text{Sr}} - \Delta H_{\text{Ca}}}{RT}, \quad (2.15.2)$$

ahol E az indexszel jelzett fém emissziója az alapvonalon, H az indexszel jelzett fénoxid disszociációs hője.

Bármelyik oxid disszociációs energiájából a képlet alapján a többiek kiszámíthatók. A disszociációs hők ugyanakkor termokémiai úton is megállapíthatók, sőt az értékeiket a molekulák energiatermjeiből spektroszkópiai úton is megkaphatjuk.

Az alkáliföldfémek oxidjainak termikus disszociációs energiaértékeit a 29. táblázatban foglaltuk össze. A spektroszkópiai adatok azonban nem

29. TÁBLÁZAT

Az alkáliföldfémek termikus disszociációs energiája eV-ban

Molekulafajta	Huldt—Logerqvist-féle	Pungor—Hege-dűs-féle	Termokémiai adat	Spektroszkópiai adat
CaO	5,2	4,7	4,9	3,5
SrO	4,8	4,6	4,7 ± 0,3	3,3
BaO	5,5	5,3	5,7 ± 0,3	6,7

fogadhatók el, mivel a molekulák állapota a lágban jelenleg még nem tisztázott.

Az említett vizsgálatok bebizonyították egyrészt az oxidok jelenlétét a lágban, másrészt azoknak az emisszió során játszott döntő szerepét igazolták.

JAMES és SUGDEN [88] vizsgálatai jelentős változást hoztak létre felfogásunkban. Ők elsőnek mutatták ki, hogy a *haloidok emissziós sávok színe* hasonlóságot mutat a hidrogén—levegő-lágban mérttel. Feltették ennek alapján, hogy a lágban AOH -gyökök is vannak. A lágba juttatott fém $[A]_0$ a következő termékeket hozza létre, azaz anyagmérlege a következő

$$[A]_0 = [A] + [\text{AOH}] + [\text{AO}]. \quad (2.15.3)$$

A két molekulaféleség termikus disszociációs egyensúlyára felírhatjuk:

$$K_1 = \frac{[A] \cdot [\text{OH}]}{[\text{AOH}]} . \quad (2.15.4)$$

$$K_2 = \frac{[A] \cdot [\text{O}]}{[\text{AO}]} . \quad (2.15.5)$$

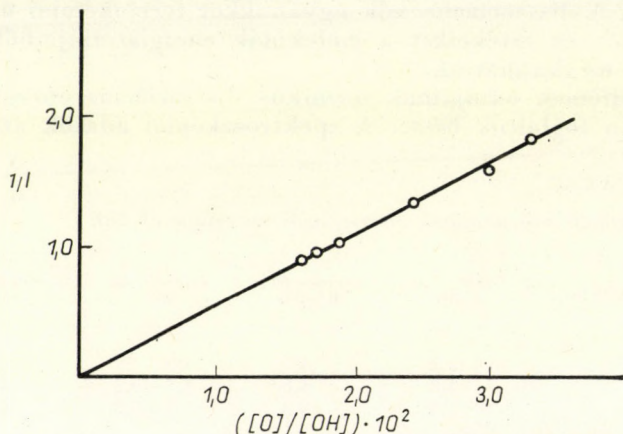
* C. T. J. ALKEMADE hívta fel erre a figyelmemet, akinek ezúton is köszönetet mondok.

Illetve ha a 2.15.3. egyenletet $[AOH]$ -val osztjuk, akkor

$$\frac{[A]_0}{[AOH]} = \frac{K_1}{[OH]} + 1 + \frac{K_1[O]}{K_2[OH]} \quad (2.15.6)$$

A 2.15.6. egyenletből következik, hogy egyenest kapunk, ha az AOH sáv intenzitását az O/OH függvényében tüntetjük fel. Ezt szemlélteti a 89. ábra. Az ábrából következik, hogy a lángban egyaránt jelen van az oxid és a hidroxid.

Az alkáliföldfémhidroxid-gyök létezését GAYDON [68] majd CHARTON és GAYDON [31] úgy igazolták, hogy a lángban levő H_2O mellé D_2O -t is



89. ábra. Az 556—547 nm-nél mérhető Ca-sáv reciprok intenzitásának függése az oxigén/hidroxil-hányados értékétől

adagoltak. Ilyen módon a fémnek a vízzel, ill. a D_2O -val és HDO -val történő gyors egyensúlyi reakciója következtében a sávrendszerben az izotópok hatása megfigyelhető. A színekvonal ugyanis izotópok esetén eltolódik. Ezek a vizsgálatok teljes mértékben igazolták, hogy a lángban, az emisszióban az AOH is jelentős szerepet tölt be.

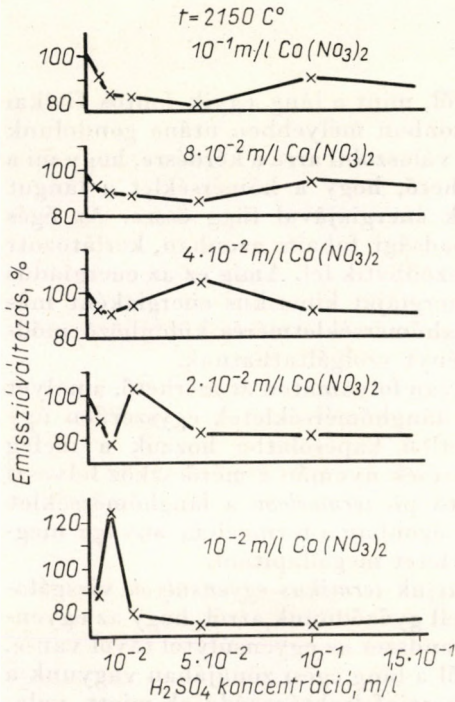
30. TÁBLÁZAT

Az alkáliföldfémek sávjainak eredete

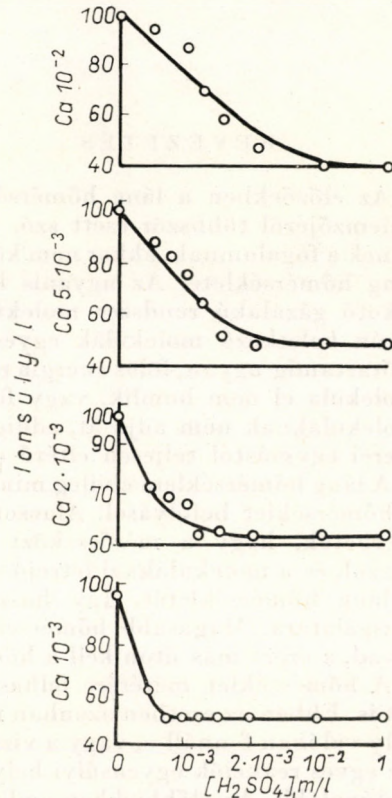
Fém	AOH ,	nm	A_2O_2 ?,	nm
Ca	zöld sáv	554	zöld sáv	549—552
	narancs-vörös sáv	623	narancs sáv	604—617
Sr	narancs sáv	605	narancs sáv	595—605
	vörös sáv	640—680	vörös sáv	640—680
Ba	zöld sáv	487, 512	zöld sáv	480, 502, 550
	vörös sáv	712—758, 783—839	vörös sáv	817, 865

Mind CHARTON és GAYDON, mind JAMES és SUGDEN megállapította azt is, hogy AOH színek mellett az AO színek is megfigyelhetők. A 30. táblázat a molekulasávok eredetére vonatkozóan nyújt felvilágosítást.

A táblázatban kérdőjellel jelzett dimer alkáliföldfémoxidok hipotetikusak. Ennek a bizonytalanságnak a következménye, hogy a lángfotometriás ada-



90. ábra. A Co emissziója a szulfát és kobalt arányának változása esetén



91. ábra. A Ca emissziója a szulfát és a kalcium arányának változása esetén

tokból nehéz a termikus disszociációs energiákat számítani. A 29. táblázat lángfotometriás adatai ezért csak közelítő jellegűek.

Az alkáliföldfémeknél mondottak a többi fém viselkedésére minden megfontolás nélkül nem alkalmazhatók. Jól látható ez, ha összehasonlítjuk a Co-vegyületek szulfáttartalmú, továbbá a Ca ugyancsak szulfáttartalmú oldataiban mérhető emissziós értékeket. Ha ugyanis az emissziókat a szulfát-koncentráció függvényében ábrázoljuk, a két fémnél különböző típusú görbe jön létre [139]. A Co esetében mérhető görbék a 90. ábra mutatja be, a Ca szulfáttartalmú oldatánál pedig a 91. ábra szemlélteti.

Ezek az ábrák is amellet szólnak, hogy a fémek emisszióját a megelőző egyensúlyi és egyensúlyig el nem vezető lépések befolyásolják, s jelenleg még nem rendelkezünk az összes reakció felett teljes áttekintéssel.

III. RÉSZ A LÁNG HŐMÉRSÉKLETE ÉS A LÁNGHŐMÉRSÉKLET MEGHATÁROZÁSÁNAK MÓDSZEREI

BEVEZETÉS

Az előzőekben a láng hőmérsékletéről, mint a láng egyik fontos fizikai jellemzőjéről többször esett szó. Ha azonban mélyebben utána gondolunk ennek a fogalomnak, akkor nem könnyű válaszolni arra a kérdésre, hogy mi a láng hőmérséklete. Az ugyanis közérthető, hogy a hőmérséklet a lángot alkotó gázalakú rendszer molekuláinak energiájával függ össze. Az égés során keletkező molekulák egyes szabadsági fokain azonban, korlátozott időtartamig ugyan, fölös energia raktározódhatik fel. Amíg ez az energiadús molekula el nem bomlik, vagy fölös energiáját kinetikus energiaként más molekuláknak nem adja át, addig a lánghőmérsékletmérés különböző módszerei egymástól teljesen eltérő eredményt szolgáltathatnak.

A láng hőmérséklete elvileg minden olyan folyamaton át mérhető, amelyet a hőmérséklet befolyásol. Alacsonyabb lánghőmérsékletek egyszerűen úgy mérhetők, hogy a mérőeszközt közvetlen kapcsolatba hozzuk a meleg gázzal, és a molekulákkal létrejött ütközések nyomán a mérőeszköz felveszi a láng hőmérsékletét. Így használható pl. *termoelem* a lánghőmérséklet vizsgálatára. Magasabb hőmérsékleten azonban a termoelem anyaga megolvad, s ezért más úton kell a hőmérsékletet megállapítani.

A hőmérséklet mérésére felhasználhatjuk *termikus egyensúlyok* vizsgálatát is. Ebben az esetben azonban meg kell győződnünk arról, hogy az egyensúly valóban fennáll-e, vagy a vizsgált rendszer az egyensúlytól távol van-e. Az egyes reakciók egyensúlyi helyzetétől a láng égési zónájában vagyunk a legtávolabb. Az előbbieken említett energiafelraktározódások miatt, valamint a hármas ütközést igénylő rekombinációk következtében a kísérleti körülményektől (nyomás, gázösszetétel stb.) nagymértékben függ, hogy milyen távolságban érjük el a különböző folyamatoknál az egyensúlyi helyzetet.

Mindezekből következik, hogy a láng hőmérsékletét nem könnyű dolog definiálni. *Az egyensúlytól távol levő rendszerekben a mért hőmérséklet a mérési módszertől függően különböző értékű.*

A lángban a translációs mozgás egyensúlya leghamarabb áll be. A légköri nyomáson levő gáz molekulái között ugyanis az ütközések száma igen nagy. Ily módon a translációs mozgás energiaeloszlása igen rövid idő alatt jut el a *Maxwell*-statisztikának megfelelő állapotba. Ebből egyben következik, hogy *elvileg leghelyesebb, ha a lánghőmérséklet mérésére a translációs mozgást használjuk fel.* A translációs hőmérséklet mérhető pl. a *Doppler*-effektuson át.

A lánghőmérséklet meghatározására ugyancsak felhasználható a molekulák vagy atomok kvantumállapotaira érvényes statisztikus eloszlás meghatározása is. Az elektron-, a forgási és a rezgési színkép energiaeloszlásának mérése alapján különböztetjük meg az elektrongerjesztési, a rotációs és a vibrációs hőmérsékletet.

A lánghőmérsékletre következtethetünk a lángban résztvevő anyagok disszociációs termékeinek a kvantitatív meghatározásából is. Ilyen célra alkalmas az ionizáció, a termikus disszociáció kvantitatív megvizsgálása.

A fentiekén kívül lánghőmérséklet meghatározására felhasználható a hőmérséklettől függő egyéb fizikai paraméterek mérése is. Ilyen paraméter pl. a gázok sűrűsége. A láng hőmérsékletét meghatározhatjuk ezen keresztül akár refraktív úton, akár α -, akár γ -sugárelnyeléssel, vagy a hangfrekvencia vezetésével is.

A lángok hőmérsékletét a lángreakciók termékeinek ismeretében ki is számíthatjuk. A módszer használhatóságát az szabja meg, hogy milyen pontosan állapítható meg azoknak a termékeknek koncentrációja, amelyeknek a képződéshője a termelt hőmennyiség mérlegét befolyásolja. Az utóbbi követelmény általában nehezen teljesíthető. A módszer ismertetésére nem térünk ki, s annak, aki meg kívánja ismerni, ajánlom GAYDON *Flames* című munkáját, valamint WINTERNITZ [188] közleményét.

1. fejezet

A LÁNGHŐMÉRSÉKLET MEGHATÁROZÁSA A VONALVISSZAFORDULÁS MÓDSZERÉVEL

A módszer a *Kirchhoff*-törvényen alapszik. Eszerint a sugárzó test felületi fényessége és az abszolút fekete test felületi fényessége között a következő összefüggés áll fenn [105]:

$$\frac{F}{F_f} = a = e, \quad (3.1.1)$$

ahol F a sugárzó test felületi fényessége, F_f az abszolút fekete test felületi fényessége, a_λ a test abszorpciós koefficiense, e_λ a test emissziós koefficiense.

Totális felületi fényességről, ill. totális koefficiensekről beszélünk, ha a világitó felületről érkező fényt nem bontjuk fel. Ha azonban a fényt felbontjuk, s csak szűk hullámhossztartományt vizsgálunk, a fenti elnevezéseket „spektrális” jelzővel látjuk el. Eszerint a spektrális felületi fényesség

$$\frac{F_\lambda}{F_{\lambda_f}} = a_\lambda = e_\lambda. \quad (3.1.2)$$

Régi, még KIRCHHOFFtól származó megfigyelés, hogy a spektroszkóppal felbontott folytonos színképeken fekete ún. abszorpciós vonalak jelennek meg, ha a fény olyan lángokon halad át, melyek a spektroszkópon megfigyelt hullámhossztartományban emisszióra képesek. Előfordulhat azonban

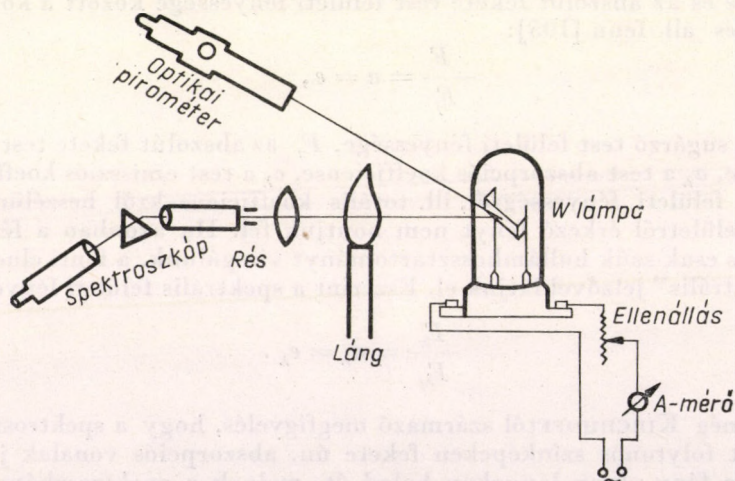
az a helyzet is, hogy a világító test és a spektroszkóp közé helyezett láng nem változtatja meg a vizsgált színeképet. A jelenség okát már BUNSEN és KIRCHHOFF felismerte. A felsorolt tapasztalati tények a világító test és a láng hőmérsékletének viszonyával függenek össze. *Ha a láng hőmérséklete alacsonyabb, mint a sugárzó szilárd testé, akkor a folytonos színeképben sötét vonal jelentkezik azon a helyen, ahol a lángban levő komponens emittál. Ha fordított a helyzet, akkor a folytonos spektrumból kiemelkedik a vonal.* Könnyen belátható, hogy a folytonos színekép csak akkor változatlan, ha a láng hőmérséklete azonos a világító test hőmérsékletével.

A fenti jelenséget FÉRY [59] és KURLBAUM [102] használta fel elsőnek lánghőmérséklet mérésére. Ők adták a módszernek a vonalvisszafordulás elnevezést is. A módszer gyakorlati kivitelénél ugyanis úgy járnak el, hogy a világító test hőmérsékletét addig növelik, amíg az emissziós vonal át nem megy abszorpciós vonalba.

A vonalvisszafordulás módszerének gyakorlati alkalmazása

Gyakorlatilag ma a vonalvisszafordulás módszerét legáltalánosabban a Na D vonalának a hullámhosszán alkalmazzák. Az eljárásnál a lángba Na-t juttatunk, s az így jelentkező elnyelés és emisszió segítségével állapítjuk meg a láng hőmérsékletét.

Alacsonyabb lánghőmérsékletek mérésénél a folytonos színeképet wolfrámmal állítjuk elő, és ennek az emissziós hőmérsékletét az abszolút fekete testre kalibráljuk. A mérési elrendezés vázlata a 92. ábrán látható. A wolfrám szalaglámpát ellenálláson át kapcsoljuk az áramforrásra, s a lámpán átfolyó áram erősségét precíziós ampermérővel mérjük. Az ampermérőről a hőmérséklet értéke közvetlenül leolvasható, ha az ampermérőt előzőleg optikai pirométerrel hőmérsékletre kalibráljuk. Ha az ampermérőt a pirométerrel a



92. ábra. A vonalvisszafordulás módszerénél használt mérőberendezés vázlata

vörös szűrő igénybevételével kalibráljuk az abszolút fekete test értékeire, akkor figyelembe kell vennünk, hogy a wolfrám emissziós koefficiense a hullámhosszal változik. Mivel a vörös szűrő súlypontja nagyobb hullámhossznál fekszik, mint a Na D vonal, a wolfrám emissziós koefficiensének ismeretében a hőmérsékletet korrigálni szükséges.

A W emissziós koefficienseit ORNSTEIN [122] szerint a 31. táblázat tartalmazza.

31. TÁBLÁZAT

A W emissziós koefficiense

nm	Hőmérséklet, K°			
	1 600	2 000	2 400	2 800
400,0	0,479	0,474	0,468	0,464
500,0	0,459	0,453	0,447	0,442
600,0	0,447	0,443	0,438	0,434
650,0	0,440	0,436	0,432	0,428

A táblázat adataiból látható, hogy a Na D hullámhosszán a vonalvisszafordulással mérhető hőmérséklet magasabb, mint a vörös színszűrővel kiszűrt színképtartományban, mert a koefficiens értéke a hullámhossz növekedtével és a hőmérséklet emelkedésével csökken.

A W szalaglámpa csak olyan hőmérséklet mérésére alkalmas, amely alacsonyabb, mint a W olvadáspontja. *Magasabb láng hőmérséklet* mérésére pl. két szénelektrod között létrehozott ívet használnak. A szén szublimációs pontja (3810 K°) azonban még szintén elég alacsony. Ezért WILSON, CONWAY, ENGELBRECHT és GROSSE [187] szerint vagy a nap folytonos színképét használják fel a hőmérséklet meghatározására, vagy pedig nagy nyomású xenonlámpával állítanak elő megfelelő nagy felületi fényességű sugárzást. Az utóbbi esetekben azonban a fény útjába jó minőségű optikai szűrőket kell helyezni, és ezek segítségével történik a vonalvisszafordulás hőmérsékletének mérése.

WILSON és munkatársai azt javasolják a Nap sugárzásának felhasználásánál, hogy a mérést a Li hullámhosszán kell elvégezni, mivel a Li vonalak a Nap színképében nem jelentkeznek. Az eljárás hibája, megfelelő szűrősorozat alkalmazásánál, a magas hőmérsékleten sem haladja meg a ± 150 C° értéket. A felületi fényességet forgószektorral is csökkenthetjük. (Megjegyzendő, hogy W-lámpa használata esetén a mérés hibája ± 10 C°, sőt 1500 K° környékén a hiba ± 5 C°-ra csökken.)

Az előbbiekből látható, hogy a vonalvisszafordulás módszerét nemcsak a Na D vonalára, hanem más fémek emissziójára is használhatjuk. Így WILSON és munkatársai lítiummal dolgoztak. Fel lehet azonban elvileg a láng hőmérséklet meghatározására minden rezonanciavonalat használni.

GAYDON és WOLFARD [72] a 3061 Å-nál fekvő OH-köteget alkalmazta a vonalvisszafordulás módszerénél. A szerzők azért javasolták az OH molekulásávot a Na D vonala helyett, mert véleményük szerint nem mindig egy-

szerű a Na bejuttatása a lángba, és a láng szélén a hideg zónában levő Na befolyásolja a méréseredményeket. Ezzel szemben az OH-gyök minden általuk vizsgált lángban jelen van. Koncentrációja a hidegebb lángzónában, a nagy hőmérsékletű térrészben található értékhez képest elhanyagolhatóan kicsiny.

Az OH-visszafordulás módszerének hátránya, hogy a spektrumot fényképezni kell, mivel a mérést az ultraibolya tartományban kell végezni. A felhasznált optikai rendszernek legalább közepes felbontásúnak kell lennie, hogy megfelelő pontossággal lehessen a hőmérsékletet megállapítani.

Mérési feladatot képezhet a lángok különböző helyein fennálló hőmérséklet meghatározása is. Ez esetben a hidrogén, a szénmonoxid, továbbá a formaldehid lángjának kivételével az égéshőmérséklet sokkal magasabb hőmérséklet adódik, ha a vas vonalait használjuk fel, mintha a Na D vonalon mérünk.

GAYDON és WOLFARD [71] alacsony nyomású (24 mm) acetilén—levegő-lángban megállapította, hogy a lángba (vaspentakarbonil alakban) juttatott vas számos vonala nem mutat vonalvisszafordulást. A folytonos sugárzást adó háttérhez a rezonanciavonalak kivételével a többi vonal intenzitása hozzáadódik. Mivel GAYDON és WOLFARD munkájában a folytonos sugárzású háttér szén közötti ívvel állították elő (a pozitív kráter hőmérséklete kb. 3800 K°), a vas vonalai ennél a hőmérsékletnél magasabb hőfokot jeleznek.

Érdekes áttekintést nyújt a kérdérről a 32. táblázat, melyet GAYDON és WOLFARD közleményéből veszünk.

A 32. táblázat adataiból látható, hogy a rövidebb hullámhosszak felé haladva a vonalvisszafordulás módszerével meghatározott láng hőmérséklet

32. TÁBLÁZAT

C_2H_2 —levegő-láng 24 Hgmm nyomáson

Emittáló fém	nm	E, cal	E/kT	T, K°
Na	5 890	17,000	12,1	2010
Fe	3 860	26,000	14,4	2565
Fe	3 824	26,000	14,45	2580
Fe	3 720	26,900	14,5	2650
Fe	3 021	33,300	15,5	3058
Fe	2 937	34,100	15,7	3100
Fe	2 719	36,800	15,9	3310
Fe	2 523	39,500	16,8	3365
Fe	2 483	40,300	16,7	3450

mindig nagyobbak adódik. A nagyobb gerjesztési energiájú vonalaknál tehát a szénhidrogének lángjában nem tételezhető fel termikus egyensúly. Ebben az esetben eddig még nem teljesen tisztázott körülmények következtében nagymérvű gerjesztéssel kell számolnunk. A gerjesztés foka megítélhető abból, hogy az acetilén lángjába juttatott vas színképének intenzitás-eloszlása közel egyenlő azzal, amit pálcavaselektrodok közötti ív esetében kapunk.

Az égészóna hőmérséklete az OH vonalvisszafordulásával mérhető. Az OH sugárzási élettartama 2000 K° -nál $4 \cdot 10^{-6} \text{ sec}$, ugyanakkor a Na-é $1,6 \cdot 10^{-8} \text{ sec}$. Ez azt mutatja, hogy a sugárzási egyensúly zavarai kevésbé hatnak az OH-spektrumra, mint a Na-éra. Ez avval magyarázható, hogy a kétatomos OH-gyök az égészónában a hőmérsékletnek meg nem felelő magas gerjesztési energiával rendelkezhetik. Ezzel szemben az egy atomos Na esetében az energiatárolás valószínűsége kisebb.

A láng hőmérsékletét egyszerűen úgy is meghatározhatjuk, hogy a lángba Na-t porlasztunk és a lángon keresztül optikai pirométerrel nézzük a W-szalaglámpát. A W-lámpa hőmérsékletét úgy szabályozzuk, hogy a pirométerrel csak a szalaglámpán, majd a láng közbeiktatásával együtt mért hőmérséklet egymástól ne térjen el. Abban az esetben ugyanis, ha a W-lámpa hőmérséklete a lángénál alacsonyabb, akkor W-lámpának a pirométerrel a lángon keresztül mért hőmérséklete látszólag nő. *A módszer gyors, pontossága azonban a vonalvisszafordulás egzakt módszerénél kisebb.* A mérés hibája kb. $20\text{--}25 \text{ C}^\circ$.

A vonalvisszafordulás módszerének elvi alapjai

A vonalvisszafordulás módszere a *Kirchhoff*-törvényen alapszik. A vonai akkor nem jelenik meg sem abszorpcióban, sem emisszióban, ha teljesíti az alábbi feltételt:

$$F_l + F_f(1 - a_l) = F_f, \quad (3.1.3)$$

ahol F_l a láng felületi fényessége, F_f az abszolút fekete test felületi fényessége, a_l a láng abszorpciós koefficiense. Az utóbbi értéke tehát

$$\frac{F_l}{F_f} = a_l. \quad (3.1.4)$$

A 3.1.4. és a 3.1.1. egyenletek teljesen analógok. *A vonalvisszafordulás hőmérséklete tehát a láng hőmérsékletének elfogadható, ha fennáll az a feltétel, hogy a vizsgált fém emissziója termikus gerjesztésből származik.*

Már az előbbieken láttuk, hogy a *szénhidrogének legtöbbjénél a fenti feltétel nem teljesedik.* Az égészónában ugyanis fölös energiák raktározódnak el a gyökök különböző szabadsági fokain. Így a lánghőmérséklet túlzottan magasnak adódik.

Atmoszférikus nyomáson a gerjesztett Na-atom közepes élettartama alatt $50\text{--}100$ ütközéssel számolhatunk, ha a lánghőmérséklet méréséhez a Na D vonalát használjuk. Ez a körülmény a lánghőmérséklet mérésének módszerhibáját $1\text{--}2$ fokra csökkenti. Más helyzet áll azonban elő, ha a lángot tartalmazó tér nyomása csökken. Elég kis nyomásnál a lánghőmérséklet mérésének hibája 150 fok is lehet, mivel a gerjesztett állapotú atom közepes élettartama alatt kisszámú ütközés jön csak létre.

A 31. táblázat adataiból arra lehet következtetni, hogy *a lánghőmérséklet vonalvisszafordulással mért értéke a vizsgált hullámhosszal változik.* Ez belátható, ha a *Wien*-törvényt

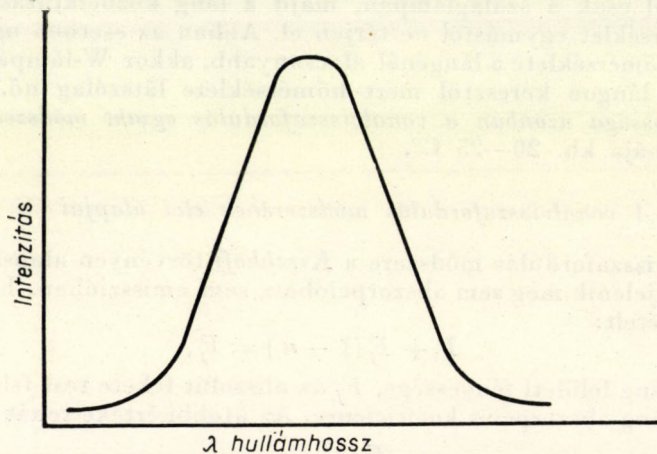
$$F_f = c^2 h \lambda^{-5} e^{-\frac{ch}{\lambda k T}} \quad (3.1.5)$$

figyelembe vesszük, ahol c a fénysebesség, h a Planck-állandó, k a Boltzmann-állandó.

A láng valódi hőmérséklete tehát a vonalvisszafordulás módszerével kapott eredménnyel nem egyezik meg. A vonalvisszafordulással mért hőmérséklet értékeit éppen ezért nem lánghőmérsékletnek, hanem fényességi hőmérsékletnek nevezzük.

A vonalvisszafordulás mérésével kapcsolatban még egy fontos dologra kell a figyelmet felhívni, a színekpvonalak kiszélesedésére.

A színekpvonalak szélesedését a természetes, a Doppler-féle és az ütközési vonalszélesedésre vezethetjük vissza. A Na esetén a természetes vonal-



93. ábra. A színekpvonal alakja

szélesedés kb. 10^{-4} Å, a Doppler-szélesedés kb. 0,018 Å és az ütközési szélesedés kb. 0,04 Å.

Számolnunk kell azzal, hogy elnyelési szélesedés is jelentkezik [167]. A vonalas emisszió spektrális görbéje tehát geometriai vonal helyett a 93. ábrán látható alakú haranggörbe. Az elnyelés a lángon áthaladó folytonos színekpből a 93. ábrán látható maximum helyén jelentkezik a legnagyobb mértékben. A kiszélesedett vonal szélein pedig az elnyelés kismértékű. A meghatározást tehát mindig a vonal közepén kell elvégezni.

Vonalszélesedés. A színekpben mérhető vonaloknak a valóságban jól meghatározott vonalszélességük van.

A vonalszélesedésnek többféle oka lehet. A következőkben a legfontosabbakat összefoglalva tárgyaljuk.

1. *Természetes vonalszélesedés.* Ezt a jelenséget az a körülmény okozza, hogy a fényt kibocsátó oszcillátorra visszahat a kibocsátott elektromágneses sugárzás. A visszahatás csillapítást eredményez, aminek következtében eltolódik a sugárzási frekvencia is (elhangolható módon) és kiszélesedik a vonal. Levezethető, hogy az intenzitás eloszlása a következő:

$$I(\nu^*) = I_0 \frac{\gamma}{2\pi} \frac{1}{(\nu - \nu_0)^2 + \frac{\gamma^2}{4}}$$

ahol γ a természetes vonalszélesség (félértékszélesség), egyúttal az *Einstein*-féle spontán átmeneti valószínűséggel egyenlő. $1/\gamma$ ugyanakkor a gerjesztett állapot élettartama. A gerjesztett atomok számát τ időpillanatban a következő egyenlet írja le:

$$(N_n)_\tau = (N_n)_0 e^{-\gamma\tau}.$$

A nagvságrendet illetően megállapíthatjuk, hogy dipolsugárzásnál $\tau_e = 1/\gamma = 10^{-8}$ sec, ahol τ_e az az idő, mialatt e -ed részre csökken a gerjesztett atomok száma.

Ha nem volna más vonalszélesedést okozó körülmény, akkor a vonalak félértékszélességéből közvetlenül kiadódna a gerjesztett állapot élettartama.

2. *Doppler-féle vonalszélesedés.* A hangtanból jól ismert *Doppler*-hatás az atomok és molekulák emissziójánál is fellép. Az x irányban v_x sebességgel mozgó és θ szögben megfigyelt sugárzó részecske frekvenciájára fennáll, hogy

$$v_D = v_0 \frac{1 - \frac{v_x}{c} \cos \theta}{\sqrt{1 - \left(\frac{v_x}{c}\right)^2}}.$$

Az egyenlet egyszerűsödik, ha $\theta = 0$ vagy 180° , azaz a sugárzó részecske mozgása és a megfigyelés iránya egybeesik, akkor feltéve, hogy $v_x \ll c$,

$$\Delta v_D = v_0 \frac{v_x}{c}.$$

A *Doppler*-jelenség által okozott vonalkiszélesedés intenzitáseloszlását a következő egyenlet írja le:

$$I_D = K e^{-\left(\frac{\Delta v}{v_0}\right)^2 \frac{\mu c^2}{2kT}},$$

ahol μ a mozgó sugárzó részecske tömegét jelenti.

Ebből az egyenletből kiadódik a *Doppler*-jelenség által okozott kiszélesedés félértékszélessége.

$$(\Delta v)_{1/2} = v_0 \sqrt{\frac{2kT}{\mu c^2} \log 2}.$$

A vonal maximuma környékén mindkét eddig tárgyalt effektus jelen van. A *Doppler*-hatás sokkal nagyobb szélesedést okoz, mint a sugárzásnak az oszcillátorra történő visszahatása. Mivel azonban a *Doppler*-szélesedés exponenciálisan csökken, a természetes széleség pedig csak $\frac{1}{(v - v_0)^2}$ kifejezéssel, ezért a maximumtól távol a *Doppler*-kiszélesedés már nem figyelhető meg, ugyanakkor a természetes vonalszélesedés még mérhető.

3. *Lorentz-féle ütközéses szélesedés.* Ha az emittáló anyag koncentrációja olyan végtelen kicsiny, hogy közepes élettartamán belül ütközés nem jön létre, akkor az előbbi két jelenség helyesen írja le a vonalszélesedést. Növelve azonban az anyag koncentrációját, az ütközések száma összemérhetővé válik, sőt nagyobb lesz annál, mint ami megfelelne a közepes élettartamnak. Ilyenkor az ütközés aktív lehet, vagyis elősegítheti a gerjesztett részecskék alapállapotba jutását. Ez azt eredményezi, hogy aktivált részecskék látszólagos közepes élettartama lecsökken, vagyis a γ megnő. A növekedés értéke a másodpercenkénti hatásos ütközések számát szolgáltatja. A megnövekedett γ megnövekedett félértékszélességet jelent.

A fenti méréseknél néha szűrők közbeiktatásával kell dolgoznunk, ahol a fényforrás fényességi hőmérséklete nem változtatható folytonosan, ahogy ez a *W*-lámpa alkalmazásánál az izzószálon átfolyó áramerősség változtatásával megoldható. Ha a fény útjába eső szűrő áteresztőképességét N -nel jelöl-

jük, s a szűrő a fényforrás hőmérsékletét T_a -ról T -re változtatja, akkor felírható a *Wien-törvény* alapján [84]

$$\lambda^{-5} e^{-\frac{ch}{\lambda kT}} = N \lambda^{-5} e^{-\frac{ch}{\lambda kT_a}}. \quad (3.1.6)$$

Innen

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_a} + \frac{\lambda k}{ch} \ln \frac{1}{N}. \quad (3.1.7)$$

A szűrő átteresztőképességének (N) ismeretében tehát a T értéke T_a -ból kiszámítható.

2. fejezet

LÁNGHŐMÉRSÉKLETMÉRÉS A ROTÁCIÓS SZÍNKÉP ALAPJÁN

A rotációs vonalakon emittált fény mennyiségét a következőképpen fejzhetjük ki.

$$I_{em} = \frac{A_{em}}{\varphi_r} \nu^{*4} (J'_r + J''_r + 1) e^{-B' J'_r (J'_r + 1) \frac{hc}{kT}}.$$

Ezt logaritmálva kiadódik

$$\ln I_{em} - \ln C \nu^{*4} = -B' J'_r (J'_r + 1) \cdot \frac{hc}{kT}, \quad (3.2.1)$$

ahol

$$C = \frac{A_{em}}{\varphi_r} (J'_r + J''_r + 1). \quad (3.2.2)$$

A hőmérsékletet meghatározhatjuk, ha a rotációs színekép vonalainak intenzitását megmérjük és a 3.2.1. alapján kiszámítjuk az egyenlet baloldalát. A második logaritmusban szereplő C helyébe az illető vonalhoz tartozó átmeneti valószínűségeket kell behelyettesíteni. Ábrázoljuk ezután az előbbi kifejezést az $J'_r (J'_r + 1)$ szorzattal szemben. A kiadódó egyenes iránytangenséből a képlet alapján a hőmérsékletet kiszámíthatjuk.

Az eljárásnak számos hibalehetősége van. Figyelembe kell ugyanis venni, hogy a vonalintenzitás nem közvetlenül az emisszióval függ össze, hanem az abszorpció is szerepet játszhat benne.

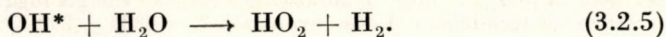
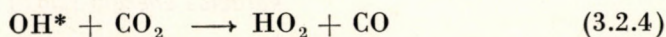
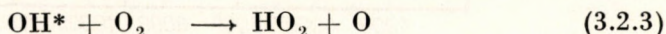
A rotációs hőmérsékletet az előbbi elvileg egyszerű mód mellett más úton is meghatározhatjuk.

Egyik ilyen eljárás az *azonos intenzitású vonalak módszere* [154]. SHULER ezt a rotációs színekép R -ágára* alkalmazta. Mint tudjuk, egy ágon belül a

* Lásd HERZBERG G.: Molekulaszíneképek és molekulaszervezet. I. Budapest, 1956.

vonaltintenzitás maximumgörbe szerint változik. A maximum két oldalán található két olyan érték, amelyeknél az emisszió azonos. Ezek energia-különbségét a 3.2.1. képletben szereplő C-k logaritmusával szemben ábrázolva az iránytangensből kiszámítjuk a láng hőmérsékletét. Könnyen belátható, hogy ennél a módszernél az önabszorpció nem jelent lényeges zavarást, PENNER [127] azonban kimutatta, hogy ha pl. az OH-nál, melynek rotációs, vibrációs sávrendszerét a legtöbbször használták a rotációs hőmérséklet mérésére, a P-ágot használjuk, jelentős hiba adódik a lánghőmérséklet mérésénél.

Az önabszorpció kérdése a rotációs hőmérséklet meghatározásánál könnyen kikapcsolható az azonos intenzitású vonalak módszere nélkül is, ha csak a kis intenzitású vonalakat használjuk. Ezeknél ugyanis az önabszorpció igen csekély. Nagyobb hibát okoz az a körülmény, hogy a lángban képződő többatomos gyökök, ill. molekulák általában nagy energiafelszabadulás mellett keletkeznek. Ez az energiafelesleg a gyökök, ill. molekulák egyes szabadsági fokain elraktározódhatik. A molekula az elraktározott energiát több módon adhatja le. Egyik lehetőség a más atomokkal, ill. molekulákkal való ütközés, midőn a fölös energia translációs energiává alakul át. Előfordulhat továbbá olyan kémiai reakció is, amely az energia felesleget megszünteti. Így pl. az OH esetén [30]

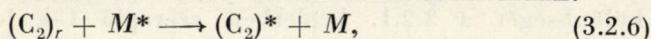


A rotációs színeképet létrehozó molekulák szabadsági fokain raktározott energiafeleslegek az ilyen molekulákkal mért rotációs hőmérsékletet teljesen meghamisítják. A láng hőmérsékletére különösen a szénhidrogén-lángokban az égészóna közvetlen közelében igen magas értékek (10 000 K°) adódnak. Ezek a hőmérsékletértékek az égészónától távolodva csökkennek, s végül is eléri a vonalvisszafordulással mért hőmérsékletet.

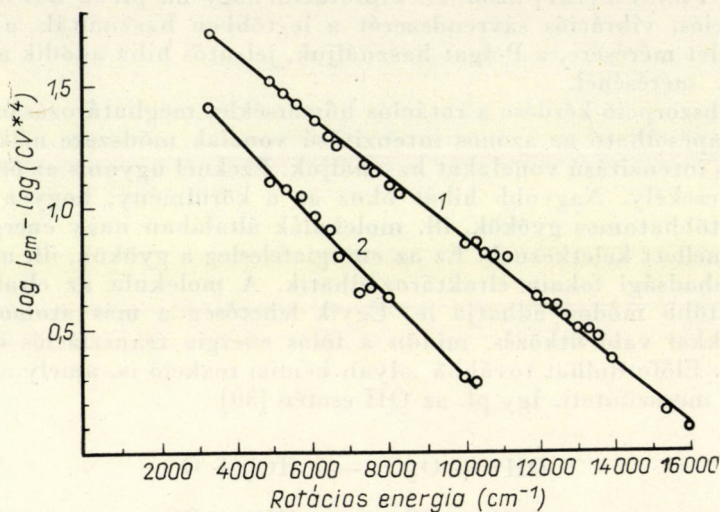
A rotációs hőmérséklet meghatározására GAYDON és WOLFARD [70] a *Swan-spektrumot* használja (C₂-színekép). A 94. ábra két acetilén-láng hőmérsékletének számítását mutatja be. (Az abszcisszán levő rotációs energiaérték a 3.2.1. jobboldalának számlálóját jelenti.) *A kiadódó rotációs lánghőmérsékletek magasabbak az inverziós (fényességi) hőmérsékletnél.* Ez azzal függ össze, hogy a peroxidszerű molekula képződésénél ugyancsak fölös energia halmozódik fel.

A C₂ esetében nem nő a mért rotációs hőmérséklet a nyomás csökkenésével. Az energiafelhalmozódásnak az OH esetében helyesen felvett egyszerű formája tehát itt nem állja meg a helyét. GAYDON és WOLFARD [70] magyarázat kedvéért felteszi, hogy a C₂-nél a fölös energia a rotációs és vibrációs nivókon raktározódik fel. A molekula elektronjai azonban, ellentétben az OH esetével, alapállapotban vannak. Az OH-gyök elektronjai ugyanis a gyökképződés során gerjesztett állapotba kerülnek. A C₂ elekt-

ronjai viszont a nagyenergiájú részekkel történő ütközés útján kerülnek gerjesztett állapotba. A következő reakcióval kell tehát számolnunk:



ahol az r index a fölös rotációs energiával rendelkező C_2 -t jelenti.



94. ábra. A $[\ln J_{cm} - \ln(CV^{*4})]$ ábrázolása a rotációs energia függvényében. Sztöchiometrikus acetilén—oxigén-láng. 1. 1 atm. nyomáson $T = 4880 \pm 200 \text{ K}^\circ$. 2. 8,5 torr nyomáson $T = 3700 \pm 400 \text{ K}^\circ$.

A rotációs hőmérséklet meghatározására egyébként bármilyen több atomos molekula (CH, NH stb.) rotációs színepe felhasználható.

A rotációs hőmérséklet meghatározható az infravörös színek alapján is ugyancsak a 3.2.1. egyenlet felhasználásával. Ilyen vizsgálatokról számolnak be KETELAAR és munkatársai [97]. Az általuk mért tartományban a rotációs sávok helyét a 33. táblázat mutatja be.

33. TÁBLÁZAT

OH-rotációs sávok (hullámszámban feltüntetve)

Mért	Számított
érték	
431,3	431,8
464,7	465,3
498,5	498,4
531,5	530,9
564,0	562,7
594,5	593,8
—	624,2
653,5	653,9

A sávmaximum hullámszámainál mért emissziókból a 3.2.1. képlet segítségével kiszámíthatjuk a rotációs hőmérsékletet. Eltérően az ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$ elektronátmenethez tartozó rotációs színek tartománytól, a vonalinvertziós hőmérséklethez közeli érték adódik az infravörös színek alapján. Ez a jelenség összhangban van azokkal a megállapításokkal, amit a C_2 -vel kapcsolatban tettünk. Említettük ugyanis, hogy az OH-gyöknel az egyensúlyhoz képest fennálló energiafelesleg az elektronenergiát megnöveli. Ezzel szemben a C_2 -nél a rotációs nívókon raktározódik el az energia.

A LÁNGHŐMÉRSÉKLETMÉRÉS EGYÉB MÓDSZEREI
A SZÍNKÉP FELHASZNÁLÁSÁVAL

Mint már a III. rész bevezetőjében mondtuk, minden olyan fizikai paraméter felhasználható a láng hőmérséklet mérésére, amely a hőmérséklettől egyértelműen függ. A színképpel összefüggően a láng hőmérséklet meghatározására pl. a színképvonalak intenzitása is felhasználható.

Ilyen eljárást ismertet a *Na D vonalán* BUNDY és STRONG [22]. A módszer két láng összehasonlításán alapszik. A vizsgált láng hőmérséklete a Wien-törvény segítségével számítható ki. Az emisszió korrekciója (szűrő-korrekció, készülék-állandó stb.) után felírható az emisszióra a következő egyenlet:

$$\frac{E_1}{E_2} = e^{\frac{ch}{\lambda k} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}. \quad (3.3.1)$$

Az így mért hőmérsékletek jó egyezést mutatnak a vonal inverziós módszerrel kapott eredményekkel.

A színképvonalak intenzitását a láng hőmérséklet meghatározására más elven is felhasználhatjuk [136]. A *lángba juttatott Ca* az előbbi részben ismertettek alapján a lángban elsősorban oxidként, ill. hidroxidként van jelen. A lángba került kalciumnak csak kis része van atomos állapotban, s ennek is csak egy, a Boltzmann-statisztika szerint megszabott kis része emittál a lángban. Ha a láng hőmérséklete változik, akkor a lángban a termikus disszociációs egyensúly következtében a Ca atomos koncentrációja is változik. Ha nulladik közelítésként eltekintünk attól, hogy a gerjesztett állapotban a szabad atomok részesedése a Boltzmann-statisztika szerint változik, a két hőmérséklet értékére a következő összefüggés írható fel:

$$2,303 \log \frac{(E_{Ca})_{T_1}}{(E_{Ca})_{T_2}} = \frac{\Delta H_{Ca}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (3.3.2)$$

A képlet levezetésénél feltételezzük, hogy a lángban a Ca-hoz képest nagy az OH és a Cl felesleg. Feltételezzük továbbá, hogy a láng hőmérséklet változtatása során nem változik a kalciumnak a lángbajutó mennyisége. A nulladik közelítésként megadott feltétel az esetben áll csak fenn, ha a gerjesztési energia jóval kisebb, mint annak a folyamatnak az entalpiája, amelyik mellett az előbbit elhanyagoljuk. A Ca esetében ugyanis a CaO disszociációs energiája 4,7 eV, a 422,67 nm-nél levő vonal gerjesztési energiája pedig 2,93 eV, vagyis kb. 2 eV-vel kisebb az utóbbi értéke. Ezzel magyarázható, hogy a 3.3.2. képlettel jó eredményeket kaptunk. A módszer természetesen éppen úgy mint az előbbi is, relatív módszer.

A láng hőmérséklete a benne levő molekulák rezgési színe alapján is megmérhető. A molekulák rezgési szintjeinek intenzitáseloszlására szintén a Boltzmann-statisztika érvényes. A módszer az eljárás módját, sőt a hibalehetőségeket illetően is nagyon hasonlít a rotációs hőmérsékletmérési módszerhez. Kivételesen jó eredményt ért el a dician—oxigén-lángban

THOMAS, GAYDON és BREWER [176], ezzel a módszerrel a CN ibolya sávján végzett hőmérsékletmérés esetében.

BECK és munkatársai a rezgési színekép szellemes felhasználását írják le [11]. A szerzők a J_2 -molekula abszorpciós spektrumát használták fel a hőmérséklet mérésére.

A lánghőmérsékletet a *Doppler-jelenség* által okozott vonalszélesedés alapján is meghatározhatjuk. A vonalak mérésénél csak a vonal közepéhez közel fekvő részek használhatók fel. A *Doppler-effektus* tudvalevően az emittáló rendszer kinetikus energiájával függ össze. Ennek megfelelően a *Doppler-effektus* segítségével mért lánghőmérsékletet *transzlációs hőmérsékletnek* is nevezik.

4. fejezet

A LÁNGHŐMÉRSÉKLETMÉRÉS EGYÉB ELJÁRÁSAI

A lánghőmérsékletet az előbbi fejezetben ismertetett spektroszkópiai módszerek mellett más elveken is mérhetjük. A módszer célszerű kiválasztása függ a vizsgált gáz hőmérsékletétől. Alacsonyabb hőmérsékletű gázokban a hőmérsékletet pl. oly módon mérhetjük, hogy a gáztérbe szilárd testet viszünk be, s meghatározzuk ennek az emisszióját *pirométerrel*. A módszernek az a hibája, hogy a szilárd test felülete számos reakciót katalizálhat. Létrejöhetnek továbbá a felületen gyökrekombinációk. A szilárd fázison tehát a gázban uralkodó egyensúly megbomlik. Határt szab a módszer alkalmazhatóságának a lángba kerülő szilárd test olvadáspontja.

A láng, ill. a meleg gázok hőmérsékletét *termoelemmel* is megmérhetjük. Erre az eljárásra is érvényesek az előbbieken közölt megállapítások.

A lánghőmérséklet meghatározásának elvileg igen jól járható útja volna a *láng elektronkoncentrációjának* meghatározása. Mint erről a II. részben részletesen volt szó, a módszer a lángban bekövetkező egyensúlyokra (hidroxid-képződés, haloid-ion képződés stb.) nagyon érzékeny. Emiatt nem ajánlatos a lánghőmérsékletet az ionizáción keresztül mérni.

A *láng sűrűségét* is felhasználhatjuk a lánghőmérséklet számítására. A sűrűséget mérhetjük α -részecskékkel vagy γ -sugarakkal. Ezek elnyelődése ugyanis a gázsűrűség függvénye. α -sugárforrásként SHIRODKAR [153] polóniumot használt.

A γ -sugárabszorpcióval részleteiben MULLANEY [119] foglalkozott. Eljárásában sugárforrásként Fe^{55} -t használt (felezési idő 2,94 év). A vasat Pt-drótra elektrolizálta rá, s a kibocsátott sugárzást GM-számlálással mérte. A sugárforrás erőssége 5 mC volt.

A γ -sugár abszorpciójára a következő összefüggés írható fel.

$$2,303 \log \frac{J}{J_0} = 2,303 \log \frac{A}{4\pi d^2} - aql, \quad (3.4.1)$$

ahol J_0 a γ -sugár intenzitása a radioaktív anyag felületén, J a γ -sugár

intenzitása a gázon történt áthaladás után, A a γ -sugárnyaláb keresztmetszete d távolságban a sugárforrástól, d a GM-cső távolsága a sugárforrástól, a az abszorpciós koefficiens a gáz tömegére vonatkoztatva, ρ a gáz sűrűsége, l az abszorpciós zóna hossza.

Az a értéke függ az anyagi minőségtől. A γ -sugármérésből tehát csak akkor vonhatunk le következtetéseket a láng hőmérsékletére, ha a gáz összetétele ismeretes. A képletben szereplő gázsűrűség értéke függ a gáz hőmérsékletétől. Mivel sem a sugárforrást, sem a sugárzásmérő berendezést nem helyezhetjük közvetlenül a lángba, a γ sugár útjában, mielőtt a lángba jutna, van olyan útszakasz, amelyben a gáz sűrűsége sokszorosa a lángban uralkodó sűrűségnek. Ez a szakasz a meghatározást megnehezíti. Különösen magas hőmérsékletű lángoknál okozhat nagy hibát a nagy rétegvastagságú alacsony hőmérsékletű gáz. MULLANEY ezen oly módon segített, hogy széles lángot használt, ami mellett az alacsonyabb hőmérsékletű gáz rétegvastagsága már nem jött döntően számba. Méréseredményei jó egyezést mutattak a más utakon megmért lánghőmérsékletekkel.

IV. RÉSZ A LÁNGFOTOMETRIÁBAN ALKALMAZOTT FONTOSABB LÁNGOK

1. fejezet

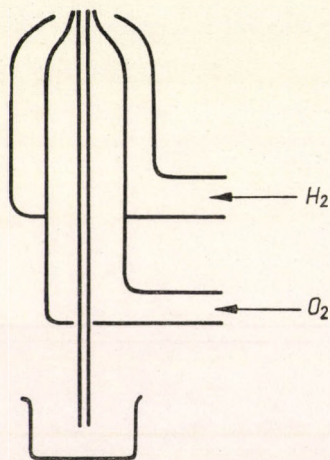
HIDROGÉN-LÁNGOK

A hidrogénnel mint éghető gázzal többféle lángot állíthatunk elő. Égést tápláló gázként szoba jöhet az oxigén, valamint az oxigén és nitrogén különböző összetételű keverékei, továbbá elemi halogének, perklorilfluorid stb. A hidrogéngáz fontosabb fizikai adatait a 34. táblázatban foglaltuk össze.

Hidrogén—oxigén-láng

Az oxigén legfontosabb adatait a 35. táblázat tartalmazza.

A hidrogént oxigénnel megfelelően kiképzett égőkben égetjük el. Ilyen célra alkalmas pl. a Beckman-féle égő (95. ábra). Ennél az oxigéngáz egyúttal a porlasztáshoz szükséges mechanikai energiát is szolgáltatja. A hid-



95. ábra. Beckman-féle porlasztó-égő sematikus rajza

34. TÁBLÁZAT

A hidrogéngáz fontosabb fizikai jellemzői

Sűrűség	0,08987 kg/Nm ³
Viszkozitás	88 μP (20 C°)
Olvadáspont	—262 C°
Forráspont	—252,78 C°
Közepes szabad úthossz	1,116 · 10 ⁻⁵ cm (760 torr)

35. TÁBLÁZAT

Az oxigéngáz fontosabb fizikai jellemzői

Sűrűség	1,42895 kg/Nm ³
Viszkozitás	203 μP (20 C°)
Olvadáspont	—218,83 C°
Forráspont	—182,97 C°
Közepes szabad úthossz	0,634 · 10 ⁻⁵ cm (760 torr)

rogén és oxigén keveredése a láng terében történik. Az égő felépítése analóg a hegesztőpisztolyok felépítésével. Mivel a hidrogén—oxigén-láng nagy sebességű, a láng elszállításával nem kell számolnunk. A hidrogén—oxigén-

lángokban STRAUSS és EDSE [165] szerint a maximális lángsebesség (65% H₂ — 35% O₂) 1 atm nyomáson 1400 cm/sec.

A Beckman-típusú égőnél a láng stabilitását az a körülmény is biztosítja, hogy a környező levegő diffúziós lángot hoz létre az égő száján. Ez az égő szájához köti a lángot az esetben is, ha a lángsebesség indifferens gázok adagolása miatt nagymértékben csökken.

A Beckman-égőhöz hasonló felépítésű égőt használtunk kísérleteink során mi is [135]. A vele szerzett lángfotometriás tapasztalatok nagyon jók. A létrejött láng turbulens. Ez a körülmény a VI. részben tárgyalandó porlasztásos jelenségekre gyakorol hatást.

A láng sebessége természetesen a hidrogén—oxigén arány függvénye. A láng terjedésebbessége az ekvimoláris aránynál kb. 25%-kal kisebb, mint a maximális lángsebesség.

A hidrogén—oxigén—láng hőmérsékletére az irodalom több adatot tartalmaz. Általában 2700 C°-ot adnak meg értékül. Ezen a hőmérsékleten a K, az Rb és Cs tekintélyes mértékű ionizációt mutat, míg kisebb mértékű az ionizáció a többi alkáli- és alkáliföldfém esetében.

Hidrogén—oxigén—nitrogén-láng

A nitrogén legfontosabb adatait a 36. táblázatban foglaltuk össze.

Ha a láng hőmérsékletét csökkenteni akarjuk, indifferens gázt keverünk a lángba. Erre a célra nagyon jól megfelel a nitrogén. Alkalmazhatunk azonban pl. héliumot, argont, széndioxidot is.

36. TÁBLÁZAT

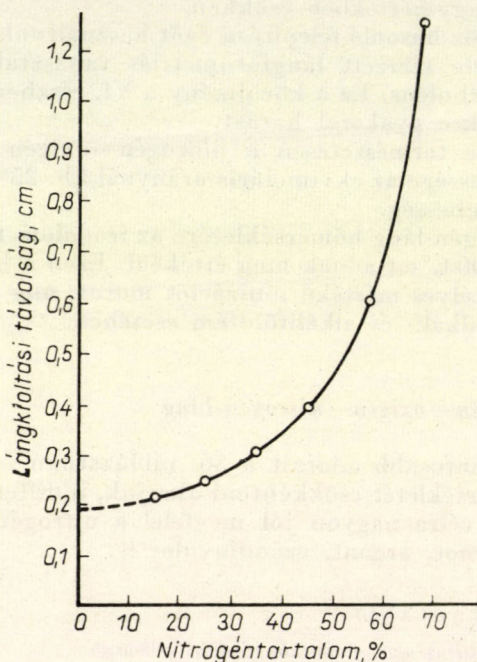
A nitrogéngáz fontosabb fizikai jellemzői

Sűrűség	1,2505 kg/Nm ³
Viszkozitás	175 μP (20 C°)
Olvadáspont	— 210,02 C°
Forráspont	— 195,81 C°
Közepes szabad úthossz	0,592 · 10 ⁻⁵ cm (760 torr)

A nitrogén a láng terjedésebbességét csökkenti. BARTHOLOMÉ [9] szerint a láng sebessége maximálisan kb. 300 m/sec értékű, ha oxigén helyett levegőt alkalmazunk. Ennél kisebb mértékben csökkenti a láng sebességét, ha a lángba héliumot adagolunk. Ez a jelenség azzal függ össze, hogy a hélium a hőt jobban vezeti, mint a nitrogén. Részletesen tanulmányozta ezt a kérdést FRIEDMAN [63]. Kísérletileg is megvizsgálta a lángkioltási távolság és a nitrogéntartalom közötti összefüggést. Ez a vizsgálat fontos segítséget jelent az előrekevert gázú égő tervezésénél. FRIEDMAN nyomán a kioltási távolságnak a nitrogéntartalomtól való függését a 96. ábrán tüntettük fel. Látható az ábrából, hogy a nitrogéntartalom növekedtével hatványfüggvény szerint nő a kioltási távolság.

A láng hőmérséklete a nitrogéntartalom növekedtével csökken. Erre vonatkozóan a 37. táblázat [136] nyújt felvilágosítást.

Amennyiben nem előrekevert lángot használunk, hanem a lángot az oxigén helyett oxigén és nitrogén keverékével tápláljuk, a gázáramlás



96. ábra. Összefüggés a lángkioltási távolság és a láng nitrogéntartalma között

37. TÁBLÁZAT

Lánghőmérséklet számítása emisszióból

Gázösszetétel	Relatív Ca-emisszió 422,67 nm-nél	Lánghőmérséklet, C°
H ₂ -O ₂	1,00	2700*
H ₂ -70% O ₂ + 30% N ₂	0,37	2417
H ₂ -48% O ₂ + 52% N ₂	0,128	2157
H ₂ -20% O ₂ + 80% N ₂	0,05	1967

* A többi hőmérsékletet erre a kísérletileg meghatározott hőmérsékletre vonatkoztatva számítottuk ki.

sebessége a porlasztó kapilláris végén ugyanazon gáznyomások mellett is más lesz. Így a *Bernouille*-tétel értelmében a nyomásesés megváltozik. Az utóbbinak a porlasztássebességre gyakorolt hatását a VI. részben tárgyaljuk.

Hidrogén—perklorilfluorid-láng

A perklorilfluorid legfontosabb jellemzőit a 38. táblázat tartalmazza [53, 6].

Előállítható a vízmentes HF-ben oldott NaClO_4 elektrolízisével vagy KClO_3 elemi fluorral végzett reakciójával. Az előbbiekénél jobb a kitermelés, ha $50\text{ }^\circ\text{C}$ felett a KClO_4 -t fluoszulfonsavval (FSO_3H) reagáltatjuk.

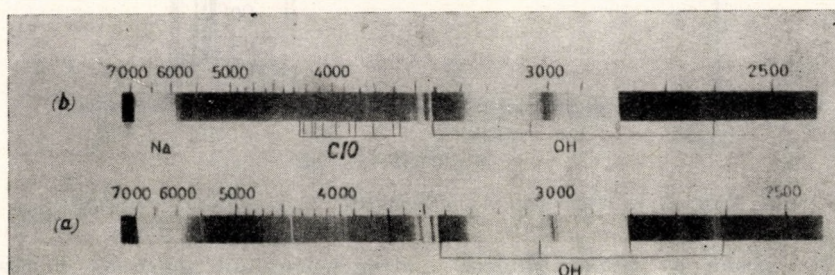
38. TÁBLÁZAT

A ClO_3F fontosabb adatai

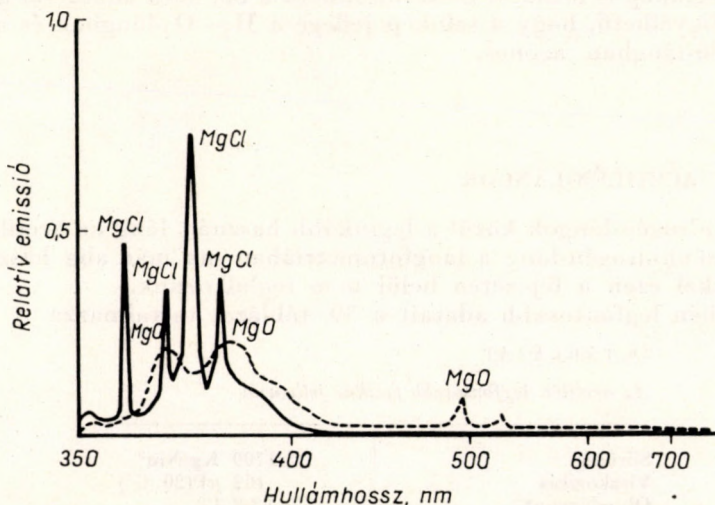
Olvadáspont	— $146\text{ }^\circ\text{C}$
Forráspont	— $47,5\text{ }^\circ\text{C}$

A perklorilfluoriddal előállított hidrogénláng nagyon hasonlít a $\text{H}_2\text{—O}_2$ -lánghoz. A háttérsugárzás ugyanis szintén nagyon alacsony. Összehasonlítás céljából LODWIG és MARGRAVE [109] nyomán a két láng emissziós színeképét a 97. ábrán mutatjuk be. A $\text{H}_2\text{—O}_2$ -

lánghoz képest tartalmaz a láng ClO színeképet. A ClO létezését GAYDON és PANNETIER ismerte fel elsőnek a lángemissziós színekép alapján [69].

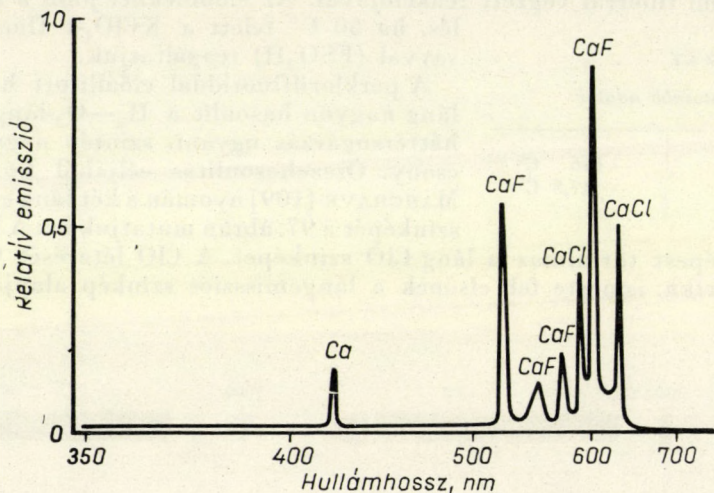


97. ábra. a) A hidrogén—oxigén-láng színeképe, b) A hidrogén-perklorilfluorid-láng színeképe



98. ábra. A magnézium emissziója acetilén—oxigén-lángban (szaggatott vonal) és hidrogén—perklorilfluorid-lángban (kihúzott vonal)

SCHMAUCH és SERFASS [149] a H_2-ClO_3F -lángot különösen azért ajánlja, mivel alkalmazásával a különböző fémek molekulaszínképe lényegesen megváltoztatható. Az alkáliföldfémeknél ugyanis az oxidszínkép helyett fluorid és klorid színkép jelenik meg. A két színképet a Ca és Mg esetében vázlatosan a 98. és 99. ábrán mutatjuk be.



99. ábra. A kalcium emissziója hidrogén-perklorilfluorid-lángban

A 98. ábrán a perklorilfluorid-hidrogén-lángban mérhető emissziós színkép mellett az acetilén-oxigén-lángban jelentkező MgO , ill. $MgOH$ emissziós színkép is látható. Összehasonlítva a 88. ábra adataival a 98. ábráét, megfigyelhető, hogy a színkép jellege a H_2-O_2 -lángban és az acetilén-oxigén-lángban azonos.

2. fejezet

ACETILÉN-LÁNGOK

A szénhidrogén-lángok közül a leginkább használt láng az acetilén-láng. A többi szénhidrogén-láng a lángfotometriában ma már alig használatos, ezért ezekkel ezen a fejezeten belül nem foglalkozunk.

Az acetilén legfontosabb adatait a 39. táblázat tartalmazza.

39. TÁBLÁZAT

Az acetilén legfontosabb fizikai jellemzői

Sűrűség	1,1709 Kg/Nm ³
Viszkozitás	102 μP (20 C°)
Olvadáspont	-83,8 C°
Forráspont	-81,8 C°

Acetilén—oxigén-láng

Acetilén—oxigén-lángot a hidrogénes égőhöz hasonló égőben hozhatunk létre. Az éghető gáz kiáramlási nyílása a viszkozitásoknak megfelelően nagyobb, mint a hidrogén esetében. Célszerű a láng körül segéd lángokat, azaz kis diffúziós lángokat is elhelyezni. Ezek a lángszállítás jelenségét akadályozzák meg.

A lángterjedés maximális sebessége 1100 cm/sec. Az acetilén—oxigén arány a láng sebességét — mint minden gázkeveréknél — maximumgörbe szerint változtatja.

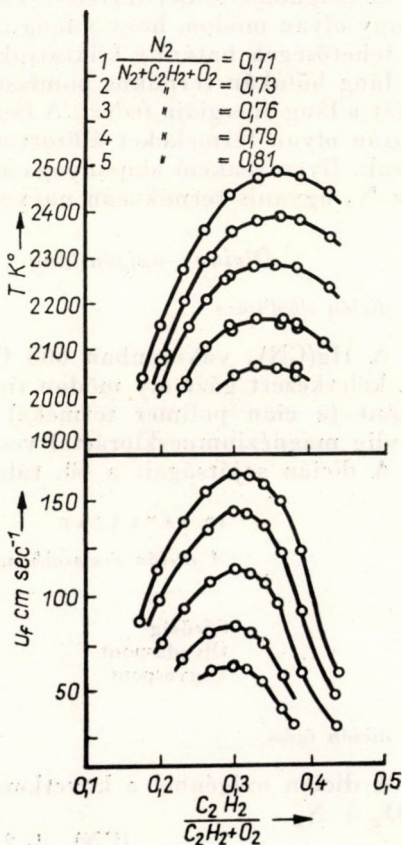
Az acetilén—oxigén-láng hőmérséklete kb. 3300 K°. Ennél a hőmérsékletnél az alkáli- és alkáliföldfémek ionizációja tekintélyes mértékű.

Acetilén—oxigén—nitrogén-láng

A láng terjedéss sebessége és hőmérséklete egyaránt csökken, ha az acetilén—oxigén-lánghoz nitrogént keverünk. Erről ad számot nagy nitrogénfelesleg jelenlétében a 100. ábra [194]. Az acetilén—levegő-láng hőmérséklete kb. 2400 K°.

A ködkamrával működő berendezések (indirekt porlasztók) alkalmazásánál a porlasztógáz levegő, s az éghető gáz általában acetilén. Ez esetben a láng behatolását az égő belsejébe úgy akadályozzuk meg, hogy az égő szájánál a kioltási távolságnál sűrűbb szövésű dróthálót helyezünk el.

Az acetilén—oxigén- és acetilén—oxigén—nitrogén-lángok emissziós színeje jelentős alapsugárzást mutat. A CH és C₂ sávok ellentétben az OH sávokkal, melyek a lángfotometriában használt színeképtartomány szélén jelentkeznek, a színkép közbülső helyeit foglalják el. Így különösen az igen kis koncentrációjú anyagok meghatározását nehezítik meg.



100. ábra.

Az acetilén—oxigén—nitrogén-láng lángsebességének és hőmérsékletének függése a primer gáz összetételétől. (A számozás mindkét görbecsoportnál felülről lefelé értendő)

A LÁNGFOTOMETRIÁBAN HASZNÁLT EGYÉB LÁNGOK

A láng hőmérsékletének emelkedése a lángban lezajló reakcióknak kedvez. Azok egyensúlya eltolódik, sebességük pedig nő. Ez a körülmény a lángfotometria szemszögéből számos előnyt jelent. Ugyanakkor azonban hátrányos oldalai is jelentkeznek a hőmérséklet emelésének. Az előnyöket és hátrányos következményeket könnyű átlátni, ha az átmeneti elemek és az alkálifémek példáját nézzük meg. A nagy hőmérsékletű lángban a gerjesztési valószínűség megnő. Így az átmeneti elemek érzékelési határa megváltozik, mégpedig eltolódik az alacsonyabb koncentrációk felé. Ugyanakkor azonban az alkálifémeknél az ionizációs egyensúly a nagyobb ionizáció irányába tolódik el. Fellép ennek következtében az ionizációs zavarás, s ez analitikai szempontból nem kellemes. A láng hőmérsékletének emelése tehát az előbbi példában említett átmeneti elemeknél vagy pl. lantanidáknál általában előnyös, de ugyanakkor bizonyos határ fölé emelése a könnyen ionizálható elemeknél káros.

A lánghőmérséklet növelése vagy nagy égéshőjű fűtőanyaggal érhető el, vagy olyan módon, hogy a láng teréből az energiát fogyasztó folyamatokat a lehetőségek határáig kiiktatjuk. A lángban levő gázok legnagyobb része a láng hőfokán termikus bomlást szenved. A szükséges disszociációs energiát a láng energiája fedezi. A láng hőmérséklete tehát nő, ha a lángreakció során olyan termékeket állítottunk elő, melyek termikusan nagyon stabilisak. Ilyen reakció alapanyaga a $(\text{CN})_2$. Ennek a reakciótermékei, a CO és az N_2 ugyanis termikusan nagyon stabilisak.

*Dicián—oxigén-láng**A dicián előállítás*

A $\text{Hg}(\text{CN})_2$ vákuumban 600 C° körül dicián képződés mellett bomlik. A keletkezett gázt oly módon tisztítjuk, hogy a higanygőzöket és a paraciánt (a cián polimer terméke) kifagyasztjuk. A víz esetleges nyomait pedig magnéziumperkloráttal vesszük el.

A dicián sajátságait a 40. táblázat foglalja össze.

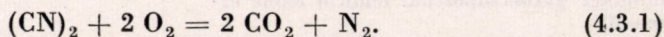
40. TÁBLÁZAT

A dicián fontosabb adatai

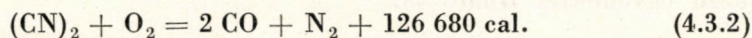
Sűrűség	2,26 kg/Nm ³
Olvadáspont	— 34,4 C ^o
Fagyáspont	— 20,7 C ^o

A dicián égése

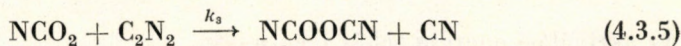
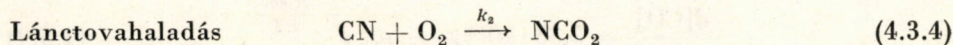
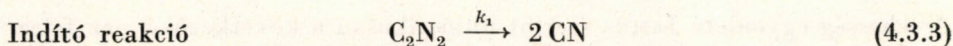
A dicián oxigénnel a következő reakció szerint reagál, ha a végtermék $\text{CO}_2 + \text{N}_2$



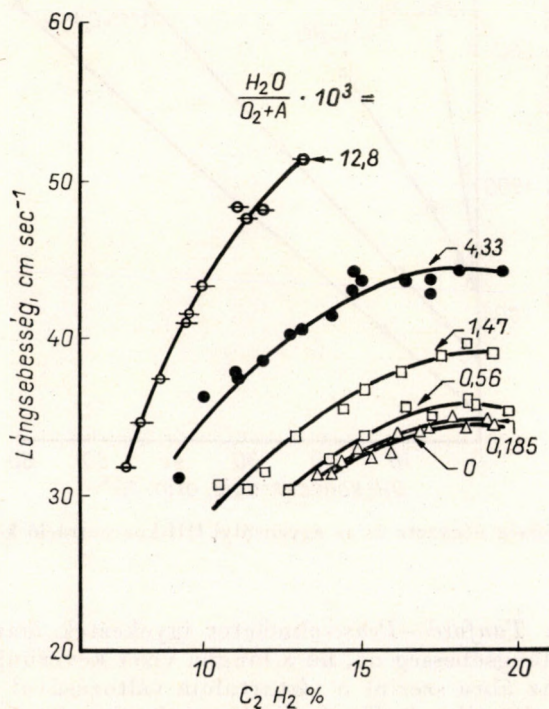
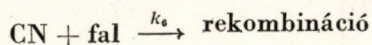
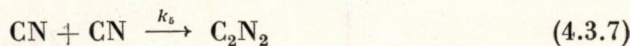
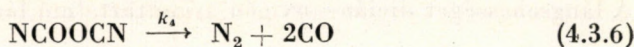
A magas hőmérsékleten a következő a reakció:



A láncreakció részletei a következők [86]:



Láncbefejeződés



101. ábra. A dician—oxigén—argon—láng lángsebességének függése a gáz víztartalmától

A CO-képződés kinetikai egyenlete a tapasztalattal összhangban a következő egyenlettel írható le:

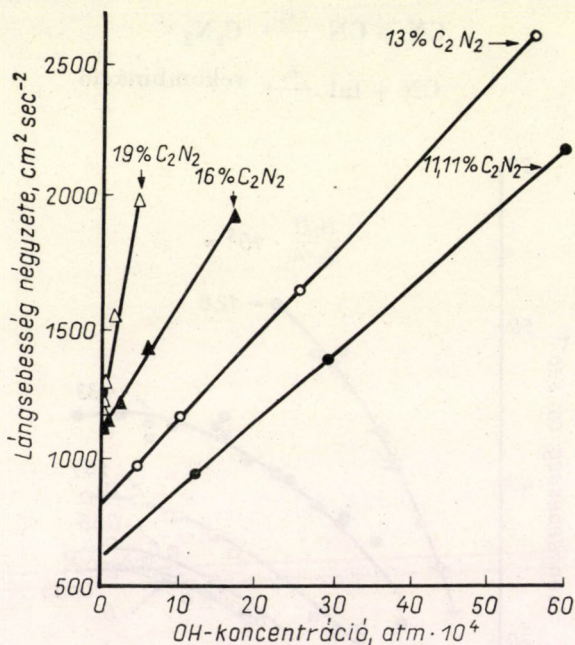
$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = \frac{2k_1 k_2}{k_6} [\text{C}_2\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2] . \quad (4.3.8)$$

A sebesség egyenlete JAMES szerint numerikusan a következőképpen fejezhető ki:

$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = 2,33 \cdot 10^{13} p_{\text{C}_2\text{N}_2} p_{\text{O}_2} e^{-\frac{72,400}{RT}} . \quad (4.3.9)$$

Az aktiválási energia tehát igen nagy.

A láng sebességével többek között BROKAW és PEASE [19] is foglalkozott. A lángsebességet dición—oxigén argontartalmú lángjában határozták meg.



102. ábra. A lángsebesség négyzete és az egyensúlyi OH-koncentráció közötti összefüggés

Vizsgálataikkal a Tanford—Pease-elméletet igyekeztek igazolni. Megállapították, hogy a lángsebesség nő, ha a lángba vizet keverünk. Ezt mutatja be a 101. ábra. Az ábra szerint a víztartalom változásával a lángsebesség nagymértékben változik. A Tanford—Pease-elmélet értelmében a lángsebesség négyzete a gyökkoncentrációkkal arányos. Ezt igazolja a 102. ábra.

A dicián—oxigén-láng hőmérséklete THOMAS és GAYDON [175] szerint 4800 K° felett van.

CONWAY, WILSON és GROSSE [37] részletesen vizsgálta a dicián—oxigén-lángok hőmérsékletét. Eredményeiket a 41. táblázat tartalmazza.

41. T Á B L Á Z A T

A dicián—oxigén-lángok hőmérséklete

O ₂	C ₂ N ₂	Hőmérséklet (K°)		
		tartalom, térf. %	mért	számított
25,3	74,7		2610	
26,8	73,2		3105	
33,3	66,7		3270	3200
36,5	63,5		3333	
50,0	50,0		4640	4810
62,0	38,0		4453	
66,7	33,3		4065	3700

• *Dicián—levegő-láng*

Azzal tűnik ki a dicián—levegő-láng, hogy a lángsebessége nagyon alacsony (kb. 10 cm/sec), ugyanakkor a láng hőmérséklete kb. 2600 K°.

Szénszubnitrid—oxigén-, illetve szénszubnitrid—ózon-láng

Az előbbi lángnál még magasabb hőmérsékletet hoz létre az acetilén-dikarbonsav nitriljének (C₄N₂) elégetése oxigénben vagy ózonban.

A C₄N₂ fontosabb adatait a 42. táblázatban foglaltuk össze.

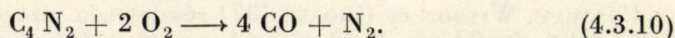
42. T Á B L Á Z A T

A C₄N₂ fontosabb adatai

Olvaspont	+ 20,5 C°
Forráspont	+ 76,5 C°
Sűrűség d_4^{25}	0,9703

Amíg a dicián képződéshője 73,6 kcal/mol (gázállapotban 25°-on), addig ugyanilyen körülmények között a C₄N₂-é 149,8 kcal/mol. Ennek alapján annál inkább várható, hogy vele nagy hőmérsékletű lángot állíthatunk elő, mivel a reakció termékei ebben az esetben is a termikusan nagyon stabilis CO és N₂.

Az égésreakció ugyanis végeredményben a következő végállapothoz vezet



KIRSHENBAUM és GROSSE [98] szerint a szénszubnitrid—oxigén-láng hőmérséklete 1 atm nyomáson 5261 K°. Ha azonban az oxigén helyett ózont alkalmazunk, a lánghőmérséklet 5516 K° lesz.

Ez utóbbi láng a lángfotometriás gyakorlatban még nem nyert alkalmazást. A gáz ugyanis nagyon könnyen robban, miközben N₂ és szénpor képződik.

A lángfotometria legújabb iránya a WALSH [182] által javaslatba hozott atomabszorpció. A módszer elve abban áll, hogy a fématomok egyes diszkrét energiájú sugárzást elnyelnek. Ha tehát pl. nátriumatomokat tartalmaz a láng, s a lángon átbocsátunk egy másik fényforrásból a nátrium rezonanciavonalának megfelelő energiájú fénysugarat, akkor az utóbbi fény mennyiségéből egy rész a lángban elnyelődik.

Ha a fényforrás hőmérséklete nagyobb, mint a lángé, akkor a vonalvisszafordulás módszerénél megismert elvek szerint a lángban mindig abszorpció jelentkezik. A lángban levő atommennyiség természetesen emissziót is mutat. A lángban elnyelt és a lángban emittált fény mennyiség együttesen szabja meg a mérhető fényáramot.

Apparatíve az abszorpció és emisszió összegeződése kiküszöbölhető pl. oly módon, hogy a primer fény útjába, mielőtt az még a lángba érkezne, mechanikus szaggatót, forgószeleket helyezünk. A fényérzékelő szervet ezután úgy képezzük ki, hogy csak a váltóáramot biztosító pulzáló fényáramot mérje. Ez esetben a nem pulzáló lángemisszió nem jelentkezik a méréseredményben.

A gyakorlati mérések céljára olyan fényforrás alkalmas, amely lehetőleg keskeny vonalas emissziót hoz létre, és csak azokon a hullámhosszúágokon sugároz, amelyeken az atomabszorpciót mérni óhajtjuk. A színekép szélesebb tartományában emittáló fényforrás azért nem alkalmas, mert a vonal teljes abszorpciója esetében a kereskedelmi készülékek kis felbontása miatt a fénymérő berendezésre jutó fény mennyiség alig tér el az abszorpció előtt mérhető fény mennyiségtől.

Az elnyelési koefficiens értéke

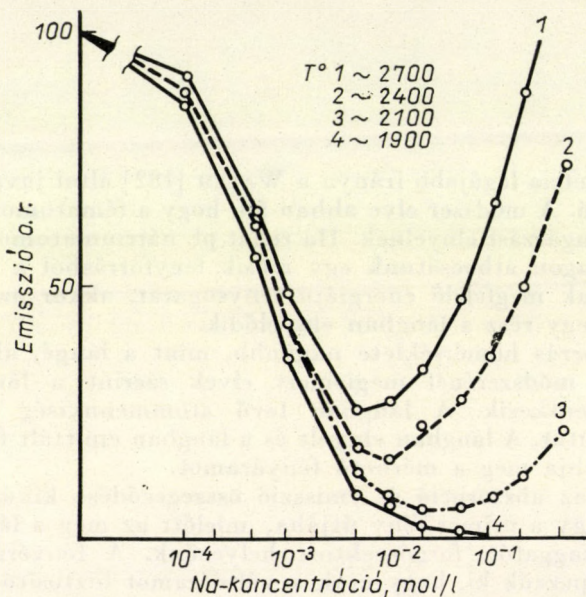
$$a_{\lambda} = \frac{2\lambda^2}{D_{\lambda}} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\pi e^2}{mc^2} f N, \quad (5.1.1)$$

ahol λ a mérésnél használt hullámhossz, $D_{\lambda} = f(T^{1/2})$ a Doppler-effektus okozta kiszélesedés, e , m az elektron töltése és tömege, c a fénysebesség, f a vonal oszcillátorerőssége, N az abszorpcióban részt vevő atomok száma.

ALLAN [2] szerint különösen előnyösen használható fel a módszer a Mg meghatározására.

A Mg atomos emissziója ugyan kicsiny, de a hidrogén—oxigén-lángban jelenlevő atommennyiség elegendően érzékeny atomabszorpciós mérést tesz lehetővé.

Az atomabszorpció és emisszió összegét mutatja be a nátriumkoncentráció változásával a 103. ábra [140]. Mint látható, a láng összetételének (hőmérsékletének) változásával az eredő emisszió annyiban változik, hogy az emisszió a hőmérséklet csökkenésével nagymértékben csökken. Az atomszám azonban alig változik a hőmérséklettel, mert a legalacsonyabb hő-



103. ábra. A nátrium atomabszorpciós viselkedése a láng hőmérséklet hatására

mérsékleten is majdnem teljes a kis koncentrációjú nátrium termikus diszociációja, a különböző hőmérsékleten felvett görbék gyakorlatilag együtt haladnak.

Az atomabszorpció gyakorlatáról a gyakorlati alkalmazásról szóló kötet számol be.

BEVEZETÉS

Az eddigiekben a lángfotometria elméleti vonatkozásai közül a lánggal összefüggő kérdéseket vizsgáltuk meg. A lángban gerjedő anyagot azonban valamilyen módon egyenletesen kell a lángba juttatni. Ezt GOUY [79] óta a feloldott anyagnak a lángba porlasztásával érjük el. A lángfotometriásan mérhető emisszió szempontjából alapvető, hogy milyen mértékű a porlasztás. Fontos továbbá, hogy van-e a porlasztó és a láng között olyan térrész, amin a képződött ködnek át kell haladnia, s ha van, milyen ennek a kialakítása.

A porlasztással kapcsolatosan kell felvetődnie annak a kérdésnek is, hogy milyen hatást gyakorol a lángba keveredő folyadék a lángban beállt egyensúlyokra, ill. a láng fizikai sajátosságaira. Meg kell vizsgálnunk tehát a lángba jutó éghető anyagból álló köd égésének kinetikáját, hogy azt is figyelembe vehessük. Az újabb égési jelenség hatással van a láng hőmérsékletére, s ezen keresztül az összes lángban lezajló reakciók egyensúlyára és kinetikájára is.

A lángra ugyancsak hatást gyakorol a nem éghető anyag is. A folyadék elpárologtatásához ugyanis egyrészt energia szükséges, másrészt termikus egyensúlyokba léphet a lángba jutott anyag. A porlasztási sebességnek ezen keresztül is irányító szerepe lehet a lángfotometriás emisszióban.

Fenti kérdések tárgyalásával kevés irodalmi adat foglalkozik. Kísérleteink néhány kérdésre már jelenleg is feleletet adnak. A VI. rész főképpen ezek alapján tárgyalja a ködök képződését, koagulálását és a porlasztás hatását a lángfotometriás emisszióra.

1. fejezet

A PORLASZTÁS

A folyadékok diszpergálása köd képződéséhez vezet. A ködképződés lényegileg abból áll, hogy a végtelen nagy görbületi sugarú folyadékból kis görbületi sugarú részecskék képződnek. A folyamat során befektetett munkát elméletileg elsősorban három tényező szabja meg: éspedig az oldat felületi feszültsége, belső súrlódása és sűrűsége. A diszpergálás történhetik pl. porlasztó segítségével.

A lángfotometriában használt porlasztóknál a porlasztásra kerülő folyadéknek kapillárison kell előbb áthaladnia. A kapilláris végén kiáramló folyadék a porlasztó gáz mechanikai energiája folytán cseppekre szakad. A köd képződéséig tehát a lángfotometriában alkalmazott porlasztóknál két részletfolyamat játszódik le. Előbb a folyadék kapillárison áramlik, majd a folyadékot diszpergáljuk. A diszpergálásnál a görbületi sugár csökkenése alig számottevő, mivel a kapillárisban difformált folyadék a kapilláris végén közel azonos sugarú, mint a csepp leszakítása után.

Ebből a megfontolásból következik, hogy az elporlasztott folyadék mennyiségét elsősorban a kapillárisban mérhető áramlás sebessége szabja meg. Az áramlásra érvényes a *Hagen—Poisueille*-tétel. Eszerint a kapillárison t idő alatt áthaladó folyadék mennyisége

$$V = \frac{P\pi r^4}{8l\eta} t. \quad (6.1.1)$$

A képletben r a kapilláris sugarát, l a kapilláris hosszát, η a folyadék belső súrlódását és P a kapilláris két végén a folyadékra ható nyomás különbségét jelenti.

A kapillárisból kiáramló folyadék egy ideig összefüggésben marad a kapillárisban levő folyadékkal, ennek következtében érvényesül a folyadék felületi nyomása is. Ezzel a 6.1.1. képletben szereplő P értéke megváltozik, mivel a felületi nyomást mint korrigáló tagot számításba kell vennünk. Így tehát

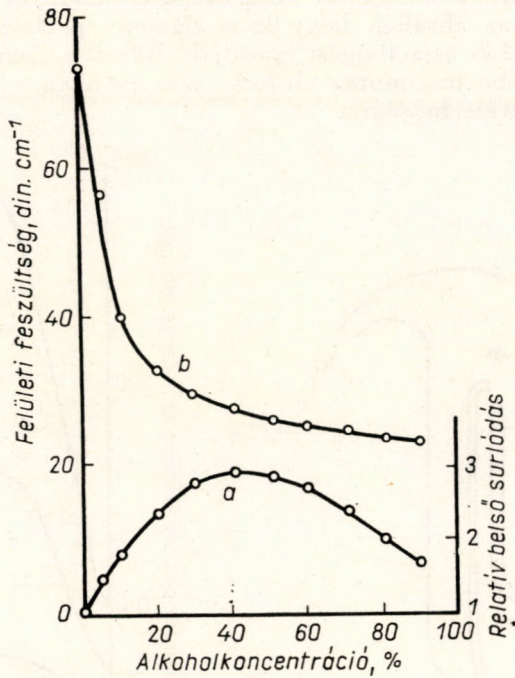
$$P = \Delta p - \frac{2\sigma}{\rho}, \quad (6.1.2)$$

ahol σ az oldat felületi feszültsége, ρ pedig a folyadék görbületi sugara. A kapilláris nyomás $t = 0$ időpillanatban zérus értékű, mivel a síkfelület görbületi sugara végtelen. Az idő előrehaladtával a görbületi sugár a kapilláris sugara (r) értékére csökken, és így a felületi nyomás $\frac{2\sigma}{r}$ értékűvé válik.

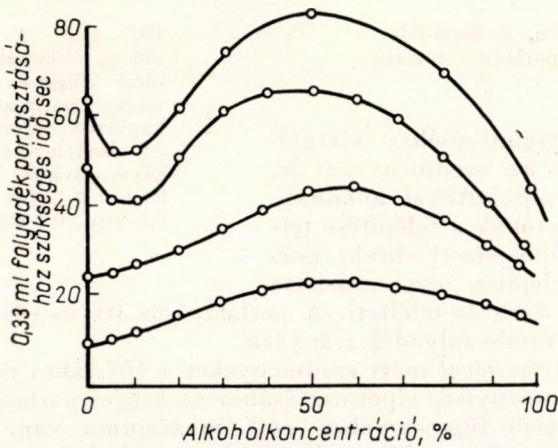
A kapilláris nyomás tehát zérus és a kapilláris sugara által meghatározott érték között változik. Az időbeli középérték a két érték között foglal helyet. A kapillárison keresztül áramló folyadék folyássebességének számításához tehát a középértékkel számított 6.1.2. képletet használhatjuk.

A gondolatmenet igazolására végeztünk *direkt porlasztóval** kísérleteket [141]. A porlasztó koncentrikus felépítésű volt, azaz a porlasztógáz a porlasztó kapilláris körül a folyadékáramlással egy irányban mozgott. A kísérleteknél modellként alkoholos vizes oldatokat használtunk. Ezeknél ugyanis az alkoholkoncentrációval egyaránt változik az oldat felületi feszültsége és belső súrlódása. Az alkoholkoncentráció és a felületi feszültség, továbbá a belső súrlódás között fennálló összefüggést a 104. ábra tünteti fel.

* Direkt porlasztónak nevezzük a közvetlenül a láng terébe porlasztó berendezést. Az indirekt porlasztóban képződött köd csőrendszeren át jut el a lángba.

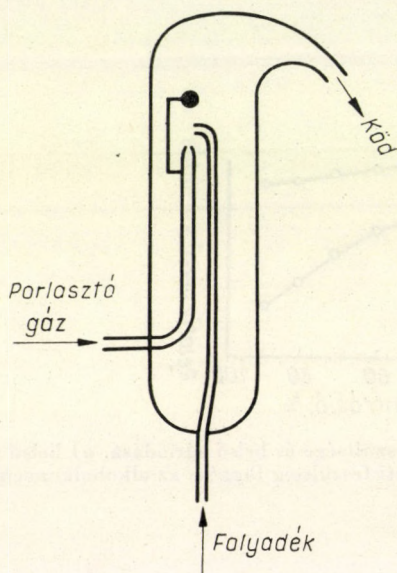


104. ábra. Az etilalkohol—víz rendszer felületi feszültsége és belső sűrűlódása. a) belső sűrűlódás függése az alkoholkoncentrációtól, b) felületi feszültség függése az alkoholkoncentrációtól



105. ábra. A porlasztási idő az etilalkoholkoncentráció függvényében, direkt porlasztó esetén. A kapilláris sugara 0,4 mm. Az alkalmazott porlasztógáznyomások (felülről lefelé): 0,75 atm, 0,84 atm, 1,05 atm, 1,40 atm

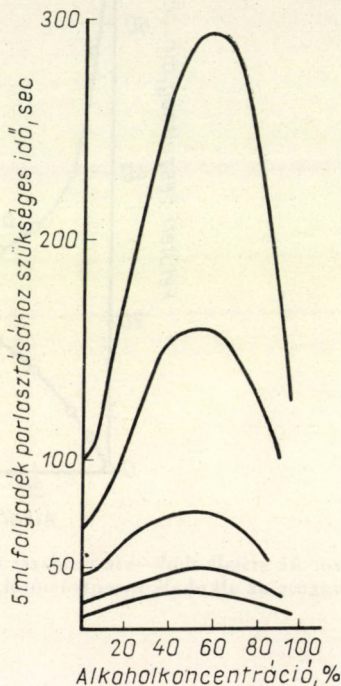
A direkt porlasztással végzett vizsgálatok eredményei a 105. ábrán láthatók. Kiténik az ábrából, hogy igen alacsony porlasztássebességnél az eredmények a 6.1.2. összefüggést igazolják. Növelve azonban a porlasztássebességet, a görbe minimuma eltűnik, azaz csökken a felületi feszültség hatása a porlasztássebességre.



106. ábra. A Zeiss-féle indirekt porlasztó vázlat

A jelenség értelmezéséhez vizsgáljuk meg azokat az eredményeket is, melyek a Zeiss-porlasztóval adódnak. Ennek a porlasztónak a felépítése teljesen elüt az előbb jelzett direkt porlasztótól. A felépítés egyszerűsített vázlatát a 106. ábra szemlélteti. A porlasztógáz itt merőlegesen halad a kapillárisból kiáramló folyadék irányára.

Az indirekt porlasztóval mért eredményeket a 107. ábra tartalmazza. Az azonos folyadékmennyiség elporlasztásához szükséges porlasztási időnek az alkoholkoncentráció függvényében csak maximuma van. A porlasztási sebesség a Hagen—Poisueille-tétellel leírható, a külső nyomást nem kell ez esetben a kapillaris nyomással korrigálni. A porlasztási sebesség tehát az indirekt porlasztónál csak az oldat belső súrlódásának függvénye.



107. ábra. A porlasztási idő az etilalkoholkoncentráció függvényében indirekt porlasztásnál. A kapillaris sugara 0,2 mm. Az alkalmazott porlasztógáz-nyomások (felülről lefelé): 0,1 atm, 0,15 atm, 0,2 atm, 0,3 atm, 0,5 atm

A kétféle porlasztónál megállapított eltérő viselkedés okát a következőképpen lehet magyarázni. A Zeiss-féle porlasztónál a kapilláris végén a folyadék felszínét a porlasztó gáz nagymértékben deformálja. Ennek következtében a folyadékra ható nyomással szemben érvényesülő felületi nyomás komponensének értéke elhanyagolhatóan kicsiny. A nem koncentrikus elrendezésű porlasztónál tehát nem is várható, hogy a felületi nyomás a porlasztássebességre kihatással legyen.

A 105. ábra görbéiből kitűnik, hogy a *direkt porlasztónál a porlasztássebességtől függően előbb csökken, majd igen magas porlasztássebességnél meg is szűnik a felületi feszültség hatása*. Ez a jelenség is értelmezhető, azzal a feltevéssel, hogy a folyadék felületének deformálódása okozza itt is — növekvő porlasztássebesség mellett — a jelenség létrejöttét. A felület deformálódását pedig arra vezethetjük vissza, hogy a gázáramlás sebességének növekedtével turbulens áramlás jön létre.

A jelenség kvantitatív leírását megkönnyíti az a kísérleti tapasztalat, hogy a porlasztási időgörbék minimuma annál a porlasztássebességnél tűnik el, amelyiknél a folyadékoszlop 30 msec alatt emelkedik kapilláris átmérőnyi magasságra. Ezt a jelenséget különböző átmérőjű kapillárisokkal megfigyeltük, s számértékként mindig 30 msec-et kaptunk.

A kapilláris nyomásértékére a következő egyenletet definiáljuk:

$$\ln \frac{p_0 - p}{p_0} = -k \cdot \tau, \quad (6.1.3)$$

ahol p a kapilláris nyomás annál a porlasztássebességnél, melynél a folyadékoszlop kapilláris átmérőnyire τ idő alatt emelkedik. p_0 a kapilláris sugarával azonos sugarú csepp felületi nyomása, k pedig egyenlő $1/30$ msec⁻¹ értékkel.

A 6.1.3. tovább alakítva a következő képlethez vezet

$$p = p_0(1 - 10^{-0,43k\tau}). \quad (6.1.4)$$

43. TÁBLÁZAT

Számított és mért porlasztási időértékek. Elporlasztott folyadék mennyisége 0,33 ml, a kapilláris sugara 0,4 mm

Alk. — konc. térf. %	A porlasztógáz nyomása atmoszférában							
	0,75		0,84		1,05		1,40	
	Mért	Számított	Mért	Számított	Mért	Számított	Mért	Számított
0	63,5	62,4	48,8	51,6	23,6	23,0	9,5	8,3
5	52,0	58,8	42,0	47,5	25,8	27,6	10,7	10,3
10	52,3	59,6	41,1	46,4	26,1	29,8	12,3	10,9
20	63,6	66,6	53,7	56,7	30,6	35,3	15,3	14,4
30	74,7	72,8	60,0	59,4	34,8	41,3	18,6	19,3
40	—	—	62,0	64,0	40,0	45,8	21,2	20,4
50	82,8	79,5	63,2	63,7	41,3	47,4	22,0	21,4
60	—	—	63,3	59,2	43,4	46,2	22,0	21,0
70	—	—	57,8	54,2	39,8	41,5	21,0	19,3
80	68,2	60,2	49,0	46,8	36,6	36,8	19,3	18,6
90	—	—	37,8	35,4	32,0	29,8	16,7	14,5
100	39,0	37,2	29,2	28,3	22,9	22,9	12,3	11,8

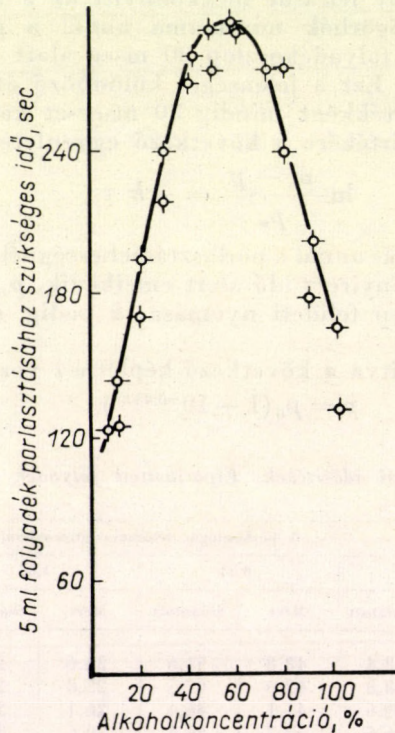
Ezt behelyettesítve a *Hagen—Poisueille-tételt* kifejező képletbe, a

$$V = \frac{(\Delta p - p_0 + p_0 10^{-0,43 k\tau}) \pi r^4}{8l\eta} t \quad (6.1.5)$$

egyenlethez jutunk. Ugyanazon kapilláris esetén, azonos külső nyomás mellett az egyenlet állandóit egy-egy jellel összefoglalva a következőt kapjuk

$$\frac{V}{t} = \frac{a}{\eta} - \frac{b\sigma}{\eta} + \frac{b\sigma}{\eta} 10^{-0,43 k\tau}. \quad (6.1.6)$$

A 6.1.6. képlettel számított eredményeket direkt porlasztónál a 43. táblázat mutatja be. A képlet formálisan jól közelíti meg a mérési eredményeket, habár elméletileg ez a közelítés nem megfelelő. Az egyenletben ugyanis a turbulencia foka nincs számszerűen kifejezve.



108. ábra. Az elméleti (kihúzott vonal) és kísérleti (körökkel jelezve) porlasztási időértékek indirekt porlasztásnál

Az indirekt, nem koncentrikus porlasztónál a nagy folyássebességek miatt az egyenlet egyszerűsödik, mivel a $10^{-0,43 k\tau}$ közel egyenlő eggyel. Ilyen körülmények között tehát a porlasztássebesség csak a belső súrlódás függvénye. A mért és képlettel számított eredményeket 0,2 mm kapilláris átmérőjű porlasztó esetében a 108. ábra mutatja be.

KÖDKOAGULÁLÁSI JELENSÉGEK INDIREKT PORLASZTÓNÁL

Az indirekt porlasztóknál a porlasztás után a ködöt homogenizálás céljából csőrendszeren vezetjük át. Az ütköző felületekkel bíró rendszerben a köd egy része koagulál. Ezáltal a lángba kerülő köd homogénebb lesz, s a lángban nem okoz rendszertelen felvillanásokat. A koagulált köd mennyisége a lángfotometria szempontjából fontos. Ennek ellenére a legújabb idő-kig hiányzanak ebben az irányban a kvantitatív vizsgálatok.

A köd koagulálását egyszerűen lehet lángfotométerrel vizsgálni. A vizsgálatokhoz pl. Zeiss-berendezés használható azzal a változással, hogy egy porlasztó helyett két porlasztót kell alkalmazni [142]. A két azonos kapilláris átmérőjű porlasztót azonos porlasztógáz-nyomáson működtetjük. A párhuzamosan kapcsolt porlasztókat gumicsövekkel úgy kötjük össze, hogy a külön-külön létrehozott köd közös edényben keveredjék össze. Az összekevert köd innen jut a lángba.

A két porlasztóban felhasznált oldat különböző alkálifémsókat tartalmaz. A két ködöt ilyen módon „jeleztük”. A lángba került alkálifémsók az emisszió értékén keresztül mérhetőek. Ha a vizsgálatokhoz pl. nátrium- és káliumsókat alkalmazunk, a két fém emisszióján keresztül következtetés vonható le a két köd lángba jutó mennyiségére.

Amennyiben az egyik porlasztón keresztül vizes alkálifémsót, a másikon át pedig egyik esetben desztillált vizet, másik esetben növekvő alkohol-koncentrációjú oldatokat porlasztunk, megfigyelhető, hogy az alkáli-emisszió értéke az alkoholkoncentráció növekedtével csökken. Ezzel szemben, ha az alkoholos oldat tartalmazza az alkálifémsót, növekvő alkoholtartalom mellett az alkálifémsó emissziója nő. Ezek az előkísérletek adták meg az alapot a ködkoagulálási jelenségek kvantitatív magyarázatához.

A leírásához szükséges ismerni a két köd mennyiségét. A porlasztó egységből továbbjutó köd mennyisége egyszerűen állapítható meg. Az időegységként elporlasztott folyadék, továbbá a porlasztó egységben visszafolyó folyadék súlya mérhető. A lángba kerülő köd mennyiségét azonban ilyen egyszerű módszerekkel nem kaphatjuk meg. Ezen a nehézségen azzal segítünk, hogy az emissziókat azonos alkálifémtartalmú vizes oldatok emissziójára vonatkoztathatjuk.

Jelöljük a két ködkamrából tovább jutó mennyiséget n_1 és n_2 jelzéssel (n_1 és n_2 dimenziója $g \cdot \text{sec}^{-1}$). A közös csőrendszerben t tartózkodási idő mellett a két köd mennyisége tehát $n_1 \cdot t$ és $n_2 \cdot t$.

A koagulálást ez esetben másodrendű egyenlettel írhatjuk le:

$$\frac{dn}{dt} = kn_1 \cdot n_2. \quad (6.2.1)$$

Integrálás után:

$$\frac{1}{n_1 - n_2} 2,303 \lg \frac{n_2 (n_1 - x)}{n_1 (n_2 - x)} = kt, \quad (6.2.2)$$

ahol x a koagulált köd mennyiségét jelenti.

A képletben szereplő (n_1-x) és (n_2-x) helyett az előbb már közölt okok miatt a következő relatív emissziót használjuk

$$\frac{n_1 - x}{n_0} = \frac{E_1}{E_0} \quad (6.2.3)$$

és

$$\frac{n_2 - x}{n_0} = \frac{E_2}{E_0}, \quad (6.2.4)$$

ahol E az emissziót jelenti, és a „⁰” jelzésű értékek a vízre vonatkoztatott eredmények. Behelyettesítés után a számításokhoz használt egyenlet

$$\frac{1}{n_1 - n_2} 2,303 \log \frac{n_2}{n_1} \frac{E_1}{E_2} = kt. \quad (6.2.5)$$

A t értékét a porlasztógáz sebessége szabja meg. Ennek ismeretében a 6.2.5. egyenlet a k meghatározására felhasználható (k dimenziója g^{-1}). A k értékével a különböző alkoholos oldatok ködstabilizáló hatását fejezhetjük ki.

A vizsgálatokat metanolos és n -propanolos oldatokkal végezve a 44. táblázat adataihoz jutunk. A táblázat az eredmények jó reprodukálhatóságáról tanúskodik. A metanolos oldatokkal végzett vizsgálatok eredményét a 6.2.5. egyenlet segítségével feldolgozva a 45. táblázat adatai adódnak ki.

44. TÁBLÁZAT

A vizes és alkoholos oldatban levő alkálifém emissziójának változása az alkoholkoncentráció függvényében metil- és propilalkohol esetében

A porlasztott oldat összetétele		Emisszióértékek		Ké., %-os emisszió	
1. porlasztó	2. porlasztó	Na-szűrő	K-szűrő	Na	K
2 · 10 ⁻³ m/l Na vízben oldva	2 · 10 ⁻³ m/l K vízben	67	74	100	100
	+ 4,8% metanol	66	85	98	116
	+ 9,6% „	65	114	96,5	154
	+ 19,2% „	62	132	92,5	178
	+ 38,5% „	60	160	89	215
	+ 76,5% „	60	253	89	340
	+ 91,0% „	59	302	88	407
2 · 10 ⁻³ m/l Na vízben oldva	2 · 10 ⁻³ m/l K vízben	52 53*	175	100	100
	+ 4,8% propanol	50 51	161	96	92
	+ 9,6% „	45 44	359	84,5	204
	+ 19,2% „	40 40	419	76,5	238
	+ 38,5% „	35 36	479	67,5	273
	+ 76,5% „	36 35	636	67,5	363
	+ 91,0% „	37 37	651	70	372

* Ebben a sorozatban a párhuzamos méréseket is feltüntettük

45. TÁBLÁZAT

A ködkoagulálást leíró egyenlet alkalmazása a metanol esetében

Metilalkohol koncentráció, %	Z_{11} , $g \cdot sec^{-1}$	$\frac{E_1}{E_2}$	
		mért	számított
4,9	$6,2 \cdot 10^{-3}$	1,18	1,24
9,6	$6,5 \cdot 10^{-3}$	1,60	1,61
19,2	$8,6 \cdot 10^{-3}$	1,92	1,94
38,5	$8,9 \cdot 10^{-3}$	2,41	2,43
76,5	$12,0 \cdot 10^{-3}$	3,82	3,95
91,0	$15,0 \cdot 10^{-3}$	4,63	4,76

Megjegyzendő, hogy a k értéke ugyanazon alkoholra nézve állandó, és független az alkohol koncentrációjától.

Az alkohol szénláncának növekedésével a k értéke, azaz a köd stabilitása nő. Ezt mutatja be a 46. táblázat. A koagulálási állandók között az alko-

46. TÁBLÁZAT

Ködkoagulálás sebességi állandói különböző alkoholok mellett

Az alkohol minősége	Mért sebességi állandó g^{-1}
Metanol	4700
Etanol	12300
<i>n</i> -propanol	24500
<i>i</i> -propanol	13800
<i>n</i> -butanol	41750
<i>i</i> -butanol (tercier)	14200

holok sorozatában a következő empirikus összefüggés adódik:

$$k[g^{-1}] = (2470 m^2 + 2230), \quad (6.2.6)$$

ahol m a poláros hidroxil-csoporttól számított szénatomok száma. A képletből látható, hogy a koagulálási állandó víz esetében 2230 g^{-1} .

3. fejezet

AZ ALKOHOLOK HATÁSA A LÁNGFOTOMETRIÁS EMISSZIÓRA

Az előző fejezet adatai szerint *indirekt porlasztónál a fémionok alkoholos oldatai az alkoholkoncentráció növekedésével növekvő emissziót mutatnak. Az emisszió az alkoholkoncentráció magas értékeinél telítési görbe szerint változik.*

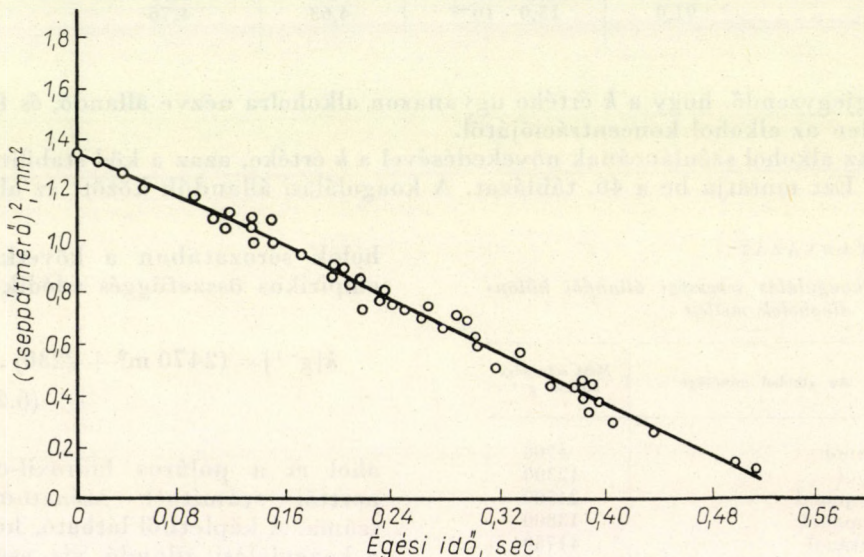
Az alkoholoknak a lángfotometriás eredményekre gyakorolt hatása a direkt porlasztók esetében nehezebben értelmezhető. Először is azt kell megvizsgálnunk, hogy az éghető oldószer milyen módon változtathatja meg a lángot.

Alkoholok hatására a láng külső alakja megváltozik. Ennek oka az a körülmény, hogy az égészónán kívül a láng többi részében is folyik az égés.

A ködrészecskékben levő alkohol égése sebessége függ a párolgási sebességtől és a cseppcskék felületének nagyságától. A cseppekből gázhalmazállapotba kerülő anyagmennyiség a következő egyenletből adódik

$$\frac{dm}{dt} = -\rho_g A \cdot V, \quad (6.3.1)$$

ahol dm/dt a cseppből időegységenként gáz halmazállapotba jutó anyag mennyisége, ρ_g a gőz sűrűsége a csepp körül, A a csepp felülete, V a folyadék párolgássebessége.



109. ábra. Az égési idő és a cseppátmérő közötti összefüggés *n*-heptán esetén

Az utóbbi értékét BOLT és SAAD [16] a következő egyenlettel határozta meg:

$$V = -\frac{1}{2} \frac{\rho_f}{\rho_g} \frac{dD}{dt}, \quad (6.3.2)$$

ahol ρ_f a folyadék sűrűsége, D a csepp átmérője.

Így a 6.3.1. egyenlet a V behelyettesítésével tovább alakul

$$\frac{dm}{dt} = \frac{1}{2} \pi \rho_f D^2 \frac{dD}{dt}. \quad (6.3.3)$$

A folyadék elpárolgása tehát a cseppek felületével arányos. A párolgási idő (égési idő) és a csepp sugarának négyzete között *n*-heptán esetén a 109. ábrán látható összefüggést kapjuk.

A cseppek mérete direkt porlasztónál az alkoholkoncentráció függvénye. Mikroszkópos vizsgálatokkal megállapítható, hogy a vizes oldatnál mérhető cseppek átmérőjéhez képest az 50%-os etilalkoholos oldatból képződő cseppek kb. háromszor kisebbek. A 47. táblázat adatai mellett szólnak, hogy a részecskeméret kialakításában döntő szerepe van az oldatok felületi feszültségének. A táblázat adatait kis porlasztássebesség (kb. $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) mellett határoztuk meg. Az emisszió a táblázat utolsó oszlopa alapján a következő empirikus összefüggésben van a porlasztássebességgel és a felületi feszültséggel:

$$v_p \sigma^n = I, \quad (6.3.4)$$

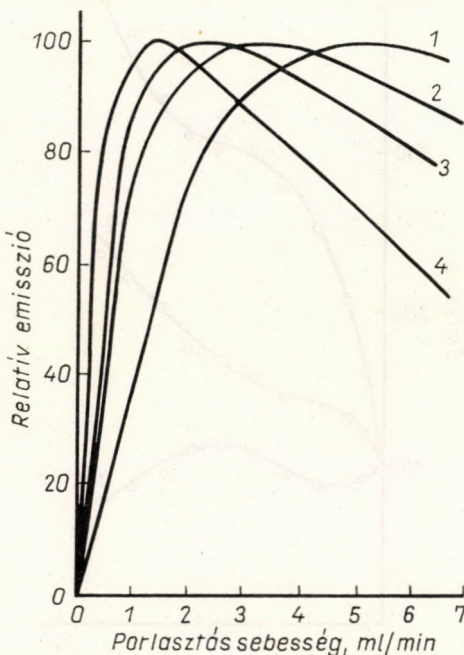
ahol v_p a porlasztássebesség, σ az oldat felületi feszültsége, I a mért emisszió, n kitevő a porlasztássebesség függvénye, jelen esetben értéke $4/3$ -al egyenlő.

BAKER és VALLEE [5], továbbá FOSTER és HUME [62] vizsgálatai azt mutatták, hogy a porlasztássebességtől az emisszió értéke direkt porlasztásnál maximumgörbe szerint függ, azaz

$$I = k' v_p e^{-\frac{E}{kT v_p}}, \quad (6.3.5)$$

ahol k' arányossági tényező, E a vizsgált emisszió gerjesztési energiája, T_{v_p} a v_p porlasztássebességhez tartozó hőmérséklet.

Az összefüggést a 110. ábra igazolja. A porlasztássebesség függvényében maximumgörbe szerint változik az emisszió, s a maximumok nem esnek egybe különböző fémeknél.

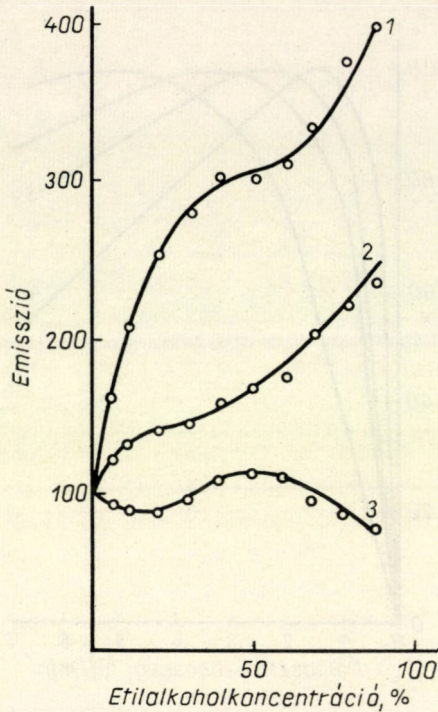


110. ábra. Összefüggés a folyadék porlasztássebessége és az emisszió között alkálifémek esetében. 1 : Cs (852 nm), 2 : K (769 nm), 3 : Na (589 nm), 4 : Li (671 nm) vonalon mért emisszió

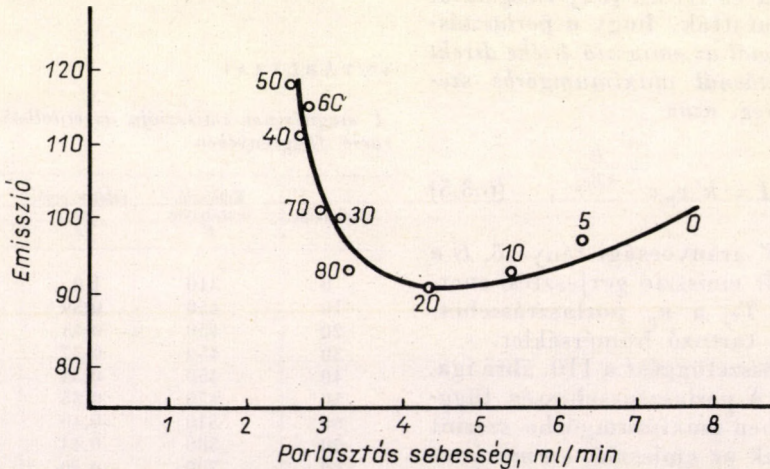
47. T Á B L Á Z A T

A magnézium emissziója az etilalkoholkoncentráció függvényében

Alkohol-%	Emisszió, osztályrész E	relatív porl. seb. $\frac{v}{v}$	$\frac{v}{E}$
0	310	1,0	0,0032
10	450	0,59	0,0013
20	450	0,43	0,00096
30	450	0,37	0,00082
40	450	0,34	0,00075
50	470	0,35	0,00074
60	510	0,40	0,00078
70	580	0,44	0,00076
80	700	0,50	0,00072
90	820	0,62	0,00075



111. ábra. 10^{-3} m/l koncentrációjú nátriumklorid-oldat emissziója az etilalkoholkoncentráció függvényében különböző porlasztássebességek mellett. 1 : 0,62 2 : 2,15, 3 : 7,7 ml/min porlasztássebesség.



112. ábra. Összefüggés a porlasztássebesség és az emissziók között. (A görbén megadott számok a 111. ábra harmadik görbéjén látható alkoholkoncentráció értékeket jelentik.)

A felületi feszültség kitevője tehát a 6.3.4. egyenletben függvénye annak is, hogy a 6.3.5. egyenlet által meghatározott görbe melyik szakaszában dolgozunk. Jó példát mutat erre a 111. ábra, melyen három (vizes oldat esetén meghatározott) porlasztássebesség mellett állapítottuk meg az alkoholos oldatok emisszióját. Az ábra legelső görbéje nem tartalmazza már a felületi feszültség hatását. Kitűnik ez a 112. ábráról, mely szerint csak az oldat belső sűrűdása szabja meg az emisszió értékét. Figyelembe veendő ennél az ábránál is természetesen a 6.3.5. összefüggés. A porlasztássebesség nagymértékű növelésénél tehát a felületi feszültség már nem hat kedvezően a lángra porlasztott anyag emissziójára.

IRODALOM

- [1] ADAMS, Mc., Heat Transmission. 2nd Edition. Mc Graw Hill Book Co Inc. New York, N. Y. 1942.
- [2] ALLAN, J. E.: *Analyst*. 83. 466. (1958).
- [3] D'ANS J.—LAX E., Taschenbuch für Chemiker und Physiker. 2-te Auflage. Springer Verlag, 1949.
- [4] ARTHUR, J. R.—TOWNEND, D. T. A.: *J. N. Bur. Stand.* 523. 99. (1954).
- [5] BAKER, M. R.—VALLEE, B. L.; *Anal. Chem.* 31. 2036. (1959).
- [6] BARTH, G.—WEHRENALP: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 2. 266 (1956).
- [7] BARTHOLOMÉ, E.: *Z. Elektrochem.* 53. 191. (1949).
- [8] BARTHOLOMÉ, E.: *Naturwissenschaften.* 36. 171, 206. (1949).
- [9] BARTHOLOMÉ, E.: *Z. Elektrochem.* 54. 169. (1950).
- [10] BARTHOLOMÉ, E.—HERRMANN, C.: *Z. Elektrochem.* 54. 165. (1950).
- [11] BECK, N. J.—CHEN., S. K.—UYENHARA, O. A.—WINANS, J. G.—MYERS, P. S.: 5th Symposium on Combustion. Reinhold Publ. Co, New York, 1955. 412. old.
- [12] BECHERT, K.: *Z. Naturforsch.* 3A. 584. (1948).
- [13] BEHRENS, H.: *Z. phys. Chem.* 195. 225, 329. (1950).
- [14] BELCHER, H.—SUGDEN, T. M.: *Proc. Roy. Soc.* 201A. 480. (1950).
- [15] BENINGTON, F.: 3rd Symposium on Combustion. Williams and Wilkins, Baltimore, Maryland, 1949.
- [16] BOLT, J. A.—SAAD, M. A.: 6th Symposium on Combustion. Reinhold Publ. Co., New York, 1957. 717. old.
- [17] BROIDA, H. P.—HEATH, D. F.: *J. Chem. Phys.* 26. 223. (1957).
- [18] BROKAW, R. S.—GERSTEIN, M.: 6th Symposium on Combustion. Reinhold Publ. Co., New York N. Y., 1957. 66. old.
- [19] BROKAW, R. S.—PEASE, R. N.: *J. am. chem. Soc.* 75. 1454. (1953).
- [20] BULEWICZ, E. M.—SUGDEN, T. M.: *Trans Faraday Soc.* 52. 1481. (1956).
- [21] BULEWICZ, E. M.—SUGDEN, T. M.: *Trans Faraday Soc.* 54. 1855. (1958).
- [22] BUNDY, F. P.—STRONG, H. M.: *J. appl. Phys.* 25. 1531. (1954).
- [23] BUNDY, F. P.—STRONG, H. M.—GREGG, A. B.: *J. appl. phys.* 22. 1069. (1951).
- [24] BURGOYNE, J. H.—WEINBERG, F. J.: *Z. Elektrochem.* 61. 565. (1957); *Proc. Roy. Soc.* 224A. 286. (1954).
- [25] BURWASSER, H.—PEASE, R. N.: *J. am. chem. Soc.* 77. 5806. (1955).
- [26] CALDWELL, F. R.—BROIDA, H. P.—DOVER, J. J.: *Ind. Eng. Chem.* 43. 2731. (1951).
- [27] CALCOTE, H. F.: 3rd Symposium on Combustion. Williams and Wilkins Co. Baltimore, 1949. 245. old.
- [28] CALCOTE, H. F.—KING, I. R.: 5th Symposium on Comb. Reinhold Publ. Co., New York, 1955. 423. old.
- [29] CALCOTE, H. F.—PEASE, R. N.: *Ind. Eng. chem.* 43. 2726. (1951).
- [30] CARRINGTON, T.: *J. Chem. phys.* 30. 1087. (1959).
- [31] CHARTON, M.—GAYDON, A. G.: *Proc. Phys. Soc.* 69. 520. (1956).
- [32] CHURCHILL, S. W.—WEIR, A. Jr.—GEALER, R. L.—KELLEY, R. J.: *Ind. Eng. Chem.* 49. 1419. (1957).
- [33] CLINGMAN, W. H.—BROKAW, R. S.—PEASE, R. N.: 4th Symposium on Combustion. Williams and Wilkins Co., Baltimore, 1953. 310. old.
- [34] CLINGMAN, W. H.—PEASE, R. N.: *J. am. chem. Soc.* 78. 1775. (1956).

- [35] CLINGMAN, W. H.—PEASE, R. N.: *J. am. chem. Soc.* 78. 2695. (1956).
- [36] COLE, D.—MINKOFF, G. J.: *Fuel*. 35. 135. (1956).
- [37] CONWAY, J. B.—WILSON, R. H. JR.—GROSSE, A. V.: *J. am. Chem. Soc.* 75. 499. (1953).
- [38] COWARD, H. F.—HARTWELL, F. J.: *J. Chem. Soc.* 2676. (1932).
- [39] COWARD, H. F.—PAYMAN, W.: *Chem. Rev.* 21. 359. (1937).
- [40] CULLEN, R. E.: *Trans. ASME*. 75. 43. (1953).
- [41] DAMKÖHLER, G.: *Z. Elektrochem.* 46. 601. (1940).
- [42] DIXON-LEWIS, G.—WILSON, M. J. G.: *Trans. Faraday Soc.* 47. 1106. (1951).
- [43] DONOVAN, R. E.—AGNEW, W. G.: *J. Chem. Phys.* 23. 1592. (1955).
- [44] DUGGER, G. L.: *J. am. chem. Soc.* 72. 5271. (1950).
- [45] DUGGER, G. L.—SIMON, D. M.: 4th Symposium on Combustion. Williams and Wilkins Co., Baltimore, 1953. 336. old.
- [46] DUGGER, G. L.—WEAST, R. C.—HEIMEL, S.: *Ind. Eng. Chem.* 47. 114. (1955).
- [47] EGERTON, A.—SEN, D.: 4th Symposium on Combustion. Williams and Wilkins Co., Baltimore, 1953. 321. old.
- [48] EGERTON, A. C.—THABET, S. K.: *Proc. Roy. Soc. (London)* 211A. 445. (1952).
- [49] VON ELBE G.—LEWIS, B.: 3rd Symposium on Combustion. Williams and Wilkins Co. Baltimore, 1949. 68. old.
- [50] VON ELBE, G.—LEWIS, B.: 7th Symposium on Combustion. Butterworths Scientific Publ., London, 1959. 342. old.
- [51] VON ELBE, G.—MENTSER, M.: *J. Chem. Phys.* 13. 89. (1945).
- [52] ELTENTON, G. C.: *J. Chem. Phys.* 15. 455. (1947).
- [53] ENGELBRECHT, A.—ATZWANGER, H.: *J. inorg. nucl. Chem.* 2. 348. (1956).
- [54] ENIKOLOPYAN, N. S.: 7th Symposium on Combustion. Butterworths, London, 1959. 157. old.
- [55] EYRING, H.—GIDDINGS, J. C.—TENSMEYER, L. G.: *J. Chem. Phys.* 24. 857. (1956).
- [56] FENN, J. B.: *Ind. Eng. Chem.* 43. 2865. (1951).
- [57] FENIMORE, C. P.—JAMES, G. W.: *J. Phys. Chem.* 62. 693. (1958).
- [58] FERGUSON, R. E.: *J. Chem. Phys.* 23. 2085. (1955).
- [59] FÉRY, CH.: *C. R.* 137. 909. (1903).
- [60] FRANZE, C.—WAGNER, H. G.: *Z. Elektrochem.* 60. 525. (1956).
- [61] FONER, S. N.—HUDSON, R. L.: *J. Chem. Phys.* 21. 1374. (1953).
- [62] FOSTER, W. H.—HUME, D. N.: *Anal. Chem.* 31. 2028. (1959).
- [63] FRIEDMAN, R.: 3rd Symposium on Combustion. Williams and Wilkins Co., Baltimore, 1949.
- [64] FRIEDMAN, R.—BURKE, E.: *J. Chem. Phys.* 22. 824. (1954).
- [65] FRIEDMAN, R.—CYPHERS, J. A.: *J. Chem. Phys.* 23. 1875. (1955).
- [66] GÁL, D.—DUTKA, F.—GUCZI, L.—KENDE, I.: 7th Symposium on Combustion Butterworths Sci. Publ., London, 1959. 128. old.
- [67] GARNER, F. H.—LONG, R.—THORLEY, B.: 4th Symposium on Combustion. Williams and Wilkins Co., Baltimore, 1953. 386. old.
- [68] GAYDON, A. G.: *Proc. Roy. Soc.* 231A. 437. (1955).
- [69] GAYDON, A. G.—PANNETIER, G.: *Nature*. 161. 242. (1948).
- [70] GAYDON, A. G.—WOLFARD, H. G.: *Proc. Roy. Soc.* 201A. 561. (1950).
- [71] GAYDON, A. G.—WOLFARD, H. G.: *Proc. Phys. Soc.* 63A. 778. (1950).
- [72] GAYDON, A. G.—WOLFARD, H. G.: *Proc. Phys. Soc.* 65A. 19. (1952).
- [73] GAYDON, A. G.—WOLFARD, H. G., *Flames*. Chapman and Hall Ltd., London, 1953.
- [74] GAYDON, A. G.—WOLFARD, H. G.: *Proc. Roy. Soc. (London)*, 196A. 105. (1949).
- [75] GERSTEIN, M.: 4th Symposium on Combustion. Williams and Wilkins Co., Baltimore, 1953. 35. old.
- [76] GERSTEIN, M.—LEVINE, O.—WONG, E. L.: *J. am. chem. Soc.* 73. 418. (1951).
- [77] GIDDINGS, J. C.—HIRSCHFELDER, J. O.: *J. phys. Chem.* 61. 738. (1957).
- [78] GILBERT, M.: 6th Symposium on Combustion. Reinhold Publ. Co., New York, 1957. 74. old.
- [79] GOUY, A.: *Ann. Chim. Phys.* 18. 5. (1879).
- [80] GROVE, J. R.—HOARE, H. F.—LINNETT, J. W.: *Trans. Faraday Soc.* 46. 745. (1950).
- [81] GRUMER, J.—SINGER, J. M.—RICHMOND, J. K.—OXENDINE, J. R.: *Ind. Eng. Chem.* 49. 305. (1957).

- [82] HEIMEL, S.—WEAST, R. C.: 6th Symposium on Combustion. Reinhold Publ. Co. New York, 1957. 296. old.
- [83] HIBBARD, R. R.—PINKEL, B.: J. am. chem. Soc. 73. 1622. (1951).
- [84] HULDT, L.: Archiv. für Matematik, Astronomi och Fysik. 33A. 1. (1946).
- [85] HULDT, L.—LAGERQVIST, A.: Arch. Phys. 2. 333. (1950).
- [86] JAMES, H.: Revue de l'institut français du pétrole. 12. 1241. (1957).
- [87] JAMES, C. G.—SUGDEN, T. M.: Nature. 175. 252. (1955).
- [88] JAMES, C. G.—SUGDEN, T. M.: Nature. 175. 333. (1955).
- [89] JAMES, C. G.—SUGDEN, T. M.: Proc. Roy. Soc. 227A. 312. (1955).
- [90] JAMES, C. G.—SUGDEN, T. M.: Proc. Roy. Soc. 248A. 238. (1958).
- [91] JOHNSTON, W. C.: SAE. Journal. 55. 62. (1947).
- [92] KARLOVITZ, B., Selected combustion problems. AGARD. Butterworths Scientific. Publ. London, 1954.
- [93] KARLOVITZ, B.—DENNISTON JR., D. W.—KNAPSCHAEFER, D. H.—WELLS F. E.: 4th Symposium on Combustion. Williams and Wilkins Co., Baltimore, 1953. 613. old.
- [94] VON KÁRMÁN, T.: 6th Symposium on Combustion. Reinhold Publ. Co., New York, 1957. 1. old.
- [95] VON KÁRMÁN, T.—MILLÁN, G.: Ann. Vol. on Appl. Mech., Haarlem. 55. (1953).
- [96] VON KÁRMÁN, T.—PENNER, S. S.: AGARD Select. Comb. Problems. 5. (1954).
- [97] KETELAAR, J. A. A.—HAAS, C.—HOAGE, F. N.—BROEKHUIJSEN, R.: Physica. 21. 695. (1955).
- [98] KIRSHENBAUM, A. D.—GROSSE, A. V.: J. am. chem. Soc. 78. 2020. (1956).
- [99] KLÄUKENS, H.—WOLFHARD, H. G.: Proc. Roy. Soc. 193. 512. (1948).
- [100] KNEWSTUBB, P. F.—SUGDEN, T. M.: Nature. 181. 1261. (1958).
- [101] KONDRATIEVA, H.—KONDRATIEV, V.: Acta Physicochem. USSR. 21. 1629. (1946).
- [102] KURLBAUM, F.: Phys. Z. 3. 187. (1902).
- [103] LEWIS, B.—VON ELBE, G.: J. Chem. Phys. 2. 537. (1934).
- [104] LEWIS, B.—VON ELBE, G.: J. Chem. Phys. 7. 197. (1939).
- [105] LEWIS, B.—VON ELBE, G., Temperature. Reinhold Publ. Co., 1941.
- [106] LEWIS, B.—VON ELBE, G., Combustion. Flames and Explosions of gases. New York Academic Press, 1951.
- [107] LINNETT, J. W.—WHEATLEY, P. J.: Nature. 164. 403. (1949).
- [108] LINNETT, J. W.—PICKERING, H. S.—WHEATLEY, P. J.: Trans. Faraday Soc. 47. 974. (1951).
- [109] LODWIG, R. M.—MARGRAVE, J. L.: Combustion and flames. 3. 147. (1959).
- [110] MACHE, H.: Forsch. Ing. Wes. 14. 77. (1943).
- [111] MACHE, H.—HEBRA, A.: Akad. Wiss. Wien Math-Naturwiss. Kl. Abt. II. a 150. 157. (1941).
- [112] MALLARD, E.—LE CHATELIER, H.: Ann. Min. 4. 274. (1883).
- [113] MANSON, N.: Rev. Inst. Français du Pétrole et Ann. Comb. Liquides. 4. 338. (1949).
- [114] MANTON, J.—VON ELBE, G.—LEWIS, B.: 4th Symposium on Combustion. Williams and Wilkins Co., Baltimore, 1953. 358. old.
- [115] MATTON, G.: 6th Symposium on Combustion. Reinhold Publ. Cl., New York, 1957. 770. old.
- [116] MORGAN, G. H.—KANE, W. R.: 4th Symposium on Combustion. Williams and Wilkins Co., Baltimore, 1953. 313. old.
- [117] MORRISON, R. B.—CULLEN, R. E.—WEIR, A. JR.: Univ. Mich. Eng. Research Inst. AEC. Contract No AT/11—1/162 Progr. Rept. 2. (jan 31. 1952).
- [118] MORRISON, R. B.—CULLEN, R. E.—WEIR, A. JR.: Univ. Mich. Eng. Research Inst. AEC. Contract No AT/11—1/162 Progr. Rept. 3. (jún 30. 1952).
- [119] MULLANEY, G. J.: Rev. Sci. Instr. 29. 87. (1958).
- [120] NEWITT, D. M.—THORNES, L. S.: J. Chem. Soc. (London) 1656. (1937).
- [121] NUSSELT, W.: Z. Ver. Dtsch. Ing. 59. 872. (1915).
- [122] ORNSTEIN, L. S.: Physica. 3. 561. (1936).
- [123] PADLEY, P. J.—SUGDEN, T. M.: Proc. Roy. Soc. 248A. 248. (1958).
- [124] PADLEY, P. J.—SUGDEN, T. M.: 7th Symposium on Combustion Butterworths Publ., London, 1959. 235. old.
- [125] PAGE, F. M.—SUGDEN, T. M.: Trans. Faraday. Soc. 53. 1092. (1957).
- [126] PEARSE, R. W. B.—GAYDON, A. G., The identification of molecular spectre. Chapman and Hall Ltd., London, 1950.

- [127] PENNER, S. S.: 4th Symposium on Combustion. Williams and Wilkins Co., Baltimore, 1953. 218. old.
- [128] PICKERING, H. S.—LINNETT, J. W.: Trans. Faraday Soc. 47. 989. (1951).
- [129] PICKERING, H. S.—LINNETT, J. W.: Trans. Faraday Soc. 47. 1101. (1951).
- [130] PONCELET, J.—BERENDSEN, R.—VAN TIGGELEN, A.: 7th Symposium on Combustion. Butterworths Publ., London, 1959. 256. old.
- [131] POTTER, A. E.—BERLAD, A. L.: J. phys. Chem. 60. 97. (1956).
- [132] POTTER, A. E.—BERLAD, A. L.: 6th Symposium on Combustion. Reinhold Publ. Co., New York, 1957. 27. old.
- [133] POWLING, J.: Fuel. 28. 25. (1949).
- [134] PRICE, T. W.—POTTER, J. H.: 4th Symposium on Combustion. Williams and Wilkins Co., Baltimore, 1953. 363. old.
- [135] PUNGOR E.—HEGEDÜS A. J.: Magyar Kémikusok Lapja 9. 178. (1954).
- [136] PUNGOR, E.—HEGEDÜS, A. J.: Microchim. Acta. 87. (1960).
- [137] PUNGOR, E.—HEGEDÜS, A. J.—KONKOLY THEGE, I.—ZAPP, E. É.: Mikrochim Acta. 1247. (1956).
- [138] PUNGOR, E.—KONKOLY THEGE, I.: Acta Chimica Hungarica. 11. 23. (1957); Magy. Kém. Folyóirat. 62. 17. (1956).
- [139] PUNGOR E.—KONKOLY THEGE I.: Magy. Kém. Folyóirat. 66. 520. (1960).
- [140] PUNGOR E.—KONKOLY THEGE, I.: Acta Chim. Hung. 28. 133. (1961).
- [141] PUNGOR E.—MAHR M.: Magy. Kém. Folyóirat. 66. 576. (1960).
- [142] PUNGOR, E.—WESZPRÉMY, B.—PÁLYI, M.: Mikrochim. Acta. 436. (1961).
- [143] PUNGOR, E.—ZAPP, E. É.: Acta Chim. Hung. 7. 185. (1955).
- [144] PUTMAN, A. A.—JENSEN, R. A.: 3rd Symposium on Combustion. Williams and Wilkins Co., Baltimore, 1949. 89. old.
- [145] RIBAUD, G.—SEFERIAN, D.: Chaleur et Industrie. 167. 130. (1934).
- [146] RUSSEL—SIMONS: Proc. Roy. Soc. 217A. 271. (1953).
- [147] SCURLOCK, A. C.—GROVER, J. H.: 4th Symposium on Combustion. Williams and Wilkins Co., Baltimore, 1953. 645. old.
- [148] SAHA, M. N.: Phil. Mag. 4. 472. (1922).
- [149] SCHMAUCH, G. E.—SERFASS, E. J.: Appl. Spectroscopy. 12. 98. (1958).
- [150] SEMENOV, N. N.: Progr. Phys. Sci. USSR. 24. 433. (1940).
- [151] SEMENOV, N. N., Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity. Pergamon Press. London, 1959.
- [152] SHELKIN, K. I.: J. Techn. Phys. USSR. 13. 520. (1943).
- [153] SHIRODKAR, A.: Phil. Mag. 15. 426. (1933).
- [154] Schuler, K. E.: J. Chem. Phys. 18. 1466. (1950).
- [155] SIMON, D. M.: Ind. Eng. Chem. 43. 2718. (1951); J. am. chem. Soc. 73. 422. (1951).
- [156] SIMON, D. M.—BELLES, F. E.—SPAKOWSKI, A. E.: 4th Symposium on Combustion. Williams and Wilkins Co., Baltimore, 1953. 126. old.
- [157] SIMON, D. M.—WAGNER, P.: Ind. Eng. Chem. 48. 129. (1956).
- [158] SMITH, D.—AGNEW, J. T.: 6th Symposium on Combustion. Reinhold Publ. Co., New York, 1957. 83. old.
- [159] SMITH, H.—SUGDEN, T. M.: Proc. Roy. Soc. 219A. 204. (1953).
- [160] SPALDING, D. B.: 6th Symposium on Combustion. Reinhold Publ. Co., New York, 1957. 12. old.
- [161] SPALDING, D. B.: Proc. Roy. Soc. London. 240A. 83. (1957).
- [162] STADNIK, P. M.—BODNYA, O. K.: Shur. Fis. Chim. USSR. 26. 1173. (1952).
- [163] STERLING, E.—ARTHUR, J. R.: 3th Symposium on Combustion. Williams and Wilkins Co. Baltimore, 1949.
- [164] STEVENS: NACA Tech. Rep. 176. (1923).
- [165] STRAUSS, W. A.—EDSE, R.: 7th Symposium on Combustion. Butterworths Sci. Publ., London, 1959. 377. old.
- [166] STREHLOW, R. A.—STUART, J. G.: 4th Symposium on Combustion. Williams and Wilkins Co., Baltimore, 1953. 329. old.
- [167] STRONG, H. M.—BUNDY, F. P.—LARSON, D. A.: 3rd Symposium on Combustion. Williams and Wilkins, Baltimore, Maryland, 1949. 641. old.
- [168] SUGDEN, T. M.: Discussions of Faraday Soc. Microwave and radiofrequency Spectroscopy. Aberdeen. 19. 68. (1955).

- [169] SUGDEN, T. M.—WHEELER, R. C.: Discussion of Faraday Soc. Microwave and radio-frequency spectroscopy. Aberdeen. 19. 76. (1955).
- [170] SZABÓ, Z. G.: 7th Symposium on Combustion. Butterworths Sci. Publ. London, 1959. 118. old.
- [171] SZABÓ, Z. G.: 7th Symposium on Combustion. Butterworths Sci. Publ. London, 1959. 119. old.
- [172] TANFORD, C.—PEASE, R. N.: J. Chem. Phys. 15. 431. (1947).
- [173] TANFORD, C.—PEASE, R. N.: J. Chem. Phys. 15. 433. (1947).
- [174] TANFORD, C.—PEASE, R. N.: J. Chem. Phys. 15. 861. (1947).
- [175] THOMAS, N.—GAYDON, A. G.: J. Chem. Phys. 20. 369. (1952).
- [176] THOMAS, N.—GAYDON, A. G.—BREWER, L.: J. Chem. Phys. 20. 369. (1952).
- [177] VAN TIGGELEN, A.—DECKERS, J.: 6th Symposium on Combustion. Reinhold Publ. Co., New York, 1957. 61. old.
- [178] VAN TIGGELEN, A.—PONCELET, J.—SLOOTMAEKERS, P. J.: Z. Elektrochem. 61. 579. (1957).
- [179] KINBARA, T.—NAKAMURA, J.: 5th Symposium on Comb. Reinhold Publ. Co., New York, 1955. 285. old.
- [180] WAGNER, P.—DUGGER, G. L.: J. am. chem. Soc. 77. 227. (1955).
- [181] WALKER, P. L.—WRIGHT, C. C.: J. am. chem. Soc. 75. 750. (1953).
- [182] WALSH, A.: Spectrochim. Acta 7. 108. (1955).
- [183] WARTENBERG, V.—SIEG, B.: Ber. 538. 2192. (1920).
- [184] WESTENBERG, A. A.: J. Chem. Phys. 22. 814. (1954).
- [185] WILLIAMS, H.: 7th Symposium on Comb. Butterworths. Publ., London, 1959. 269. old.
- [186] WILSON, H. A.: Rev. mod. Phys. 3. 156. (1931).
- [187] WILSON, R. H.—CONVAY, J. B.—ENGELBRECHT, A.—GROSSE, A. V.: J. am. Soc. 73. 5514. (1951).
- [188] WINTERNITZ, P. F.: 3rd Symposium on Combustion. Williams and Wilkins Co., Baltimore, 1949.
- [189] WOHL, K.: Ind. Eng. Chem. 47. 825. (1955).
- [190] WOHL, K.—KAPP, N. M.: Project Meteor Univ. of Delaware Report UAC 42 (1949).
- [191] WOHL, K.—KAPP, N. M.—GAZLEY, C.: 3rd Symposium on Combustion. Williams and Wilkins Co., Baltimore, 1949. 3. old.
- [192] WOHL, K.—SHORE, L.—VON ROSENBERG, H.—WEIL, C. W.: 4th Symposium on Combustion. Williams and Wilkins Co., Baltimore, 1953. 620. old.
- [193] WOLFHARD, H. G.: Z. techn. Phys. 9. 206. (1943).
- [194] VAN WONTERGHEM, J.—VAN TIGGELEN, A.: 5th Symposium on Combustion. Reinhold Publ. Co., New York 1955. 637. old.
- [195] VAN WONTERGHEM, J.—VAN TIGGELEN, A.: Bull. Soc. Chim. Belg. 64. 780. (1955).
- [196] ZELDOVICH, J. B.: J. phys. Chem. USSR 22. (1948).
- [197] ZELDOVICH, J. B.—FRANK-KAMENETSKY, D. A.: Acta physicochim. USSR 9. 341. (1938).
- [198] ZELDOVICH, J. B.—FRANK-KAMENETSKY, D. A.: J. phys. chem. USSR 20. 699. (1938).
- [199] ZELDOVICH, J. B.—SEMENOV N. N.: J. exp. theoret. Physik USSR 10. 1116. (1940).

NÉV- ÉS TÁRGYMUTATÓ

A

ADAMS, MC 72, 185
 Acetilén-lángok 164
 Acetilén—oxigén-láng 165
 Acetilén—oxigén—nitrogén-láng 165
 — — — elektronkoncentrációja 114
 Ag kemilumineszcenciás sugárzása 127, 129
 AGNEW, J. T. 44, 46, 188
 AGNEW, W. G. 68, 186
 Alkáliföldfémek ionizációja 119
 — sávjai 144
 Alkálilioxidok képződéshője 101
 ALKEMADE, C. T. J. 143
 Alkoholok hatása az emisszióra 181
 ALLAN, J. E. 171, 185
 Anionok hatása az ionizációra 122
 D'ANS, J. 101, 185
 ARTHUR, J. R. 97, 135, 185, 188
 Atomabszorpció 171
 ATZWANGER, H. 163, 186
 Avogadro-szám 85
 Azonos intenzitású vonalak módszere 154

B

BAKER, M. R. 183, 185
 BARTH, G. 163, 185
 BARTHOLOMÉ, E. 27, 69, 73, 74, 76, 161, 185
 Bartholomé-elmélet 74
 BECHERT, K. 70, 185
 BECK, N. J. 158, 185
 Beckman-égő 160, 161
 BEHRENS, H. 79, 185
 BELLES, F. E. 86, 188
 BELCHER, H. 106, 185
 BENINGTON, F. 134, 185
 BERENDSEN, R. 110, 188
 BERLAD, A. L. 84, 85, 87, 188
 Bernouille-tétel 162
 BODNYA, O. K. 141, 188
 BOLT, J. A. 182, 185
 Boltzmann-statisztika 157
 Bomba-módszer 33
 BREWER, L. 158, 189

BROEKHUJSEN, R. 156, 187
 BROIDA, H. P. 24, 25, 26, 132, 140, 185
 BROKAW, R. S. 55, 79, 90, 168, 185
 Buborék-módszer 36
 BULEWICZ, E. M. 96, 123, 134, 135, 185
 BUNDY, F. P. 69, 152, 157, 185, 188
 BUNSEN, R. W. 148
 Bunsen-égő 15, 16, 27, 29
 — — -módszer 44
 — -láng 22
 BURGOYNE J. H. 64, 185
 BURKE, E. 68, 186
 BURWASSER, H. 53, 185

C

CALCOTE, H. F. 59, 60, 108, 185
 CALDWELL, F. R. 24, 25, 26, 185
 CARRINGTON, T. 131, 155, 185
 Cd kemilumineszcenciás sugárzása 127
 CH-gyök 140
 CHARTON, M. 144, 145, 185
 CHEN, S. K. 158, 185
 CHURCHILL, S. W. 57, 185
 CLINGMAN, W. H. 55, 73, 79, 185, 186
 Co kemilumineszcenciás sugárzása 127
 COLE, D. 68, 186
 CONVAY, J. B. 149, 169, 186, 189
 COWARD, H. F. 30, 186
 Cu kemilumineszcenciás sugárzása 127
 CuH-emisszió 128, 130
 CULLEN, R. E. 46, 57, 186, 187
 CYPHERS, J. A. 67, 186
 C₂-színkép 139
 Cső-módszer 30

D

DAMKÖHLER G. 41, 186
 DECKERS, J. 79, 189
 DENNISTON, JR. D. W. 41, 187
 Dician előállítása 166
 — égése 166
 — -láncreakció 167
 — -levegő-láng 169

Dieián-oxigén-láng 166
 — — — hőmérséklete 169
 Diffúziós lángok 15
 Direkt porlasztó 174, 176
 DIXON-LEWIS, G. 68, 186
 DONOVAN, R. E. 68, 186
 Doppler-effektus 69, 146, 158, 171
 — -féle vonalszélesedés 152, 153
 DOVER, J. J. 24, 25, 26, 185
 DUGGER, G. L. 22, 23, 43, 48, 51, 71, 79,
 186, 189
 DUTKA F. 139, 186

E

EDSE, R. 161, 188
 EGERTON, A. 20, 44, 46, 92, 186
 Égéssebesség 16
 Égők méretezése 29
 Einstein-féle spontán átmeneti valószínűség
 153
 VON ELBE, G. 27, 28, 33, 35, 60, 69, 84, 92,
 95, 186, 187
 Előrekevert gázú lángok 15
 ELTENTON, G. C. 132, 186
 Energiamegmaradás tétele a lángban 63
 ENGELBRECHT, A. 149, 163, 186, 189
 ENIKOPOLYAN, N. S. 138, 186
 Expanziós faktor 36, 39
 EYRING, H. 83, 186
 Eyring-elmélet 108

F

Falhatás 84
 Fe kemilumineszcenciás sugárzása 127, 129
 Felületi fényesség 147
 Fémvegyületek termikus disszociációja 141
 FENIMORE, C. P. 134, 186
 FENN, J. B. 72, 186
 FERGUSON, R. E. 140, 186
 FÉRY, CH. 148, 186
 Folyadékdiszpergálás 173
 FONER, S. N. 97, 132, 134, 139, 186
 FOSTER, W. H. 184, 186
 FRANK-KAMENETSKY, D. A. 71, 189
 FRANZE, C. 19, 29, 186
 FRIEDMAN, R. 67, 68, 161, 186
 Fundamentális lángsebesség 16, 30, 49, 50
 Fúvókás égő 29
 Függvények a fundamentális lángsebesség-
 vektor irányában 64

G

GÁL D. 139, 186
 GARNER, F. H. 24, 186
 Gauss-tétel 18

GAYDON, A. G. 25, 29, 44, 46, 139, 140, 144,
 145, 147, 149, 150, 155, 158, 163, 169,
 185, 186, 187, 189
 GAZLEY, C. 17, 189
 Gázok diffúziója 62
 GEALER, R. L. 57, 185
 Gerjesztett Na-atom 126
 GERSTEIN, M. 24, 30, 31, 32, 90, 185, 186
 GIDDINGS, J. C. 83, 186
 GILBERT, M. 44, 45, 46, 186
 GOUY, A. 173, 186
 GREGG, A. B. 69, 185
 GROSSE, A. V. 149, 169, 170, 186, 187, 189
 GROVE, J. R. 23, 186
 GROVER, J. H. 41, 188
 GRUMER, J. 40, 186
 GUCZI L. 139, 186
 Gyökrekombináció 77, 95, 96
 Gyülékonyági határ 92
 Gyulladás hőmérséklet 16, 91, 92

H

HAAS, C. 156, 187
 Hagen—Poisueille-tétel 174, 176, 177
 Hall-effektus 103, 113
 Halogének elektronaffinitása 122
 — hatása az ionizációra 122
 Harmadik test hatásossága gyökrekombi-
 nációnál 136
 HARTWELL, F. J. 186
 HEATH, D. G. F. 132, 141, 185
 HEBRA, A. 27, 187
 HEGEDÜS A. J. 68, 104, 143, 157, 161, 162,
 188
 HEIMEL, S. 44, 186
 Helyi összetétel meghatározása a lángban 67
 HERRMANN, C. 69, 185
 HERZBERG, G. 154
 HIBBARD, R. R. 51, 53, 187
 Hideg láng 14
 Hidrogén—hidroxil gyökegyensúly 96, 128,
 135
 Hidrogén-láng lánreakciója 94
 Hidrogén-lángok 160
 Hidrogén—oxigén-láng 160
 — — — színképe 163
 Hidrogén—oxigén—nitrogén-láng 161
 Hidrogén—perklorilfluorid-láng 163
 — — — színképe 163
 Hidrogén termikus disszociációja 95
 Hidroxilgyök-meghatározás 96
 — — atomos emisszióval 96, 97
 — — elemzés útján 97, 132
 — — hidroxilszínkép útján 97, 131
 — — ionizációval 96, 102, 115
 — — kemilumineszcenciával 96, 126
 — — rézhidroxid-sávból 96, 123
 HIRSCHFELDER, J. O. 83, 186

H-koncentráció mérése izotópos módszerrel

134

- — Tl-lumineszcencia útján 134
- — tömegspektrométerrel 134
- — trifenilmetillel 134, 135
- mérési módszerei 134
- HOAGE, F. N. 156, 187
- HOARE, H. F. 23, 186
- Hő- és diffúziós elmélet 60
- H-összkoncentráció mérése evakuált Pd-csővel 135
- HUDSON, R. L. 97, 132, 134, 139, 186
- HULDT, L. 142, 143, 187
- HUME, D. N. 184, 186

I

- Infravörös spektroszkópia 68
- Indirekt porlasztó 174, 176
- Ionizáció 102
- mérése elektródokkal 108

J

- JAMES, C. G. 96, 97, 117, 141, 143, 145, 187
- JAMES, G. W. 134, 186
- JAMES, H. 167, 168, 187
- JENSEN, R. A. 90, 188
- JOHNSTON, W. C. 26, 187

K

- KANE, W. R. 56, 187
- KAPP, N. M. 17, 26, 189
- KARLOVITZ, B. 40, 41, 187
- VON KÁRMÁN, T. 60, 64, 70, 187
- KELLEY, R. J. 57, 187
- KENDE, I. 139, 186
- KETELAAR, J. A. A. 156, 187
- KINBARA, T. 109, 189
- KING, I. R. 59, 108, 185
- Kioltási átmérő 84
- távolság 84, 86, 161
- — hőmérsékletfüggése 87
- — nyomásfüggése 87
- KIRCHHOFF 147, 148
- Kirchhoff-törvény* 147, 151
- KIRSHENBAUM, A. D. 170, 187
- KLÄUKENS, H. 24, 187
- KNAPSCHAEFER, D. H. 41, 187
- KNEUSTUBB, P. F. 139, 187
- KONDRATIEV, V. 97, 187
- KONDRATIEVA, H. 97, 187
- KONKOLY THEGE I. 68, 104, 141, 145, 172, 188
- Ködképződés 173
- Ködkoagulálás 179
- KURLBAUM, F. 148, 187

L

- LAGERQVIST, A. 142, 143, 187
- Lamináris gázáramlás 17
- láng 29
- Lángelszállás 90
- Lángfelületmérés árnyékkép-módszere 22
- grafikus integrálással 25
- schlieren-módszere 23
- Láng fogalma 13
- Lángfluktuáció 41
- Lánghőmérséklet és füstgázösszetétel közötti összefüggés 75
- hatása az ionizációra 104
- mérése 146
- — gázsűrűségméréssel 158
- — optikai pirométerrel 68
- — termométerrel 68
- — törésmutató útján 68
- Lángkioltási átmérő 16
- Lángsebesség 18, 165, 167
- gázösszetétel függvénye 48
- hőelmélete 69
- hő- és diffúziós elmélete 71
- mérése állandó nyomású, bombában 36
- — — térfogatú bombában 33
- — *Bunsen-égő*-módszerrel 21
- — fúvókás égővel 27
- — kvázistacionárius módszerrel 30
- — nyomásváltozás alapján 28
- — síkláng-módszerrel 20
- — szilárd részecskékkel 27
- változása elektromos erőtérben 59
- — radioaktív sugárzás hatására 57
- Lángstabilitás 16
- Láng térfűtése sebessége 42
- Lángterjedés elmélete 60
- entalpiafelesleg-elmélete 60
- gyökdiffúziós elmélete 60
- hidrogéngyök-elmélete 60
- kinetikai elmélete 79
- Láng térsebessége 42
- LARSON, D. A. 152, 188
- LAX, E. 101, 185
- LE CHATELIER, H. 69, 187
- LEFEBVRE 46
- LÉVINE, O. 30, 31, 32, 186
- LEWIS, B. 27, 33, 35, 60, 69, 84, 92, 95, 186, 187
- Li—Na-módszer 115
- Lineáris lángsebesség 30
- LINNETT, J. W. 23, 36, 44, 186, 187, 189
- Li viselkedése lángban 100
- LODWIC, R. M. 163, 187
- LONG, R. 24, 186
- Lorentz-féle ütközéses szélesedés 153

M

MACHE, H. 18, 27, 187
 MAHR, M. 174, 188
 MALLARD, E. 69, 187
 MANSON, N. 60, 74, 187
 Manson-elmélet 60, 73, 74
 MANTON, J. 33, 35, 187
 MARGRAVE, J. L. 163, 187
 MATTON, G. 108, 187
 Maxwell-statisztika 146
 Mäker-égő 15
 MENTSER, M. 28, 186
 Metán-égés gyökmechanizmusa 138
 — -láng láncreakciója 80
 MILLÁN G. 64, 70, 187
 MINKOFF, G. J. 68, 186
 Mintavétel a lángban 67
 Mn kemilumineszcenciás sugárzása 127
 MORGAN, G. H. 56, 187
 MORRISON, R. B. 57, 187
 MULLANEY, G. J. 158, 159, 187
 MYERS, P. S. 158, 185

N

Na atomabszorpciója 172
 NAKAMURA, J. 109, 189
 Na kemilumineszcenciás sugárzása 127
 Na-kontinuum 130
 Na viselkedése lángban 97
 Négylépcsős mechanizmus 139
 NEWITT, D. M. 92, 187
 Ni kemilumineszcenciás sugárzása 127
 Nitrogén termikus disszociációja 95
 NUSSELT, W. 69, 187
 Nyomás hatása a lángsebességre 44

O

OH elektronaffinitása 118
 OH-gyökkoncentrációmérés atomos emisszióval 97
 — — CuOH-dal 123
 — — luminiscenciával 126
 — — OH-emisszióval 131
 — — tömegspektrométerrel 132
 ORNSTEIN L. S. 149, 187
 OXENDINE, J. R. 40, 186
 Oxigén termikus disszociációja 95

P

P-ág 155
 PADLEY, P. J. 96, 114, 126, 127, 187
 PAGE, F. M. 116, 187
 PÁLYI M. 179, 188

PANNETIER, G. 163, 186
 PAYMAN, W. 30, 186
 PBT-eljárás 111
 Pb kemilumineszcenciás sugárzása 127, 129
 PEASE, R. N. 53, 55, 60, 73, 76, 79, 168, 185, 186, 189
 PEARSE, R. W. B. 139, 187
 Peclet-szám 86
 PENNER, S. S. 70, 155, 187, 188
 Perklorilfluorid előállítás 163
 PICKERING, H. S. 36, 187, 188
 PINKEL, B. 51, 53, 187
 PONCELET, J. 83, 110, 188, 189
 Porlasztás 173
 POTTER, A. E. 84, 85, 87, 188
 POTTER, J. H. 40, 188
 POWLING, J. 20, 188
 PRICE, T. W. 40, 188
 Primer gáz hőmérséklete 43
 PUNGER E. 68, 104, 141, 143, 145, 157, 161, 162, 172, 174, 179, 188
 PUTMAN, A. A. 90, 188

R

R-ág 154
 Redukált lángsebesség 19
 Relatív lángsebesség 19
 Reynold-szám 17, 27, 29
 RIBAUD, G. 95, 188
 RICHMOND, J. K. 40, 186
 Robbanó lángok 15
 VON ROSENBERG, H. 41, 189
 Rotációs hőmérséklet OH-val 155
 — — C₂-vel 155
 RUSSEL 136, 188
 Russel-Simons-szabály 136

S

SAAD, M. A. 182, 185
 SAHA, M. N. 102, 188
 Saha-egyenlet 110, 115, 118
 SCURLOCK, A. C. 41, 188
 SEFERIAN, D. 95, 188
 SEN, D. 44, 186
 SERFASS, E. J. 164, 188
 SHELKIN, K. I. 41, 188
 SHIRODKAR, A. 158, 188
 SHORE, L. 41, 189
 SIEG, B. 135, 189
 Sík láng 19
 SIMONS 136, 188
 SIMON, D. M. 42, 43, 79, 86, 186, 188
 SINGER, J. M. 40, 186
 SLOOTMAEKERS, P. J. 83, 189
 SMITH, D. 44, 46, 101, 115, 188
 SMITH, H. 101, 188

SMOLUCHOWSKY 81
 SPAKOWSKI, A. E. 86, 188
 SPALDING, D. B. 16, 61, 86, 188
 Spektrális felületi fényesség 147
 Stacionárius lángok 15
 STADNIK, P. M. 141, 188
 Statisztikus súly 102
 STERLING, E. 135, 188
 STEVENS 37, 38, 188
Stevens-egyenlet 37, 39
 STRAUSS, W. A. 161, 188
 STREHLOW, R. A. 37, 38, 188
 STRONG, H. M. 69, 152, 157, 185, 188
 STUART, J. G. 37, 38, 188
 Sugárzási élettartam 151
 SUGDEN, T. M. 96, 97, 100, 101, 106, 114,
 115, 116, 117, 119, 120, 123, 126, 127,
 134, 135, 139, 141, 143, 145, 185, 187,
 188, 189
Swan-spektrum 139, 155
 Schlieren-felvétel 33, 37, 40
 SCHMAUCH, G. E. 164, 188
 SCHULER, K. E. 154, 188

Sz

Szabad gyökök koncentrációja 77
 SZABÓ Z. G. 139, 189
 SZEMJONOV, (SEMENOV) N. N. 71, 94, 188, 189
Szemjonov-egyenlet 71, 73, 79, 85, 88
 — -elmélet 72, 73, 74
 Szénsubnitrid—oxigén-láng 169
 Szénsubnitrid—ózon-láng 169
 Szűrő átteresztőképessége 154

T

TANFORD, C. 60, 76, 79, 189
Tanford—Pease-egyenlet 79
 — — elmélet 61, 72, 73, 74, 78, 79, 168
 TENSMEYER, L. G. 83, 186
 Természetes vonalszélesedés 152
 THABET, S. K. 20, 92, 186
 THOMAS, N. 158, 169, 189
 THORLEY, B. 24, 186
 THORNES, R. S. 92, 187
 VAN TIGGELEN, A. 57, 79, 83, 110, 113, 165,
 188, 189
 Tiszta hőelmélet 60
 Tl kemilumineszcenciás sugárzása 127, 129
 Továbbhaladó lángok 15
 TOWNEND, D. T. A. 97, 185
 Transzlációs hőmérséklet 158
 Turbulencia foka 41
 Turbulens diffúziós koeficiens 41
 — gázáramlás 17, 27
 — láng 29
 — — lángsebessége 40, 41

U

UYENHARA, O. A. 158, 185

Ü

Ütközéses vonalszélesedés 152
 Ütközési frekvencia 106

V

VALLEE, B. L. 184, 185
 Vibrációs hőmérséklet 157
 Visszagulladás 90
 Víz katalizáló hatása 76
 — termikus disszociációja 95
 Vonalvisszafordulás módszere 148

W

W emissziós koefficiense 149
 W-szalaglámpa 149
 WAGNER, H. G. 19, 29, 186
 WAGNER, P. 42, 43, 51, 79, 188, 189
 WALKER, P. L. 72, 189
 WALSH, A. 171, 189
 WARTENBERG, V. 135, 189
 WEAST, R. C. 43, 186, 187
 WEHRENALP 163, 185
 WEIL, C. W. 41, 189
 WEINBERG, F. J. 64, 185
 WEIR A. JR. 57, 185, 187
 WELLS, F. E. 41, 187
 WESTENBERG, A. A. 41, 189
 WESZPRÉMY B. 179, 188
 WHEATLEY, P. J. 36, 44, 187
 WHEELER, R. C. 119, 120, 189
Wien-törvény 151, 154
 WILLIAMS, H. 108, 110, 189
 WILSON, H. A. 114, 189
 WILSON, M. J. G. 68, 186
 WILSON, R. H. 149, 169, 186, 189
 WINANS, J. G. 158, 185
 WINTERNITZ, P. F. 147, 189
 WOHL, K. 17, 26, 41, 189
 WOLFHARD, H. G. 24, 25, 29, 44, 46, 140,
 149, 150, 155, 186, 187, 189
 WONG, E. L. 30, 31, 32, 186
 VAN WONTERCHEM, J. 57, 113, 165, 189
 WRIGHT, C. C. 72, 189

X

Xenon-lámpa 149

Z

Zeiss-berendezés 179
 — -porlasztó 176, 177
 ZELDOVICH, J. B. 71, 189
 ZAPP E. É. 68, 104, 188

A kiadásért felelős
az Akadémiai Kiadó igazgatója

Felelős szerkesztő:
Dr. P Á S K Á D Y É V A

Műszaki szerkesztő:
H Ú T H I S T V Á N

Kézirat leadva: 1962. V. — Példányszám: 550

Terjedelem: 17,15 (A/5) papírv

62.55297 Akadémiai Nyomda, Budapest

Felelős vezető: Bernát György

MEGJELENT AZ
AKADÉMIAI KIADÓNÁL

Lányi Béla

Elektrotermikus eljárások

1955 — 368 oldal — 178 ábra — 69 táblázat
17×24 cm

Kötve 70,— Ft

•

A. B. Nalbandjan

V. V. Vojevodszkij

**A hidrogén oxidációjának és
égésének mechanizmusa**

1953 — 176 oldal — 58 ábra — 19 táblázat
15×21 cm

Kötve 25,— Ft

•

Oxidációs lánreakciók kinetikája

Gyűjteményes munka

Szerkesztette

A. B. Nalbandjan

és N. M. Emanuel

1954 — 178 oldal — 98 ábra
17×24 cm

Kötve 40,— Ft

•

ELŐKÉSZÜLETBEN

Pungor Ernő

Oszcillometria és konduktometria

Magyar és angol nyelven



AKADÉMIAI KIADÓ
BUDAPEST

