

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Janina WYSOCKA-LISEK, Marianna MARTYNIUK

**Wpływ lantanu i ceru na intensywność linii spektralnych manganu
i wanadu przy wzbudzeniu w łuku prądu zmiennego**

Влияние лантана и церия на интенсивность спектральных линий марганца
и ванадия в дуге переменного тока

The Influence of Lanthanum and Cerium on the Intensity of Manganese
and Vanadium Spectral Lines during Indirect Current Arc Excitation

Szczególny wpływ ceru na intensywność linii spektralnych towarzyszących mu pierwiastków zauważono przy wzbudzeniu mieszanin chlorków między elektrodami węglowymi w przerywanym łuku prądu zmiennego [1, 2, 3]. Aby uzyskać dalsze informacje o charakterze tego wpływu, przeprowadzono pomiary syntetycznie sporządzonych szeregów mieszanin chlorków, wzbudzając je między elektrodami węglowymi i miedzianymi.

Podczas wzbudzania próbek na elektrodach węglowych należy zwrócić uwagę na możliwość tworzenia się węglików pierwiastków analizowanych i wynikającą z tego nierównomierność przechodzenia ich w strefę wyładowania.

Z badań R a u t s c h k e [4, 5], dotyczących reakcji termochemicznych zachodzących między węglem elektrod a tlenkami manganu i wanadu podczas wzbudzenia w łuku prądu stałego, wynika, że w przypadku układu MnO_2-C przeważnie tworzy się węgiel Mn_7C_3 , a w mieszaninach V_2O_5-C powstaje węgiel o składzie VC. B o u m a n s i M a e s s e n s [6] zaliczają tlenki pierwiastków ziem rzadkich do grupy trudno lotnych tlenków, tworzących z materiałem elektrod węgliki. Podczas wzbudzania próbek między elektrodami miedzianymi istnieje prawdopodobieństwo tworzenia się na powierzchni elektrod stopów lub w sprzyjających warunkach związków międzymetalicznych. Na podstawie danych zamieszczonych w monografii G s c h n e i d n e r a [7] można wnioskować, że po-

wyżej 900°C mogłyby się tworzyć układy LaCu_6 i CeCu_6 z lantanem i z cerem, natomiast chyba nie należy się spodziewać istnienia w tych warunkach związków międzymetalicznych w układach La-Mn, Ce-Mn, La-V, Ce-V.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura: Badania przeprowadzono na spektrografie kwarcowym ISP-22, w łuku prądu zmiennego o natężeniu 4—5 Amp, uzyskanym z generatora PS-39. Do fotometrowania użyto mikrofotometru M II firmy Zeiss.

Elektrody: Spektrogramy sporządzono najpierw przy użyciu elektrod węglowych typu ELS-395 firmy ZEW Racibórz, nakraplając roztwory badane na ogrzaną płaską powierzchnię elektrody impregnowanej klejem. Drugą serię spektrogramów sporządzono przy wzbudzeniu między elektrodami miedzianymi przygotowanymi z prętów miedzi elektrolitycznej o średnicy 6 mm.

Odczynniki: Roztwory wzorcowe sporządzono z następujących odczynników: H_2O redestylowanej, azeotropu kwasu solnego, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ i La_2O_3 otrzymanych z rozdziału pierwiastków ziem rzadkich w Katedrze Chemii Nieorganicznej UMCS, V_2O_5 *puriss.* firmy Reanal, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ *pro analysi* firmy J. D. Riedel — E. de Haën A-G, Berlin.

Tok pracy: Do pomiarów przygotowano roztwory mieszanin chlorków, w których mangan i wanad występowały w ilościach stałych, a lantan i cer w zmiennych. W przeliczeniu na tlenki w 10 cm³ roztworu znajdowało się 0,0507 g V_2O_5 i 0,0125 g MnO_2 , ilość tlenków lantanu i ceru zmieniała się w kolejnych roztworach o 0,0200 g, aż do 0,2000 g. W przypadku gdy obok siebie występowały oba zmieniające się pierwiastki suma ich tlenków wynosiła zawsze 0,2000 g.

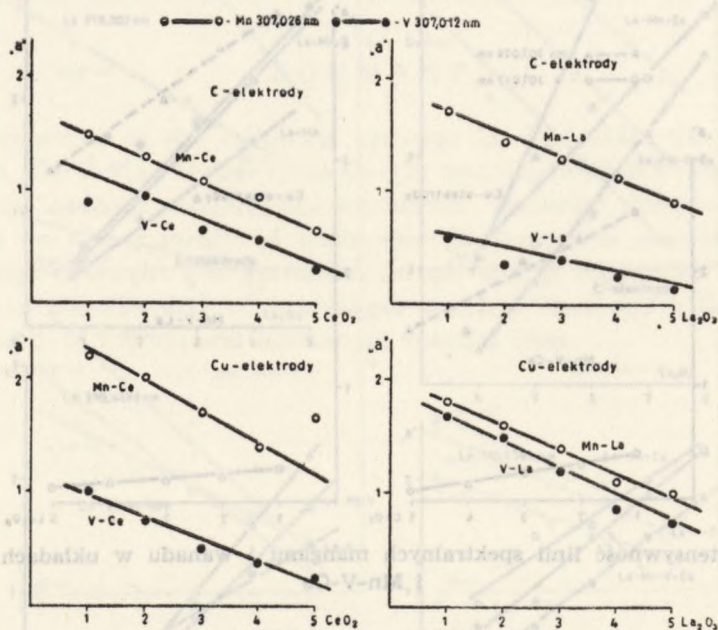
Pomiary przeprowadzono na następujących układach: Mn-La, Mn-Ce, V-La, V-Ce, Mn-V-La, Mn-V-Ce, Mn-La-Ce, V-La-Ce i Mn-V-La-Ce.

Widma rejestrowano na płytach ORWO WU-3, fotografując na tej samej płycie układy analogiczne, po cztery spektrogramy dla każdego roztworu. Opierając się na powtarzalności zmian zaczerpień linii spektralnych badanych pierwiastków w tym samym kierunku, przeprowadzono porównanie względnych zmian intensywności linii spektralnych. Linie fotometrowano na skali D , mierząc przezroczystość linii wraz z tłem i tło obok linii, następnie ze wzoru podanego przez Czakowa i Steciak [8]

$$a = \frac{D_t}{D_{t+t}} - 1$$

wyliczono wartość a , odzwierciedlającą intensywność mierzonej linii. Dane uzyskane z wyliczeń przedstawiono na diagramach, zaznaczając na osi rzędnych wartości a dla linii badanych pierwiastków, a na osi odciętych zawartości pierwiastków występujących w ilościach zmiennych, przyjmując 0,02 g tlenku za jednostkę na osi.

Wyniki pomiarów: Śledząc przebieg zmian wartości a linii manganu i wanadu w układach dwuskładnikowych, można zauważyć, że wzrost zawartości ceru w kolejnych próbkach wywołuje stopniowe zmniejszanie się intensywności linii spektralnych manganu i wanadu. Wyraźniej zaznacza się to dla manganu przy wzbudzeniu między elektrodami miedzianymi. Analogiczny efekt, słabiej jednak zaznaczony, obserwuje się przy wzroście zawartości lantanu w próbce (ryc. 1).

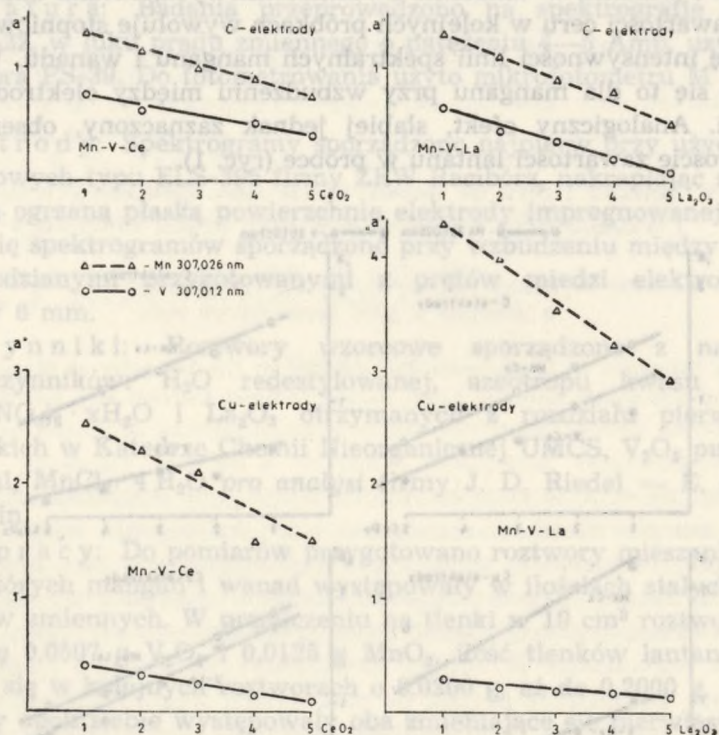


Ryc. 1. Zależność a linii manganu i wanadu od zawartości ceru i lantanu w układach dwuskładnikowych

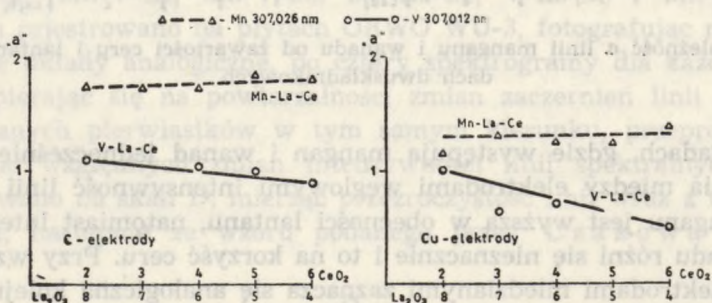
W układach, gdzie występują mangan i wanad jednocześnie, podczas wzbudzenia między elektrodami węglowymi intensywność linii spektralnych manganu jest wyższa w obecności lantanu, natomiast intensywność linii wanadu różni się nieznacznie i to na korzyść ceru. Przy wzbudzeniu między elektrodami miedzianymi zaznacza się analogiczna kolejność, jednak wartości liczbowe a_{Mn} są znacznie wyższe niż przy wzbudzeniu w łuku węglowym, podczas gdy wartości liczbowe a_V są nieco niższe (ryc. 2).

Gdy w próbkach jednocześnie występują cer i lantan, a trzecim składnikiem jest bądź mangan, bądź wanad, pomiary wskazują na stosunkowo niewielką zmienność wartości a linii manganu i wanadu przy wzroście zawartości ceru podczas wzbudzenia w łuku węglowym, większą natomiast podczas wzbudzenia między elektrodami miedzianymi (ryc. 3).

Podczas badania wpływu lantanu i ceru na intensywność linii spek-

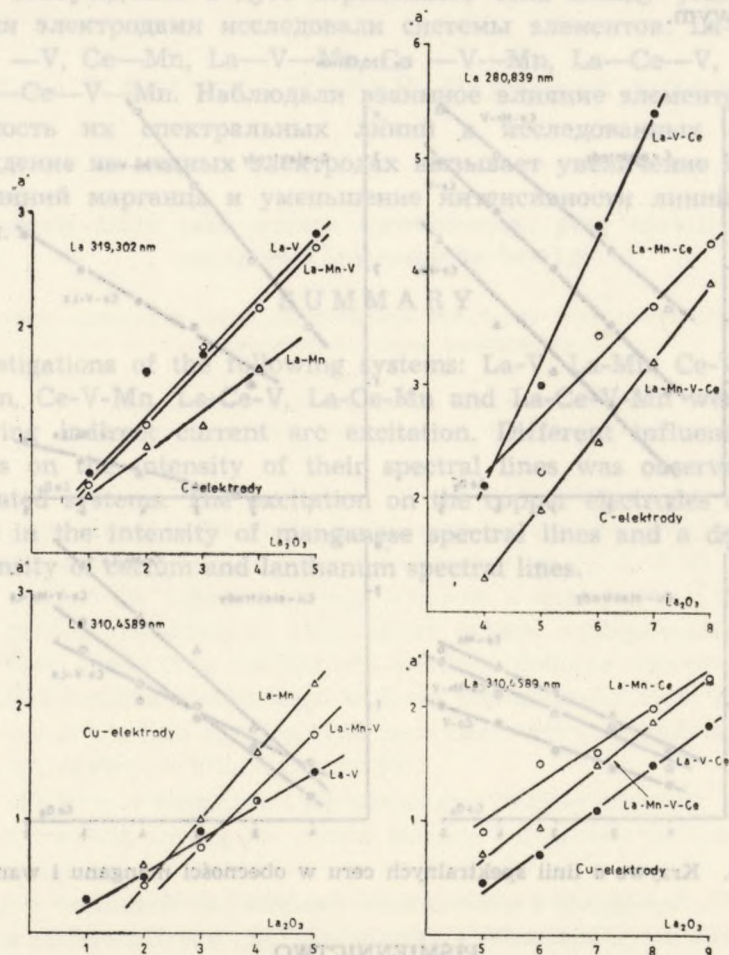


Ryc. 2. Intensywność linii spektralnych manganu i wanadu w układach Mn-V-La i Mn-V-Ce



Ryc. 3. Intensywność linii spektralnych manganu i wanadu w układach Mn-Ce-La i V-Ce-La

tralnych manganu i wanadu zauważono również (zależnie od tego, który z tych pierwiastków był obecny w układzie) wpływ manganu i wanadu na intensywność linii spektralnych lantanu i ceru. Aby uzyskać przybliżone informacje o tych zależnościach, wykreślono krzywe zmienności wartości a dla linii lantanu i ceru w miarę zmian ich stężenia w różnych układach.

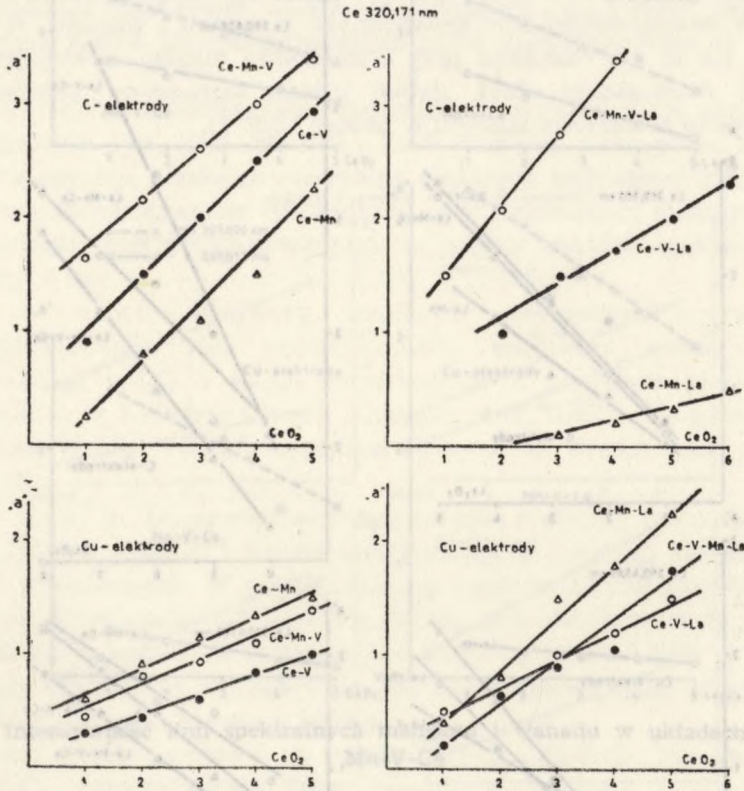


Ryc. 4. Krzywe a linii spektralnych lantanu w obecności manganu i wanadu

Z porównania krzywych a dla tych samych linii lantanu wynika, że podczas wzbudzenia w łuku węglowym intensywność linii lantanu jest wyższa w obecności wanadu niż w obecności manganu. Wzrost tangensa kąta nachylenia prostoliniowego odcinka krzywej wskazuje na podwyższenie czułości linii w obecności wanadu. Podczas wzbudzenia między elektrodami miedzianymi role się zmieniają i mangan wywołuje analogiczny efekt (ryc. 4).

Podobnie zaznacza się wpływ manganu i wanadu na intensywność linii spektralnych ceru, zarówno podczas wzbudzenia między elektrodami węglowymi, jak i miedzianymi (ryc. 5).

Podkreślić należy występowanie wyraźnego obniżenia intensywności i czułości linii spektralnych pierwiastków lantanu i ceru podczas wzbudzenia na elektrodach miedzianych w porównaniu ze wzbudzeniem w łuku węglowym.



Ryc. 5. Krzywe a linii spektralnych ceru w obecności manganu i wanadu

PIŚMIENNICTWO

1. Wysocka-Lisek J.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **26/27**, 127 (1971/1972).
2. Wysocka-Lisek J., Głodo K.: *ibid.*, **26/27**, 135 (1971/1972).
3. Wysocka-Lisek J.: *ibid.*, **26/27**, 145 (1971/1972).
4. Rautschke R.: XIV Colloq. Spectrosc. Intern., 487 (1967).
5. Rautschke R.: Spectrochim. Acta, **23B**, 55 (1967).
6. Boumans P. W. J. M., Maessens F. J. M. J.: Spectrochim. Acta, **24B**, 611 (1969); P. Ж. **17G**, 48 (1970).

7. Gschneidner K. A. Jr., Rare Earth Alloys, D. Van Nostrand Company, Inc. Princeton, New Jersey 1961.
8. Czakow J., Steciak T.: Chem. analit. **2**, 426 (1957).

РЕЗЮМЕ

При возбуждении в дуге переменного тока между угольными и медными электродами исследовали системы элементов: La—V, La—Mn, Ce—V, Ce—Mn, La—V—Mn, Ce—V—Mn, La—Ce—V, La—Ce—Mn, La—Ce—V—Mn. Наблюдали взаимное влияние элементов на интенсивность их спектральных линий в исследованных системах. Возбуждение на медных электродах вызывает увеличение интенсивности линий марганца и уменьшение интенсивности линий лантана и церия.

SUMMARY

Investigations of the following systems: La-V, La-Mn, Ce-V, Ce-Mn, La-V-Mn, Ce-V-Mn, La-Ce-V, La-Ce-Mn and La-Ce-V-Mn were carried out during indirect current arc excitation. Different influence of the elements on the intensity of their spectral lines was observed in the investigated systems. The excitation on the copper electrodes caused an increase in the intensity of manganese spectral lines and a decrease in the intensity of cerium and lanthanum spectral lines.

