

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

Janina WYSOCKA-LISEK, Daniela PIREK

Wpływ Ca, Ni, Bi i Nd na intensywność linii spektralnych manganu przy wzbudzeniu mieszanin dwuskładnikowych w łuku prądu zmiennego

Влияние Ca, Ni, Bi и Nd на интенсивность спектральных линий марганца при возбуждении двухкомпонентных смесей в дуге переменного тока

The Influence of Ca, Ni, Bi and Nd on the Manganese Spectral Lines Intensity during Excitation of Binary Mixtures in the Current Arc

Przy wzbudzeniu substancji między elektrodami węglowymi duży wpływ na przechodzenie pierwiastków w atmosferę wzbudzenia mają reakcje, które mogą zachodzić na powierzchni elektrod. Reakcje zachodzące między tlenkami manganu i niklu i materiałem elektrod węglowych w czasie wzbudzenia w łuku prądu stałego były przedmiotem badań Rautschke [1, 2]. Zgodnie z charakterem chemicznym tych pierwiastków, na powierzchni elektrod powstają MnO , Mn_7C_3 , Mn , Ni i NiO . Wapń tworzy z węglem dobrze zbadany węglik o wzorze CaC_2 , którego temperatura topnienia wynosi $2160^\circ C$ [3]. Gschneidner [4] omawiając połączenia pierwiastków ziem rzadkich z węglem podaje istnienie dwóch połączeń neodymu o wzorach Nd_2C_3 i NdC_2 . Dwuwęglik neodymu ma strukturę typu CaC_2 , a jego temperatura topnienia leży powyżej $2000^\circ C$. Przy ogrzewaniu tlenku bizmutu z węglem następuje redukcja do wolnego metalu, który mając niską temperaturę topnienia powinien szybko przechodzić w atmosferę wyładowania łukowego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

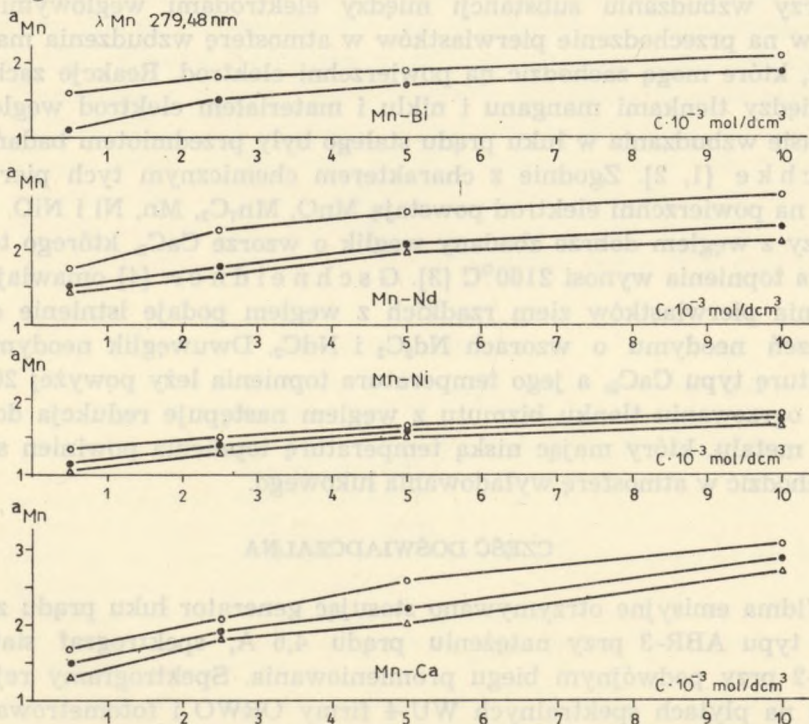
Widma emisyjne otrzymano stosując generator łuku prądu zmiennego typu ABR-3 przy natężeniu prądu 4,6 A, spektrograf siatkowy PGS-2 przy podwójnym biegu promieniowania. Spektrogramy rejestrowano na płytach spektralnych WU-4 firmy ORWO i fotometrowano za pomocą mikrofotometru typu II, wszystkie aparaty firmy C. Zeiss.

Do pomiarów przygotowano po siedem dwuskładnikowych roztworów

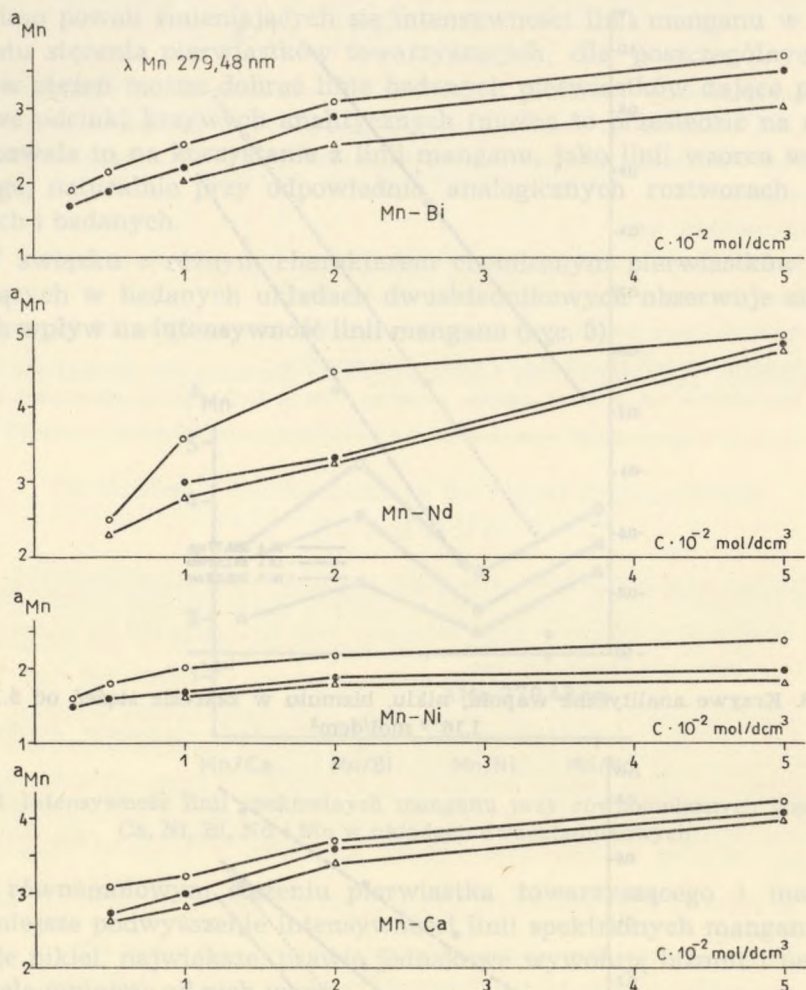
chlorków manganu z wapniem, niklem, bizmutem i neodymem. Zawartość manganu we wszystkich roztworach była stała i wynosiła $0,005 \text{ mol/dcm}^3$, natomiast stosunek stężenia molowego Ca, Ni, Bi i Nd do Mn w kolejnych roztworach zmieniał się następująco: 10 : 1, 4 : 1, 2 : 1, 1 : 1, 0,5 : 1, 0,25 : 1, 0,1 : 1. Roztwory sporządzono z następujących odczynników: $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cz. d. a., $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cz. firmy Polskie Odczynniki Chem. Gliwice, BiCl_3 cz. made in USSR, Nd_2O_3 *puriss.* firmy Fluka AG, Buchs SG, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ p. a. firmy J. D. Riedel — E. de Haën.

Roztwory nanoszono na ogrzane, płaskie powierzchnie elektrod węglowych SU 103 firmy Elektrokarbon i eksponowano przez 30 i 40 sek., zależnie od układu.

Na podstawie pomiarów fotometrycznych przezroczystości linii i tła obok, ze wzoru wyprowadzonego przez Czakowa i Steciak [5], wyliczano wartość $a = D_t/D_{t+t} - 1$. Na podstawie tak wyliczanych wartości a przeprowadzano interpretację zmian intensywności linii manganu. Otrzymane wyniki przedstawiono graficznie jako zależność a od zmian molowego stężenia wapnia, niklu, bizmutu i neodymu. Wykreślono również zależność różnicy zaczerwień Ca/Mn, Ni/Mn, Bi/Mn i Nd/Mn od zmian $\log c$.



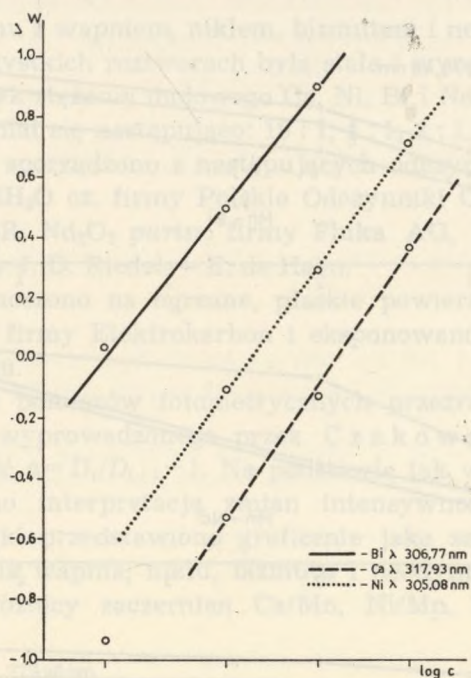
Ryc. 1. Zmienność a linii spektralnych manganu przy zmianie stężeń Ca, Ni, Bi, i Nd od $5 \cdot 10^{-4}$ do $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dcm}^3$



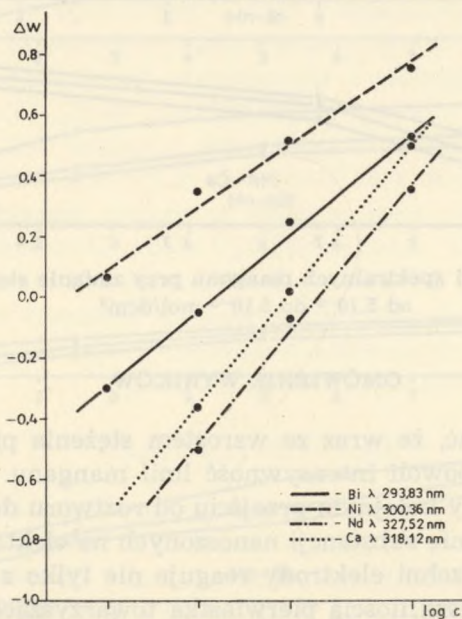
Ryc. 2. Zmienność a linii spektralnych manganu przy zmianie stężeń Ca, Ni, Bi i Nd od $5 \cdot 10^{-3}$ do $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dcm}^3$

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Na ryc. 1, 2 widać, że wraz ze wzrostem stężenia pierwiastka towarzyszącego wzrasta powoli intensywność linii manganu. Można to interpretować tym, że przy kolejnym przejściu od roztworu do roztworu wzrasta sumaryczne stężenie substancji nanoszonych na elektrodę, a w wyniku tego węgiel z powierzchni elektrody reaguje nie tylko z manganem, lecz również z coraz większą ilością pierwiastka towarzyszącego. Dzięki temu prawdopodobnie coraz większa liczba atomów manganu (nie reagując z węglem) może przechodzić w atmosferę wyładowania.



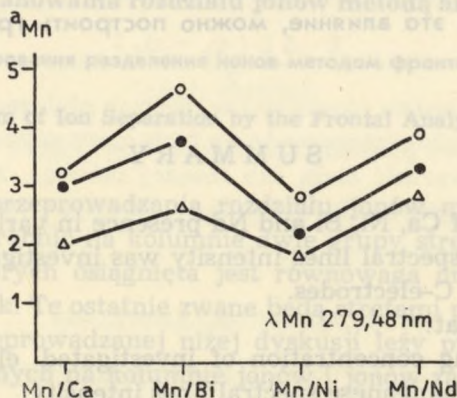
Ryc. 3. Krzywe analityczne wapnia, niklu, bizmutu w zakresie stężeń od 5.10^{-4} do 1.10^{-2} mol/dcm³



Ryc. 4. Krzywe analityczne wapnia, niklu, bizmutu i neodymu w zakresie stężeń od 5.10^{-3} do 5.10^{-2} mol/dcm³

Mimo powoli zmieniających się intensywności linii manganu w miarę wzrostu stężenia pierwiastków towarzyszących, dla poszczególnych zakresów stężeń można dobrać linie badanych pierwiastków dające prostoliniowe odcinki krzywych analitycznych (można to prześledzić na ryc. 3, 4). Pozwala to na korzystanie z linii manganu, jako linii wzorca wewnętrznego, naturalnie przy odpowiednio analogicznych roztworach wzorcowych i badanych.

W związku z różnym charakterem chemicznym pierwiastków towarzyszących w badanych układach dwuskładnikowych obserwuje się różny ich wpływ na intensywność linii manganu (ryc. 5).



Ryc. 5. Intensywność linii spektralnych manganu przy równomolarnych stężeniach Ca, Ni, Bi, Nd i Mn w układach dwuskładnikowych

Przy równomolowym stężeniu pierwiastka towarzyszącego i manganu najmniejsze podwyższenie intensywności linii spektralnych manganu wywołuje nikiel, największe, prawie jednakowe wywołują bizmut i neodym, niewiele mniejsze od nich wapń.

PIŚMIENNICTWO

1. Rautschke R.: XIV Colloq. Spectrosc. Intern., 487 (1967).
2. Rautschke R.: Spectrochim. Acta 23B, 55 (1967).
3. Juza R., Schuster H.: Z. anorg. Chem. 311, 62 (1961).
4. Gschneidner K. A. Jr.: Rare Earth Alloys. D. Van Nostrand Company Inc. Princeton, New Jersey 1961.
5. Czakov J., Steciak T.: Chem. Anal. 2, 426 (1957).

РЕЗЮМЕ

Исследовалось влияние присутствия изменяющихся концентраций Ca, Ni, Bi и Nd на интенсивность спектральных линий марганца при возбуждении бинарных смесей в дуге переменного тока между угольными электродами.

Установлено, что:

- 1) увеличение концентрации исследуемых элементов вызывает повышение интенсивности спектральных линий Mn;
- 2) присутствие никеля оказывает наименьшее, а Bi и Nd — наибольшее влияние на интенсивность линий марганца;
- 3) несмотря на это влияние, можно построить градуировочные графики.

SUMMARY

The influence of Ca, Ni, Bi and Nd presence in variable concentrations on the manganese spectral lines intensity was investigated by current arc excitation between C-electrodes.

It was stated that:

- 1) the increasing concentration of investigated elements evoke the slow increasing of manganese spectral lines intensity;
- 2) the presence of nickel caused the smallest influence and bismuth and neodymium the greatest influence on the manganese spectral lines intensity;
- 3) in spite of that influence, one can obtain the rectilinear cut of analytical curves.