

Jerzy KUBALA

Instytut Chemii i Technologii  
Nieorganicznej

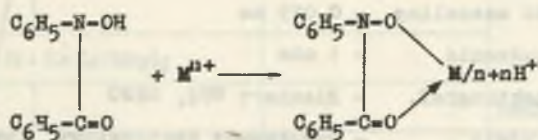
## EKSTRAKCYJA ŚLADOWYCH IŁOŚCI BIZMUTU Z ROZTWORU AZOTANU KADMU

**Streszczenie.** Ustalono warunki usuwania małych ilości bizmutu przez ekstrakcję  $10^{-2}$  molowym chloroformowym roztworem N-benzoilofenylohydroksyloaminy z 1 molowego roztworu  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  zawierającego  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mola/l  $\text{HNO}_3$ . Przy stworzeniu optymalnych warunków można zmniejszyć zawartość Bi w  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  poniżej  $10^{-6}\%$ . Fazy organiczne z ekstrakcji po odparowaniu ze spektr. cz. proszkiem węglowym, mineralizacji i dodatku NaCl oraz In jako standardu wewnętrznego, można wykorzystać do spektrograficznego oznaczenia Bi w  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Zagadnienie usuwania małych ilości bizmutu (poniżej  $10^{-3}\%$ ) z azotanu kadmu wynikło podczas prac poświęconych otrzymywaniu tlenku kadmu wysokiej czystości.

W celu usuwania bizmutu z roztworu  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  zastosowano ekstrakcję chloroformowym roztworem N-benzoilofenylohydroksyloaminy (BFHA).

BFHA reaguje z jonami wielu pierwiastków tworząc trudno rozpuszczalne w wodzie związki



które w określonych warunkach dają się ekstrahować organicznymi rozpuszczalnikami.

Spośród licznych prac poświęconych zagadnieniu ekstrakcji BFHA zwrócono uwagę na te, które dotyczyły ekstrakcji bizmutu (1) oraz kadmu (2).

Według przytoczonych w nich danych, bizmut ekstrahuje się w 100% w szerokim zakresie pH (2-12), wykazując załamanie krzywej ekstrakcji przy pH = 3. Natomiast kadmu przy pH 4 ekstrahuje się w kilku procentach.

Celem pracy było ustalenie optymalnych warunków oddzielania małych ilości bizmutu występujących w solach kadmu, opracowanie metody oczyszczania azotanu kadmu od bizmutu oraz jego oznaczania na drodze spektrochemicznej (3).

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Odczynniki, roztwory, aparatura:

BFHA -  $10^{-2}$  M roztwór chloroformowy.

$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  - 1,5 M sporządzono przez rozpuszczenie  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  czda POCh w redest.  $\text{H}_2\text{O}$ , oczyszczono od bizmutu przez ekstrakcję BFHA i krystalizację.

Roztwór wzorcowy  $\text{Bi}^{3+}$  - zawierający  $10^{-4}$  g w  $1 \text{ cm}^3$  sporządzono przez roztworzenie  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  w  $\text{HNO}_3$ .

$\text{HNO}_3$  - 0,1 M sporządzony z  $\text{HNO}_3$  czda - POCh.

Proszek węglowy ekstr. cz. RW-A - Ringsdorff-Werke, Bad Godesberg - Mehlem.

## 1. Warunki analizy

Spektrograf średniej dyspersji Q24 C. Zeiss, Jena.

Mikrofotometr G II C. Zeiss, Jena.

Wzbudzalnik Abreissbogenezeuger ABR3.

Rodzaj i warunki wzbudzenia - aktywowany łuk prądu zmiennego, 7 A.

Elektrody pomocnicze - Elektrokarbon SU 103, Topolcany

górna - zakończona stożkowo

dolna - krater, średnica 4 mm, głębokość 5 mm

Odważka próbki - 50 mg

Przerwa analityczna - 2 mm

Szerokość szczeliny - 0,015 mm

Czas wzbudzenia - 1 min

Płyta spektrograf. - Blauhart WU2, ORWO

Obróbka płyty - wywoływacz kontrastowy, temperatura  $18^\circ\text{C}$ , czas wywoływania 2 min.

Wzorce spektrograficzne sporządzono przez odparowanie odpowiednich ilości roztworów  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  na podłożu węglowym, zawierającym  $10^{-2}\%$   $\text{In}(\text{In}(\text{NO}_3)_3)$  oraz 4% NaCl.

Uprzednio stwierdzono, że dodatek 4% NaCl powoduje maksymalne zwiększenie intensywności zaczerwienienia linii Bi.

Na takim samym podłożu odparowywano fazy organiczne pochodzące z ekstrakcji bizmutu z roztworów azotanu kadmowego. Mineralizację próbek dokonywano dodając niewielką ilość spektr. czystego  $\text{HNO}_3$ .

Ekstrakcję przeprowadzono w rozdzielaczach pojemności  $200 \text{ cm}^3$ , objętość fazy wodnej wynosiła  $100 \text{ cm}^3$ , fazy organicznej ( $10^{-2}$  M BFHA) -  $10 \text{ cm}^3$ .

Czas kontaktu faz ustalony doświadczalnie wynosił 2 minuty. Tak dobrane parametry uznano za korzystne dla prowadzenia procesu oczyszczania roztworu  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  w większej skali. Stwierdzone w ekstraktach pierwiastki: Ag, Al, Cd, Cu, Fe, Pb, Sn nie miały istotnego wpływu zarówno na ekstrakcję oraz oznaczenie bizmutu. Bizmut oznaczano spektrograficznie, po odparowaniu fazy organicznej ze spektr. cz. proszkiem węglowym i mineralizacji, stosując dodatek NaCl oraz In jako standard wewnętrzny.

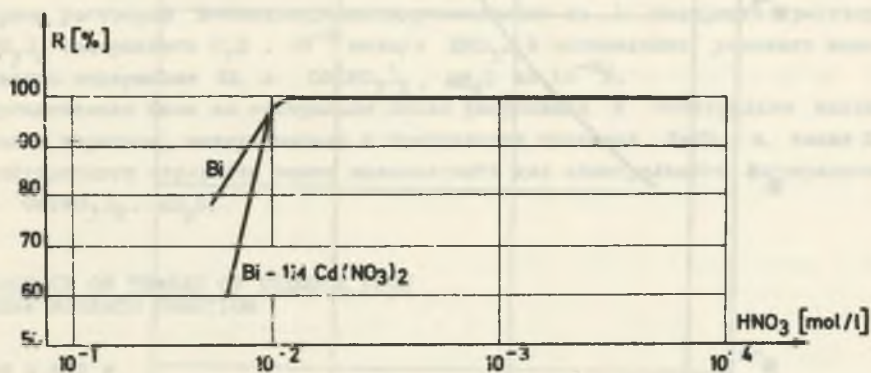
Zawartość bizmutu wyznaczano z wykresu ( $P_{\text{Bi}} - P_{\text{In}}$ ) - log C, Bi-306,7 nm, In - 303,9 nm, P - przekształcone zaczerwienie linii.

## 2. Zależność współczynnika odzysku bizmutu (R %) od stężenia $\text{HNO}_3$

W doświadczeniach wstępnych podczas ekstrakcji 1 M  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  chloroformowym roztworem BFHA stwierdzono, że przy  $\text{pH} > 4$  faza wodna była mętna, a na granicy faz zbierał się osad. Z tego względu poddawano ekstrakcji roztwory azotanu kadmu o większej kwasowości.

Roztwory 1 M  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  zawierające  $10^{-4}$  g Bi/l oraz  $\text{HNO}_3$  od  $2 \cdot 10^{-2}$  -  $2 \cdot 10^{-4}$  mola/l ekstrahowano 3 porcjami po  $10 \text{ cm}^3$  ekstrahenta.

W celu stwierdzenia wpływu matrycy ekstrahowano również roztwory zawierające Bi oraz  $\text{HNO}_3$  w ilościach podanych wyżej, lecz nie zawierające  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ . Wyniki przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Zależność współczynnika odzysku bizmutu  $R_x$  od stężenia  $\text{HNO}_3$

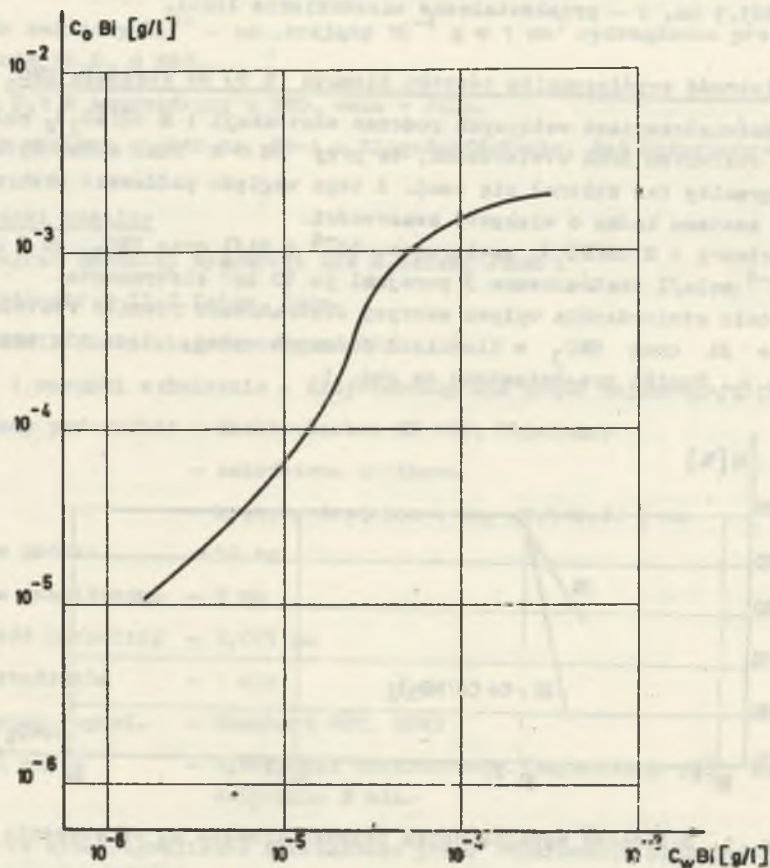
Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że przy stężeniu  $\text{HNO}_3$   $2 \cdot 10^{-4}$  -  $10^{-2}$  mola/l, bizmut ekstrahuje się w 100% niezależnie od obecności dużych ilości  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Przy stężeniu  $\text{HNO}_3$  większym od  $10^{-2}$  mola/l procent ekstrakcji bizmutu maleje, zwłaszcza w obecności większych ilości  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ .



### 3. Izoterma ekstrakcji

Izotermę ekstrakcji wyznaczono dla 1 M  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , w którym początkowe stężenie bizmutu wynosiło  $4 \cdot 10^{-4} - 10^{-5}$  g/l, a stężenie  $\text{HNO}_3$   $2,5 \cdot 10^{-3}$  mola/l. Roztwory wodne wytrząsano jeden raz  $10 \text{ cm}^3$   $10^{-2}$  M BFHA. Stosunek molowy Bi:BFHA wynosił  $1:2 \cdot 10^3$  do  $1:8 \cdot 10^4$ .

Izotermę ekstrakcji przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Izoterma ekstrakcji bizmutu w 1 M  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  stężenie  $\text{HNO}_3$  -  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mola/l

Z izotermy ekstrakcji wynika, że przy stężeniach bizmutu większych od  $4 \cdot 10^{-4}$  g/l w roztworach  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  następuje wysycenie fazy organicznej benzoilofenylohydroksamianem bizmutu.

W oparciu o uzyskane wyniki została opracowana spektrochemiczna metoda oznaczania śladowych ilości bizmutu w związkach kadmu (3).

Metoda oczyszczania azotanu kadmu od niewielkich ilości bizmutu polega na ekstrakcji 1 M  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  zawierającego  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mola/l  $\text{HNO}_3$ ,  $10^{-2}$  molowym roztworem BFHA w chloroformie. Stosunek faz  $V_o/V_w$  wynosi 1:10, czas kontaktu 2 minuty. W zależności od stężenia bizmutu przeprowadza się kilkakrotną ekstrakcję. Przy stworzeniu optymalnych warunków można obniżyć za wartość Bi w  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  poniżej  $10^{-6}\%$ .

## LITERATURA

- [1] Chwastowska J., Minczewski J.: Chem. Anal. 9, 791 (1964).
- [2] Chwastowska J., Minczewski J.: ibid., 8, 157 (1963).
- [3] Kubala J.: (w przygotowaniu do druku).

## ЭКСТРАКЦИЯ СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ВИСМУТА ИЗ РАСТВОРА НИТРАТА КАДМИА

## Резюме

Установлены условия экстракционного отделения малых количеств висмута  $10^{-2}$  молярным раствором N-бензоилфенилгидроксиламина из 1 молярного раствора  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  содержащего  $2,5 \cdot 10^{-3}$  мола/л  $\text{HNO}_3$ . В оптимальных условиях можно уменьшить содержание Bi в  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  до  $10^{-6}\%$ .

Органические фазы из экстракции после упаривания с спектрально чистым угольным порошком, минерализации и прибавления носителя NaCl, а также In как внутреннего стандарта можно использовать для спектрального определения Bi в  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

## EXTRACTION OF TRACES OF BISMUTH FROM CADMIUM NITRATE SOLUTION

## Summary

The conditions of removal of small amounts of bismuth by extraction with  $10^{-2}$  M chloroformic solution of N-benzoylphenylhydroxylamine from 1M  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  solution, containing  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mole/litre  $\text{HNO}_3$  have been determined. Under optimal conditions the content of bismuth in  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  may be reduced below  $10^{-6}\%$ .

The organic phases from extraction after evaporation with spectrally pure carbon powder, mineralisation and addition of spectroscopic buffer NaCl and In as internal standard may be used for the spectrographical determination of Bi in  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .