

# BEITRAG ZUR TRENNUNG DES IN SPURENMENGEN ANWESENDEN WISMUTS VON ÜBERSCHÜSSIGEM EISEN, ANTIMON UND KUPFER

Z.ŠULCEK und V.SIXTA

*Geologisches Zentralinstitut, Prag 7*

Eingegangen am 9. Februar 1971

Es wurde eine Methode zur Trennung des in Spurenmengen vorhandenen Wismuts von überschüssigem Eisen, Antimon und Kupfer unter Verwendung der Chromatographie mit umgekehrten Phasen ausgearbeitet. Wismut wurde in Form eines Komplexes mit Thioharnstoff an der Säule des Polymers Voltalef mit Tri-n-butylphosphat als stationärer Phase adsorbiert.

In der Arbeit<sup>1</sup> wurde eine Methode zur Trennung des in Spurenmengen vorhandenen Wismuts von Blei im Überschuß unter Verwendung der Chromatographie mit umgekehrten Phasen ausgearbeitet. Das am organischen Polymer Voltalef verankerte Tri-n-butylphosphat sorbiert aus einem Perchlorsäure- und Thioharnstoffmedium Mikrogrammengen von Wismut äußerst selektiv, während die Blei(II)-Ionen durch die Kolonne gehen.

In dieser, an die angeführte Arbeit<sup>1</sup> anknüpfenden Untersuchung wurde die Trennung des Wismuts von überschüssigen Eisen(III)-, Antimon(III)- und Kupfer(II)-Ionen untersucht.

## EXPERIMENTELLER TEIL

*Chemikalien und Apparate.* Die spektrophotometrischen Messungen wurden mit Hilfe des Apparates „Uvispek“ (Hilger, Großbritannien) in 10–40 mm-Küvetten, die Bestimmung mittels der Methode der Atomabsorptionsspektrometrie mit dem Apparat „Perkin-Elmer 303“ und mit Hilfe von Absorptionsküvetten<sup>2</sup> mit Lampen der Firma Perkin-Elmer (Cu), Jarrel-Ash (Fe) und ASL (Bi) durchgeführt. Die Reinigung des handelsüblichen Tri-n-butylphosphats ist in der vorhergehenden Arbeit beschrieben<sup>1</sup>. Die  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösung wurde aus dem Präparat  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$  (Schuchardt-Werke, BRD) durch Oxydation mit 30%igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Zugabe der äquivalenten Perchlorsäuremenge hergestellt. Der Eisengehalt wurde mit Hilfe eines Standardverfahrens bestimmt. Die Antimonylo-Kaliumtartratlösung wurde durch Lösen von 27,42 g des Präparats sowie von 2 g Weinsäure in 500 ml Wasser und Auffüllen auf 1000 ml gewonnen. Der Antimon Gehalt wurde mittels jodometrischer Titration bestimmt. Die  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung wurde durch Lösen des Metalls (99,99% Cu) in  $\text{HNO}_3$  und Abdampfen mit  $\text{HClO}_4$  hergestellt. Die übrigen verwendeten Reagentien und die Herstellung der chromatographischen Kolonne sind in der zitierten Arbeit<sup>1</sup> beschrieben.

*Verwendete analytische Methoden.* Der Antimongehalt im Effluat und Eluat wurde aus einem 7% NaJ, 1,5M- $\text{HClO}_4$  und 0,5% Ascorbinsäure enthaltenden Medium spektrophotometrisch bestimmt. Die Lichtabsorption der Lösung wurde in 10–40 mm-Küvetten im Zeitintervall von 30–60 min bei 430 nm gemessen. Die Trennung des Eisens wurde durch Atomabsorptions-

spektrometrie kontrolliert; die Absorption wird auf der mittels einer Fe-Lampe (30 mA) gesendeten Fe-Linie von 248,3 nm gemessen. Bei den angeführten Bedingungen können 0,3 p.p.m. Fe bestimmt werden. Der Wismutgehalt wurde einerseits spektrophotometrisch mit Thioharnstoff, andererseits mit Hilfe der beschriebenen<sup>1,2</sup> Atomabsorptionsspektrophotometrie bestimmt.

## ERGEBNISSE

### Trennen der Wismutspurenmengen von überschüssigen Eisen(III)-, Antimon(III)- und Kupfer(II)-ionen

Die Bedingungen, die für die chromatographische Trennung des in Mikrogrammen vorhandenen Wismuts von den angeführten Metallen im Überschuß gewählt wurden, sind aus der vorhergehenden Arbeit<sup>1</sup> ersichtlich. Die Separation wurde bei 0,5–1%iger Thioharnstofflösung (THS) in 0,1–0,5M-HClO<sub>4</sub>, wo sich die Wismuttrennung von überschüssigem Blei als optimal erwies, untersucht.

*Arbeitsgang.* 20–100 ml einer, die angeführten Mengen von Metallionen, Thioharnstoff, Perchlorsäure, ggf. Ascorbin- und Weinsäure enthaltende Lösung wurden durch eine mit dem Polymer Voltalef gefüllte Kolonne mit Tri-n-butylphosphat als stationärer Phase bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 30–40 ml/Std. gegossen. Bei der Reduktion von Eisen(III)-ionen

TABELLE I

Wismuttrennung von Eisen im Überschuß bei verschiedenen Sorptionsbedingungen

Ausgangsvolumen ml	Gegeben		Gefunden	Ausgangsvolumen ml	Gegeben		Gefunden
	mg Fe <sup>3+</sup>	µg Bi <sup>3+</sup>	% Bi		mg Fe <sup>3+</sup>	µg Bi <sup>3+</sup>	% Bi
0,1M-HClO <sub>4</sub> + 0,5% THS				0,5M-HClO <sub>4</sub> + 1% THS			
20	100	100	98	20	100	100	101
20	100 <sup>a</sup>	100	100	60	1 000	100	18
0,1M-HClO <sub>4</sub> + 1% THS				60	1 000 <sup>a</sup>	100	98
20	100	100	98	100	1 000 <sup>a</sup>	10	99
100	1 000	100	10	100	1 000 <sup>a</sup>	1	85
100	1 000 <sup>a</sup>	100	99	100	5 000 <sup>b</sup>	100	59
0,5M-HClO <sub>4</sub> + 0,5% THS				100	5 000 <sup>c</sup>	10	97
20	100	100	98	100	5 000 <sup>d</sup>	10	53
60	1 000	100	11				
60	1 000 <sup>a</sup>	100	99				

<sup>a</sup> Fe<sup>3+</sup>-Reduktion durch Zugabe von 1 g Ascorbinsäure, <sup>b</sup> Fe<sup>3+</sup>-Reduktion durch Zugabe von 5 g Ascorbinsäure. <sup>c</sup> Verwendet Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O und 0,5 g Ascorbinsäure. <sup>d</sup> Verwendet Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O und 0,5 g Ascorbinsäure.

wurde die Lösung mit 0,2–5 g Ascorbinsäure auf 60–80°C erhitzt. Die Säule wurde mit 40 ml Lösung der gleichen Zusammensetzung, aber ohne Metallionen gewaschen und das sorbierte Wismut mit 40 ml 0,5M-HClO<sub>4</sub> eluiert. Die abschließende Wismut-, Eisen- oder Antimonbestimmung wurde im Volumen von 25–100 ml, nach eventuellem Verdampfen, durchgeführt.

*Trennung des Wismuts von Eisen.* Im Perchlorsäuremedium bilden Eisen(III)-ionen mit Thioharnstoff rotgefärbte Komplekkationen, Eisen(II)-ionen reagieren mit dem Reagens in keiner bemerkbaren Weise. Die entsprechenden Stabilitätskonstanten wurden bisher nicht bestimmt<sup>3</sup>.

Bei den gegebenen Versuchsbedingungen werden in Anwesenheit von Thioharnstoff weder Eisen(III)- noch Eisen(II)-ionen durch die Sorbentensäule festgehalten. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle I zusammengefaßt. Die Wismutsorption verläuft vollständig, insofern die Lösung nicht mehr als 100 mg Fe<sup>3+</sup> enthält. Bei höherer Eisen(III)-ionenkonzentration (1 g Fe<sup>3+</sup>) erfolgt zufolge einer Konkurrenzreaktion die Bindung des komplexbildenden Reagens und damit unvollständige Wismutsorption. Durch Reduktion zu Eisen(II)-ionen wird die Konkurrenzreaktion unterdrückt und das Wismut vollständig sorbiert. Bei der angeführten Arbeitsanleitung wird die quantitative Trennung des Wismuts von überschüssigem Eisen im Verhältnis 1 : 10<sup>5</sup> und damit die Bestimmung von 0,001% Bi in reinem Eisen ermöglicht. Der beim Verhältnis 1 : 10<sup>6</sup> ungefähr auf 20% ansteigende Fehler wird zum Teil durch die niedrige Wismutkonzentration, die sich im Bereich der Erfassungsgrenzen der Atomabsorptionsspektrometrie ( $\approx 1 \mu\text{g}/50 \text{ ml}$ ) bewegt, verursacht. Bei extremer Eisen(III)-ionenkonzentration (5 g Fe<sup>3+</sup>) kann die Reduktion auf beschriebene Weise nicht durchgeführt werden; bei Ascorbinsäureüberschuß erfolgt nach dem Erhitzen Bildung eines nichtlöslichen Oxydationsproduktes und die Wismutsorption verläuft unvollständig. Der eigentliche Sorptionsprozeß wird jedoch selbst von erheblichem Eisen(II)-ionenüberschuß (5 g Fe<sup>2+</sup> in Form von Eisen(II)-perchlorat) nicht beeinflusst und Wismut kann neben  $5 \cdot 10^5$  Fe(II)-Überschuß, d.h. 2 p.p.m. Bi in reinem Eisen, mit einem Fehler von 3% bestimmt

TABELLE II

Abhängigkeit der Sorptionsprozente des Sb<sup>III</sup> von der Konzentration des Thioharnstoffs und der Perchlorsäure

HClO <sub>4</sub> mol/l	0,5% THS		1% THS		3% THS	
	Effluat	Eluat	Effluat	Eluat	Effluat	Eluat
0,1	>99,9 <sup>a</sup>	<0,1	>99,9 <sup>a</sup>	<0,1	99,2 <sup>b</sup>	0,7
0,5	>99,9 <sup>a</sup>	<0,1	>99,9 <sup>a</sup>	<0,1	15 <sup>b</sup>	76
1,0	99,9 <sup>c</sup>	0,1	98 <sup>b</sup>	2	6 <sup>b</sup>	60

20 ml sorbierte Lösung zugegen: <sup>a</sup> 1–10 mg Sb(III), bzw. 100 mg Sb(III) + 0,1–1 g Weinsäure.  
<sup>b</sup> 1 mg Sb(III). <sup>c</sup> 1–10 mg Sb(III).

werden. Bei Verwendung von Eisen(II)-sulfat anstelle von -perchlorat ist die Wismut-sorption zufolge des Überschusses an störend wirkenden  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen unvollständig.

Die Wirksamkeit des chromatographischen Prozesses ist außerordentlich hoch. Der Eisengehalt im Eluat wurde mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie kontrolliert und bewegte sich um 0,005% der ursprünglichen Eisenmenge.

*Trennen des Wismuts von Antimon.* Die Ionen des dreiwertigen Antimons reagieren mit Thioharnstoff im sauren Medium unter Bildung eines gelbgefärbten Komplexes, dessen Zusammensetzung gewöhnlich als  $\text{SbL}_3^{3+}$  angegeben wird, wobei L das Thioharnstoffmolekül bezeichnet. Der Kationencharakter dieser Verbindung wird auch durch ihre Sorbierbarkeit an Kationenaustauschern<sup>4</sup> bewiesen. Das fünfwertige Antimon wird in saurer Lösung durch das Reagens zu dreiwertigem reduziert.

Das Verhalten des  $\text{Sb}^{3+}$  beim chromatographischen Prozeß wurde in 0,5–3%iger Lösung von THS in 0,1–1M-HClO<sub>4</sub> bei Gegenwart von Weinsäure untersucht, durch welche die Hydrolyse der Antimonverbindungen unterdrückt wird (Tab. II). Die Sorption und Elution verlief auf beschriebene Weise. Die nach der Elution an der Säule verbliebene Menge wurde durch Ergänzen auf 100% bestimmt. Unter den für die chromatographische Trennung angegebenen Bedingungen erfolgt Sorption der Antimonverbindungen an der Kolonne dann, wenn die Konzentration der Perchlorsäure und des Thioharnstoffs steigt. Dies steht auf Grund unserer spektrophotometrischen Messungen in Zusammenhang mit der Bildung des obenangeführten Farbteilchens, das im erkennbaren Maß erst in konzentrierteren, stark sauren Thioharnstofflösungen entsteht. In diesen Lösungen erfolgt auch im Verlauf einiger Stunden die den chromatographischen Gesamtprozeß behindernde Thioharnstoffzersetzung und das Freiwerden einer kleinen Schwefelwasserstoffmenge. In Lösungen mit niedrigeren Konzentrationen beider Komponenten (Tab. II) gehen mehr als 99,9%  $\text{Sb}^{3+}$  in das Effluat über. In diesem Medium kann Wismut von zehntausendfachem Antimonüberschuß verläßlich getrennt werden (Tab. III). Aber auch hier handelt es sich nicht um das endgültige Verhältnis; weitere Erhöhung der Antimonmenge führte jedoch mit Rücksicht auf die Zusammensetzung des verwendeten Präparats zur Ausscheidung von weniglöslichem Kaliumperchlorat. Das vorgeschlagene Verfahren ermöglicht die Bestimmung von 0,01% Bi in reinem Antimon.

*Trennung des Wismuts von Kupfer.* Kupfer(II)-ionen werden durch die Reduktionswirkung des Thioharnstoffs in die Kupfer(I)-Verbindung übergeführt, die mit dem Reagens farblose Komplexkationen bildet<sup>3</sup>. In einer, einen großen Überschuß an Kupfer(II)-ionen neben Wismutspurenmengen enthaltenden 0,5–1%igen Thioharnstofflösung in 0,1–0,5M-HClO<sub>4</sub> erfolgt Abschöpfen der komplexbildenden Komponente und Wismut wird in der Sorbentensäule nicht festgehalten. Trotzdem kann jedoch Wismut neben einem Überschuß an Kupfer(II)-ionen bestimmt werden, falls deren Konzentration in der Lösung nicht höher ist als 10 mg in 25 ml (Tab. III).

TABELLE III

Bestimmung von Wismut neben überschüssigem Antimon und Kupfer bei der Sorption aus verschiedenem Medium

Sorption aus dem Volumen von 25 ml; beim Sb(III) 0,1 g Weinsäure zugegeben. 100 µg Bi(III) zugegeben.

Gegeben mg Metall	Gefunden % Bi	Gegeben mg Metall	Gefunden % Bi
0,1M-HClO <sub>4</sub> + 0,5% THS		0,5M-HClO <sub>4</sub> + 0,5% THS	
100 Sb	98	100 Sb	96
100 Sb	99 <sup>a</sup>	100 Sb	97 <sup>a</sup>
100 Cu	1,5	100 Cu	1
10 Cu	100	10 Cu	100
0,1M-HClO <sub>4</sub> + 1% THS		0,5M-HClO <sub>4</sub> + 1% THS	
100 Sb	100	100 Sb	99
100 Sb	96 <sup>a</sup>	100 Sb	87 <sup>a</sup>
100 Cu	1	100 Cu	1
10 Cu	99	10 Cu	99

<sup>a</sup> 10 µg Bi(III) zugegeben.

TABELLE IV

Bestimmung von Wismut neben einem Überschuß an Eisen, Antimon, Kupfer und Blei

Sorption aus dem Volumen von 100 ml 1%igem Thioharnstoff in 0,5M-HClO<sub>4</sub>; der Lösung 0,5 g Ascorbinsäure und 0,5 g Weinsäure zugegeben.

Gegeben, mg				Gegeben, µg	Gefunden
Fe(III)	Sb(III)	Cu(II)	Pb(II)	Bi <sup>3+</sup>	% Bi
1 000 <sup>a</sup>	—	—	1 000	10	97
1 000 <sup>a</sup>	—	—	100	100	95
100	—	—	100	100	99
100	100	10	200	100	98
100	50	10	300	100	97
100	50	10	300	10	99
100	100	10	200	10	98
50	50	10	500	100	98
50	100	5	200	10	93
50	50	10	500	10	98

<sup>a</sup> Reduktion mit 1 g Ascorbinsäure.

*Trennen von Wismut aus einer einen Überschuß an Fe<sup>III</sup>, Sb<sup>III</sup>, Cu<sup>II</sup> und Pb<sup>II</sup> enthaltenden Lösung.* Die für die chromatographische Separation binärer Gemische ermittelten Optimalbedingungen wurden durch Analyse von Mischlösungen der angeführten Kationen überprüft. Die entsprechenden Metallionenmengen sind in Tabelle IV angeführt. Wie die Ergebnisse zeigen, kann die vorgeschlagene Methode verlässlich für die Analyse anorganischer Systeme, deren Zusammensetzung den untersuchten Gemischen entspricht, herangezogen werden. Die Grundvoraussetzung ist lediglich in der Überführung des zu analysierenden Materials in die Form löslicher Perchlorate zu erblicken.

#### *Wismutbestimmung im Cerussit*

Als Beispiel für die Nutzenanwendung der vorgeschlagenen chromatographischen Trennung führen wir die Wismutbestimmung im Cerussit (Fundort Stříbro) an. Da eine Standardprobe des Minerals mit bekanntem Wismutgehalt nicht zur Verfügung stand, wurde ein Mineral genommen, dessen Wismutgehalt unter 1 p.p.m. lag, wobei das analytische Verfahren mit Hilfe der Methode der Standardzugabe des bei der Mineralzersetzung zugegebenen Wismut(III)-salzes überprüft wurde.

*Arbeitsgang.* 0,5 g feinzerriebenes Mineral wurden mit 10 ml H<sub>2</sub>O und 1 ml 5M-HClO<sub>4</sub> zersetzt. Das Reaktionsgemisch wurde am Sandbad bis zum Lösen erhitzt. Nach Zugabe von 5 ml 10M-HClO<sub>4</sub>, 20 ml H<sub>2</sub>O, 0,5 g Ascorbinsäure, 0,5 g Weinsäure und 10 ml 10%ige Thioharnstofflösung wurde das Lösungsvolumen auf 100 ml ergänzt. Die chromatographische Trennung wurde mittels des beschriebenen Verfahrens durchgeführt und der Wismutgehalt im Eluat wurde bei einem Gehalt von 10 bis 50 p.p.m. Bi mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie oder der Spektrophotometrie mit einem Fehler von -6 bis +0,5 Rel.% bestimmt.

In Kombination mit der Atomabsorptionsspektrometrie können Wismutspurenmengen im natürlichen und synthetischen Eisen(III)-hydroxid, in Antimonverbindungen und weiteren anorganischen Produkten bestimmt werden.

#### LITERATUR

1. Šulcek Z., Sixta V.: diese Zeitschrift 36, 1561 (1971).
2. Rubeška I., Moldan B.: Vorlesung am I. Internationalen Symposium über die Absorptionsatomabsorptionsspektrometrie, Prag 1967.
3. Sillén L., Martell A. E.: *Stability Constants of Metal Ion Complexes*. Chemical Society, London 1964.
4. Lešták P.: Unveröffentlichte Ergebnisse.

Übersetzt von K. Grundfest.