

УДК 543.70

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУРЬМЫ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СПЛАВАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ 1,4-ДИМЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛИНИЙ- (3-АЗО-4)-N,N-ДИЭТИЛАНИЛИНА

П. П. КИШ и Ю. К. ОНИЩЕНКО

Ужгородский государственный университет

Экстракционно-фотометрическому определению сурьмы в виде соединения $[SbCl_6]^-$ с основными красителями мешают галлий, таллий, золото, ртуть, железо и теллур, так как образующиеся комплексы $[GaCl_4]^-$, $[TlCl_4]^-$, $[AuCl_4]^-$, $[HgCl_4]^{2-}$, $[FeCl_4]^-$ и $[TeCl_6]^{2-}$ реагируют с основными красителями аналогично сурьме. Поэтому в присутствии этих элементов сурьму отделяют цементацией на металлическом олове [1], экстракцией в виде диэтилдитиокарбамината, а затем экстракцией эфиром в виде пиридин-йодидного комплекса [2], отгонкой в виде $SbBr_3$ и экстракцией из дистиллята хлороформом соединения сурьмы с диэтилдитиокарбаминатом и после разрушения органических веществ сурьму экстрагируют изопропиловым эфиром [3]. Для разделения сурьмы и таллия используют различные рН осаждения аммиаком [4].

Повышение селективности основных красителей достигается: регулированием кислотности водной фазы; подбором соответствующего растворителя; подбором соответствующего адденда (Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , F^- , NO_3^- и др.) и регулированием его концентрации; изменением валентности мешающего иона (например, при определении галлия восстанавливают $Sb(V)$ и $Tl(III)$ до $Sb(III)$ и $Tl(I)$ с применением $TiCl_3$, аскорбиновой кислотой и др.) и связыванием мешающего элемента в комплекс, который не образует с основными красителями экстрагируемых ионных ассоциатов (например, $Fe(III)$ связывают фосфорной кислотой или пиросульфатом, $W(VI)$ и $Mo(VI)$ при определении $Re(VI)$ связывают тартрат-или оксалат-ионом).

Нами изучены два первых приема повышения селективности 1,4-диметил-1,2,4-триазаолиний-(3-азо-4)-N,N-диэтиланилина (ДТАД), предложенного ранее как чувствительный реагент для экстракционно-фотометрического определения сурьмы [5].

$[SbCl_6]^-$ -ион образует с ДТАД комплекс с максимумом поглощения при 546—554 нм, экстрагирующийся бензолом, толуолом, хлорбензолом, хлороформом, хлористым бутилом и некоторыми смесями растворителей. Степень однократного извлечения сурьмы в виде комплекса с ДТАД этими растворителями составляет 90—99,7%. Молярные коэффициенты поглощения комплекса при извлечении различными экстрагентами имеют значения $6,2 \cdot 10^4$ — $6,9 \cdot 10^4$.

Данные, характеризующие зависимость извлечения различными растворителями хлоридных комплексов некоторых элементов с ДТАД от концентрации H_2SO_4 в водной фазе, приведены на рис. 1—4. Концентра-

ция Cl^- и ДТАД во всех опытах соответственно равнялась $2,5$ и $1,6 \cdot 10^{-4}$ М. Экстракцию проводили при равных объемах фаз (6 мл) на протяжении 1 мин.

Ртуть не мешает экстракционно-фотометрическому определению сурьмы (V) при использовании в качестве экстрагента всех изученных растворителей, что видно из рис. 1—4. Сурьму в присутствии галлия можно определять при извлечении окрашенного комплекса бензолом (в широком интервале кислотности 1 — 5 N по H_2SO_4), хлорбензолом (при 5 — 9 N H_2SO_4), смесью бензола с нитробензолом ($5:1$) (при 3 — 10 N H_2SO_4) и хлороформом (при 10 N H_2SO_4). Определение сурьмы возможно в присутствии таллия (III) при использовании в качестве растворителей бензола (при 5 — 7 N H_2SO_4), хлорбензола (при 8 — 10 N H_2SO_4) и смеси бензола с нитробензолом ($5:1$) (при 10 — 11 N H_2SO_4). Мешающее влияние золота (III) также устраняется, если проводить экстракцию окрашенного соединения сурьмы бензолом (при >7 N по H_2SO_4) и хлорбензолом (при >9 N H_2SO_4).

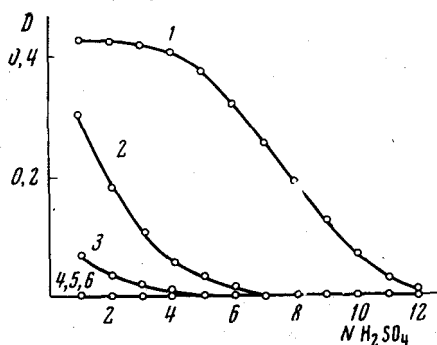


Рис. 1

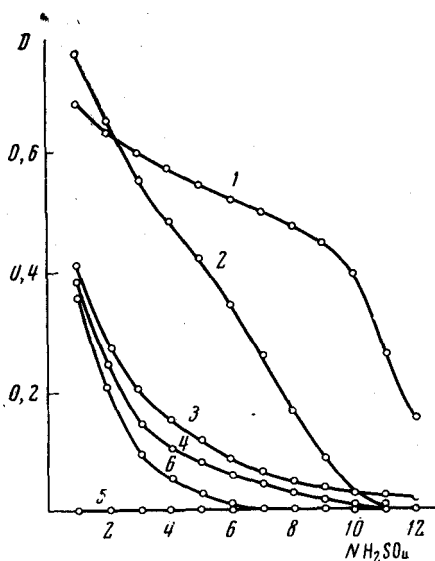


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость оптической плотности бензольных экстрактов соединений ДТАД с хлоридными анионными комплексами некоторых элементов от кислотности водной фазы

1—12 мкг Sb (V); 2—20 мкг Au (III); 3—20 мкг Tl (III); 4—100 мкг Ga (III); 5—1000 мкг Hg (II); 6 — «холостой» опыт. ФЭК-56; $\lambda_{\text{эфф}} = 540$ нм; $l = 0,5$ см

Рис. 2. Зависимость оптической плотности хлороформных экстрактов соединений ДТАД с хлоридными анионными комплексами некоторых элементов от кислотности водной фазы. Обозначения те же

Применение растворителя с более высокой диэлектрической проницаемостью (ДП) расширяет интервал кислотности извлечения тройного комплекса сурьмы. Так, при извлечении бензолом ($\text{ДП} = 2,28$) 50%-ная экстракция сурьмы находится при $[\text{H}^+]_{50} = 7,5$ N по H_2SO_4 , а при использовании в качестве растворителя хлороформа ($\text{ДП} = 4,8$), хлорбензола ($\text{ДП} = 5,7$) и смеси ($5:1$) бензола с нитробензолом ($\text{ДП} = 6$, рассчитанная по аддитивности) $[\text{H}^+]_{50}$ сдвигается соответственно до $11,12$ и $12,2$ N по H_2SO_4 .

При использовании в качестве органического растворителя хлорбензола и при кислотности водной фазы 9 — 10 N по H_2SO_4 возможно проводить определение сурьмы в присутствии всех перечисленных элементов.

Определению сурьмы не мешают также граммовые количества щелочных и щелочноземельных металлов, Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} ,

Определение сурьмы в сплавах

Сплав	Найде- но Sb, %	Сред- ний ре- зультат \bar{x}	Выборочная дисперсия, S^2	Стандарт- ное откло- нение, S_x	Критерий Стюдента t_α ($\alpha=0,95$)	Точность ε_α	Доверительный интервал, a	Относи- тельная погреш- ность, Δ
Sn—Sb 99,13—0,87)	0,874 0,862 0,862 0,868 0,876 0,886 0,887	0,873	$10,7 \cdot 10^{-5}$	$3,96 \cdot 10^{-3}$	2,447	$9,69 \cdot 10^{-3}$	$0,873 \pm 0,00969$	$\pm 1,1$
Ga—Sb (99,36—0,64)	0,652 0,628 0,614 0,664 0,634 0,646	0,639	$3,22 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-3}$	2,571	0,0187	$0,639 \pm 0,0187$	$\pm 2,9$
In—Sb— —Au—Ga (89,0—3,0— —7,0—1,0)	3,057 3,001 3,080 2,920 2,961 2,973 2,994	2,996	$3,34 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	2,447	$5,38 \cdot 10^{-2}$	$2,996 \pm 5,38 \cdot 10^{-2}$	$\pm 1,79$
In—Bi—Sb— —Au—Ga (79,0—7,0— —10,0—3,0— —1,0)	10,21 10,12 10,03 9,84 10,01 9,91 9,97	10,01	$1,03 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	2,447	$9,5 \cdot 10^{-2}$	$10,01 \pm 9,5 \cdot 10^{-2}$	$\pm 0,95$

Al^{3+} , Bi^{3+} , $Sn(IV)$, $As(V)$, $Te(VI)$ и некоторых других элементов, 1000-кратные количества In^{3+} и 50-кратные количества Fe^{3+} (в присутствии H_3PO_4).

На основании полученных данных разработана методика экстракционно-фотометрического определения сурьмы в полупроводниковых сплавах, основанная на экстракции хлорбензолом ионного ассоциата хлорстибата с катионом ДТАД.

Методика анализа сплавов. Навеску сплава 0,1 г растворяют при нагревании в 10 мл смеси HNO_3 и HCl и раствор выпаривают досуха, к остатку прибавляют 10 мл H_2SO_4 (1:1) и снова выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 40 мл H_2SO_4 (1:1), раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят до метки бидистиллятом.

Если сплав не содержит золота, растворяют его в 20 мл H_2SO_4 (1:1), переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, добавляют еще 30 мл H_2SO_4 (1:1) и доводят до метки бидистиллятом.

При содержании в сплаве 1—10% Sb из полученного раствора отбирают 10 мл и разбавляют в мерной колбе емкостью 100 мл бидистиллятом с прибавлением еще 30 мл H_2SO_4 (1:1).

1 мл полученного раствора переносят в делительную воронку емкостью 50 мл, прибавляют 1 г $NaCl$, 6 мл H_2SO_4 (1:1) и 4 мл бидистиллята. После растворения $NaCl$ к раствору прибавляют 1 мл 5%-ного раствора $SnCl_2$, перемешивают и через 5 мин окисляют $Sb(III)$ прибавлением 0,2 мл 10%-ного $NaNO_2$ при перемешивании 3 мин. Избыток $NaNO_2$ разрушают прибавлением 1 мл насыщенного раствора мочевины. К полученному раствору прибавляют 1 мл 0,1%-ного раствора ДТАД, 6 мл хлорбензола и экстрагируют 1 мин. Экстракт отделяют, фильтруют в кюветы

0,5 см и измеряют оптическую плотность экстрактов на фотоэлектроколориметре ФЭК-56 при $\lambda_{\text{эфф}} = 540$ нм относительно экстракта из «холодого» опыта. Количество Sb находят по калибровочному графику, построенному аналогично, или методом добавок. Результаты определения сурьмы в сплавах, обработанные методом математической статистики [6], приведены в таблице.

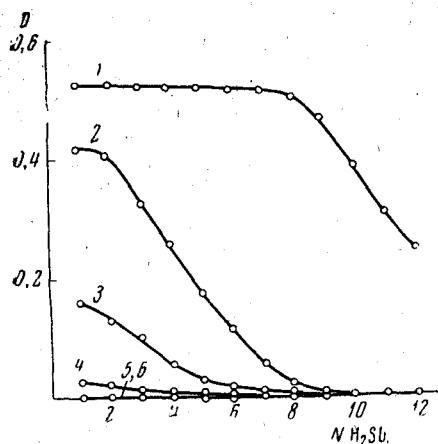


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость оптической плотности экстрактов при извлечении хлорбензолом соединений ДТАД с хлоридными анионными комплексами некоторых элементов от кислотности водной фазы. Обозначения те же

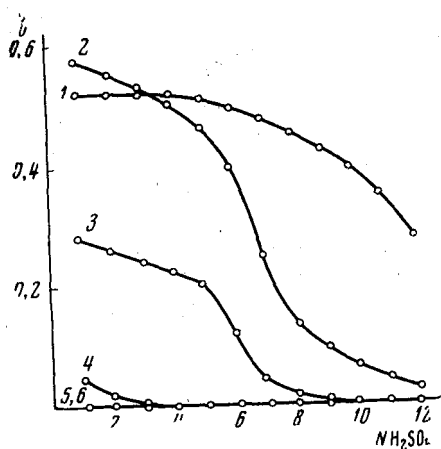


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость оптической плотности экстрактов при извлечении смесью бензола с нитробензолом (5:1) соединений ДТАД с хлоридными анионными комплексами некоторых элементов от кислотности водной фазы. Обозначения те же

енному аналогично, или методом добавок. Результаты определения сурьмы в сплавах, обработанные методом математической статистики [6], приведены в таблице.

ВЫВОДЫ

Изучено влияние природы растворителя и кислотности среды на экстракцию хлоридных ацидокомплексов сурьмы (V), золота, таллия (III), галлия, ртути (II) и некоторых других элементов с 1,4-диметил-1,2,4-триазилиний-(3-азо-4)-N,N-диэтиланилином (ДТАД). Хлорбензол селективно извлекает ионный ассоциат хлористбата с катионом ДТАД при кислотности среды 9—10 N по H_2SO_4 и выше.

Разработана методика определения сурьмы экстракционно-фотометрическим путем в полупроводниковых сплавах на основе Sn, In, Ga, Au и Bi.

Литература

1. Л. А. Солдатов, З. Г. Килина, Г. А. Катаев. Ж. аналит. химии, 19, 1267 (1964).
2. Г. Г. Главин, В. Г. Горюшина, Б. Я. Каплан и др. В сб.: «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 176.
3. J. Ishihara, M. Koga. Japan Analyst, 2, 366 (1962).
4. П. В. Марченко, М. Е. Вдовенко, Б. И. Набиванец и др. Заводская лаборатория, 27, 638 (1961).
5. П. П. Киш, Ю. К. Онищенко. Ж. аналит. химии, 25, 112 (1970).
6. Л. П. Адамович. Рациональные приемы составления аналитических прописей. Изд-во Харьковск. ун-та, 1966, стр. 54.

Поступила в редакцию
16.VII.1969

**EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF ANTIMONY IN
SEMICONDUCTOR ALLOYS BY MEANS OF 1,4-DIMETHYL-1,2,4-TRIAZOLINIUM-
(3-AZO-4)-N,N-DIETHYLANILINE**

P. P. KISH and Yu. K. ONISHCHENKO

Uzhgorod State University

The effect of the solvent nature and the medium acidity on the extraction of chloride acidocomplexes of antimony (V), gold, thallium (III), gallium, mercury (II) and some other elements with 1,4-dimethyl-1,2,4-triazolinium-(3-azo-4)-N,N-diethylaniline (DTAD) has been studied. Chlorobenzene selectively extracts the ionic associate of chloroantimonate with a DTAD cation from 9—10 N H_2SO_4 and a more acid medium.

A method has been developed for the extraction-photometric determination of antimony in semiconductor alloys based on Sn, In, Ga, Au and Bi.
