

43. Recherches sur le raffinage électrolytique du silicium

par R. Monnier et J. C. Giacometti

Dédié au Professeur D. MONNIER à l'occasion de son 60^e anniversaire

(2 XII 63)

Introduction. Dans un travail précédent [1]¹⁾, nous avons montré qu'il était possible d'obtenir, avec un bon rendement, du silicium pur pratiquement exempt d'aluminium, par électrolyse d'une solution cryolithique de silice dans des conditions bien déterminées. Les résultats nous ont amenés à proposer l'hypothèse de la décharge primaire aux électrodes des ions Si^{4+} et O^{2-} provenant d'une dissociation, sans doute d'ailleurs assez faible, de la silice dissoute dans la cryolithe. Cette manière de voir s'oppose, dans une certaine mesure, aux théories généralement admises de la formation du silicium par réaction secondaire de l'aluminium ou du sodium, provenant de la décharge des ions correspondants, avec un composé du Si. Mais, à notre avis, rien ne justifie cette hypothèse plus compliquée.

Le mécanisme le plus probable pour le raffinage électrolytique d'un métal consiste en sa transformation en cation à l'anode et en la réaction inverse à la cathode; il implique donc la présence de ces ions au sein de l'électrolyte. L'effet de purification résulte des différences des tensions nécessaires pour faire passer à l'état d'ions les divers constituants de l'anode, les métaux les moins nobles se dissolvant les premiers.

Les deux réactions aux électrodes étant identiques mais inverses, l'opération globale, si l'on ne tient pas compte du travail de migration des ions, ne nécessite aucune énergie.

Ce procédé de purification est particulièrement intéressant lorsqu'il est combiné avec une électrolyse directe puisque dans ce cas le métal étudié est séparé des éléments moins nobles que lui.

Il nous a paru intéressant tant du point de vue théorique que pratique, d'appliquer au silicium ce procédé de raffinage, en utilisant les mêmes bains que pour l'électrolyse directe. Nos résultats, exposés dans la dernière partie, sont en bon accord aussi bien avec le mécanisme général admis pour le raffinage qu'avec notre hypothèse sur la constitution et le comportement des solutions cryolithiques de silice.

Partie expérimentale

1. *Appareillage.* Le silicium étant relativement peu sensible à l'action de l'air et de l'humidité, il n'est pas nécessaire d'électrolyser en atmosphère inerte dans un four fermé. Nous avons donc utilisé l'appareillage, déjà décrit dans un mémoire précédent [2], constitué d'un four à résistance, à l'intérieur duquel se trouve la cellule d'électrolyse comprenant un creuset et une électrode de graphite. La température est contrôlée par un thermocouple Pt/Pt-Rh et maintenue à la valeur désirée soit à la main, à l'aide d'un autotransformateur, soit au moyen d'un régulateur électronique Honeywell.

¹⁾ Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 353.

2. *Mesure des tensions.* Nous avons déterminé les tensions pratiques de décomposition selon les méthodes et avec l'appareillage déjà décrits en détail [2].

L'extrapolation sur l'axe des X (tensions) des courbes tensions aux bornes resp. tensions effectives, en fonction de l'intensité du courant enregistrées sur un compensateur automatique fournit les tensions pratiques de décomposition. Dans la détermination de ces tensions, une amélioration sensible a été apportée à l'appareillage par le remplacement du dispositif potentiométrique par un dispositif à transistors permettant de faire varier régulièrement et d'une façon continue, la tension aux bornes de l'électrolyse. On obtient ainsi des courbes sans à-coups, établies toujours dans les mêmes conditions, ce qui n'était pas le cas jusqu'ici avec des rhéostats mécaniques mus soit à la main soit par un moteur électrique.

3. *Technique opératoire.* Les anodes ont été confectionnées généralement en silicium dont deux types ont été utilisés: du silicium technique à environ 98%, provenant de la réduction de la silice par le coke au four électrique (Si désigné par la suite par Si_t) et du silicium électrolytique, obtenu par nous lors des essais d'électrolyse directe, dont le titre ne fut jamais inférieur à 99,7% (désigné par la suite par Si_{el}).

Anodes solides. Le silicium était fondu, à l'aide d'un générateur haute fréquence, dans un creuset de graphite d'un diamètre de 12 mm et d'une hauteur de 65 mm. Après refroidissement, on découpait et enlevait le bout de tube de graphite couvrant la partie de la baguette de silicium destinée à être immergée (fig. 1a). La partie restante du tube assure le contact électrique avec le silicium et facilite l'amenée du courant, ce qui est important vu la faible conductivité du silicium.

Nous avons également procédé à quelques essais avec des anodes de carbure de Si constituées (fig. 1c) par des tubes de CSi commercial exempt d'oxydes, dont l'une des extrémités était obturée par un bouchon de CSi. Une tige métallique (acier ou cuivre) d'amenée du courant plonge jusqu'au fond du tube, le contact avec le CSi étant obtenu à l'aide d'une pâte de graphite soigneusement calcinée.

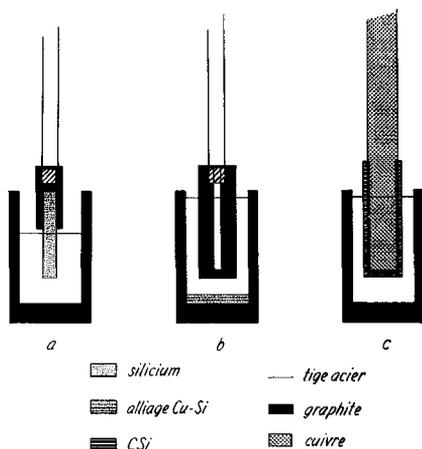


Fig. 1. Electrodes

Anodes liquides. Il est presque toujours avantageux dans le raffinage par électrolyse d'utiliser des anodes liquides, notamment pour des raisons d'alimentation et de contact électrique et en raison de la possibilité qu'elles offrent de combiner dans une même électrolyse les opérations d'obtention et de raffinage. L'anode, cependant, ne peut être constituée du seul élément étudié, car pour des raisons évidentes de densité et à moins d'utiliser des cellules compliquées, la séparation du produit cathodique n'est pas possible.

Comme notre appareillage ne nous permettait pas d'électrolyser au-dessus de 1420°C (F. du Si), nous avons cherché un alliage de Si qui soit liquide au-dessous de 1000°C dans un domaine assez large et dont les constituants soient suffisamment plus électropositifs que le silicium pour ne pas contaminer celui-ci à la cathode. Parmi les rares alliages qui satisfont à ces exigences nous avons choisi celui de cuivre, métal très électropositif, bon marché et disponible commercialement dans un bon état de pureté. Le système Cu-Si est liquide à 1000°C (température nor-

male de nos électrolyses) entre 4 et 25% de Si. Avec une teneur en Si aussi basse que 2% cet alliage fournit encore du Si cathodique, exempt de cuivre (disp. à anode liquide fig. 1 b).

Les électrolytes étaient constitués de chlorures, de fluorures (y compris les sels doubles) et d'oxydes, seuls ou en mélange. Les anions simples qu'ils contiennent se déchargent dans l'ordre suivant: Cl^- , O^{2-} puis F^- . Nous pouvons les classer dans les trois catégories suivantes:

a) **Électrolytes contenant des anions Cl^- (avec ou sans autres anions).** Ces électrolytes sont généralement plus fluides que les autres et ont tendance à suinter à travers les parois des creusets de graphite.

b) **Électrolytes sans anions Cl^- , mais avec des anions O^{2-} .** Nous n'avons pas étudié les bains composés uniquement d'oxydes vu qu'avec leur point de fusion élevé et leur forte viscosité, ils nécessitent des moyens un peu différents de ceux mis en œuvre pour ce travail²⁾. Nous avons utilisé des mélanges de fluorures et d'oxydes, tout spécialement de cryolithe et de silice qui, comme pour l'électrolyse directe, nous ont donné les meilleurs résultats.

c) **Électrolytes à anions F^- seuls (sans Cl^- ni O^{2-}).** Dans cette catégorie, nous nous sommes attachés plus particulièrement à l'étude des mélanges de fluorures alcalins et de fluosilicates.

Extraction du silicium de la masse cathodique. Le silicium électrolytique est toujours enrobé dans une masse adhérent à la surface de la cathode et contenant principalement de la cryolithe et des oxydes avec des quantités plus ou moins importantes de carbone et de carbure de silicium. Cette masse, après avoir été détachée de la cathode, est broyée et tamisée. On procède ensuite comme suit: Lessivage à chaud avec une solution aqueuse à 13% de chlorure d'aluminium pour éliminer la cryolithe et la plus grande partie des fluorures. Fusion avec du pyrosulfate de potassium pour compléter l'opération précédente et dissoudre les oxydes, notamment ceux de fer et d'aluminium. Traitement par les acides chlorhydrique et fluorhydrique mélangés, pour éliminer d'autres oxydes et la silice. Combustion sélective dans l'oxygène du carbone élémentaire mélangé au silicium. Élimination du carbure de silicium par suspension dans un mélange de bromoforme et de benzène.

4. *Méthodes d'analyses.* – a) *Silicium:* Titre en silicium. L'échantillon est attaqué par un mélange d'acides HF et HNO_3 ; après addition d'un peu de H_2SO_4 , la solution est évaporée à sec et le Si est ainsi totalement éliminé. Le résidu sec, mélange d'oxydes, de C et de CSi, est repris par HCl conc.; la solution ainsi obtenue est diluée et filtrée. Le filtrat est évaporé à sec et le résidu est calciné à 1000°C et pesé (p g). Le titre conventionnel en Si est donné par la formule: $(P - p/2) \cdot 100/P$, dans laquelle P = pds de la prise – pds (C + CSi).

Carbure de silicium. Le résidu insoluble de l'attaque par HCl est calciné, le C brûle et il reste le CSi que l'on pèse.

Carbone. Une prise séparée est placée à l'intérieur d'un petit tube de silice fondue, porté à 600°C , à travers lequel on fait passer un courant d' O_2 pour brûler le C mêlé au Si. Le CO_2 formé entraîné par l'excès d' O_2 est retenu dans un tube d'absorption sur de l'amiante sodée, et dosé par pesée.

b) *Alliage Cu-Si.* Le Cu est dosé par électrolyse après attaque de l'échantillon par un mélange d'acides HF et HNO_3 ; le Fe et l'Al sont déterminés par gravimétrie sur la solution débarrassée du Cu. La teneur en Si de l'alliage est obtenue par différence. Dans quelques cas, le Si est dosé directement sur l'alliage. A cet effet, celui-ci est attaqué par de la soude caustique fondue, le Si passe en solution comme silicate et le Cu reste insoluble. La silice du filtrat est précipitée par HCl et est dosée par la méthode ordinaire.

c) *Spectrographie UV.* Nous avons utilisé le spectrographe de HILGER (medium, quartz E 498) avec des électrodes de RINGSORFF, et pour éviter diverses bandes gênantes, nous avons opéré avec un arc dans l'argon pur ce qui nous a permis de décélérer et de déterminer semi-quantitativement la plupart des impuretés du Si ainsi que de l'alliage Cu-Si.

Résultats et conclusions

Les tensions. Les valeurs des tensions pratiques de décomposition sont obtenues par extrapolation au courant zéro, des courbes tensions-courant. Il est connu que pour diverses raisons, principalement à cause de la présence de certaines impuretés de

²⁾ Des électrolytes de ce type ont cependant été utilisés pour l'électrolyse directe du silicium avec un certain succès par M. DODÉRO [3].

l'électrolyte, des valeurs reproductibles ne sont obtenues qu'après un certain temps d'électrolyse. Le tableau suivant a été établi pour déterminer le temps nécessaire à une stabilisation de l'électrolyse de solutions cryolithiques de silice à une température de 1000°C avec une intensité de 7 A. Les densités de courant cathodiques correspondantes étaient de 7 A/dm² dans le cas des anodes solides, et de 35 A/dm² pour les anodes liquides.

Tableau 1. Tensions pratiques de décomposition (en V) E_d

Anodes		Temps d'électrolyse en min			
		0	15	30	60
Solides	Si _t 98%	0,01	0,03	0,03	0,03
	Si _{e1} 99,7%	0,00	0,05	0,03	0,03
Liquides	Cu-Si à 4% Si	0,38	0,30	0,28	0,28
	Cu-Si à 10% Si	0,40	0,30	0,30	0,30
	Cu-Si à 16,5% Si	0,35	0,35	0,30	0,30
	Cu-Si à 19,3% Si	0,42	0,28	0,28	0,28

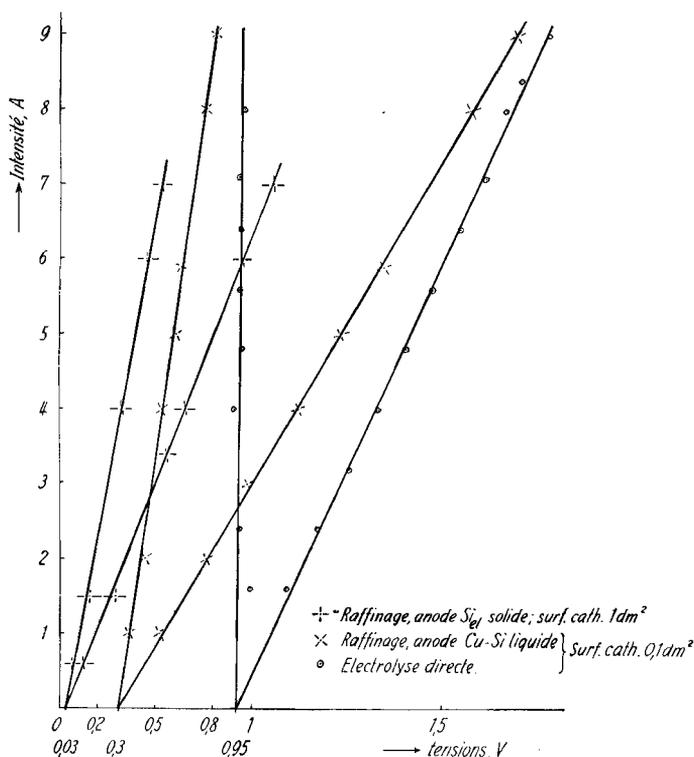


Fig. 2. Courbes tensions-courant pour l'électrolyse directe et le raffinage électrolytique

Les courbes n'ont été enregistrées qu'après au moins 30' d'électrolyse, temps nécessaire pour être certain que les valeurs de E_d sont bien reproductibles. La figure 2 reproduit trois de ces courbes, avec les valeurs des tensions E_d qu'elles fournissent à

savoir: 1. Electrolyse directe (sol. cryolithique de SiO_2) $E_d = 0,95$ V; 2. Raffinage: anode liquide Cu–Si à 16,5%, $E_d = 0,30$ V; 3. Raffinage: anode solide Si_{e1} , $E_d = 0,03$ V.

Dans le tableau 2 on compare les tensions de décomposition théoriques et pratiques de SiO_2 avec les valeurs correspondantes de Al_2O_3 déterminées précédemment [2]. Les différences entre les tensions pratiques et théoriques de décomposition

Tableau 2. Tensions pratiques et théoriques (en V) de décomposition de Al_2O_3 et de SiO_2 en solution dans la cryolithe à 1040°C

	Al_2O_3	SiO_2
Tensions théoriques, sans phénomènes anodiques	2,2	1,7
Tensions théoriques E_0 , avec phénomènes anodiques	1,1	0,6
Tensions pratiques E_d	1,45	0,95
$E_d - E_0$	0,35	0,35

sont les mêmes pour SiO_2 et pour Al_2O_3 , ce qui signifie que les surtensions cathodiques de ces deux éléments sont voisines. La différence de 0,5 V entre la tension pratique de décomposition de Al_2O_3 et de SiO_2 apparaît, à la lumière d'un récent travail [5], suffisante pour permettre une bonne séparation de ces deux métaux; en effet avec des bains du même type, le Nb pouvait être séparé convenablement du Ta, la différence n'étant que de 0,27 V. Les résultats obtenus avec le Si ont d'ailleurs pleinement confirmé ce point de vue.

Les tensions pratiques de décomposition pour le raffinage sont respectivement de 0,03 V pour les anodes de Si solide et de 0,3 V pour les anodes d'alliages liquides. En ce qui concerne l'anode solide, la très faible différence avec le zéro, que l'on aurait dû en principe obtenir, indique une légère dissymétrie entre les phénomènes anodiques et cathodiques. Dans le cas de l'anode liquide, les phénomènes ne sont pas les mêmes aux deux électrodes et la tension pratique de décomposition moyenne obtenue, déduite de celle observée avec l'anode solide de Si: $0,29 - 0,03 = 0,26$ V, est celle qui est nécessaire pour extraire le Si de l'alliage, c'est-à-dire pour effectuer la réaction: $\text{Si allié} \rightarrow \text{Si crist. pur}$, dont la variation d'énergie libre ΔG est positive. Sachant que les surtensions, surtout à courant nul, sont faibles, on peut en première approximation admettre que cette valeur de 0,26 V représente E_0 , la tension théorique de cette réaction dont la variation d'énergie libre (ΔG) peut alors être calculée par la relation (en valeur absolue):

$$E_0 = \frac{\Delta G}{23,06 n} \quad n = 4 \quad ; \quad \Delta G = E_0 \cdot 23,06 \cdot n = 24 \text{ kcal.}$$

$$E_0 = 0,26 \text{ V}$$

Rôle de l'électrolyte. Le tableau 3 résume la première série d'essais dont le but principal était l'étude des différents types de bains.

De l'examen du tableau³ il résulte que la réussite du raffinage du Si est liée à la présence dans l'électrolyte d'ions silicium. En effet avec les bains dans lesquels il n'y a pas ou trop peu d'ions Si on n'obtient pas de Si à la cathode; c'est le cas naturellement de la cryolithe pure mais aussi des bains de chlorures, dans lesquels le SiCl_4 , dont on connaît par ailleurs le caractère covalent très prononcé, est pratiquement insoluble. Les autres bains étudiés, dans lesquels on doit s'attendre à trouver des ions Si, ont tous permis d'obtenir cet élément raffiné, spécialement les solutions cryoli-

Tableau 3. *Essais*^{a)} avec différents types d'électrolytes

Types d'électrolytes	Temp. °C	Anodes	Cellules	Phénomènes anodiques et cathodiques
AlCl ₃ -NaCl	200	Si solide 98%	verre	dépôt Al avec traces de Si
AlCl ₃ -NaCl-SiCl ₄	200	Si solide 98%	verre	id.
KCl-NaCl	720	Si solide 98%	graphite	Anodes et cathodes attaquées; pas de Si à la cathode
KCl-NaCl	750	CSi	graphite	id.
NaCl-K ₂ SiF ₆ ^{b)}	800	Si solide 98%	graphite	dépôt de Si, suintement du bain à travers le creuset
KCl-KF-K ₂ SiF ₆	950	alliage liquide Cu-Si à 16,5% Si	graphite	traces de Si, suintement du bain à travers le creuset
Na ₃ AlF ₆ + SiO ₂	1000	Si solide 98%	graphite	Si pur de 99,7% à 99,9% Rendement du crt de 55 à 75%
Na ₃ AlF ₆ + SiO ₂	1000	alliage liquide Si-Cu 4 à 19% Si	graphite	Si pur de 99,7% à 99,9% Rendement du crt de 60 à 80%
Na ₃ AlF ₆ + SiO ₂	1000	CSi	graphite	Si de 96%, rdt du crt de 10 à 15%
Na ₃ AlF ₆	1000	Si solide 98%	graphite	anode non attaquée (effet d'anode) pas de Si à la cathode
Na ₃ AlF ₆	1000	alliage liquide Si-Cu à 16,5% Si	graphite	id.
NaF-LiF-K ₂ SiF ₆	960	id.	graphite	Si, rendement du crt ~ 22%
NaF-KF-K ₂ SiF ₆	960	id.	graphite	id.

^{a)} Toutes les cathodes sont en graphite; dans les essais avec des cellules en verre ainsi que dans ceux avec des creusets en graphite et anodes liquides, les cathodes sont mobiles; dans les autres cas, le creuset sert de cathode.

^{b)} Ces types de bains ont été utilisés par WARTENBERG [4] pour l'obtention directe de Si.

thiques de silice qui ont fourni les meilleurs résultats. C'est à notre avis un argument très intéressant à retenir aussi bien en faveur du mécanisme proposé pour le raffinage électrolytique que de l'hypothèse sur la constitution et le comportement des solutions cryolithiques de silice, exposée dans un mémoire précédent [1].

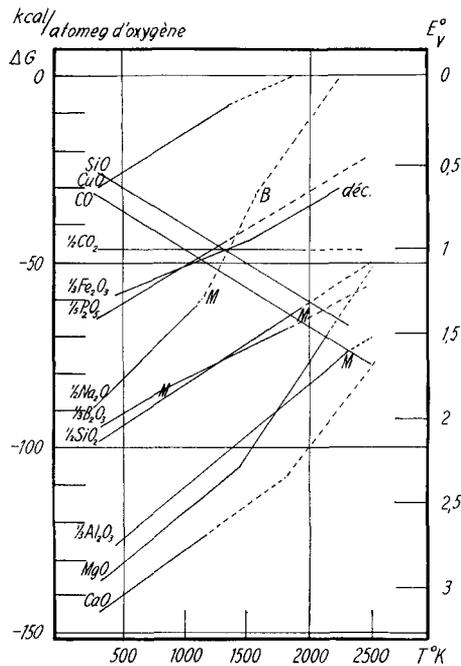
Ces électrolytes ont été les seuls utilisés dans la suite de ce travail. Le titre du silicium obtenu dans ces électrolyses (tableau 4), séparé du C et du CSi qui l'accompagnent généralement dans la masse cathodique, est toujours élevé; il varie, si l'on néglige quelques essais effectués dans des conditions un peu particulières, entre 99,7 et > 99,9%. Le C mêlé au Si provient vraisemblablement surtout de la cathode dont il est détaché lors de l'enlèvement de la boule; il est également possible qu'il vienne du creuset de graphite qui, lorsqu'il est anodique, a une certaine tendance à se désagréger. Dans les essais en creuset de graphite avec cathode également en graphite, il y a toujours formation de CSi. On observe en outre, dans le cas des anodes liquides Cu-Si, du SiC sur les parois du creuset en contact avec l'alliage. Il y aurait donc deux causes possibles pour la formation de ce composé: l'une chimique par réaction directe entre le graphite et le silicium, et l'autre électrochimique où l'on aurait à faire à une véritable réaction entre le C et les ions Si⁴⁺ se déchargeant.

Dans une autre série d'essais nous avons examiné le comportement de certaines impuretés dans le raffinage électrolytique, comparativement aux renseignements fournis par le diagramme d'ELLINGHAM (fig. 3) des oxydes des éléments étudiés. Pour éliminer dans la mesure du possible les causes de contamination, nous avons utilisé

Tableau 4. *Electrolyses en bain de cryolithe*

Essais Nos	Anodes	Cathodes	Dtés de crt cath. A/dm ²	Rdt du crt		Produits cathodiques obtenus
				an. %	cath. %	
1	Si _{el}	Si _t	30	99	85	Si 99,95; C et CSi non décelables
2	Si _t	graphite (creuset)	30	97	83	Si 99,9 ; C et CSi non déterminés
3	Si _{el}	graphite (creuset)	30	99	80	Si 99,9+0,08 CSi+0,1 C
4	Si-Cu	Si	30	100	75	Si 99,9; C et CSi non décelables
5	Si-Cu	graphite	30	100	70	Si 99,8+0,1 CSi+0,1 C
6	Si-Cu liquide 16,5% Si	graphite	10	100	52,5	Si 99,5+1,5 CSi+1,4 C
7	id.	graphite	20	100	64,2	Si 99,8+0,25 CSi+0,3 C
8	id.	graphite	30	100	59,0	Si 99,7+0,4 CSi+0,6 C
9	id.	graphite	40	100	70,0	Si 97,6+2,4 CSi+2,0 C

Conditions expérimentales: électrolyte Na₃AlF₆ à 3% de SiO₂, température 1000°C.



..... courbes extrapolées M point de fusion de l'oxyde B point d'ébullition de l'oxyde

Fig. 3 *Variation de l'énergie libre de formation respectivement de la tension théorique de décomposition en fonction de la température*

des creusets en graphite nucléaire ainsi que de la silice synthétique très pure et une cryolithe purifiée par la méthode de fusion par zone. Les électrolyses ont été effectuées avec un bain de cryolithe à 3% de SiO_2 , à 1000°C . Le Si ainsi obtenu titrait entre 99,9 et 99,99%; les résultats de son examen par spectrographie UV. sont consignés dans le tableau 5.

Parmi les éléments décelés par spectrographie UV. qui, selon le diagramme d'ELLINGHAM, sont plus nobles que le Si à 1000°C , les plus importants sont le fer et le cuivre. Conformément à la théorie, ils restent dans l'anode et leur teneur dans le Si raffiné est beaucoup plus faible que dans le Si de départ. En revanche, il est plus difficile de comprendre pourquoi des éléments moins nobles que le Si, tels que Al, Na³⁾ et le Ca sont en partie également éliminés dans cette opération. En ce qui con-

Tableau 5. *Etude spectrographique du silicium*

			Al	Fe	Cu	Na ^{b)}	Ca ^{b)}
			3082	2598	3246	3302,9	3933,6
			3092		3273	3302,3	3968,4
anodes solides	Si _t	avant	5000	>3000	>5000	>III	II
		après	10	5	160	II	I
	Si _{el}	avant	150	5	150	III	III
		après	10	5	10	II	I
anodes liquides	Al. Cu-Si 16,5% Si _t	avant ^{a)}	5000	>3000	150	>III	III
		après	< 10	< 5	80	II	II
	Al. Cu-Si 16,5% Si _{el}	avant ^{a)}	150	5	150	III	III
		après	< 10	< 5	10	III	II

Evaluation en ppm. Les longueurs d'ondes sont indiquées sous les éléments.

a) Spectre du silicium utilisé pour la préparation de l'alliage.

b) Pour le sodium et le calcium, les chiffres indiquent uniquement une qualification allant de I (limite de perceptibilité) à III (fort) des raies examinées.

cerne Al, on doit penser que cet élément est retenu dans l'anode pour une cause non encore élucidée. Pour Na et Ca, que l'on retrouve d'ailleurs en quantité non négligeable dans le silicium cathodique, leur élimination partielle doit être attribuée sans doute à leur volatilité élevée; ils s'échappent du bain et brûlent au contact de l'air.

Les rendements du courant sont généralement à la fois faibles et variables. Il semble qu'il faille attribuer ces résultats à des causes technologiques plutôt que fondamentales. En effet, on n'observe à la cathode aucun phénomène important autre que la décharge des ions Si: le rendement du Si formé doit donc s'approcher de 100%. Cependant une partie du Si déposé ne reste pas emprisonné dans la boule qui se forme autour de la cathode, mais se disperse dans le bain et se redissout dans celui-ci au contact de l'anode.

Des procédés de purification électrolytique du Si et d'autres éléments, dérivant notamment de ces travaux, ont fait l'objet de demandes de brevets.

3) Selon les données thermodynamiques disponibles, Na dans nos conditions d'opération, est plus noble que Si et même que Al. On sait cependant qu'en pratique ce n'est pas le cas. Diverses explications ont été données à ce sujet, voir notamment GRJOTHEIM [6].

SUMMARY

Silicium can be purified electrolytically either from solid silicium or from a molten alloy of Si—Cu, using a solution of silica in cryolith as electrolyte. The purity of Si obtained lies between 99,7% and 99,99%.

Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie Techniques
de l'Université de Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. MONNIER & D. BARAKAT, *Helv. 40*, 2041 (1957); *Comptes-rendus XXXI^e congrès Int. Chim. industr. Liège 1958*, I, 828.
[2] R. MONNIER & PH. GRANDJEAN, *Helv. 43*, 2163 (1960).
[3] M. DODÉRO, Thèse, Faculté des Sciences, Grenoble 1937.
[4] H. v. WARTENBERG, *Z. anorg. allg. Chem.* 265, 186 (1951).
[5] R. MONNIER, PH. GRANDJEAN & J. ZÄHLER, *Helv. 44*, 2966 (1963).
[6] M. GRJOTHEIM, Thèse Trondheim 1956.

44. Flammenemissions-Spektrophotometrie aus ätherischer Lösung Die Erfassung von Gallium, Indium und Thallium in der Spurenanalyse

von H. Brandenberger und H. Bader

Zum 60. Geburtstag von Professor D. MONNIER

(2. XII. 63)

Bei der flammenphotometrischen Emissionsanalyse wurde noch vor wenigen Jahren meist Wasser als Lösungsmittel für das zu versprühende Element oder Gemisch verwendet. Seit man jedoch erkannt hat, dass Zusätze von organischen Lösungsmitteln wie Alkohole oder Ketone zur Sprühlösung sehr oft eine starke Intensivierung der Spektrallinien bzw. Spektralbanden bewirken, und seit durch die Einführung der Direktzerstäuber organische Lösungen auch völlig gefahrlos in die Flamme eingesprüht werden können, wird in steigendem Masse mit solch organischen Zusätzen oder mit rein organischen Lösungsmitteln gearbeitet [1]¹⁾. Für die Erfassung der Elemente der Nebengruppe 3b (Gallium, Indium, Thallium) ist die Verwendung folgender organischer Lösungsmittel vorgeschlagen worden: 1. 80-proz. Aceton als Sprühgemisch bei der Bestimmung von Thallium [2]; 2. Butanol als Zusatz zum wässrigen Sprühgemisch bei der Bestimmung aller 3 Elemente [3]; 3. 2-Octanon als Lösungsmittel für die Versprühung von Thallium [4].

Die Vertreter der Gruppe 3b des Periodischen Systems gehören zu den Metallen, die sich als einfache Ionenassoziations-Systeme mit Äther relativ leicht aus wässriger Lösung extrahieren lassen [5]. So werden in der forensisch-toxikologischen Spurenanalyse für die Abtrennung sowie für den Nachweis und die Bestimmung des giftigen Thalliums die Aufschlussrückstände biologischer Materialien meist in saurer, Chlorid

¹⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 357.