



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS DE TRIFLUORURO DE BORO A
NIVEL LABORATORIO**

TESIS MANCOMUNADA

Que para obtener el título de:

Q U Í M I C O

P r e s e n t a n :

MARIA ESTHELA PERALTA HINTZ

JORGE ALFREDO ABRIN ABUCHARO



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

| <u>CAPITULO I</u> | <u>PAGINA</u> |
|---------------------------------|---------------|
| INTRODUCCION | 1 |
| <u>CAPITULO II</u> | |
| <u>GENERALIDADES</u> | |
| 1.- Historia del Producto | 2 |
| 2.- Propiedades Físicas | 6 |
| 3.- Propiedades Químicas | 13 |
| 4.- Usos y Modo de Empleo | 40 |
| 5.- Toxicidad | 46 |
| <u>CAPITULO III</u> | |
| 1.- Técnicas de Análisis | 49 |
| <u>CAPITULO IV</u> | |
| 1.- Procesos de Obtención | 86 |
| <u>CAPITULO V</u> | |
| 1.- Parte Experimental | 109 |
| <u>CAPITULO VI</u> | |
| Discusión | 120 |
| Bibliografía | 129 |

CAPITULO I

1.- INTRODUCCION

El presente trabajo es un estudio del trifluoruro de boro, en el que se presentan algunos métodos de obtención y de análisis, así como las generalidades del mismo.

En la actualidad en el país se carece de información amplia sobre el trifluoruro de boro, por lo que se elabora este estudio efectuando la revisión de la literatura existente y pruebas de laboratorio.

Uno de los objetivos que se pretenden al elaborar este estudio, es el de presentar un trabajo que pueda servir como consulta sobre la química del trifluoruro de boro, ya que debido a la falta de información que existe sobre el particular, es difícil poder encontrar datos completos sobre el trifluoruro de boro en un sólo trabajo.

Dentro de la industria química en el país, el trifluoruro de boro y sus aductos son de gran uso en diversos tipos de reacciones, a pesar de esto, es un producto de importación, ya que no se produce en México, lo que eleva considerablemente su costo y dificulta su adquisición.

Del trifluoruro de boro se puede decir que es un gas, cuyas propiedades lo convierten en uno de los ácidos de Lewis más fuertes, debido también a esas propiedades, presenta una enorme facilidad para formar un buen número de aductos o compuestos complejos con un gran número de átomos o moléculas.

En los siguientes capítulos de este trabajo, se tratan con detalle las propiedades y usos de dicho gas, así como diferentes métodos de obtención y análisis.

GENERALIDADES

1.- HISTORIA DEL PRODUCTO

Sir Humphry Davy hizo una investigación profunda sobre las propiedades de los metales alcalinos y alcalino térreos y llegó a la conclusión de que se podían obtener electrolíticamente, esto llevó a una serie de discusiones en Francia por Gay Lussac y Thenard que no estaban de acuerdo con esta teoría, ya que investigando en esta misma área, aislaron potasio por reducción de acero (1).

Sin embargo Davy continuó con su teoría ya que el flúor y el boro todavía no se lograban aislar y en 1808 logró preparar electrolíticamente un material combustible de color oscuro a partir de ácido bórico, comprobando más tarde al calentar óxido bórico con potasio que se formaba junto con borato de potasio el material combustible que había preparado anteriormente, por lo que publicó ese mismo año la preparación del elemento boro, más tarde Gay-Lussac y Thenard llegaron a esa misma conclusión (2).

Davy siguió con sus investigaciones y descubrió que la acción del potasio sobre el ácido fluorhídrico era muy violenta por la presencia del agua, así que decidió descomponer el ácido fluorhídrico gaseoso libre de tierras silíceas y para ese propósito preparó una mezcla de ácido bórico seco y espato flúor dentro de un tubo de acero, teniendo una llave y un tubo de seguridad unidos, el tubo lo insertó en una fragua, introduciendo después en una bandeja granos de potasio, al término de la reacción Davy reportó como un gas nuevo que contenía boro y flúor (3).

Gay-Lussac y Thenard trataron de descomponer los ácidos fluorhídrico y muriático para obtener los elementos aún no conocidos, calentando fluorato de calcio y ácido bórico glacial en un tubo de acero al rojo y encontraron que los -

vapores que salían del tubo humeaban al aire y se creyó que era ácido fluorhídrico, sin imaginarse que ya en ese momento se había descubierto un nuevo gas conteniendo boro y flúor (BF_3).

Es difícil establecer si Davy o Gay-Lussac y Thenard descubrieron primero el trifluoruro de boro, aunque parece ser que Davy fue el primero en analizar este gas, sin embargo, en un reporte de la Royal Society of London, - - - Humphry Davy habló del ácido fluobórico gaseoso, descubierto por Gay-Lussac y Thenard.

En 1811 Gay-Lussac y Thenard publicaron sus investigaciones físico-químicas, detallando la preparación del ácido fluobórico gaseoso por calentamiento de espatofluor y ácido bórico fundido por calentamiento al rojo opaco, describiendo muchas de sus propiedades con sorprendente exactitud.

Deville y Caron (4), encontraron que era posible sustituir el espatofluor de la mezcla con óxido bórico, con algún otro fluoruro metálico, como son fluoruros de aluminio, berilio, férrico, circonio, uranilo, estanoso y tetrafluoruro de titanio que al reaccionar con óxido bórico a elevadas temperaturas producían trifluoruro de boro.

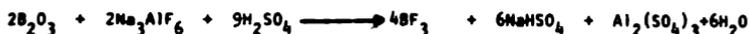
Glenn H. McIntyre (5), mostró que la reacción de espatofluor y óxido bórico va de acuerdo a la siguiente ecuación:



Aunque el borax y el fluoruro de calcio no emiten gases, el borax, la sílice y el fluoruro de calcio producen una mezcla de trifluoruro de boro y tetrafluoruro de silicio, sin embargo Jannasch y Weber aseguran que cuando un silicato que contiene flúor se funde con óxido bórico sobre una linterna de ráfaga de oxígeno, la totalidad del flúor es expelido como trifluoruro de boro y -

nada como tetrafluoruro de silicio, este procedimiento se usa en análisis de minerales.

Debido a la dificultad que se tiene con el residuo de la reacción - - Stolva (6 - 7) y posteriormente Ruff (8) sustituyeron el espatofluor por - la criolita libre de sílice en un ensayo para obtener trifluoruro de boro libre de tetrafluoruro de silicio.



Al sustituir el ácido sulfúrico por ácido perclórico, Schrenk y Ode -- (9) encontraron que reaccionaban sin un apreciable desarrollo de tetrafluoruro de silicio.

Unas de las primeras obtenciones del trifluoruro de boro, fue con dos o tres moléculas de agua, Mc Alevy (10) obtuvo $BF_3 \cdot 2H_2O$ ó $BF_3 \cdot 3H_2O$ haciendo - reaccionar ácido fluorhídrico con anhídrido bórico o un borato cualquiera, man teniendo la temperatura abajo de 10°C, más tarde Loder (11 - 12), obtuvo trifluoruro de boro puro de reactivos similares, separando el trifluoruro de boro del complejo con agua, por dos destilaciones a un mínimo de dos presiones diferentes. La primera etapa de la destilación se lleva a cabo sobre los productos obtenidos por la reacción de una mol de ácido ortobórico y tres moles de ácido fluorhídrico, el cual contiene tres moles de agua por mol de trifluoruro de boro, esta destilación se inicia a presión subatmosférica, es decir entre 30-100 m.m. de presión hasta que aproximadamente el 23% del agua se evapora, - dejando a ebullición constante una mezcla de aproximadamente 2.3 moles de agua por mol de trifluoruro de boro, hasta ese momento la presión se aumenta hasta presión atmosférica y se destila el trifluoruro de boro hasta que la proporción de agua llegue a 2.5, este ciclo se repite hasta que exista la separación deseada

es decir, hasta que se obtenga el trifluoruro de boro puro, si a este sistema se le adiciona un ácido alifático soluble, la separación se facilita.

2.- PROPIEDADES FISICAS

El trifluoruro de boro es un gas incoloro que no mantiene la combustión - (13), se hidroliza en el aire produciendo abundante humo blanco.

Los productos hidroliticos tienen un picante olor ácido.

Algunos investigadores (14-15-16-17-18), han reportado que el trifluoruro de boro sólido funde a -127°C , sin embargo Pohland y Marlos reportan que a causa de un punto de transición el trifluoruro de boro sintetiza a -130°C y funde a -128°C , otros investigadores, Eucken y Schroder (19), aseguran que el trifluoruro de boro contiene impurezas del 0.7% o más y que su punto de fusión es de -128.70°C con una temperatura de transición de -131.01°C . La experiencia de todos los investigadores indican que los puntos de congelación son cercanos a -127.1°C (20-21-22).

Faraday (23-24-25) condensó trifluoruro de boro en un líquido móvil incoloro bajo una presión de 10 atmósferas y a una temperatura de -54.4°C , usando dióxido de carbono como refrigerante.

Booth y Carter (26) determinaron la presión de vapor del trifluoruro de boro purificado por varias destilaciones, encontrando que corresponde a la siguiente ecuación:

$$\log_{10} P = 5.1009 - \frac{(889.6)}{T}$$

En donde P es la presión expresada en atmósfera y T es la temperatura absoluta.

Otros investigadores encontraron la presión de vapor del trifluoruro de boro conteniendo trazas de impurezas. En la tabla No. 1 se encuentran las presiones de vapor determinadas por Pohland y Marlos (27) para el trifluoruro de boro libre de tetrafluoruro de silicio.

Las presiones de vapor del trifluoruro de boro se han expresado en las siguientes ecuaciones :

$$\log P_5 = \frac{-1176.6}{t} + 1.75 \log T - 0.0032084 T + 6.6293$$

$$\log P_1 = \frac{-1174.4}{t} + 1.75 \log T - 0.013350 T + 8.0536$$

$$\log P_1 = \frac{-1023.5}{t} + 8.828$$

En donde P es la presión expresada en milímetros y T es la temperatura absoluta.

De los datos de la presión de vapor dados en la tabla No. 1, el punto de ebullición a 760 m.m. ha sido calculado como -99.9 (27), -100.4 (28) y -101°C (29). El último valor ha sido calculado por Moissan (17) y es el valor generalmente citado en la literatura (30).

La densidad del trifluoruro de boro sólido a -130°C ha sido determinada como 1.87 (29, 31), a -188°C la densidad del sólido ha sido encontrada como 1.98, correspondiendo a un volumen molecular de 34.3, mientras que a -273°C esos valores han sido calculados como 2.04 y 33.3 respectivamente (28), usando estos datos, el volumen molecular del trifluoruro de boro cristalizado a -130°C ha sido calculado como 34.7 (28) y 35.3 (29, 31).

Stephenson (32), calculó el volumen molar del trifluoruro de boro a partir de los volúmenes molares del fluoroborato de potasio y fluoruro de potasio, reportando un valor de 26.8 y que corresponde a una densidad de 2.56 para el sólido.

La densidad del trifluoruro de boro líquido dependiendo a su punto de ebullición se encontró como 1.60 (29 - 31), 1.58 (28) y 1.57 (33) los -- valores encontrados, dependiendo a su punto de fusión fueron 1.769 (29) y - - 1.68 (33 - 28). El volumen molecular del líquido, dependiendo a su punto de congelación se encontró como 38.3 (29) y 39.7 (28), en ambos casos se pensó que el líquido contenía trazas de impurezas.

Varios investigadores han derivado una ecuación para expresar la densidad del trifluoruro de boro a alguna temperatura dada. Dentro del rango del estado líquido Ruff ha expresado la densidad en términos de temperatura absoluta T, por lo tanto se tiene:

$$d = 2.6999 - 0.00642 T$$

Wiberg y Mathing (34), han derivado la siguiente expresión, que es -- correcta siempre que la temperatura esté entre -102.4°C y -124.3°C .

$$d = 1.699 - 0.00445 (t + 125)$$

En donde t = grados centígrados.

Le Boucher, Fischer y Biltz (28) determinaron el coeficiente de expansión térmica, partiendo de la densidad del trifluoruro de boro sólido, encontrando un valor de 3.5×10^{-4} , así mismo el coeficiente de expansión térmica del trifluoruro de boro líquido, calculándose a partir de su densidad dió los siguientes valores : 21×10^{-4} (28), 23×10^{-4} (33), y 34×10^{-4} (29).

Wiberg y Mathing (34), han reportado que la tensión superficial del trifluoruro de boro puede expresarse por la ecuación :

$$\sigma = 20.92 - 0.22 (T + 117.0)$$

Para un rango de temperatura entre -92.6°C a -116.4°C .

Fischer (33 - 28) efectuó medidas de densidades a 20°C a 760 m.m. de presión y a -75°C a 405 m.m. de presión sobre el trifluoruro de boro, - - en el primer caso encontró una densidad de 3.065 ± 0.009 g/l.

Rumold (35) efectuó una medida de la densidad del trifluoruro de boro a -88°C a 760 m.m. de presión y encontró un valor de 4.613 g/l, cuando este valor se corrigió a 0°C., se convirtió en 3.1256 g/l.

La densidad del trifluoruro de boro gaseoso varía con el origen de - los compuestos del boro usados en su preparación. El espectro de masas del - trifluoruro de boro, mostró en todos los especímenes una mezcla de los isótopos de masas atómicas 10 y 11 (36) el peso atómico del boro en los minerales de Asia Menor es de 10.819 ± 0.004 (37) mientras que el del boro de los minerales Americanos es de 10.840 ± 0.003 .

Como resultado de siete determinaciones, Booth y Carter (26) encontraron la temperatura crítica del trifluoruro de boro siendo ésta de -12.25 ± 0.03 °C y la presión crítica de 49.2 ± 0.1 atmósferas.

El calor de formación del trifluoruro de boro fué determinado por - - Berthelot, reportando un valor de 234.9 Kcal, por mol, así como el calor de - - disociación que fue calculado por Milsdon (38) con un resultado de 278 Kcal. por mol.

Roth y Berger dieron como probable calor de formación del trifluoruro de boro preparado con los elementos en sus estados estándar de 297 Kcal. por - mol.

Von Wartenberg (39) rectificó esta misma determinación y encontró - un nuevo valor de 258.1 Kcal/mol.

Baver Finlay y Laubengayer (40) calcularon el calor de formación - del trifluoruro de boro de sus átomos gaseosos y su valor está entre 467 y 507 Kcal/mol.

Eucken y Schroder (19) en sus determinaciones de la entropía del - trifluoruro de boro, encontraron que el trifluoruro de boro sufre una transición en el estado sólido a -131.01°C . El calor de transición es difícil de medir, pero se determinó con un valor aproximado de 18 cal./mol. En sus investigaciones también encontraron que el calor de fusión era de 1013.8 cal. por mol. a -128.70°C .

El calor de vaporización fue calculado por Booth y Carter (26) - quienes reportaron un valor de 4.057 Kcal./mol.

Eucken y Schroder (19) han determinado la capacidad calorífica del trifluoruro de boro a presión constante en los estados líquido y sólido al mismo tiempo que Millar (30) obtuvo los valores para el estado gaseoso.

La molécula del trifluoruro de boro es planar (15, 41, 42, 31) con el átomo de boro en el centro de un triángulo equilátero y los átomos de flúor en los vértices.

Levy, Brockway (42) Laubengayer, Ferguson y Newkirk (43) han reportado la distancia B-F partiendo de medidas de difracción electrónica dando como valor 1.30 \AA , similarmente Braune y Pinnow (15) han establecido que la distancia es de 1.31 \AA .

Bailey, Hage y Thompson (44) partiendo de los datos del espectro raman, calcularon la distancia B-F, reportaron un valor de 1.33 \AA .

La distancia F-F establecida por difracción electrónica es de 2.25 \AA , con el ángulo F-B-F de 120° (42).

Bailey, Hale y Thompson (44) de los datos del espectro raman calcularon el radio de la ligadura simple del átomo monovalente de boro y este es 0.69 \AA . Por estudios de difracción electrónica de compuestos de boro, el radio de ligadura simple del átomo de boro cuando se asocia con 6 electrones, - los cuales ocupan los orbitales híbridos sp^2 , es de 0.79 \AA . Cuando el átomo - de boro de un compuesto, se convierte en aceptor como en la formación de compuestos de coordinación, el radio ligadura simple del átomo de boro así asociado con 8 electrones en los orbitales sp^3 , se convierte en 0.89 \AA (42).

En la literatura existen algunas diferencias de opinión con respecto a la habilidad de la molécula de trifluoruro de boro para asociarse.

Fisher (45) señaló que el trifluoruro de boro gaseoso es monomérico, - y Eistert (46) estableció que el trifluoruro de boro no puede dimerizarse, - debido al volumen tan pequeño del átomo de boro.

Booth y Carter (26) advirtieron que cerca de los -50°C y a una presión de vapor de 13.8 atmósferas, el trifluoruro de boro líquido se vuelve completamente viscoso, esto puede deberse a la asociación en el estado líquido.

Booth y Willson (47) observaron el mismo fenómeno indirectamente cuando coordinaron argón con 6, 8 y 16 moléculas de trifluoruro de boro, lo cual se puede explicar sólo en la base de la asociación de moléculas de trifluoruro de boro en el estado líquido a la temperatura y presión empleadas.

Niewland, Vogt y Foohey conociendo que la conductividad del sistema $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{BF}_3$ es del mismo orden que la del sistema $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{SO}_3$, pensaron que esta alta conductividad se debía a la presencia del compuesto antes mencionado, el cual ioniza dando iones hidrógeno y aniones orgánicos.

T A B L A No. 1

PRESION DE VAPOR DEL BF_3

| T°C | P atm. |
|--------|--------|
| -73.3 | 4.61 |
| -63.3 | 7.50 |
| -57.8 | 9.23 |
| -54.4 | 10.00 |
| -52.2 | 11.54 |
| -49.25 | 13.80 |
| -39.20 | 20.50 |
| -29.96 | 27.90 |
| -19.95 | 38.60 |
| -14.60 | 45.50 |
| -12.25 | 49.00 |

3.- PROPIEDADES QUÍMICAS

De sus propiedades químicas se puede decir primeramente, que es un gas - incoloro, fumante, de olor picante y sofocante. No es combustible ni comburente, es térmicamente estable y no se altera por el paso de una chispa.

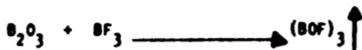
A temperatura ambiente el trifluoruro de boro es monomérico, los metales alcalinos y alcalino térreos reaccionan con incandescencia cuando se calientan en presencia de trifluoruro de boro, para dar boro y el fluoruro metálico.

No existe ninguna reacción entre el trifluoruro de boro gaseoso, sólido o líquido con el mercurio o placa de cromo ni a temperatura ambiente ni con altas presiones, aún cuando el tiempo de reacción sea largo. El trifluoruro de boro no tiene acción sobre el acero candente.

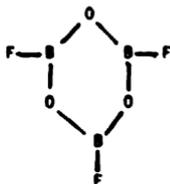
El trifluoruro de boro oxida fácilmente metales tales como el magnesio y sus aleaciones. Delavault (48-49), descubrió que la combustión del magnesio y sus aleaciones se inhibe con trifluoruro de boro en pequeñas cantidades siempre y cuando se evite el contacto con el aire, para evitar la humedad. El gas disminuye la flama de combustión del magnesio y condensa magnesio metálico. A 700°C en 23 de trifluoruro de boro es posible separar el metal líquido con un alambre de acero sin combustión.

Gasselin (50), encontró que el monóxido de carbono y el trifluoruro de boro no reaccionan ni en frío, ni en caliente, ni con luz solar.

Baumgarten y Bruns (51), estudiaron la reacción de una corriente de -- trifluoruro de boro sobre óxido bórico a 450°C, llegando a la conclusión de que el sublimado volátil que colectaron era un oxifluoruro de boro y no un compuesto de coordinación, postulando la reacción como sigue :



Considerando este oxifluoruro como un trimero cíclico de la siguiente estructura.



Según diferentes autores este oxifluoruro de boro es el producto de reacción entre el trifluoruro de boro y un número de compuestos inorgánicos que con tienen oxígeno, los cuales proceden como sigue :

- 1.- $3\text{KBO}_2 + 6\text{BF}_3 \xrightarrow{450^\circ\text{C}} 3\text{KBF}_4 + 2(\text{BOF})_3 \uparrow$
- 2.- $6\text{HNO}_3 + 9\text{BF}_3 \longrightarrow 6\text{KBF}_4 + (\text{BOF})_3 \uparrow + 2\text{NO}_2 + 1/2 \text{O}_2$
- 3.- $3\text{K}_2\text{CO}_3 + 9\text{BF}_3 \longrightarrow 6\text{KBF}_4 + (\text{BOF})_3 \uparrow + 3\text{CO}_2$
- 4.- $3\text{Ca}(\text{Mg})\text{CO}_3 + 3\text{BF}_3 \longrightarrow 3\text{Ca}(\text{Mg})\text{F}_2 + (\text{BOF})_3 \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow$
- 5.- $3\text{MgO} + 3\text{BF}_3 \longrightarrow 3\text{MgF}_2 + (\text{BOF})_3 \uparrow$
- 6.- $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{BF}_3 \longrightarrow \text{LiF} + (\text{BOF})_3 \uparrow + \text{LiBF}_4 + \text{CO}_2 \uparrow$

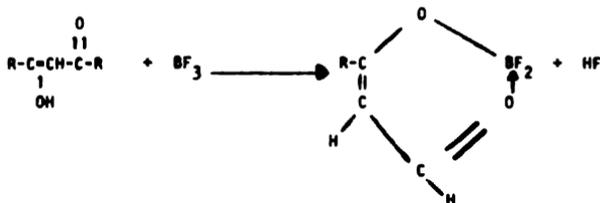
En estudios posteriores se descubrió que el trifluoruro de boro reacciona a 450°C con la alúmina.



A esta temperatura el B_2O_3 volatiliza como el oxifluoruro de boro.

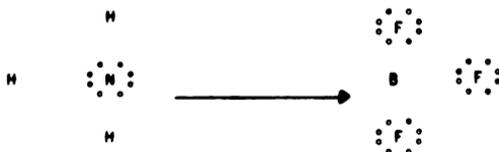
Morgan y Tunstall (52), encontraron que el trifluoruro de boro reacciona enérgicamente con B-dicetonas en solución de benceno, cambiando un hidrógeno de un oxidrilo y un flúor de un trifluoruro de boro, obteniéndose --

lo siguiente :



Morgan y Taylor (53) encontraron que el trifluoruro de boro y el salicilato de metilo reaccionan produciendo ácido fluorhídrico y un producto amarillo pálido cristalino que sublima bajo 20 m.m. de presión para producir cristales incoloros que funden a 128°C, este compuesto se analizó y se encontró - que era $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{BF}_2$ lo cual indica que el átomo de boro se une al oxígeno y demuestra la coordinación del átomo de boro con el grupo ester.

En base a la estructura electrónica del trifluoruro de boro, se encuentra que el átomo de boro es un buen aceptor de electrones, por lo que el trifluoruro de boro forma muchos compuestos de coordinación, una ilustración de esto se puede ver en el siguiente ejemplo :



Actualmente el número de dichos compuestos es grande, considerando que el número de átomos que se reportan como donadores de pares electrónicos al átomo de boro es pequeño (54).

Gasselin reporta que el trifluoruro de boro no reacciona con metano, -- ni con benceno, sin embargo existe reacción con compuestos orgánicos nitroge -

nados y oxinitrogenados, esto se debe precisamente al poder de coordinación que tiene el trifluoruro de boro y que se discutirá de acuerdo a los grupos en la tabla periódica (50).

GRUPO 0

En este grupo se ha encontrado que el argón forma 6 compuestos de adición con el trifluoruro de boro a bajas temperaturas y baja presión, por medio de análisis térmico se encontró: $A.BF_3$, $A.2BF_3$, $A.3BF_3$, $A.6BF_3$, $A.8BF_3$, $A.16BF_3$ (22).

De estos compuestos la estructura más estable es $F_3B \leftarrow A \leftarrow BF_3$. La estructura de los tres compuestos con 6, 8 y 16 moléculas de trifluoruro de boro se debe a la coordinación del átomo de argón con moléculas polimerizadas de trifluoruro de boro (26).

GRUPO IV

Aunque no se han aislado compuestos de adición en donde el átomo donador sea un miembro del grupo IV, se ha postulado que el átomo de carbono en compuestos olefínicos, es el donador al átomo de boro del trifluoruro de boro en reacciones de condensación y polimerización, en donde el trifluoruro de boro es catalizador.

Landolph (55, 56, 57, 58) estudió la reacción entre el etileno y el trifluoruro de boro, obteniendo $C_2H_3BF_2$ y ácido etilen fluorobórico, de fórmula $C_2H_4.HF.BO_2$ por lo que pensó que el acetileno, propileno, amileno y otros compuestos insaturados reaccionarían de la misma forma.

Posteriormente se hicieron estudios con hidrocarburos insaturados y se pudo observar que el átomo de carbono de los hidrocarburos insaturados, dona - al átomo de boro del trifluoruro de boro.

Gerhart junto con otros investigadores (59, 60, 61) han establecido - recientemente, que el trifluoruro de boro forma un complejo hidrocarburo con los butenos y más fácilmente con isobuteno a menos de 93°C.

Gasselin (50), reportó que el amileno es polimerizado por el trifluoruro de boro a di y triamileno, también investigó que el trifluoruro de boro no reacciona con el metano. Sin embargo, Krause y Nobbe (62) han reportado re - cientemente una reacción entre el trifluoruro de boro y un hidrocarburo satura - do, no se reportó la fórmula para este compuesto, pero analizando el tipo de - reacción en la cual se formó dicho compuesto, se puede decir que es del tipo - Me_3CBF_2 .

G R U P O V

Sólo dos elementos del grupo V se han reportado como donadores al átomo de boro: Nitrógeno y Fósforo.

Gay-Lussac (63, 64) encontró que el amoníaco reacciona con el trifluoruro de boro en proporciones de 1:1 y 2:1 de volúmen de amoníaco por volúmen - de trifluoruro de boro. Se confirma esto con un trabajo de Davy (3), en don - de reporta un compuesto de adición de una mol de trifluoruro de boro con tres moles de amoníaco, Mixter en 1880 es el primero en asignar una fórmula a este compuesto, reportando $\text{BF}_3 \cdot 3\text{NH}_3$. Este compuesto es sólido y completamente so - luble en agua.

Las medidas crioscópicas sobre las soluciones acuosas muestran que existen en sus soluciones como moléculas monoméricas, no se disocian notablemente (65)

su punto de fusión es $163 \pm 1^\circ\text{C}$ (66).

La mayoría de los compuestos de coordinación, en los cuales el nitrógeno es el átomo donador, pueden ser tomadas como derivadas del amoníaco. Se ha encontrado que la trimetilamina, forma un compuesto de coordinación, con el trifluoruro de boro en proporción uno a uno: $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$, teniendo un momento dipolar eléctrico de 5.76 ± 0.02 debyes (67).

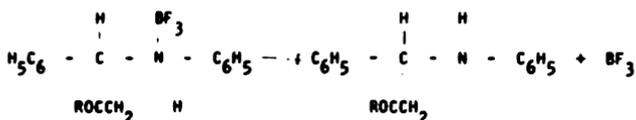
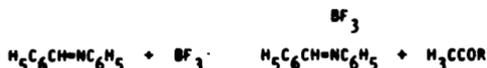
Kraus y Brown (68) estudiaron las reacciones entre etilaminas y trifluoruro de boro, encontrando los siguientes compuestos de coordinación: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}\cdot\text{BF}_3$; $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$. En estudios posteriores Meerwein y Panwitz (69) encontraron el compuesto $\text{BF}_3\cdot 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Bright y Fernellius (70) reportaron que los datos de peso molecular para los compuestos con trimetilamina, trietilamina y etilamina indican asociación en el estado líquido, esto se debe al carácter dipolar de dichos compuestos de coordinación.

Algunos investigadores encontraron que la anilina daba un compuesto en forma de agujas cristalinas con el trifluoruro de boro (71, 72) y aunque no dieron una fórmula para este compuesto, es probable que sea $\text{BF}_3\cdot\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

Sugden y Waloff (73) verificaron esta reacción con anilina, ampliando su trabajo con metilanilina, dimetanilina y p-toluidina, con todos estos compuestos el trifluoruro de boro dió productos sólidos, los cuales no se prestan a purificación.

Sugden y Waloff (73) aislaron e identificaron trifluoruro de boro-acetanilida con fórmula $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3\text{CO})\text{NH}\cdot\text{BF}_3$ y trifluoruro de boro-metilacetanilida $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3\text{CO})\text{CH}_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$, el primero es insoluble en benceno, éter, éter isopropílico y muy soluble en acetona y alcohol, no es higroscópico, funde a 133°C , descompone justamente sobre su punto de fusión.



Muy pocas investigaciones han sido llevadas a cabo con compuestos en donde el átomo de fósforo actúa como donador. Se esperaba que los compuestos de la familia del fósforo, análogos al amoníaco formarían compuestos de adición con trifluoruro de boro. La fosfina PH_3 y el trifluoruro de boro reaccionan formando un compuesto de fórmula $\text{PH}_3 \cdot 2\text{BF}_3$, aunque después de muchos estudios se pensó que podrían tener la fórmula $\text{PH}_3(\text{BF}_2)\text{BF}_4$ (74). Sin embargo, recientemente se ha checado este compuesto por análisis térmico y del diagrama de análisis térmico y de las determinaciones de peso molecular de los gases de la celda de análisis térmico Martín y Dial (75) concluyeron que el trifluoruro de boro forma dos compuestos con la fosfina, de fórmula:



GRUPO VI

En este grupo igual que en el anterior, el elemento tipo es el oxígeno, se ha encontrado que forma más compuestos de coordinación que el azufre, esto puede deberse al hecho de que se han estudiado más los compuestos del oxígeno que los compuestos de azufre.

Las primeras reacciones que se probaron con el trifluoruro de boro fueron con agua, de acuerdo con Gasselín, Gay-Lussac y Thenard atribuyeron la fórmula

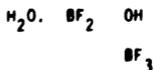
$\text{O}=\text{B} \cdot 3\text{HF}$ al compuesto que ellos obtuvieron por la acción del trifluoruro de boro sobre el agua (13).

Sin embargo, Landolph (56) encontró una fórmula diferente para el mismo compuesto $H_2B_2O_4 \cdot 6HF$, el cual como puede verse es solamente un múltiplo del propuesto anteriormente y no fue sino hasta 1933 en que se escribió una fórmula diferente pero más real $BF_3 \cdot 2H_2O$ (76, 69) puesto que el volumen del ión - - oxidrilo es casi el mismo que el del ión fluoruro. Klinkenberg y Ketelaar (77) aseguraron que el trifluoruro de boro dihidratado es realmente monohidroxifluoroborato hidronio y propusieron la siguiente estructura química:



También han sido encontrados el monohidrato de trifluoruro de boro y el trihidrato de trifluoruro de boro.

Estrechamente relacionado al dihidrato, está el ácido dihidroxifluobórico, uno de los átomos de hidrógeno de una de las moléculas de agua se considera que se combina con uno de los átomos de flúor de trifluoruro de boro desarrollándose ácido fluorhídrico. El ácido dihidroxifluorobórico se combinaría con solo - - una mol de trifluoruro de boro, probablemente por medio de coordinación con el segundo grupo oxidrilo, sin embargo la posibilidad de coordinación del ión - - hidrógeno con uno de los átomos de flúor existe (78) . La estructura probable de este último compuesto ha sido sugerida como sigue:



Meerwein y Panwitz trataron el monohidrato con hidróxido de sodio y potasio, obteniendo las correspondientes sales de sodio y potasio con las siguientes fórmulas: $BF_3 \cdot NaOH$ y $BF_3 \cdot KOH$ respectivamente.

Se ha encontrado que las sales de ácido sulfúrico forman compuestos con el trifluoruro de boro, tales como $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$, $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{BF}_3$ y $-\text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$ (79, 80).

Se ha reportado que el ácido nítrico disuelve grandes cantidades de trifluoruro de boro, pero no ha sido establecida la formación de compuestos (81). Del óxido nítrico no se tiene conocimiento de ninguna reacción con el trifluoruro de boro, sin embargo Kuhlmann (81), descubrió que el trifluoruro de boro reacciona con dióxido de nitrógeno para dar un compuesto relativamente estable, del que no se ha reportado ningún análisis.

También se han reportado compuestos de trifluoruro de boro con ácidos fosfóricos (H_3PO_4 y $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) (82, 83, 84), recientemente ha sido aislado el compuesto $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$. Como también se ha establecido la existencia del $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{BF}_3$.

German y Booth (85), intentaron una reacción entre trifluoruro de boro y los anhídridos de los ácidos pirofosfóricos, P_2O_5 , esta reacción se estudió, encontrándose que una mol de P_2O_5 absorbía casi dos moles de trifluoruro de boro. Se encontró posteriormente que el P_2O_5 cristalino libre de ácido metafosfórico no absorbía trifluoruro de boro (86).

Las sales de los ácidos fosfóricos, como las sales del ácido sulfúrico, forman compuestos con trifluoruro de boro, hasta hoy han sido reportados $-\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{BF}_3$, $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{BF}_3$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{BF}_3$ y $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{BF}_3$.

Estudiando los compuestos inorgánicos de azufre, Germann y Booth, encontraron la reacción del ácido sulfhídrico con trifluoruro de boro, obteniendo un compuesto con la siguiente fórmula: $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{BF}_3$.

Booth y Martín (20) encontraron el compuesto formado por dióxido de azufre y trifluoruro de boro, $\text{SO}_2 \cdot \text{BF}_3$, esto es posible, ya que uno de los átomos de oxígeno es el donador, cuando la estructura atómica del dióxido de azufre se com

para con la del óxido nítrico, es evidente que los átomos de oxígeno en ambos compuestos son similarmente atacados y por lo tanto podrían tener alguna similitud, sin embargo, el óxido nítrico, no coordina : y por lo tanto la diferencia pudiera ser en el átomo central donde el nitrógeno no tiene electrones sin compartir, el azufre sí tiene un par de electrones sin compartir.

La sustitución de un átomo de oxígeno del SO_2 por dos átomos de flúor, - para formar el compuesto SOF_2 no afecta el poder de coordinación del átomo de azufre.

Booth y Walkop hicieron un análisis térmico del sistema $\text{PSF}_3 \cdot \text{BF}_3$ y no se encontraron indicios de formación de compuestos (21, 87). El POF_3 se coordina con el trifluoruro de boro y por lo tanto en las configuraciones electrónicas similares parece extraño que no coordine el PSF_3 .

Los compuestos de adición entre el trifluoruro de boro y compuestos orgánicos son bien conocidos. En 1878 Landolph (58 - 88) reportó que el trifluoruro de boro se combina en proporciones definidas, equivalente por equivalente con aldehídos, cetonas y carbonilos, como se puede observar un gran número de compuestos orgánicos se pueden incluir.

Gasselín (50) en 1894 estableció que la presencia de oxígeno en una molécula orgánica es una condición favorable para la formación de compuestos de coordinación con trifluoruro de boro. En los siguientes compuestos el átomo de oxígeno es el donador del par electrónico. Estos productos de reacción se verán por separado como alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos.

Con respecto a los alcoholes, un gran número de investigadores han mencionado la reacción entre alcohol y trifluoruro de boro, pero fué Gasselín (50) el primero en aislar los productos de reacción, con alcohol metílico ---

pensó obtener H_3COBF_2 y $(CH_3O)_2BF$ y con el alcohol etílico $H_5C_2OBF_2$ y - - - - -
 $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ es posible que el trifluoruro de boro al reaccionar con un - - -
alcohol produzca éteres (89, 90).

Bowls y Niewland (91) encontraron que todos los alcoholes absorben len-
tamente más de una mol de trifluoruro de boro. Uno de estos compuestos es el -
 $CH_3OH \cdot BF_3$, se aisló un derivado mercúrico de este producto, el metoxifluorobora-
to mercúrico, con la estructura $Hg (CH_3OBF_3)_2$ (92). Se postula que la sustan-
cia acídica que se forma cuando el trifluoruro de boro se pasa a través del al --
cohol metílico es un compuesto de coordinación en el que el oxígeno de alcohol --
comparte un par de electrones con el boro del trifluoruro de boro, quedando el -
átomo de oxígeno positivo, debilitando la ligadura O-H y causando una ionización
(93).

También se encontró el $C_2H_5OH \cdot BF_3$, determinado en un análisis térmico y
fueron postulados compuestos análogos para alcohol butílico normal (94).

Meerwein formó los dialcoholatos: $BF_3 \cdot 2CH_3OH$ y $BF_3 \cdot 2C_2H_5OH$, por lo que se
pensó que se requieren dos grupos de hidroxilalcohol para cada mol de trifluoru-
ro de boro.

La adición de trifluoruro de boro dihidrato a propileno de trifluoruro de
boro-diisopropilato (69). El isobutilo así como los alcoholes de peso molecu-
lar elevado forman compuestos de adición con trifluoruro de boro.

La sustitución de cloro por los hidrógenos del grupo alquilo, afecta la -
estabilidad del compuesto de adición resultante, así se encuentra que el - - - - -
 $BF_3 \cdot 2CH_2ClCH_2OH$ es más estable que el $BF_3 \cdot 2CCl_3CH_2OH$ (69). Una mol de glicol
reacciona con una mol de trifluoruro de boro, formando $BF_3 \cdot HOH_2CCH_2OH$.

Meerwein también postuló que el alcohol propílico secundario, reacciona
con el trifluoruro de boro, para formar el compuesto $BF_3 \cdot 2CH_3 \cdot CHOHCH_3$, el cual descompone

rápida en la destilación, produciendo una olefina y trifluoruro de boro dihidrato. (69).

Los alcoholes aromáticos, como los alcoholes alifáticos, forman dialcoholatos con trifluoruro de boro. Cannizzaro (95) intentó la reacción entre el trifluoruro de boro y alcohol bencílico en 1854 y pensó haber obtenido estilbena como producto. Meerwein y Panwitz (69) han reportado - - - alcohol bencílico-trifluoruro de boro, sin embargo, establecieron que este compuesto de adición descompone después de un corto tiempo en trifluoruro de boro monohidrato y un hidrocarburo de alto peso molecular.

Gasselin (50) encontró que los fenoles monoatómicos a causa de su estructura, no son atacados por el trifluoruro de boro; sin embargo, Sowa, - Hinton y Niewland (96) encontraron que una mol de fenol disuelve una mol de trifluoruro de boro. Mas tarde Meerwein y Panwitz (69) reportaron el compuesto $\text{BF}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ el cual es una confirmación del trabajo de Gasselin.

Meerwein y Panwitz (69) han hecho la observación de que la estabilidad de los complejos trifluoruro de boro-alcohol decrece si un grupo polar o fácilmente polarizable, tal como el CH_2Cl_2 , CHCl_3 ó C_6H_5 está colocado inmediatamente próximo al grupo oxidrilo.

En el grupo de aldehídos, se ha encontrado que el acetaldehído y el aldehído valérico reaccionan equivalentemente con el trifluoruro de boro (58). El compuesto con acetaldehído, $\text{CH}_3\text{CHO} \cdot \text{BF}_3$, ha sido confirmado por Schlesinger, Brown y Burg (97) estos investigadores también estudiaron el efecto de la sustitución de grupos metilo y cloro por los hidrógenos del grupo metilo del acetaldehído y reportaron el trimetilacetaldehído-trifluoruro de boro, $\text{Cl}_3\text{CCHO} \cdot \text{BF}_3$.

La sustitución de un grupo bencilo en lugar del grupo metilo aparentemente no afecta el poder de donación del oxígeno en gran parte, puesto que el bencil aldehído se combina equivalente por equivalente con el trifluoruro de boro, de acuerdo a Landolph (55, 57, 58).

La mayoría de los estudios con cetonas, se han efectuado con acetona, Landolph encontró que la acetona químicamente pura, se combina equivalente - por equivalente con el trifluoruro de boro (71, 58), sin embargo, los productos que él reportó no fueron compuestos de adición con el trifluoruro de boro, uno de ellos es el fluoroborato de etileno $C_2H_5BF_2$ (71). Gasselin - también estudió esta reacción y encontró $(CH_3)_2CO \cdot BF_3$ con punto de ebullición de 35°C, el cual al descomponer da acetona e hidrocarburos. Gasselin asegura que los compuestos de Landolph deben su origen a la presencia de alcohol metílico y éter etílico en la acetona (98, 99).

Brown, Schlesinger y Burg han reportado que el trifluoruro de boro se adiciona a los grupos carbonilo de la acetona, acetaldehído, trimetilacetaldehído y cloruro de acetilo, para formar compuestos complejos.

Morgan y Tunstall (52) efectuaron reacciones entre dicetonas y trifluoruro de boro y encontraron que el producto de reacción fue el ácido fluorhídrico y una cetona difluoruro tal como, benzoilcetona difluoruro de boro. Por el contrario Meerwein y Vossen (100) reportaron que la benzoilcetona y el trifluoruro de boro dan un compuesto uno a uno.

Si se estudian los compuestos alifáticos se encuentra que han sido - reportados dos series de compuestos de adición con el trifluoruro de boro - estos son $BF_3 \cdot RCOOH$ y $BF_3 \cdot 2RCOOH$. La semejanza con los mono y dihidratos --

y los mono y dialcoholes es evidente, en todos esos compuestos la molécula donadora se asocia para formar un dímero en el que uno de los átomos de oxígeno actúa probablemente como un donador para el trifluoruro de boro. El ácido fórmico y el trifluoruro de boro forman compuestos en las dos series - $\text{BF}_3 \cdot \text{HCOOH}$ y $\text{BF}_3 \cdot 2\text{HCOOH}$ (69) éste último compuesto descompone rápidamente - a 75°C para dar $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ y CO .

Landolph (55) estableció que el trifluoruro de boro ejerce un efecto deshidratante sobre el ácido acético, formando anhídrido acético. Meerwein encontró que el trifluoruro de boro actúa sobre el ácido acético para producir un compuesto $(\text{BF}_3 \cdot \text{OCOCCH}_3)_2$ (101) que más tarde encontró como $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$, el compuesto con ácido acético en la segunda serie también ha sido aislado y es $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ (94, 102, 103, 69, 104).

Los compuestos de coordinación entre los ácidos cloroacéticos y el -- trifluoruro de boro han sido estudiados (94, 103, 69), es de interés ver que el $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ es estable a temperatura ambiente, puesto que el compuesto con ácido dicloroacético descompone a temperatura ambiente y el ácido tricloroacético solo absorberá trifluoruro de boro a bajas temperaturas.

Otro derivado clorado del ácido acético, formado por la sustitución - del radical oxidrilo del grupo carboxilo por cloro, cloruro de acetilo, forma un compuesto de adición con el trifluoruro de boro. Meerwein y Maier-Muser - (105) reportaron esto en 1932 y postularon que la fórmula para este compuesto debería ser $\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{BF}_3$, con el átomo de cloro donando al átomo de boro. Sin embargo, Brown, Schlesinger y Burg (97) posteriormente hicieron un estudio - de los compuestos formados entre compuestos conteniendo grupos carbonilo y - trifluoruro de boro, llegando a la conclusión de que el oxígeno del carbonil - del cloruro de acetilo es el donador para el boro en cloruro de acetilotrifluoruro de boro: $\text{CH}_3\text{CClO} \cdot \text{BF}_3$.

El ácido propiónico absorbe una mol de trifluoruro de boro, esto fue encontrado por Boulus y Niewland (94) posteriormente Meerwein y Panwitz reportaron $\text{BF}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ y $\text{BF}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ (69).

El ácido crotonico siendo un ácido alifático insaturado, forma compuestos de adición en ambas series, estas son $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{CCHCHCOOH}$ y $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_3\text{CCHCHCOOH}$ (69).

El ácido salicílico absorbe el trifluoruro de boro y probablemente en forma similar origina una coordinación covalente con el oxígeno oxidrílico del grupo carboxilo, esta coordinación hace posible la condensación causando que el hidrógeno del grupo carboxílico se transforme en más lábil.

Meerwein y Panwitz han observado que la estabilidad de los compuestos complejos de trifluoruro de boro-ácidos, es menor, si un grupo polar o fácilmente polarizable está en las cercanías del grupo carboxílico (69).

Refiriéndose a los éteres, Gasselín (50, 106) encontró que el di - metil éter y el trifluoruro de boro forman un compuesto $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{CH}_3)_2$, este compuesto fue identificado más tarde por un análisis térmico realizado por Germann y Cleaveland. (107, 108).

Los espectros raman y u.v. del $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$, fueron determinados por Dunderman y Bayer (109), para medir el efecto de coordinación en frecuencias vibracionales de las moléculas originales y la facilidad de excitación de los electrones asociados con la ligadura C-O, las líneas raman obtenidas fueron 328, 496, 666, 804, 918, 1014, 1085, 1216, 1267, 1309, 1454, 2977 y 3035 cm^{-1} , ninguna de las líneas raman fuertes aparecen en las sustancias originales, en la absorción u.v. una banda débil empieza a formar una curva de mayor tamaño que en el éter, y la intensidad de absorción por los comple-

jos es mucho mayor en la región 2300, en donde los éteres empiezan a absorber fuertemente.

Ascendiendo en las series alifáticas, se encuentra que el éter propílico normal y el trifluoruro de boro forman los compuestos $\text{BF}_3 \cdot (\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$ - - (110) y $\text{BF}_3 \cdot 2(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$ (69). El éter isopropílico y el trifluoruro de boro, forman el sólido $(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ (111). isopropilmetiléter-trifluoruro de boro.

Oconnor y Sowa (112) han estudiado la alquilación de benceno con éteres en presencia del trifluoruro de boro y se ha pensado que los éteres forman compuestos de coordinación con trifluoruro de boro tales como éter amílico normal-trifluoruro de boro, $\text{BF}_3 \cdot \text{O} \cdot (\text{n-C}_5\text{H}_{11})_2$ como un paso intermedio, se estudió esta reacción con éteres diisopropílico, isopropílico, fenílico, dibencílico, bencil etil, isoamílico, amílico normal y dietílico.

El éter monometílico del acetato de glicol, absorbe dos moles de trifluoruro de boro, mientras que el anisol y el fenetol absorben solo una mol de trifluoruro de boro, en algunos estudios llevados a cabo por Bowler y Niewland (94) y posteriormente Meerwein y Maier-Muser lograron aislar $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$ y $\text{BF}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_5$ (105).

Otro compuesto similar al anisol y al fenetol en el que el éter se hace de un grupo alquilo y un grupo arilo, el anetol, absorbe grandes cantidades de trifluoruro de boro, esto fue encontrado por Landolph (54, 55, 56, 110, 113). El anetol se polimeriza instantáneamente con el trifluoruro de boro, mientras que a su temperatura de ebullición la reacción dió anisol $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ y otra sustancia $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ teniendo un olor similar al alcanfor.

Es interesante hacer notar que los intentos para formar compuestos de coordinación con éteres aromáticos y trifluoruro de boro han fallado. Bowlus y Niewland (94) y Meerwein y Maier-Muser (105) han tratado éter difenílico - con trifluoruro de boro pero sin éxito, esto se debe probablemente a impedimento estérico.

El anhídrido acético-trifluoruro de boro se reportó casi al mismo tiem po por dos investigadores con la siguiente fórmula $BF_3 \cdot O(CH_3CO)_2$. Más tarde - Meerwein (103) estableció que el compuesto reportado por Boulus y Niewland no era $BF_3 \cdot O(CH_3CO)_2$ sino en realidad $(CH_3CO)_2CHCO_2 \cdot 0.3BF_3$, también encontró que los compuestos del tipo $(RCOCHRCO)_2 \cdot 0.3BF_3$ son obtenidos con anhídridos propiónico, butírico normal e isobutírico. Posteriormente, Vossen (100) trabajando con anhídrido isobutírico reportó el compuesto $i-C_3H_7CO \cdot C(CH_3)_2CO_2 \cdot 0.3BF_3$ y con anhídrido ácido diacético reportó el compuesto con la siguiente fórmula:



El anhídrido cloroacético y anhídrido fenilacético formados por la sustitu ción de cloro de un grupo fenilo por un hidrógeno en el grupo metil del anhí- drido acético, también forman compuestos moleculares con BF_3 (100).

Con anhídridos succínico, benzoico y ftálico, Bowlus y Niewland (94) - no obtuvieron reacción pero Meerwein y Maier-Muser (105) encontraron posterior- mente el anhídrido succínico-trifluoruro de boro; $BF_3 \cdot O(H_2CCO)_2$.

Se ha encontrado que los éteres forman compuestos de coordinación estable s con el trifluoruro de boro, Morgan y Taylor (114) lograron aislar formato de metilo-trifluoruro de boro.

En las series del etilo se encuentran complejos de formato y acetato con trifluoruro de boro, análogos a los de la serie del metilo y estos son formato de etilo-trifluoruro de boro y acetato de etilo-trifluoruro de boro.

Bowls y Niewland (94) también encontraron el propionato de etilo - trifluoruro de boro, se estudiaron los cloroderivados del acetato de etilo y se encontró que el cloroacetato de etilo y tricloroacetato de etilo absorben una mol de trifluoruro de boro para formar líquidos viscosos. Con oxalato de dietilo y malonato de dietilo se observó que se formaban compuestos cristalinos después de absorber una mol de trifluoruro de boro.

Mckenna y Sowa (115) estudiaron el mecanismo de la alquilación del benceno con ésteres, usando trifluoruro de boro como catalizador y observaron que se formaba un compuesto intermediario entre el éster y el trifluoruro de boro. Tomando en cuenta que el formato de propilo normal formaría formato de propilo normal-trifluoruro de boro con fórmula $\text{BF}_3\text{-HCO}_2\text{C}_3\text{H}_7$, se creyó que los siguientes ésteres reaccionarían similarmente, el formato de butil normal, formato de isobutilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo secundario, acetato de ciclohexilo, tricloroacetato de isopropilo, formato de etilo, formato de butil normal, fosfato de butil normal, sulfato de butil normal y sulfato de isopropilo, aunque no se ha logrado aislar ninguno.

Los ésteres con grupos aromáticos tales como acetato de fenilo y benzoato de etilo, absorben también una mol de trifluoruro de boro para producir un líquido viscoso (94). Otros ésteres del mismo tipo, tales como los alquil ésteres del ácido salicílico han sido estudiados en detalle por Coxall, Sowa y Niewland (116).

El óxido de trimetilamina reacciona en cloroformo con trifluoruro de boro para dar $\text{Me}_3\text{NO}\cdot\text{BF}_3$ con un punto de fusión de 89°C , empieza a descomponer a 100°C y carboniza a 227°C , es bastante estable al aire, y su solución acuosa no es hidrolizada al evaporarla a sequedad (117).

Axe (118) reportó que cantidades equimoleculares de trifluoruro de boro y de un sulfuro de alquilo o de un mercaptano, forman rápidamente un complejo a una temperatura entre 4.4° y 37.8°C. No ha sido reportado ningún otro compuesto de coordinación entre compuestos orgánicos azufrados y el trifluoruro de boro. Hasta ahora, se ha visto que en el grupo IV el átomo de oxígeno y el átomo de azufre en compuestos inorgánicos, son capaces de donar un par electrónico al átomo de boro del trifluoruro de boro. En cambio en los compuestos orgánicos fue más evidente que el oxígeno del grupo oxidrilo puede donar más rápidamente que un oxígeno con doble ligadura en un grupo carbonilo. Esto fue especialmente notable en ácidos, ácidos anhídridos y ésteres, en los cuales el oxígeno del oxidrilo en el grupo carboxilo fue el donador al átomo de boro del trifluoruro de boro. Se indicó también la tendencia para que el trifluoruro de boro se coordine con el grupo carboxi o carbalcoxi más que con el grupo fenólico. Otro factor del que se habló fue de la disminución de la estabilidad de estos complejos en presencia de un grupo polar o fácilmente polarizable cerca del átomo de oxígeno el cual se coordina con el trifluoruro de boro.

GRUPO VII

Sólo dos elementos del grupo VII han sido reportados como átomos donadores al átomo de boro en el trifluoruro de boro, estos son el flúor y el cloro.

FLUOR.- En una investigación hecha sobre las presiones de vapor del trifluoruro de boro a varias presiones, Booth y Carter (119) mostraron que a una presión de aproximadamente 10 atmósferas, el trifluoruro de boro líquido se vuelve tan viscoso que el agitador magnético apenas podrá operar. Este incremento de viscosidad significa indudablemente asociación y esta puede deberse a la

donación de pares de electrones de un átomo de flúor.

Es interesante observar que, así como el agua forma 3 diferentes hidratos con el trifluoruro de boro, otro disolvente, el ácido fluorhídrico también forma tres solvatos. Landolph (113) en 1878 reportó el fluoruro hidrobórico con fórmula $\text{BF}_3 \cdot 3\text{HF}$, más tarde también se escribió sobre el disolvato $\text{BF}_3 \cdot 2\text{HF}$. La segunda y tercera moléculas de HF son probablemente combinadas a través de puentes de hidrógeno.

Derivados del ácido fluobórico, los fluoroboratos, pueden ser considerados como compuestos de coordinación con el trifluoruro de boro, sin embargo, sólo unos pocos ejemplos de la formación de esos fluoroboratos por adición directa de trifluoruro de boro han sido encontrados. Se ha encontrado también que los fluoruros de los metales alcalinos como litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, forman compuestos complejos uno a uno con trifluoruro de boro (120). Germann Torrey (121) encontró que el fluoruro de calcio si se calienta por un tiempo en presencia de trifluoruro de boro puede formar el compuesto $2\text{CaF}_2 \cdot \text{BF}_3$.

Balz y Mailander (122) encontraron que el fluoruro de nitrosilo reacciona con el trifluoruro de boro, para formar NOBF_4 (123 - 124) el cual puede ser considerado como $\text{NOF} \cdot \text{BF}_3$.

El fluoruro de acetilo y el trifluoruro de boro cuando se condensan juntos o mezclados en un disolvente inerte como el tetracloruro de carbono, cloroformo o dióxido de azufre líquido, reaccionan para formar un sólido incoloro, sal de carboxonio $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{BF}_4^-$, en donde el átomo de flúor del fluoruro de acetilo es el donador.

Un cálculo aproximado de la fuerza del enlace B-F en BF_4^- calculada de los calores de reacción con todos los componentes en estado gaseoso, fue dado por

Baver, Finlay y Laubengayer (125) y es aproximadamente de 150K calorías.

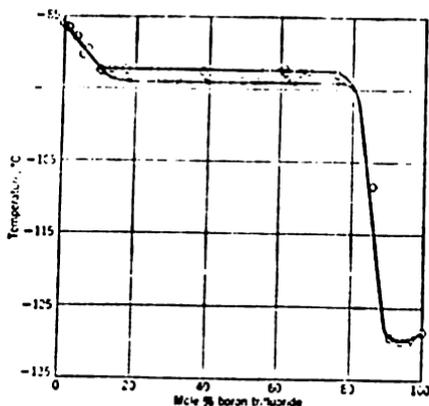
CLORO.- Puesto que se ha reportado que el ácido fluorhídrico forma 3 - compuestos de coordinación con el trifluoruro de boro, Booth y Martin (20-126) estudiaron las reacciones entre cloruro de hidrógeno o ácido clorhídrico y el - trifluoruro de boro, reportando el trifluoruro de boro con 3 moléculas de ácido clorhídrico; $BF_3 \cdot 3HCl$ (127).

El reemplazo del átomo de hidrógeno por un grupo metilo aparentemente - tiene poco efecto sobre las propiedades donadoras del átomo de cloro, sin embargo, no se han encontrado compuestos entre cloruro de metilo y trifluoruro de bo ro (20 - 126).

Los compuestos orgánicos han sido liberados de sus compuestos de coordinación con trifluoruro de boro por la adición de un haluro metálico de aluminio, cobre, acero, plomo, sodio, estaño, zinc. La adición de un haluro metálico forma un compuesto de coordinación con trifluoruro de boro (128).

La falta de estudios indica que sólo el ión cloro es capaz de donar al átomo de boro del trifluoruro de boro. La mayoría de las evidencias para el -- fluor, indican que es probable que el ión fluor es el donador.

BROMO.- El diagrama de composición de temperatura para el sistema, ácido bromhídrico-trifluoruro de boro se muestra en la figura # 1, fué encontrada una inmiscibilidad entre 10 y 80 moles % de trifluoruro de boro. Estos valores dan el límite de solubilidades de cada componente: dos moles de ácido bromhídrico en ocho moles de trifluoruro de boro y una mol de trifluoruro de boro en nueve moles de ácido bromhídrico (129).



La doble línea fué tirada en el centro del diagrama, porque dos series de puntos de congelación se obtuvieron en esa región del diagrama. Esas dos líneas de puntos se deben al hecho de que dos capas de líquido están presentes. La línea superior denota los puntos de congelación de la solución saturada de ácido bromhídrico en trifluoruro de boro, mientras que la inferior representa el trifluoruro de boro en ácido bromhídrico.

Sin embargo, no se forma compuesto entre ácido bromhídrico y trifluoruro de boro. Un punto eutéctico se encontró a -129°C y 94.2 moles % de trifluoruro de boro.

El trifluoruro de boro es la molécula aceptadora más potente de las conocidas. Puesto que el átomo de boro en el trifluoruro de boro tiene sólo seis electrones en su último nivel de energía, tiene una gran tendencia para combinarse con átomos que tengan pares electrónicos insaturados para formar un grupo electrónico estable de ocho electrones y así formar un enlace covalente coordinado (semipolar).

Los enlaces formados por el trifluoruro de boro en este tipo de coordinación son comparables en fuerza a los enlaces covalentes normales entre los correspondientes átomos (125), lo que indica que el enlace formado en el proceso de asociación puede ser considerado debido a un par electrónico más que a una interacción dipolo-dipolo, como se ha pensado algunas veces.

Laubengayer y Finlay (130) han resumido con esmero la posible consecuencia de formación de enlace donador-aceptor como sigue :

a.- Los números de coordinación del átomo donador y el átomo aceptor aumentan en una unidad en general , un aumento en el número de coordinación demanda un cambio en ángulos de enlace. Esto es más aceptable para la molécula aceptora, que para la donadora. El átomo donador, antes de la adición ya tiene un par de electrones insaturados en la posición de coordinación, por lo que no se producirán grandes cambios en este ambiente electrónico, por la formación del enlace como no podrán haber cambios en los ángulos de enlace. Por otro lado el átomo aceptor gana un par de electrones compartidos y este ambiente electrónico sufre un gran cambio, el cual puede ocasionar un considerable cambio en su configuración. Así un cambio en el número de coordinación de un átomo aceptor de 3 a 4 deberá probablemente envolver un cambio de configuración de planar a tetrahédrica.

b.- Si se produce un átomo asimétrico, el incremento del número de coordinación puede subir a isómeros ópticos.

c.- Los enlaces de las moléculas originales son debilitados y probablemente las distancias de los enlaces aumente.

d.- La distancia de la ligadura donador-aceptor será aproximadamente igual que la del enlace covalente normal, para los mismos números de coordinación, asignación hecha por el efecto de separación de carga.

e.- La energía de enlace donador-aceptor debe ser aproximadamente igual que la del enlace covalente normal para el mismo número de coordinación. El calor de formación observado para los compuestos de adición debe ser la suma algebraica de la energía requerida para doblar y estirar los enlaces de acuerdo con el incremento del número de coordinación y la energía propia del enlace donador-aceptor.

f.- Puesto que dos moléculas independientes se combinan para formar una, el sistema pierde tres grados de libertad de translación y tres de rotación, ganando cinco de vibración y uno de rotación interna.

g.- El donador puede considerarse como perdedor de un par de electrones, por lo que adquiere una carga positiva, en cambio el aceptor adquiere una carga negativa, esta separación de carga deberá dar al enlace un momento dipolo, el cual debe ser muy grande si los electrones están igualmente compartidos. El momento dipolo para los complejos de adición dependerá no sólo del momento del enlace donador-aceptor, sino también de los momentos de los otros enlaces en las moléculas donadora y aceptoras.

Puesto que en el trifluoruro de boro el átomo de boro está en el centro de un plano formado por un triángulo equilátero, los vértices del mismo son los átomos de flúor (44, 15,41,42,31) y puesto que en los complejos de coordinación el átomo de boro se mueve en el centro de un tetraedro (125 - 131 - 130) cuyos vértices son los tres átomos de flúor siendo el átomo donador el cuarto vértice del tetraedro, se desarrolla una considerable energía en la distorsión de la molécula de trifluoruro de boro para permitir coordinación, por ejemplo, el calor de formación del complejo éter metílico-trifluoruro de boro a partir de éter metílico y trifluoruro de boro es de 13900 cal. (132).

La coordinación del trifluoruro de boro y éter dimetílico, también incluye el alargamiento de la distancia del enlace boro-flúor de $1.30\overset{\circ}{\text{Å}}$ a $1.43\overset{\circ}{\text{Å}}$ (131) y un aumento en el radio de enlace sencillo (42). El enlace B-O producido, tiene un tamaño de $1.50\overset{\circ}{\text{Å}} \pm 0.06$ (131). Wiberg y Mathing (34) hallaron que el aumento en los electrones exteriores del boro de seis en trifluoruro de boro a ocho en $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ hace un cambio no determinable en el choque atómico del boro.

La simetría de la molécula producida por esta coordinación se revela en el cambio de un momento dipolo de cero en trifluoruro de boro a $4.35\overset{\pm}{\text{D}}$ 0.12 debyes para el complejo éter metílico-trifluoruro de boro (132, 16, 133) en benceno a 25°C .

Frecuentemente la coordinación con trifluoruro de boro resulta en la - - formación de compuestos claramente electrovalentes. La coordinación de NOF con - trifluoruro de boro produce fluoborato de nitrosilo, por ejemplo, del mismo modo fluoruro de acético y trifluoruro de boro reaccionan para formar el sólido, sal de carboxonio, en donde el átomo de flúor del fluoruro de acetilo es el do - nador (134) la coordinación con el ión oxidrilo, del agua, da un ácido moderadamente fuerte monohidroxifluobórico (77, 103, 69) aparentemente se necesita sólo la presencia de concentraciones extremadamente pequeñas del ión donador. La coordinación del trifluoruro de boro con alcoholes produce ácidos los cuales no obstante parecen ser mucho más débiles (69) que aquellos producidos con el - - agua, como sus sales de sodio se disuelven en agua para dar una reacción alcalina.

Mientras que el fenol, éter metilfenílico y éter etilfenílico coordinan rápidamente con el trifluoruro de boro, el óxido de difenilo rechaza la coordinación. Se piensa que esto es debido a un impedimento estérico, sería interesante ver si el éter butílico terciario o el éter butil fenílico terciario pudie - -

ran coordinar con el trifluoruro de boro.

Brown y Adams (111) estudiaron las propiedades de compuestos de tri - fluoruro de boro con Me_2O , Et_2O , y tetrahidrofurano, encontrando que la fuerza básica de los éteres decrece en el orden: tetrahidrofurano, dimetilico y dietilico. Se declaró que ese orden es inexplicable sobre las bases de los factores generalmente confiables para la fuerza de basicidad . Las anomalías pueden explicarse tomando en consideración los probables impedimentos estéricos resultantes de las limitaciones espaciales con las respectivas moléculas.

El complejo trifluoruro de boro-éter metilico se disocia considerablemente antes de su punto de ebullición como sucede también con muchos otros compuestos de coordinación con el trifluoruro de boro (132). La evidencia es clara, sin embargo, indica que la coordinación siempre existe después del punto de fusión del compuesto formado. Igualmente para los compuestos formados con el argón (22) a temperatura y presión bajas. Meerwein y Pannwitz (69) han observado - que la estabilidad de los complejos trifluoruro de boro-alcohol disminuye si un grupo polar o fácilmente polarizable, está en la inmediata proximidad del grupo oxidrilo. Brown, Schlesinger y Burg (97) han observado los mismos fenómenos - en relación al grupo carbonilo. Los compuestos de coordinación entre los ácidos cloroacéticos y trifluoruro de boro muestran un notable grado de disminución de su estabilidad con un aumento en el contenido de cloro; $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ es estable a temperatura ambiente, mientras que el compuesto con ácido dicloroacético se descompone a temperatura ambiente y el ácido tricloroacético absorbe trifluoruro de boro solamente a bajas temperaturas.

Un aumento en el número de átomos de cloro, aumentará el carácter negativo de los grupos metilo sustituidos, con el resultado del incremento en el carácter positivo del hidroxilo, formándose así un donador no muy activo.

El número de diferentes átomos que han sido encontrados como donadores al átomo de boro es pequeñísimo. Una investigación de los compuestos de adición con trifluoruro de boro reporta que sólo ocho elementos diferentes son donadores.

Desde el punto de vista del arreglo electrónico de los átomos donadores, es evidente que el átomo donador no muestra otros enlaces más que el sp^3 cuando se coordinan con el trifluoruro de boro.

4.- USOS Y MODO DE EMPLEO

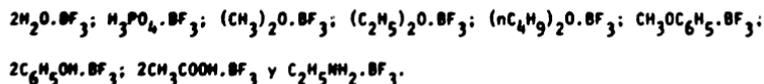
El trifluoruro de boro se usa como catalizador para numerosos tipos de reacciones orgánicas debido a que es un excelente ácido de Lewis. Entre los -- diferentes tipos de reacciones catalizadas por el trifluoruro de boro, se tienen: (135).

- a.- Síntesis de hidrocarburos saturados, olefinas, alcoholes, trioles, cetonas y éteres.
- b.- Reacciones de adición de monóxido de carbono.
- c.- Esterificación de ácidos con alquenos, alquinos y alcoholes.
- d.- Desintegración térmica.
- e.- Ciclizaciones.
- f.- Hidrataciones.
- g.- Deshidratación de alcoholes, ácidos y cetonas.
- h.- Hidrógenación y reducción.
- i.- Oxidaciones tales como la conversión de benzaldehído a ácido benzoico.
- j.- Sulfonaciones.
- k.- Desulfuraciones de hidrocarburos aromáticos.
- l.- Nitración.
- m.- Halogenación.
- n.- Alquilación.
- o.- Acilación.
- p.- Polimerización de alquenos, dienos, terpenos, viniléteres y ésteres, compuestos eterocíclicos insaturados, ácidos y ésteres insaturados y óxidos cíclicos.
- q.- Isomerización.
- r.- Rearreglos como el de Beckmann.

En las reacciones del tipo de Friedel y Crafts, el trifluoruro de boro o uno de sus aductos, tiene amplias aplicaciones como agentes curantes para resinas epóxicas, en la preparación de resinas fenólicas solubles en alcohol.

El trifluoruro de boro se usa en catálisis en muchas formas y bajo una gran variedad de condiciones. Sólo, en la fase gaseosa, o en presencia de promotores tales como: níquel; óxidos de níquel, de mercurio y circonio compuestos de aluminio, silicio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, fierro, cobalto y níquel que contengan oxígeno; ácidos como el fluorhídrico, fluoro-sulfónico, bencensulfónico y sulfúrico; catalizadores soporte como sílice y carbón activo.

Frecuentemente el trifluoruro de boro se emplea como catalizador en la forma de alguno de sus muchos aductos, la selección del aducto específico depende del tipo de reacción, los reactivos, las condiciones de reacción y de los productos de reacción deseados. Entre los compuestos de coordinación más comúnmente usados como catalizadores se tienen a los siguientes:



El trifluoruro de boro se puede recuperar después de que se ha usado como catalizador, por medio de destilación, por reacciones químicas o por combinación de los dos métodos. Frecuentemente se adiciona amoníaco o aminas al catalizador usado formando un compuesto de coordinación estable que puede separarse de los productos de reacción. Un tratamiento posterior de los compuestos de coordinación con ácido sulfúrico, libera al trifluoruro de boro.

El trifluoruro de boro se usa como catalizador en tecnología nuclear. El átomo de boro tiene muchas características nucleares. De los dos isótopos ^{10}B y ^{11}B , sólo el ^{10}B tiene una significativa absorción en sección cruzada para neutrones térmicos. El $^{10}\text{BF}_3$ se usa como un medio absorbente de neutrones en contador proporcional de neutrones (136).

Algunos de los complejos del trifluoruro de boro se han usado para la separación del isótopo de boro y el enriquecimiento de ^{10}B como $^{10}\text{BF}_3$.

El trifluoruro de boro se usa para preparar boranos con hidruros de metales alcalinos, produciéndose diborano.

Otro de sus usos es proteger al magnesio fundido y sus aleaciones de la oxidación.

El compuesto $\text{BF}_3 \cdot \text{S}_2\text{S}_2$, tri-n-butyl tritiofosfato se reporta como - - deshojador de las plantas de algodón. El trifluoruro de boro también se usa como fumigante.

Miller ha reportado el uso de complejos trifluoruro de boro-ácidos orgánicos, como flujos de soldadura anticorrosiva.

La solución de trifluoruro de boro en alcohol metílico, sirve para la formación de compuestos etilidenos a partir de acetileno con óxido de mercurio como catalizador. Por su uso se ha podido preparar un gran número de éteres etilidenos o acetales, los cuales no se podían obtener en presencia de ácido sulfúrico o por algún otro proceso conocido, esto se debe a que el trifluoruro de boro es un ácido mucho más fuerte que el ácido sulfúrico.

El trifluoruro de boro se vende comercialmente como un gas bajo altas presiones en dos tamaños de cilindros de acero, comercialmente el trifluoruro de boro se comprime con aceite como lubricante; por lo consiguiente no se puede

usar con oxígeno bajo presión, ni se debe introducir oxígeno dentro de las -- líneas, válvulas, calibradores, etc., que contengan trifluoruro de boro, para evitar una explosión (137).

Los ajustes de válvulas y tuberías deben ser lo suficientemente fuertes para resistir presiones muy elevadas. El sistema debe estar completamente seco, se tiene que hacer un calentamiento con aire seco durante un tiempo razonable antes de admitir trifluoruro de boro. El trifluoruro de boro puede -- reaccionar instantáneamente con cualquier mezcla que se encuentre en el sistema. En caso de utilizar trifluoruro de boro gaseoso y seco deben usarse tubos de aluminio y tubería de acero fraguado.

En las líneas de baja presión y baja temperatura se recomienda usar acero maleable, tubería de cobre y bronce, también se puede usar vidrio, de preferencia Pyrex. En conexiones de baja presión puede usarse tubo de hule de pared gruesa, aunque se recomienda usarla temporalmente porque después de un tiempo el hule se vuelve duro y quebradizo como resultado de la acción del -- trifluoruro de boro.

En caso de que vaya a utilizarse el trifluoruro de boro como gas húmedo o en soluciones diluidas, debe usarse tubería de cobre, tubos de Saran, hule duro, cera, parafina y vidrio Pyrex (61, 138, 139, 140, 141)

Las válvulas de salida deben estar empacadas con asbesto, grafito, - nunca deben empacarse con materiales de hule, fibra, materiales polimeriza - bles o que contengan grupos oxidrilos ya que ellos son atacados por el tri - fluoruro de boro.

Para recibir el trifluoruro de boro gaseoso se necesitan bajas presio - nes y líquidos en los cuales el trifluoruro de boro tiene poca solubilidad, -- porque si se usan compuestos insaturados puede haber una polimerización.

Los cilindros que contienen trifluoruro de boro están equipados con válvulas de cilindro especiales, las cuales son válvulas de vaciado y no se debe intentar usarlas como válvulas de control. La importancia principal de esta válvula es que en posición cerrada el tallo completo y el envase montados se pueden quitar y sustituir aún cuando el cilindro esté bajo presión. Esto se hace para tener la bujía completamente separada del tronco. Para abrir la válvula antes de quitar el alambre, soltar el empaque de nuez lentamente, hasta estar seguro de que está libre, y entonces apretar, enséguida asegurarse de que la rodaja manual no regresa. Se quita el alambre y se revisa cuidadosamente la parte final del tronco, una ruptura accidental del empaque de nuez o encogimiento del empaque en tránsito puede permitir que el tronco se desvíe de su posición, cuando el alambre se quita, significa que la rodaja manual gira libremente como si la válvula tuviera el tronco roto. La llave del tronco puede meterse en la abertura de la bujía, esto lleva al tronco a la posición adecuada y cuando la rodaja manual esté fija, el empaque de nuez se puede apretar (142) .

Es conveniente, que cuando se abra una válvula que ha estado cerrada por largo tiempo, se agarre la válvula de nuez con una llave inglesa, mientras se abre la válvula.

Los aparatos que se usan en el laboratorio deben ser con tubería de cobre y como esto es muy difícil se sugiere usar aparatos de vidrio con conexiones de vidrio Pyrex, pueden usarse juntas cónicas para conectar las partes del aparato y para prevenir roturas deben lubricarse con vaselina o grasa (22) . Los equipos que no son resistentes al trifluoruro de boro pueden utilizarse diluyendo el trifluoruro de boro tanto como sea posible, puede también solucionarse el problema descargándose dentro de un tubo largo conectando al sistema una corriente lenta de un gas inerte al trifluoruro de

boro como son : nitrógeno, aire seco y dióxido de carbono.

5.- T O X I C I D A D

El trifluoruro de boro concentrado puede causar quemaduras en la piel similares a las causadas por el ácido fluorhídrico, aunque menos severas.

El trifluoruro de boro es un fuerte irritante pulmonar. La toxicidad del gas en el hombre no se ha reportado, pero se han hecho pruebas con animales de laboratorio y los resultados han variado desde una inflamación pulmonar (neumonitis) hasta la muerte. Se ha reportado un valor de 0.3 ppm como límite (143).

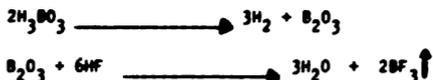
Una inhalación prolongada de trifluoruro de boro produce también fluorosis dental. No se han observado efectos crónicos en trabajadores expuestos a pequeñas cantidades del gas en intervalos frecuentes durante un período mayor de 7 años (144).

Marcovitch recientemente encontró que el trifluoruro de boro tiene alta toxicidad para una variedad de insectos, inclusive gorgojo de madera, gorgojo de habichuela, chinches y cucarachas (145).

El trifluoruro de boro es altamente irritante a los ojos y a las membranas mucosas.

TECNICAS DE ANALISIS

El boro que existe en la muestra, siempre se arrastra en forma de ácido bórico por la sílice hidratada. El óxido bórico que se forma en la calcinación se volatiliza, también con el tratamiento con ácido fluorhídrico :



y esta pérdida de peso se podría decir que es por la sílice (146).

La separación del boro de la sílice, puede realizarse antes de la deshidratación, tratando el residuo casi seco con metanol, con lo que se volatiliza el trimetil borato :



Cuando en la muestra hay fluoruros, se produce una pérdida de sílice en forma de tetrafluoruro de silicio, en el tratamiento ácido preliminar de la muestra y en la evaporación para la separación de la sílice. En presencia de fluoruros, debe usarse un material de plástico para la descomposición de la muestra y se puede evitar prácticamente la pérdida del silicio, cubriendo la cápsula de ataque con una tapa de platino, con objeto de mantener saturada de vapor de agua la atmósfera de la cápsula, con ésto tiene lugar la hidrólisis del fluoruro de silicio.



Volatilizándose el ácido fluorhídrico por calentamiento en presencia de ácido perclórico hasta obtener abundantes humos.

El ácido bórico es un ácido débil y no puede valorarse directamente con una base. Sin embargo, en presencia de polihidroxicompuestos como manitol, glu-

cosa o glicerina, el borato forma complejos y el ácido puede valorarse con una base y fenoltaleína, actuando como ácido monoprótico.

El boro puede volatilizarse como trifluoruro de boro, naturalmente, el método del fluoruro no permite la separación entre boro y silicio. Cuando se requiere esta separación, el boro en forma de borato o ácido bórico, se calienta con metanol o etanol y ácido sulfúrico.

Se destila el metil borato, que se puede absorber en un álcali y se valora volumétricamente.

Se ha hecho una revisión de la literatura respecto a los métodos para la determinación del boro en compuestos orgánicos volátiles y esto ha revelado el hecho de que algunos de los métodos son poco precisos y otros son largos y fastidiosos. En alimentos y fertilizantes se presenta comunmente el boro como ácido bórico o borax, el cual es menos volátil que los compuestos alifáticos de boro y la materia orgánica puede ser destruída a cenizas en presencia de sustancias alcalinas. Este método obviamente no se puede aplicar a compuestos orgánicos los cuales se volatilizan antes de descomponer u oxidarse (147) .

Se han hecho diversos intentos por analizar boro con flúor presente, Bowlus y Niewland analizaron boro en trifluoruro de boro con un 6% de error usando el método de descomposición de Carius (148) .

Pflaum y Wenzke (149) , usaron la bomba de fusión de Parr con una mezcla oxidante de peróxido de sodio, azúcar y clorato de potasio, La concentración alta del álcali causó dificultades en la determinación de flúor, pero fueron eliminadas por adición de cloruro de amonio. Por lo que, para la determinación de boro se usa sosa cáustica, base fuerte para quitar el ión amonio. Snider, Kuck y Johnson (150) , usaron la bomba de fusión de Parr, para la determinación de boro en áci--

dos borfnicos, obtuvieron buenos resultados, pero la bomba de fusión tiene la limitación de una muestra de un máximo de 0.3g y la introducción de grandes cantidades de reactivos, la digestión con peróxido de hidrógeno y la subsecuente evaporación y fusión con hidróxido de sodio es tiempo perdido e involucra el uso de grandes cantidades de reactivos.

A continuación se describen los métodos de análisis, propuestos por diferentes autores.

1.- De acuerdo al método D-129-39 de la ASTM (151), se usa 1g de muestra en la bomba de oxígeno de Parr, adicionándole 1g de carbonato de sodio al agua de la bomba.

Se pueden usar sustancias volátiles en una cápsula de gelatina. Después de la oxidación, la solución alcalina que contiene al boro en forma de borato de sodio, se evapora hasta aproximadamente 25 ml de su volumen y se transfiere a un matraz de 500 ml. acidulándose con ácido clorhídrico 3M usando rojo de metilo como indicador y de 3-5ml. de exceso de ácido, la solución se calienta aproximadamente 20 minutos en reflujo para liberar CO₂, enfriando y llevando a neutralización con carbonato libre de sosa. Cuando el ácido clorhídrico 0.1N se adiciona, debe haber un vire a rosa y la solución se titula finalmente con hidróxido de sodio 0.1N en presencia de manitol, usando fenolftalefina como indicador. Los resultados se calculan de la siguiente forma :

$$\%B = \frac{\text{mlNaOH} \times N \times 0.001082 \times 100}{\text{peso de la muestra}}$$

2.- De acuerdo con Hillebrand y Lundell (152), la titulación del óxido bórico con hidróxido de sodio es incorrecta cuando se calcula directamente del contenido de hidróxido de sodio; por otro lado la solución 0.1N de hidróxido de sodio se estandariza usando óxido bórico puro y seco. Se hace una prueba sencilla a los reactivos que se utilizan, determinando las diferencias entre los pun -

tos finales del rojo de metilo y la fenolftalefna. La exactitud que se obtiene es de una parte en cien del porcentaje de boro que se encuentra en la muestra.

Los análisis de boro, se han hecho a base de calentamiento de una muestra con ácido nítrico fumante en un tubo sellado a 200°C durante dos horas y titulando el ácido bórico formado. Las combustiones se efectúan en un tubo con un poco de papel de asbesto y empacado con una mezcla de dos partes de óxido de cobre y una parte de cromato de plomo.

Todas las determinaciones de los pesos moleculares, excepto del anhídrido acético, se han hecho por el método de densidad de vapor de Victor Meyer la mayor parte de los compuestos se encuentran completamente disociados en la fase vapor.

3.- Kraus y Brown (153), obtuvieron varios amino derivados de trifluoruro de boro y analizaron por separado flúor, boro y nitrógeno de acuerdo a su estructura. El análisis de flúor y boro indica la necesidad de un método más seguro. Bowls y Niewland (154), analizaron boro con un 6% de error, por descomposición de una muestra debido a un continuo calentamiento con ácido nítrico fumante en un tubo sellado, titulando el ácido bórico formado con una base y manitol, de acuerdo al procedimiento estandar (155).

4.- Vaughn y Niewland (156), presentaron un nuevo método de análisis para fluoruros orgánicos, usando sodio en amoníaco líquido, sin embargo estos compuestos analizados no contienen boro.

Existen muchas dificultades para el análisis de compuestos que contienen boro y flúor. Las fusiones de las muestras con carbonatos alcalinos (157), fué un tanto exitosa, como había dificultad en la descomposición de los compuestos y tuvieron evidentemente algunas pérdidas por la volatilización se decidió -

finalmente destruir la materia orgánica por combustión en una bomba Parr de azufre con una mezcla oxidante de Na_2O_2 , clorato de potasio y azúcar.

La mayor parte de los compuestos orgánicos de trifluoruro de boro son - sustancias delicuescentes fumantes, líquidos o sólidos los cuales interaccionan instantáneamente con la mezcla fusionada. El remedio ha sido pesarlos en cápsulas de gelatina y ponerlos en la bomba, después cerrarla. La cápsula se destruye completamente por la ignición y no interfiere con la combustión cuantitativa del compuesto.

Cuando los productos de la fusión se disuelven en agua, se obtiene una solución que contiene una alta concentración de hidróxido alcalino y carbonato, esta solución interfiere con la precipitación del CaF_2 . Se ha hecho el intento de quitarlos por tratamiento con ácido clorhídrico, pero se obtienen resultados mínimos de flúor. De acuerdo con Mellor (158), es posible que el ión fluoro - borato estable se forme y no se rompa completamente por las soluciones débilmente alcalinas permisibles para la precipitación de CaF_2 , cualquier explicación - de alguna concentración apreciable de ión hidrógeno resulta en valores bajos de flúor. Aunque si bien el ácido acético u otros ácidos débiles son apropiados - para destruir hidróxidos y carbonatos sin causar grandes concentraciones de ión hidrógeno, ellos interfieren con la subsecuente titulación de boro.

El método finalmente elegido, destruye el carbonato y álcali por ebullición de la solución en cloruro de amonio.

Existe problema en la coagulación propia del precipitado de CaF_2 , pero éste se soluciona por el uso de filtros aceleradores de Fisher. Se encontró que el CaF_2 se filtra de igual manera, sin la adición de hidróxido de amonio; de -- acuerdo con el método de Carriere y Rovantet (159), la coprecipitación de flúor

y carbonato (160), es necesaria y ha sido estudiada en esta época sobre fundamentos teóricos por Mougnaud y otros (161).

Clarke y Bradshaw (162), han mostrado que el método CaF_2 puede dar -- buenos resultados sustituyendo el filtro por el papel pulpa para la coprecipitación y el subsecuente lavado con ácido acético.

La siguiente dificultad es por la presencia del exceso de cloruro de amonio en el filtrado que contiene boro. El ión amonio causa la aparición prolongada del punto final, por una acción amortiguadora.

Esto se soluciona por la adición de una solución de hidróxido de sodio concentrada, ebulviendo hasta que los vapores cesen de afectar al papel tornasol. El ión calcio en exceso en la precipitación de CaF_2 , el cual precipita parcialmente como hidróxido, se soluciona por filtración, la solución se transfiere a un matraz volumétrico y partes alícuotas se titulan por el método estándar, usando manitol (155), se obtienen excelentes resultados en % de boro.

El procedimiento experimental como se decidió finalmente es como sigue :
Aproximadamente se pesa un gramo de muestra en una cápsula de gelatina No.00 y se pasa al vaso de la bomba de azufre Parr del tipo de ignición eléctrica, justo con una mezcla fundida de 10g de Na_2O_2 y 1g de KClO_3 y 0.5g de azúcar. La bomba se cierra fuertemente, se agita bien y se corta con corriente directa o alterna de cerca de 20 volts y 8 amperes. Para la fusión con alambre se usa un alambre de acero estándar, para no introducir impurezas adicionales. La bomba una vez completamente caliente se sumerge en agua fría hasta que se pueda manejar. El vaso se quita entonces y el contenido se vacía a otro vaso de 400 ml., cubriéndolo con agua y calentando suavemente. Hervir después durante unos pocos minutos para coagular los hidróxidos metálicos pesados desde el vaso y el alambre fundido, la solución se filtra

Se pesan aproximadamente 15 g de cloruro de amonio y se introducen a la solución, la cual se hierve hasta que el olor del amonio no persista prolongadamente durante una o dos horas. Si se forma un nuevo precipitado durante la ebullición, éste se filtra antes de continuar.

A la solución caliente se le adiciona 10 ml., de una solución de nitrato de calcio 2N gota a gota con agitación constante. Este evita un exceso grande de iones calcio para rebajar la solubilidad del precipitado.

Ocasionalmente es necesario agregar 1 ml. de hidróxido de amonio aproximadamente 3N para ayudar a la coagulación del precipitado. La solución se enfría en corriente de agua y se filtra usando una succión fuerte y un filtro platinado.

El filtrado se reserva para el análisis de boro. El volumen del lavado no puede exceder de 50 ml. El papel que contiene el precipitado se seca a 110°C y se funde a peso constante en un crisol de platino.

Al filtrado se le adiciona suficiente NaOH 4N para producir un precipitado de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y carbonato. La solución se hierve hasta que los vapores no afectan prolongadamente al papel tornasol rojo, se filtra dentro de un matraz volumétrico de 250 ml. Después se diluye hasta la señal del matraz, se mezcla cuidadosamente con agitación, se toma una parte alícuota de 50 ml. y esta porción se titula a neutralidad con anaranjado de metilo, usando ácido clorhídrico 0.1N. El resto de la solución se neutraliza con una cantidad equivalente de ácido clorhídrico, pero sin adicionar anaranjado de metilo.

La cantidad necesaria de manitol se adiciona junto con unas cuantas gotas de fenolftaleína y la solución se titula hasta la primera coloración débil de rosa a rojo con NaOH 0.1N (libre de carbonato) se lee en la bureta y se calcula % de boro.

5.- Gaestel y Hure (163), presentaron un nuevo método de análisis usando igualmente la bomba de oxígeno, el procedimiento es el siguiente:

Muestreo.- Un alambre de fusión de aproximadamente 10 cm., se ahunda dentro de la cápsula, dejando la parte final del alambre fuera. La cápsula y el alambre se pesan con exactitud. La muestra embotellada se abre un rato mientras que se llena con nitrógeno por medio de una pipeta. Una muestra de aproximadamente 0.2 g se saca con la pipeta y se transfiere a la cápsula de gelatina ya tarada. Se tapa la cápsula inmediatamente y se pesa.

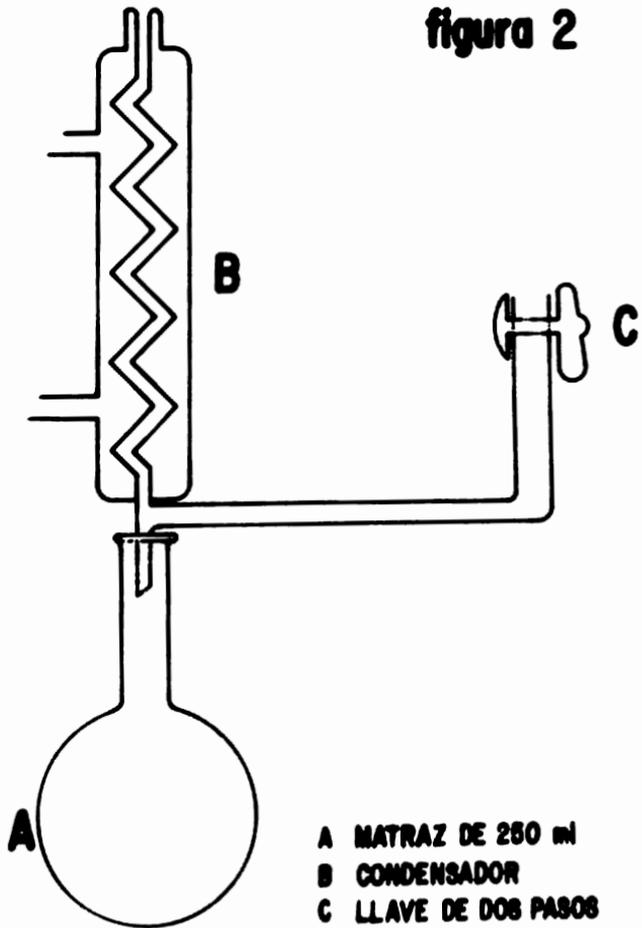
Combustión.- Los electrodos de la bomba atacan la parte final de la mezcla de fusión. Un frasco de 10 ml. se llena con una solución de carbonato de sodio al 5% y se pone verticalmente frente al muro en la base limpia y seca de la bomba. La bomba se ensambla y se inyecta oxígeno.

Mientras se sumerge en un baño, el contenido de la bomba se enciende eléctricamente. Después de unos cinco minutos de enfriamiento la bomba se inclina para permitir que el carbonato de sodio del frasco tenga contacto con los gases en combustión. La bomba se deja en el baño de enfriamiento durante cinco horas.

Preparación de la solución.- La presión de la bomba se baja lentamente para evitar pérdida de líquido, el contenido de la bomba se lava cuidadosamente en el fondo de un matraz redondo de 250 ml. libre de boro. La solución se ajusta a un pH entre 1 y 4 con ácido clorhídrico. El condensador se conecta al frasco y el nitrógeno entra a través de la llave de dos pasos.

El contenido del matraz se calienta a ebullición con una corriente constante de nitrógeno y se adiciona una solución de permanganato de potasio gota a gota hasta que la solución mantenga un color púrpura permanente después de varios minutos de ebullición; esto indicará que la oxidación ha concluido. La solución de --

figura 2



sulfito de sodio saturada se adiciona gota a gota hasta que la solución empiece a decolorar. La ebullición y reflujo se continúa durante cinco minutos.

Titulación.- El matraz y su contenido se enfrían a temperatura ambiente y el condensador se enjuaga con agua destilada. El agua se recoge en el matraz de destilación. El contenido en el matraz de destilación se lava. La solución - se titula con hidróxido de sodio estándar en presencia de manitol se usa un potenciómetro para determinar el punto final.

C A L C U L O S :

$$\%B = \frac{\text{ml NaOH} \times N \times 0.1082}{\text{peso de la muestra}}$$

6.- Se ha reportado el proceso desarrollado por Swinehart, Bumblis y -- Flísik (164), y estudiada por Booth y Martin (165), para la muestra y análisis de trifluoruro de boro, el cual incluye los siguientes procedimientos :

a.- Muestrear los gases solubles e insolubles en agua y cantidad de muestra.

b.- Determinación de aire, como material insoluble en solución de cloruro de sodio al 30%.

c.- Determinación de dióxido de azufre por adición de exceso de solución estándar de yodato yoduro y una titulación con solución estándar de tiosulfato.

d.- Determinación de tetrafluoruro de silicio por una titulación complejo alcalimétrico.

e.- Determinación de S_2O_3 por precipitación como sulfato de bario.

f.- Análisis para trifluoruro de boro por titulaciones de neutralización diferencial para los diferentes constituyentes ácidos.

El trifluoruro de boro se puede determinar cuando se presenta en mezcla con tetrafluoruro de silicio por su absorción en fluoruro de níquel (166), o - acetil fluoruro (167).

El último proceso se desarrolló para uso en los estudios de la sección transversal nuclear, empleando trifluoruro de boro como un gas de referencia. El trifluoruro de boro presente en éteres líquidos orgánicos se ha determinado por calentamiento de la muestra con fluoruro de sodio, evaporación a sequedad y pesando el fluoroborato de sodio que se forma, la exactitud es de -0.5% (168).

El ácido fluorhídrico libre, un ácido moderadamente fuerte, se puede titular directamente con sosa cáustica usando fenolftaleína como indicador.

Esta técnica fue usada en 1893 por Meslaus (169), para el ácido fluorhídrico derivado de compuestos orgánicos. Otros investigadores también han titulado ácido fluorhídrico con hidróxido de sodio y fenolftaleína como indicador.- Minteler (170), fue el primero en demostrar que el anaranjado de metilo es poco satisfactorio como indicador para titulación alcalimétrica de ácido fluorhídrico.

Swinehart, Bumbis y Flisik (165), analizaron trifluoruro de boro y - varias impurezas del mismo. Para determinar trifluoruro de boro se pesa una muestra dentro de agua; se le adiciona cloruro de calcio neutral, titulado en frío con sosa cáustica, se lleva la solución hasta ebullición, calentando a 90°C durante 10 minutos y nuevamente titular usando fenolftaleína como indicador.

Para la separación de ácido fluorhídrico y ácido bórico se adiciona un exceso de cloruro de calcio a las soluciones en ebullición de las sales alcalinas de los dos ácidos.

El precipitado se filtra y se lava con agua caliente. El residuo que contiene fluoruro de calcio, borato y carbonato, se quema lentamente y se trata

con ácido acético diluido, el acetato de calcio y el borato se disuelven, puesto que el fluoruro insoluble se quita y se puede filtrar y determinarse.

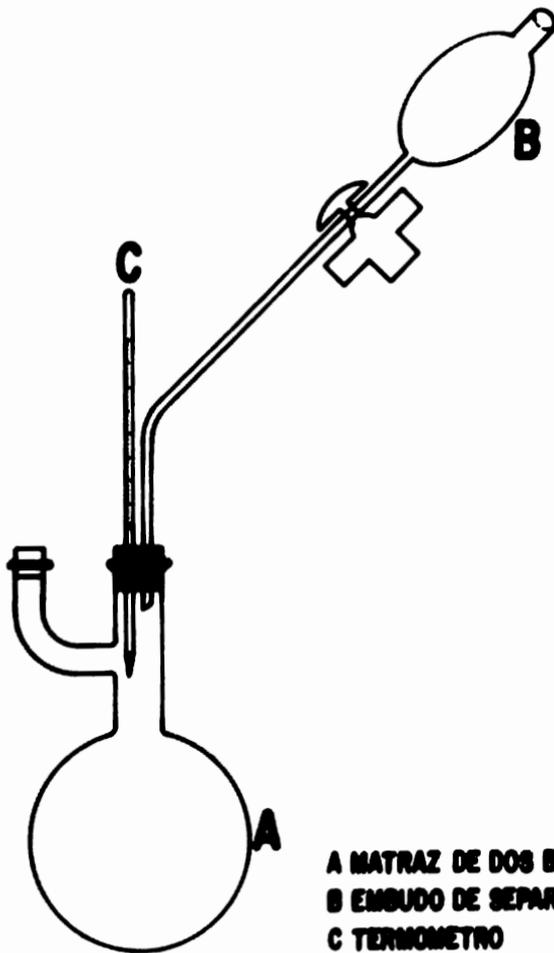
7.- Separación por el método de destilación.- La determinación del fluoruro descubierto por Willard y Winter (171), se basa en el aislamiento del fluoruro exacta y prontamente de materiales entremetidos por destilación como ácido fluorsilícico, el cual puede ser subsecuentemente estimado colorimétricamente - - por el decoloramiento de circonio-alizarina o por titulación con torio o nitrato cerioso.

La estimación de pequeñas cantidades de flúor es difícil porque, a menos que la propia fijación sea usada, el flúor se perderá en las cenizas o no se volatilizará completamente cuando las cenizas se destilen en ácido perclórico. Winter recomienda acetato de magnesio como el fijador más satisfactorio en el método siguiente:

Preparación de la muestra.- Poner de 5-25g de material, de acuerdo al - - contenido de flúor, en un crisol o un plato de porcelana, adicionar 5% de solución de acetato de magnesio para humedad completa. Secar en un horno durante un - - mínimo de 24 horas, y las cenizas en una mufla a rojo lento, limpiar las cenizas del frasco de destilación.

Proceso.- Lavar el crisol o el plato varias veces con agua y una pequeña cantidad de ácido sulfúrico, adicionando la solución de lavado al matraz. Conectar el aparato de acuerdo a la figura # 3, quitar el tapón, adicionar el ácido sulfúrico lentamente hasta que la efervescencia cese y entonces adicionar aproximadamente 12 ml. más de ácido sulfúrico. Tapar y hervir a 135-140°C y recibir - el destilado en un matraz volumétrico de 100 ml. Cuando la temperatura del líquido alcance 135°C se gotea lentamente suficiente agua desde el embudo para compensar el agua destilada y mantener la temperatura a 135°C. La destilación requiere su-

figura 3



**A MATRAZ DE DOS BOCAS
B EMBUDO DE SEPARACION
C TERMOMETRO**

pervisión constante. Después el matraz de 100ml se llena (destilado I) se colectan otros 50 ml., (destilado II) para asegurarse que todo el flúor ha sido volatilizado.

Churchill, Bridges y Rowley (172), señalan que los fosfatos pueden interferir en esta determinación, para algunos productos (especialmente productos de comida) los fosfatos son posiblemente reducidos de tal manera que sean fácilmente llevados en el destilado. Ellos recomiendan una doble destilación de flúor, desde las cenizas del material. La primera puede ser hecha con ácido sulfúrico para eliminar riesgo, por algún material carbonoso que pueda estar presente y la segunda destilación se puede hacer con ácido perclórico a 135°C. Este proceso produce un destilado libre de sulfato y fosfato. Debe tenerse mucho cuidado en todas las destilaciones y operaciones en las cuales el ácido perclórico se emplea, porque hay peligro de explosión.

8.- Método del Ácido Carmínico.- En la Spand Standard Methods (173), se describe un método llamado del ácido carmínico, este método consiste en formar un complejo con boro en solución fuertemente ácida con el ácido carmínico, también conocido como rojo carmínico. Esta reacción se obtiene en ácido clorhídrico concentrado o en ácido sulfúrico arriba de 90%. El color cambia del rojo brillante característico del rojo carmínico al púrpura o azul. No hay interferencia para germanio, molibdeno, cerio, silicatos, amonio, fluoruro, calcio, magnesio, sodio, potasio, cloruro, fosfato, acero, aluminio, berilio, hierro o fierro, vanadio o uranio. El ácido sulfúrico se puede reemplazar por una mezcla de ácido acético y anhídrido acético.

Procedimiento.- Disolver una muestra que contenga menos de 0.5 mg de boro en 30ml de un solvente de 48g de cloruro de aluminio hexahidratado y 33ml de ácido clorhídrico concentrado por 100ml, adicionar 30ml de etanol al 95% y extraer

un volúmen de 60ml con 60ml de éter.- Evaporar una parte alcuota de 25ml del éter extraído, con un mililitro de muestra que contenga no arriba de 0.015mg de boro se coloca en un tubo y se le adiciona 5ml de ácido sulfúrico concentrado - y 5ml de una solución de 150 mg de ácido carmínico por litro en ácido sulfúrico concentrado, cubrir el tubo para protegerlo del aire atmosférico. Agitarlo bien y dejar reposar durante 5 minutos. Leer a 575mu contra una solución de referencia.

9.- En la misma referencia anterior (173), se describe otra reacción - entre el fluoruro y los iones circonio, en este método se visualiza claramente - que la proporción de la reacción está influenciada generalmente por la acidez de la mezcla de reacción, por el aumento de la proporción de ácido en el reactivo, la reacción puede hacerse prácticamente instantáneamente, bajo estas condiciones, el efecto de varios iones difiere de los métodos convencionales de alizarina. La selección del colorante para este método rápido de fluoruro está gobernada grande mente por el resultado de tolerancia para estos iones. El aparato que se necesita es un equipo de colorimetría:

a.- Un espectrofotómetro, para usar a 570mu provisto de un camino iluminado de menos un centímetro.

b.- Filtro fotómetro, provisto de un camino iluminado de menos un centímetro y equipado con un filtro amarillo verdoso teniendo una trasmitancia máxima de 550 a 580mu.

Los reactivos adecuados para este proceso son los siguientes:

a).- Solución estándar de fluoruro

b).- Solución de Spands: Disolver 958 mg de 2 parasulfofenilazo 1,8 dihidroxí 3,6 naftalen disulfonato de sodio en agua destilada y diluirlo a 50 mililitros

tros. Esta solución es estable indefinidamente si se protege de la luz directa del sol.

c).- Solución ácida de circonil: disolver 133mg de cloruro de circonil octahidratado, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, en 25ml de agua destilada. Adicionar 1350 ml de ácido clorhídrico concentrado y diluirlo a 500ml con agua destilada.

d).- Reactivo de ácido circonil-Spands: mezclar volúmenes iguales de solución Spands y reactivo ácido circonil para producir un reactivo, que es estable durante dos años.

e).- Solución de referencia: adicionar 10ml de solución Spands a 100ml de agua destilada. Diluir 7ml de ácido clorhídrico concentrado en 10ml de agua destilada y adicionarlo a la solución Spands diluida.

La solución resultante, usada para el sitio 0 de referencia del espectrofotómetro o fotómetro, es estable y puede usarse indefinidamente.

Esta solución de referencia se puede eliminar conforme el uso si se desea.

f).- Solución de arsenito de sodio: disolver 5g de arsenito de sodio en un litro de agua destilada (solución tóxica, tomar con cuidado para evitar ingestión).

Procedimiento: a.- Para preparar la curva estándar se prepara fluoruro estándar en el rango de 0 a 1.40mg/l, por dilución de cantidades apropiadas de la solución estándar de fluoruro en 50ml con agua destilada.

Se miden en una pipeta 5ml de solución Spands y 5ml de reactivo ácido circonil, o 10ml de la mezcla de ácido circonil-Spands para cada estándar y bien mezclado, agitando cuidadosamente para evitar contaminación durante el proceso. Se pone el fotómetro a 0 de absorbancia con la solución de referencia y se obtienen las lecturas de absorbancia de los patrones inmediatamente. Se traza una curva con la relación de absorbancia del fluoruro. Se prepara una nueva curva patrón

siempre que se forme una masa fresca de reactivo o se desee una temperatura patrón diferente. Si no se usa solución de referencia, se pone el fotómetro en un punto convenientemente establecido con un fluoruro estándar preparado.

b.- Si la muestra contiene cloro residual, éste se elimina por adición de una gota de solución de arsenito de sodio por cada 0.1mg de cloro.

c.- Se usa una muestra de 50ml o una alícuota diluida en 50ml. Se ajusta la temperatura de la muestra a la usada en la curva estándar. Se adicionan 5ml de solución Spands y 5ml del reactivo ácido circonil o 10ml de la mezcla -- circonil-Spands, llevándolo a cabo cuidadosamente para prevenir contaminación durante el proceso; se lee la absorbancia inmediatamente localizando primero el punto de referencia del fotómetro. Si la absorbancia baja más del rango de la curva patrón se repite el procedimiento usando una pequeña parte alícuota.

CALCULOS:

$$\text{mg/lit F} = \frac{A}{\text{ml}} \times \frac{B}{C}$$

En donde: A = ug de F determinados fotométricamente. La razón B/C se aplica solamente cuando una muestra se diluye a un volumen B, y una alícuota C se toma de ésta para el desarrollo del color.

Presición: Una muestra sintética, que contiene 830ug/l de F, se puede determinar por el método Spands con una desviación estándar relativa de 8% y un error relativo de 1.2%. Una segunda destilación directa de la muestra, arroja una desviación estándar relativa de 11% y un error relativo de 2.4%.

Otra muestra sintética, que contiene 570ug/l F, 10mg/l Al, 200 mg/l sulfato y 300 mg/l de alcalinidad total, se puede determinar por el método de Spands, con una desviación estándar relativa de 16.2% y un error relativo de 7% sin hacer destilación. Haciendo la destilación directa de la muestra, la desvia

ción estándar relativa es de 17.2% y el error relativo de 5.3%

Una muestra sintética, que contiene 680ug/l F, 2mg/l Al, 2.5mg/l de hexametáfosfato de sodio, 200 mg/l de sulfato y 300 mg/lit de alcalinidad total, puede determinarse por el mismo método encontrándose una desviación estándar - relativa de 12.8% y un error relativo de 5.9% (173).

10.- Determinación de flúor y boro en soluciones fenólicas de trifluoruro de boro.- Rozycka y Jadwiga Chmiel (174), muestran otro método de análisis para boro y flúor pesando 2g de muestra de la solución por analizar, se diluyen en 30ml de agua y se trata con 25ml de cloruro de calcio 2M, titulándose con solución de hidróxido de sodio 0.5M con anaranjado de metilo como indicador. La solución se hierve bajo reflujo durante una hora y se repite la titulación, el contenido de flúor se calcula de la suma de las dos titulaciones. Esta solución se trata con 20g de manitol o 30ml de solución de azúcar invertido al 50% en agua, se agrega azul de bromo tímolo como indicador y el ácido bórico se titula con solución de sosa 0.5M.

11.- Otro análisis de boro que se puede seguir por el método del ácido carmínico descrito (173), es el siguiente: Se disuelve una muestra de - - - aproximadamente 0.5mg en 30ml de tricloruro de aluminio y 33ml de ácido clorhídrico concentrado; se lleva hasta 100ml con agua y enseguida se añaden 30ml de alcohol al 95%, se extraen 60ml con 60ml de éter, se evapora 25ml del extracto etéreo y se determina boro.

12.- Howell Furman (175), demuestra que el fluoruro puede separarse de otros constituyentes en agua, por destilación de ácido fluorhídrico desde una solución de la muestra en un ácido con un punto de ebullición elevado. La recuperación cuantitativa de flúor es aproximada, usando un volumen relativamente grande de muestra.

Los aparatos de destilación consisten de una base redonda de un litro, de cuello largo Pyrex, un tubo conectado, un condensador eficiente, un termómetro adaptado y un termómetro de 200°C, este aparato se ilustra en la figura \approx 4. Los puntos críticos son aquellos que pueden afectar la recuperación completa de flúor, tales como obstrucción en el camino del vapor que atrapan al líquido en - el condensador y el adaptador, y condiciones que pueden mejorar o aumentar el - valor del sulfato llevado en esta apreciación, el uso de un protector de asbesto o un aparato similar se recomienda para proteger la parte superior del matraz de destilación de la flama del mechero. Si se desea, este aparato se puede modificar de manera que el calentamiento sea automáticamente cortado cuando la destilación sea completa.

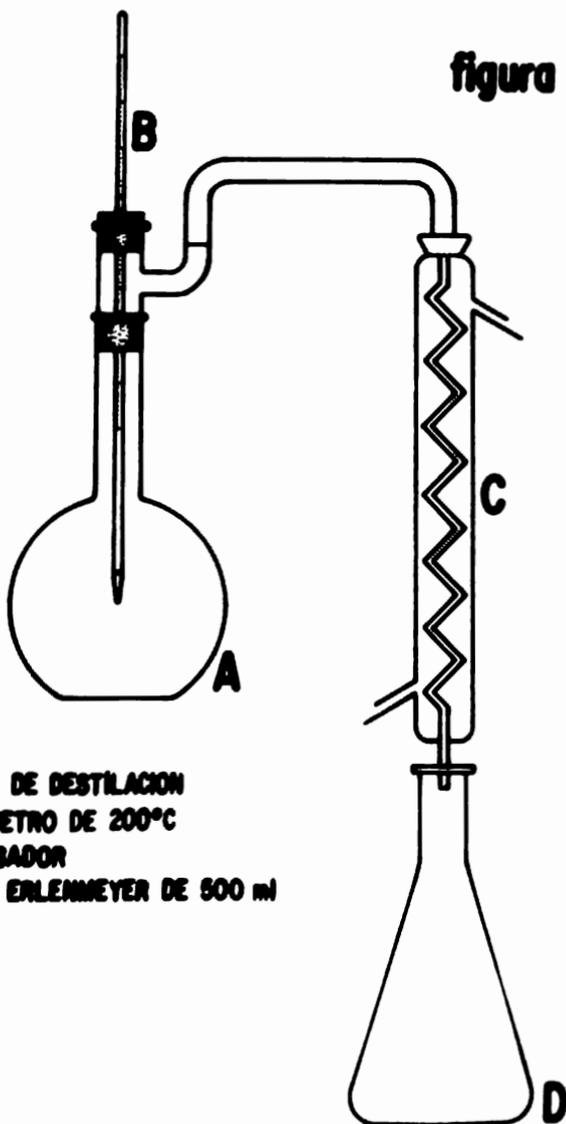
Los reactivos que pueden usarse son:

- a.- Acido sulfúrico concentrado
- b.- Cristales de sulfato de plata

Procedimiento: se ponen 400ml de agua destilada en el matraz de destilación y se adicionan cuidadosamente 200ml de ácido sulfúrico concentrado, agitando hasta que el contenido del matraz esté homogéneo. Enseguida se adicionan de 25 a 35 cuentas de vidrio y se conecta el aparato como se muestra en la figura \approx 4, - asegurándose de que todas las juntas estén selladas. Se empieza calentando lentamente y se aumenta la temperatura tanto como la eficiencia del condensador lo permita (el destilado tiene que enfriarse) hasta que la temperatura del contenido del matraz alcance exactamente 180°C, se descarta el destilado. Este proceso sirve para quitar la contaminación del fluoruro y adaptar la porción agua-ácido para subsecuentes destilaciones.

Después se enfría la mezcla ácida restante del paso explicado en el párrafo anterior y se adiciona 300ml de muestra, mezclar completamente y destilar - -

figura 4



- A MATRAZ DE DESTILACION**
- B TERMOMETRO DE 200°C**
- C CONDENSADOR**
- D MATRAZ Erlenmeyer DE 500 ml**

hasta que la temperatura alcance 180°C, para prevenir el arrastre del sulfato, - no se permita que la temperatura exceda los 180°C.

Adicionar sulfato de plata al matraz de destilación a razón de 5mg por miligramo de cloruro cuando se destilan muestras de mucho cloruro. Usar la solución de ácido sulfúrico en el matraz repetidamente hasta que los contaminantes - de las muestras de agua acumuladas hayan desaparecido.

Lávese con 300ml de agua destilada y combine los dos destilados de fluoruros. Si es necesario, repita la operación de flujo hasta que el contenido de - fluoruro de los destilados esté a un mínimo. Incluya el fluoruro adicional recuperado con la primera destilación.

13.- Grosse (176), encontró que absorbiendo trifluoruro de boro en - una solución acuosa de fluoruro de sodio, se forma fluoroborato de sodio y éste - puede ser detectado por alguna de las pruebas para fluoroboratos.

El ácido fluorobórico comercial, puede contener como impurezas, ácido sulfúrico, ácido fluorosilícico, ácido bórico libre, ácido fluorhídrico, ácido mono y dihidróxifluorobórico y sólidos no volátiles.

Para determinar ácido sulfúrico, pesar en una balanza 10g de muestra - dentro de un plato de platino, evaporar en baño de agua hasta que dejen de salir los vapores blancos, la evaporación es lenta y usualmente toma cerca de dos horas para realizarse completamente, adicionar 10ml de agua y evaporar de nuevo sobre un baño de agua, repetir la adición de agua y la evaporación tantas veces -- como sea necesario, es decir mientras que el olor repugnante del ácido fluorobórico se detecte. Si el residuo es sólido por el contrario, adicionar 25ml de agua y titular con álcali estándar de 0.5N, usando fenolftaleína como indicador, de - ésta manera calcular el % de ácido sulfúrico. Si se libera ácido fluorhídrico o

ácido bórico se determinan calculando también los mililitros de álcali estándar 0.5N en base a un gramo de muestra (176).

1ml álcali normal = 0.04902g de ácido sulfúrico

Si el residuo restante después de evaporar el ácido fluorobórico, es sólido, secarlo a 105°C durante media hora y calcular el por ciento de sólidos totales. El material sólido (sales de sodio, etc.) se presenta usualmente cuando el ácido se almacena en un recipiente de vidrio.

Para analizar ácido fluosilícico, pesar 2g de muestra dentro de un tubo de platino medio lleno de agua y lavarlo dentro de un matraz de 150ml con 25ml de agua. Si se presenta HF libre, la muestra debe lavarse dentro de un matraz de plástico o de cera. Adicionar 1g de nitrato de potasio, agitando para disolver la solución y entonces adicionar 30ml de alcohol isopropílico o etílico, agitar vigorosamente, cubriendo el vaso y dejar reposar durante una hora para la precipitación completa del fluoroborato de potasio y fluorosilicato de potasio. Filtrar a través de papel o un crisol gooch y lavar con alcohol isopropílico neutro o alcohol etílico con un contenido del 2% de nitrato de potasio hasta quitar el ácido.

Este filtrado se trata con una gota de álcali 0.1N, produciendo una coloración rosa, si ya se encuentra libre de ácido. Lavar el residuo con 100 ml de agua dentro del matraz de reacción. Calentar a 40°C y digerir a esta temperatura hasta que el fluoroborato de potasio y el fluorosilicato se disuelvan. Se titula con álcali 0.5N, usando aproximadamente medio mililitro de solución de fenolftaleína como indicador, tomando como punto final la coloración rosa.

La titulación es equivalente a 4 de los 6 átomos de flúor en el ácido fluorosilícico, por lo que debe multiplicarse por 3/2 para obtener la alcalinidad total para ácido fluorosilícico y calcúlese el por ciento de ácido fluorosilícico.

Si se libera ácido fluorhídrico o ácido bórico esto se determina, calculando - también los mililitros de álcali estándar 0.5N para ácido fluorsilícico en base a un gramo de muestra.

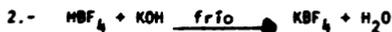
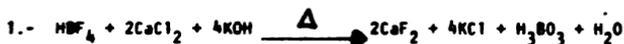
1ml álcali N = 0.02400g de ácido fluorsilícico

Para la acidez total se pesa un gramo de la muestra de ácido fluorobórico dentro de un tubo de platino pesado con un poco de agua, se lava dentro de un matraz erlenmeyer de 300ml y se diluye a 100ml. Adicionar 5g de cloruro de calcio neutro y dos gotas de anaranjado de metilo. Titular con álcali estándar 0.5N hasta un punto alcalino. Se anota esta titulación y las posteriores. Calentar la solución hasta ebullición y digerir a 90°C durante 10 minutos. Titular la solución caliente hasta aproximadamente el punto final, continuar este calentamiento y titulación hasta que solamente se necesitan 1 ó 2ml de álcali para alcanzar el punto final. Hervir la solución lentamente durante media hora, enfriar a menos de la temperatura ambiente y titular a un punto final exacto. Repetir esta ebullición y enfriar hasta que no se desarrolle más acidez. A este punto la hidrólisis de ácido tetrafluorobórico para 4 moles de ácido fluorhídrico y una mol de ácido ortobórico se considera completa. La cantidad total de álcali usada es equivalente al ácido sulfúrico, al ácido fluorsilícico, el ácido fluorhídrico libre si se presenta y al ácido fluorobórico, si el ácido fluorhídrico libre conocido está ausente, se deduce la cantidad de álcali requerida para los ácidos sulfúrico y fluorsilícico de la cantidad total de álcali usado y calcular la diferencia como por ciento de ácido fluorobórico. De otra manera, si el ácido bórico libre se determina, calcular la cantidad total de álcali. Para usarlo en los cálculos finales, designe este número de mililitros de álcali estándar 0.5N como X, para usarlos en los cálculos de ácido bórico libre o para ácido fluorhídrico libre.

1ml álcali N = 0.02194g de ácido fluorobórico

Para el ácido bórico libre o ácido fluorhídrico, pesar un gramo de muestra dentro de un tubo de platino, pesado con un poco de agua, lavar dentro de un vaso de 150ml con 25ml de agua, adicionar 10ml de solución de cloruro de calcio neutro al 15% y una gota de anaranjado de metilo como indicador. Agitar un poco y titular la solución fría con álcali estándar 0.5 normal hasta alcalinidad, calcular esta titulación y designar como Y, adicionar 20ml de glicerina neutra o -- azúcar invertida y titular hasta un color rosa, usando fenolftaleína como indicador. Calcular esta titulación y designarla como Z.

Las reacciones involucradas en las titulaciones anteriores, se efectúan de la manera siguiente :



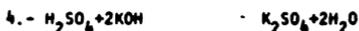
y en la presencia de cloruro de calcio se ha encontrado empíricamente que la hidrólisis parcial de fluoroborato de potasio ocurre y alcanza un equilibrio intermedio suficientemente estable para dar justamente las titulaciones Y y Z. El ácido bórico liberado por esta hidrólisis parcial de fluoroborato de potasio se puede titular de acuerdo a la ecuación 6 contribuyendo parte de la titulación Z.

Cuando se presenta exceso de ácido bórico, o constituye toda la titulación Z cuando se presenta un exceso de ácido fluorhídrico. La proporción de hidróxido de potasio para ácido bórico en la hidrólisis parcial de fluoroborato de potasio se -- puede representar por la siguiente ecuación :



es probable que se forme un hidroxifluoroborato intermedio, pero si es así se

se titula en presencia de glicerina en la misma proporción que la ecuación 2a. --
 Obviamente el álcali usado de acuerdo a las ecuaciones 2 y 2a sin un cuarto del -
 álcali usado de acuerdo a la ecuación 1 es igual al álcali usado en la hidrólisis
 parcial de fluoroborato de potasio.



Cuando existe exceso de ácido fluorhídrico, podría aparecer en los cálcu-
 los como una cantidad negativa de álcali por exceso de ácido bórico. Este valor
 se vuelve positivo y se multiplica por 4 para obtener el equivalente del álcali -
 para el exceso de ácido fluorhídrico. En este caso es necesario para substraer la
 cantidad de álcali de la acidez total junto con ésta por ácido sulfúrico y ácido
 fluorosilfícico antes de calcular para ácido tetrafluobórico.



Cálculos.- Podría recordarse que los valores de las titulaciones X, Y, Z,
 ácido sulfúrico, ácido fluorosilfícico son en términos de mililitros de álcali - -
 estándar 0.5N calculado a un gramo base, entonces:

X = ml de álcali 0.5N para acidez total

X₁ = X-ml de álcali 0.5N para H₂SO₄ -ml de álcali 0.5N para H₂SiF₆

Y₁ = Y-ml de álcali 0.5N para H₂SO₄ -ml de álcali 0.5N para H₂SiF₆

$$\frac{Z - (Y_1 - \frac{X_1}{4})}{3} = \text{ml de álcali 0.5N por exceso de H}_3\text{BO}_3$$

$$4 \frac{(Y_1 - X_1/4)}{3} - Z = \text{-ml de álcali 0.5N por exceso de HF}$$

x_1 - ml de álcali 0.5N por exceso de HF=ml de álcali 0.5N para HBF_4

$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ =ml de álcali x miliequivalente x normalidad x 100

$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SiF}_6$ =ml de álcali x meq. x normalidad x 100

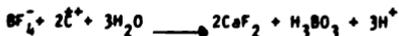
$\frac{1}{2}$ exceso de H_3BO_3 =ml de álcali x meq. x normalidad x 100

$\frac{1}{2}$ exceso de HF=ml de álcali x meq. x normalidad x 100

$\frac{1}{2}$ HBF_4 =ml de álcali x meq. x normalidad x 100

Si la materia sólida se encuentra cuando una muestra se evapora para la determinación de ácido sulfúrico, así mismo se presenta un caso especial en el -- cual los cálculos anteriores no son estrictamente válidos. La materia sólida puede contener ácido ortobórico, fluorosilicato de sodio, fluoroborato de sodio, fluoruro ácido de sodio y/o sulfato de sodio, presentando una mezcla extremadamente -- compleja para el cual no hay proceso exacto, ni los cálculos se han encontrado.-- Sin embargo, si la cantidad de materia sólida es pequeña, no hay error grave para ácido fluorobórico.

Cuando una solución acuosa de fluoroborato de potasio se hierve con un exceso de solución de cloruro de calcio, la reacción, es la siguiente :



tomaría lugar completamente con un precipitado filtrable de fluoruro de calcio, - con tal que el ión H^+ liberado se neutralice lentamente por la adición de cantidades estables de clorato de potasio y yoduro de potasio junto con un poco de metavanadato de potasio como catalizador (177-178). Para 0.2g de fluoroborato de potasio deberá adicionarse 0.25g de clorato de potasio, 2g de yoduro de potasio, 50ml de solución de cloruro de calcio molar y 0.15ml de metavanadato de potasio - 0.1N, se hierve por lo menos durante una hora, después se filtra, se lava y se -

seca el precipitado de fluoruro de calcio. La neutralización puede realizarse también adicionando acetato de sodio, a la solución en ebullición. Se reporta que el ión BF_3OH^- , se puede titular en frío con anaranjado de metilo como indicador en presencia del ión BF_4^- , y de esta forma el ión BF_4^- se puede distinguir de sus productos de hidrólisis lo que sería otro impedimento (177).

Willy Lange (179), ha encontrado que el acetato de nitrón, en ausencia de aniones interferentes, como nitratos, fluorofosfatos, percloratos, perrenatos y tungstatos, da una precipitación cuantitativa de fluoroborato de nitrón, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{HBF}_4$, y Wamsler (180), reportó que los monohidroxifluoroboratos no dan precipitados con acetato de nitrón.

Fowler (181), encontró que los trifenilfluoroboratos pueden analizarse cuantitativamente por el siguiente método : La muestra se calienta con unos cuantos mililitros de ácido sulfúrico concentrado en un matraz de destilación, luego se adicionan con cuidado 50ml de alcohol metílico seco y la mezcla se calienta por unos cuantos minutos para permitir la reacción entre el alcohol y el ácido bórico. Después se destilan fracciones sucesivas de aproximadamente 10ml de alcohol metílico y borato de metilo a través de una columna de fraccionamiento, hasta que ya no se arrastre más boro, dos o tres fracciones son suficientes. - Después de la hidrólisis del borato de metilo, el ácido bórico se titula con hidróxido de sodio en presencia de manitol.

El contenido de flúor se determina por el método de Allen y Furman (182), en el cual el precipitante es cloruro de trifenil estaño. La muestra se disuelve en hidróxido de sodio y se neutraliza con ácido clorhídrico el precipitado se elimina por filtración y el filtrado se trata con cloruro de trifenil estaño, rindiendo cuantitativamente un precipitado de fluoruro de trifenil estaño.

Bouchetal (183), ha reportado que el análisis espectrográfico de - - -

mezclas de sílice y fluoruros de boro y cloro con aire seco va de acuerdo con los resultados obtenidos por métodos químicos. Se reportó una sensibilidad de una parte en 1000.

Mc Intyre (5), determina mezclas de trifluoruro de boro y tetrafluoruro de silicio por absorción en fluoruro de níquel con el cual el último gas no reacciona.

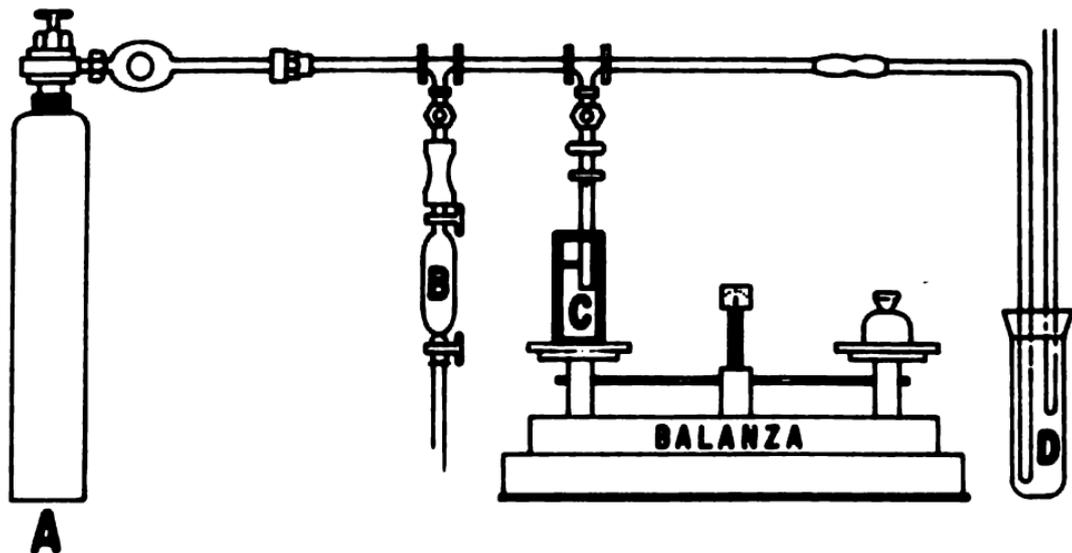
Miller (184), analiza una mezcla similar de gases por condensación -- del trifluoruro de boro con fluoruro de acetilo para dar fluoroborato de acetilo. Se encontró que el tetrafluoruro de silicio no reacciona y así puede detectarse 0.2% de tetrafluoruro de silicio como impureza.

14.- Muestreo.- Swinehart, Bumblis y Flisik (137), han desarrollado un método de muestreo y de análisis completo de trifluoruro de boro comercial, el cual da buenos resultados.

Las probables impurezas totales en trifluoruro de boro comercial, comúnmente son menores al 1% y consisten en tetrafluoruro de silicio, dióxido de azufre y aire, algún hidrógeno que se produce por reacción de ácidos sobre metales puede incluirse en el aire, trazos de trióxido de azufre, agua y ácido fluorhídrico se pueden también mencionar.

De acuerdo a la figura 5, A es el cilindro que contiene el trifluoruro de boro por analizar. Desde este punto su temperatura crítica es -12°C no hay fase líquida en el cilindro y por tanto no hay separación. B es un tubo de muestreo de 250ml de capacidad para recibir la muestra para la determinación de gases insolubles en el agua, como lo es el aire. C es el tubo de pesado, en el cual la muestra para la determinación de gases solubles en agua se recoge y pesa. D - es una trampa de seguridad (conteniendo CCl_4) para controlar la presión en el tubo múltiple.

figura 5



A CILINDRO CON BF_3 POR ANALIZAR

B TUBO DE MUESTREO

C TUBO DE PESADO

D TRAMPA DE SEGURIDAD CONTENIENDO CCl_4

Primero se fluye el sistema múltiple totalmente, por lo menos durante 5 minutos con el trifluoruro de boro de A; entonces y justamente antes de adherir el tubo B y el tubo C, se abren las válvulas 3 y 4; y se fluye también durante 15 segundos. Se determina la capacidad del tubo de vidrio de muestreo B; se limpia y se seca por barrido con aire seco, después de que el tubo múltiple se ha fluído con trifluoruro de boro como se describió anteriormente, se abre la válvula 3 durante unos segundos y entonces se sujeta rápidamente el tubo de muestreo por medio del tubo de conexión de hule, se abren las válvulas y se pasa el gas a través del tubo B durante 15 minutos, se cierra la válvula superior, la llave más baja y luego la válvula 3 y se procede con el análisis para gases insolubles en agua.

Antes de tomar una segunda muestra, instalar la balanza con el tubo C como se muestra en la figura 5. Se adiciona suficiente peso para nivelar el tubo C en la balanza. Desconectar el tubo de salida de montaje de Saran y secarlo con aire seco o por una combinación de calentamiento en un horno a 105°C, secar el tapón de neopreno con una tela limpia, el tubo de pesado es más conveniente secarlo enjuagándolo en alcohol y soplando con aire seco hasta que el olor del alcohol se pierda. Pesar el tubo de pesado completamente seco sobre una balanza teniendo una capacidad de 500 g con una sensibilidad de 15mg, usando una tara aproximada y exactamente balanceada. Probar la exactitud de la balanza por factores semejantes como igualdad de brazos y posición de pesas y hacer correcciones estables, si los errores son en exceso de 20mg, así de este modo establecer el peso del tubo de pesado. A partir de este punto, hasta completar el muestreo, hacerlo lo más rápido que sea posible.

Poner cerca de 90g de hielo picado en la parte honda o inferior del tubo de pesado. Insertar convenientemente el tubo de salida de Saran, de modo que el disco perforado se apoye completamente sobre el borde angosto y el colgadero des-

canse sobre el borde del tubo de pesado. Adicionar cerca de 50g más de hielo picado hasta la parte superior del tubo de pesado sobre el disco perforado. Limpiar cualquier gota de agua sobre la parte exterior del tubo de pesado o sobre la conexión del tubo de salida. Pesar exactamente sobre la balanza, adicionar solamente el peso analítico. Comprobar este peso inmediatamente después de limpiar el condensador de agua sobre el exterior del tubo de pesado. Anotar el peso de hielo. Los 90g de hielo en el fondo sirven para absorber el calor de reacción del trifluoruro de boro y los 50g en la parte superior sirven para atrapar alguna nube formada por el trifluoruro de boro en contacto con el vapor de agua. El hielo no puede exceder más de 140 g. Esta cantidad, cuando funde con 20g de muestra no llevaría el líquido al nivel superior del tubo de salida. Si el sistema se realiza bien, la utilidad es buena.

Procedimiento.- Conectar el final del tubo B de muestreo a un bulbo aplanado de 500ml que contenga 400ml de una solución de cloruro de sodio y la otra punta a una bureta para gas, también llena con solución de cloruro de sodio. Tener cuidado de que no haya burbujas de aire en estas conexiones. Un trazo de un agente humectante en la solución de la sal, ayuda en el poco liberamiento de burbujas de aire de las paredes de las conexiones de los tubos. Presionar el tubo B en una posición vertical y permitir que la solución en el tubo plano corra por la parte superior e interior del tubo B rápidamente al principio pero lentamente al final, para que el impacto de la solución no quiebre el vidrio. Después la absorción es completa, arrastrar el gas insoluble dentro de la bureta y anotar el volumen de aire y la temperatura de la bureta.

El dióxido de azufre puede ser el primer constituyente soluble en agua determinado, porque abriendo el tubo de pesado para tomar otra parte alícuota puede resultar una pérdida de SO_2 . En un matraz de 250ml, poner 50ml de agua y exc-

tamente 10ml de una solución estándar de yodato yoduro 0.1N. Poner una pesa de 50g sobre la balanza y entonces adicionar la muestra al matraz hasta que escasamente se sobrebalanee. Inmediatamente titular el exceso de yodo liberado con solución estándar de tiosulfato 0.1N, usando solución de almidón como indicador. Estandarizar la solución de yodato-yoduro contra la solución de tiosulfato estándar bajo condiciones similares, substituyendo 50ml de agua por la muestra y acidulando con 5ml de ácido sulfúrico 1 a 1. Calcular el tiosulfato equivalente para la alícuota en gramos de dióxido de azufre en el completo peso soluble en agua absorbido en C, por la ecuación siguiente, la cual también se aplica para otros gases solubles en agua.

$$\frac{\text{ml de solución estándar} \times \text{factor X} \times (\text{g de hielo} + \text{g de muestra})}{\text{gramos de alícuota}} = \text{g de SO}_2$$

Factor X = normalidad de solución estándar x meq. de muestra.

$$1\text{ml de tiosulfato normal} \approx 0.032\text{g de SO}_2$$

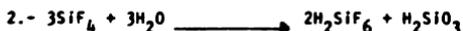
El proceso anterior es bueno para la determinación de dióxido de azufre en trifluoruro de boro comercial. Cuando el dióxido de azufre presente es mucho más de 0.2%, un proceso más correcto es tomar una muestra separada del cilindro y con el hielo adicionar un exceso de solución yodato-yoduro y 5g de yoduro de potasio, entonces titular el exceso liberado de yodo. Por este procedimiento más correcto, un incremento de 0.05% sobre el proceso recomendado se puede esperar cuando el contenido es alrededor de 0.75%.

Para determinar tetrafluoruro de silicio, pesar dentro de un vaso de platino de 75ml, 1g de fluoruro de sodio y 5g de muestra, adicionar 5ml de ácido clorhídrico 0.5N y 5ml de agua. Pasar el vaso sobre un baño de vapor y agitar con una varilla de platino o plástico, hasta que el fluoruro de sodio se disuelva. Evaporar a sequedad, quitar el vaso del baño de vapor y adicionar 20ml de alcohol - -

etflico y 10ml de dióxido de carbono libre de agua. Los productos formados cuando el trifluoruro de boro se absorbe en hielo, se comportan como complejos. Gasse lin reporta la ecuación como sigue para explicar el álcali consumido antes y después de la adición de glicerol o manitol.



Esta reacción es una sobresimplificación, puesto que los iones fluoruro del ácido fluorhídrico no se encuentran en esta solución. Algunas veces la hidrólisis y el medio amortiguador interfiere seriamente con una titulación directa de tetrafluoruro de silicio :



La evaporación de la solución con fluoruro de sodio y algo de ácido clorhídrico forma una mezcla de sales, tales como fluoroborato de sodio, fluosilicato de sodio, fluoruro ácido de sodio, fluoruro de sodio y cloruro de sodio.

Asumiendo la ecuación 1 para la solución de trifluoruro de boro, la conversión a evaporación podría ser como sigue :



un exceso de fluoruro de sodio es necesario para dejar espacio para variación en la muestra pesada originalmente de trifluoruro de boro. Lo que se requiere para este método es de 1g para un 33% de exceso, para una alícuota de 5g de una muestra de 20g en 140g de hielo. La adición de ácido clorhídrico es conveniente para la formación de fluoruro ácido de sodio, el cual ayuda al final de la reacción

mostrada en la ecuación 4. El alcohol se adiciona para prevenir la hidrólisis -- parcial del fluoroborato de sodio; el fluosilicato de sodio no se disuelve en alcohol al 50% o concentrado. Se usa de preferencia alcohol etílico, pero el alcohol metílico e isopropílico pueden sustituirlo. Agitar y separar los grumos hasta que las sales se desintegren. Adicionar 5 gotas de fenolftaleína como indicador y titular con hidróxido de sodio 0.5N a un color rosa que permanezca durante 30 segundos, agitando continuamente. El hidróxido de sodio puede usarse siempre para esta titulación; si se usa hidróxido de potasio, el fluoroborato de potasio precipita y ocluye algo de fluoruro ácido de sodio el cual no se puede filtrar. El hidróxido de sodio libre de sílice, se puede almacenar en una botella de cera o tambor de acero, nunca en bureta larga de vidrio. Omitir los primeros mililitros de la titulación porque la acidez se debe al ácido fluorhídrico con el cual no ha concernido, excepto para neutralizarlo exactamente. Verter el contenido del vaso dentro de un matraz de 250ml. Casi lleno el vaso con dióxido de carbono libre de agua a 25°C, agitar un poco para ayudar a la solución del residuo insoluble y verterlo dentro del matraz. Enjuagar el vaso dos veces de esta manera, disolverlo completamente y pasar el contenido al matraz. Al matraz adicionarle 10 gotas más de -- fenolftaleína, y titular sin demora con álcali estándar 0.1N a un color rosa pálido que permanezca durante 15 segundos. La hidrólisis de fluoroborato de sodio -- en solución acuosa hasta un límite pequeño, no permite error serio si el punto final se toma cuando el color permanece durante 15 segundos. Esta titulación es equivalente al átomo cuarto del flúor en tetrafluoruro de silicio, más el reactivo -- completo, correr la solución de referencia de acuerdo a este procedimiento, sustituyendo 5ml de agua por la muestra. Calcular en gramos de tetrafluoruro de silicio en el peso soluble en agua de la muestra absorbida en C, usando la ecuación general dada antes para dióxido de azufre.

1ml de álcali N = 0.02600g de tetrafluoruro de silicio

El análisis para trióxido de azufre se anota aunque no se asegura que - pueda estar presente como impureza, sin embargo, puede existir en pocas cantida - des por lo que los datos pueden excluirse en el cálculo final.

Sobre una balanza, pesar 50g de la muestra dentro de un matraz de 400ml, diluir hasta cerca de 100ml, adicionar una gota de anaranjado de metilo como indi - cador. Digerir en caliente durante varios minutos para hidrolizar el fluosilicato, filtrar y lavar moderadamente con agua. Después de filtrar adicionar 4ml de ácido clorhídrico 1 a 1, ayudar la precipitación con cloruro de bario, y determinar el sulfato de la manera usual.

El análisis del trifluoruro de boro se sigue de la manera siguiente: pe - sar una botella de platino o vidrio con un poco de agua, sobre la balanza analí - tica, adicionar lo más pronto posible de 50-60 gotas de la solución de la muestra, por medio de una pipeta, cubriendo la botella enseguida para volver a pesar. Con - mucho cuidado pasar la muestra a un matraz erlenmeyer de 300ml que contenga 5g de cloruro de calcio neutro disuelto en 25ml de agua, adicionar una gota de anaran - jado de metilo como indicador y titular con una solución alcalina estándar 0.5N - hasta una coloración amarilla. Anotar este resultado y todos los resultados subse - cuentes. Calentar a ebullición y digerir a 90°C durante 10 minutos. Titular la so - lución en caliente hasta un punto final aproximado. Repetir la ebullición y diges - tión, hasta que solamente se necesiten 1ml o menos de la solución alcalina para - llegar a un punto final aproximado. Hervir y digerir a 90°C durante 30 minutos -- enfriar a temperatura ambiente y titular hasta un punto final exacto. Repetir la ebullición y digestión hasta que no se desarrolle más acidez. La cantidad total de solución alcalina usada es equivalente a dióxido de azufre, tetrafluoruro de sili - cio y trifluoruro de boro. Calcular los gramos de trifluoruro de boro usando la -

ecuación general dada para dióxido de azufre y de este valor deducir la cantidad total de :

$$gSO_2 \times 0.706 \text{ y } gSiF_4 \times 0.869, \text{ para obtener } gBF_3$$

$$1ml \text{ de álcali } N \approx 0.02260g \text{ de trifluoruro de boro}$$

Cálculos.- Las determinaciones anteriores sobre gases solubles en agua, dan los gramos de cada constituyente en la muestra. Para calcular el porcentaje - en peso de cada uno, se puede usar el peso aproximado del aire para obtener el peso verdadero de la muestra. El aire se toma como un gas insoluble y la cantidad de volúmen sobre la solución alcalina, se toma como correcta para la humedad y temperatura esto es para tener bajo las mismas condiciones el gas en la muestra del tubo B.

$$ml \text{ aire en B} = ml \text{ medidos} \left[\frac{P-p}{P} \times \frac{273}{273} \frac{t'}{t''} \right]$$

t' = Temperatura de B, cuando el tubo de muestreo está lleno

t'' = Temperatura de la burëta, cuando el aire se mide

p = Presi3n de vapor

P = Presi3n barom6trica

La presi3n barom6trica es pequeña cuando el porcentaje es pequeño. En la tabla 2, se dan valores aproximados para el factor:

$$\frac{P-p}{P} \times \frac{273}{273} \frac{t'}{t''}$$

los cuales se aplican a presiones barom6tricas de 720 a 760 mm.

TABLA No. 2

| t' | t'' | | | |
|----|------|------|------|------|
| | 10°C | 20°C | 30°C | 40°C |
| 10 | 0.99 | 0.95 | 0.92 | 0.85 |
| 20 | 1.02 | 0.98 | 0.94 | 0.88 |
| 30 | 1.06 | 1.01 | 0.97 | 0.91 |
| 40 | 1.10 | 1.05 | 1.00 | 0.94 |

El radio, del volúmen correcto de aire en el tubo B al volúmen del gas soluble en agua en el tubo B:

$$\left[\frac{\text{ml de aire en el tubo B}}{(\text{vol. B en ml}) - (\text{ml aire en B})} \right]$$

permite los cálculos del peso del aire a la muestra soluble en agua en C como sigue:

$$g_{\text{aire}} = L_n(\text{aire}) \times \left[\frac{\text{ml aire en el tubo B}}{(\text{vol B en ml}) - (\text{ml aire en B})} \right] \times \left[\frac{g_{\text{BF}_3}}{L_n(\text{BF}_3)} \times \frac{g_{\text{SO}_2}}{L_n(\text{SO}_2)} \times \frac{g_{\text{SiF}_4}}{L_n(\text{SiF}_4)} \right]$$

$L_n(x)$ es la densidad del gas con respecto a 0°C y 760mm. Sustituyendo estos valores, la ecuación se convierte:

$$g_{\text{aire}} = 1.29 \left[\frac{\text{ml aire en el tubo B}}{(\text{ml B}) - (\text{ml aire en B})} \right] \times \left[(g_{\text{BF}_3} \times 0.325) + (g_{\text{SO}_2} \times 0.34) + (g_{\text{SiF}_4} \times 0.21) \right]$$

el peso verdadero de la muestra, es el peso de la muestra soluble en agua, más los gramos de aire.

$$\% \text{BF}_3 = \frac{g_{\text{BF}_3} \times 100}{\text{P.V.M.}}$$

$$\% \text{SO}_2 = \frac{g_{\text{SO}_2} \times 100}{\text{P.V.M.}}$$

$$\% \text{SiF}_4 = \frac{g_{\text{SiF}_4} \times 100}{\text{P.V.M.}}$$

$$\% \text{Aire} = \frac{g_{\text{Aire}} \times 100}{\text{P.V.M.}}$$

La acidez total de dióxido de azufre es esencialmente una determinación del fluoruro total, el cual después de la corrección para SiF_4 , se calcula para trifluoruro de boro. Esto es posible, cuando no existan cantidades apreciables de otros gases ácidos en el trifluoruro de boro comercial. La corrección para dióxido de azufre puede ser falsa, debido a las pérdidas pequeñas en los pasos subsecuentes a la absorción de la muestra en hielo, especialmente cuando el contenido de dióxido de azufre es mayor de 0.2%. Los experimentos hechos muestran que si -- los períodos de calentamiento en la presencia de cloruro de calcio para la acidez total se hacen bajo una condensación a reflujo, la acidez total como ácido bórico se puede titular como un segundo paso, después de adicionar glicerol, azúcar invertida o manitol.

15.- Determinación de trifluoruro de boro en compuestos orgánicos de - - coordinación.- Un método rápido para el análisis de trifluoruro de boro en compuestos de coordinación, ha sido encontrado por Walters y Miller (185), y es de la siguiente manera: Se pesan 5g de fluoruro de sodio anhidro en un frasco, el cual se - tapa y sólo se abre por segundos al adicionarle 2g de trifluoruro de boro-éter, - - toda la operación se hace dentro de una caja de aire seco. Después se refluja durante 30 minutos, el condensador de reflujo se quita y la materia orgánica volátil se destila y el residuo del frasco se pesa.

El fluoruro de sodio se combina con el trifluoruro de boro en el complejo para formar el fluoroborato, el cual permanece en el residuo.

La exactitud es de 0.5%, con resultados grandes. lo que se necesita es - que el componente orgánico tenga un punto de ebullición entre 200°C.

En el análisis de trifluoruro de boro en líquidos orgánicos por métodos convencionales para boro y flúor se encuentra una dificultad considerable, esto es debido en parte al hecho de que la hidrólisis de trifluoruro de boro no da sólo

mente una mezcla de ácido bórico y ácido fluorhídrico.

Se han usado muchos métodos de descomposición. Pflaum y Wenske (186),- primero hizo una fusión en una bomba parr de azufre, determinando boro y flúor en los productos de fusión. Bowls y Nieuwland (187), calentó con ácido nítrico fumante en un tubo cerrado para descomponer la muestra. Vaughn y Nieuwland (188), determinó flúor en compuestos orgánicos mediante el uso de amoníaco líquido y sodio, pero no reportó ningún resultado para boro.

Otro problema se presenta en el análisis de soluciones de trifluoruro de boro con éteres de baja ebullición, estas soluciones contienen materia no volátil. Un método conveniente, se ha desarrollado en base a la reacción de trifluoruro de boro con fluoruro de sodio para formar fluoroborato de sodio. Este compuesto es estable y se puede calentar a 200-300°C, sin descomposición apreciable.

Procedimiento.- Se pesa cerca de 5g de fluoruro de sodio anhidro en un matraz de extracción de 100ml de boca ancha, se tapa y se pesa aproximadamente 2g de la muestra por separado. Las muestras se transfieren con una jeringa hipodérmica dentro de un estuche seco, puesto que los compuestos de trifluoruro de boro son muy higroscópicos. Una vez hecha la mezcla se conecta el matraz al condensador de reflujo. Después refluja durante cerca de 30 minutos, al cabo de este tiempo se quita el matraz y se evapora el líquido sobre una plancha caliente. El matraz se tapa, se enfría y se pesa. El aumento del peso menos la tara del peso del matraz dan el peso del trifluoruro de boro en la muestra.

CAPITULO IV

PROCESOS DE OBTENCION

En este capítulo se presentan diferentes técnicas de obtención de trifluoruro de boro, en las cuales se podrá observar que las condiciones para preparar dicho compuesto son muy especiales en todos los métodos.

1.- En un tubo de hierro de 40cm. de longitud y 3cm. de diámetro soldado por uno de sus extremos y colocado en posición oblicua, se calienta lentamente a unos 600°C, una mezcla de 80g de fluoroborato de potasio desecado o mejor aún fundido, y 30g de trióxido de boro (189).

El tubo de hierro se cierra con una brida, con un anillo de cobre como junta, por el agujero de la cual pasa un tubo de hierro de 10mm de diámetro. A ésta se une un tubo de desecación con lana de vidrio, como filtro para el polvo. Detrás de dicho tubo se conecta una trampa de gases, de vidrio o cuarzo, colocada en nitrógeno líquido y que sirve de recipiente de condensación.

La parte final del aparato está formada por un tubo de desecación con fluoruro de potasio recientemente deshidratado.

La reacción que se lleva a cabo en este proceso es la siguiente :



Se obtienen 17g de trifluoruro de boro. Para purificarlo, se puede someter varias veces a destilación fraccionada.

2.- En un matraz de vidrio de un litro, figura # 6, de cuello esmerilado, se mezclan 300g de tetrafluoroborato de sodio, 50g de trióxido de boro y 300ml de ácido sulfúrico concentrado y se calienta cuidadosamente hasta que empiece el desprendimiento gaseoso. A partir de este momento se puede calentar con mayor intensidad. El gas que se desprende atraviesa un refrigerante, pasa a un tubo de absorción con trióxido de boro que se mantiene ahuecado con lana de vidrio, a continua-

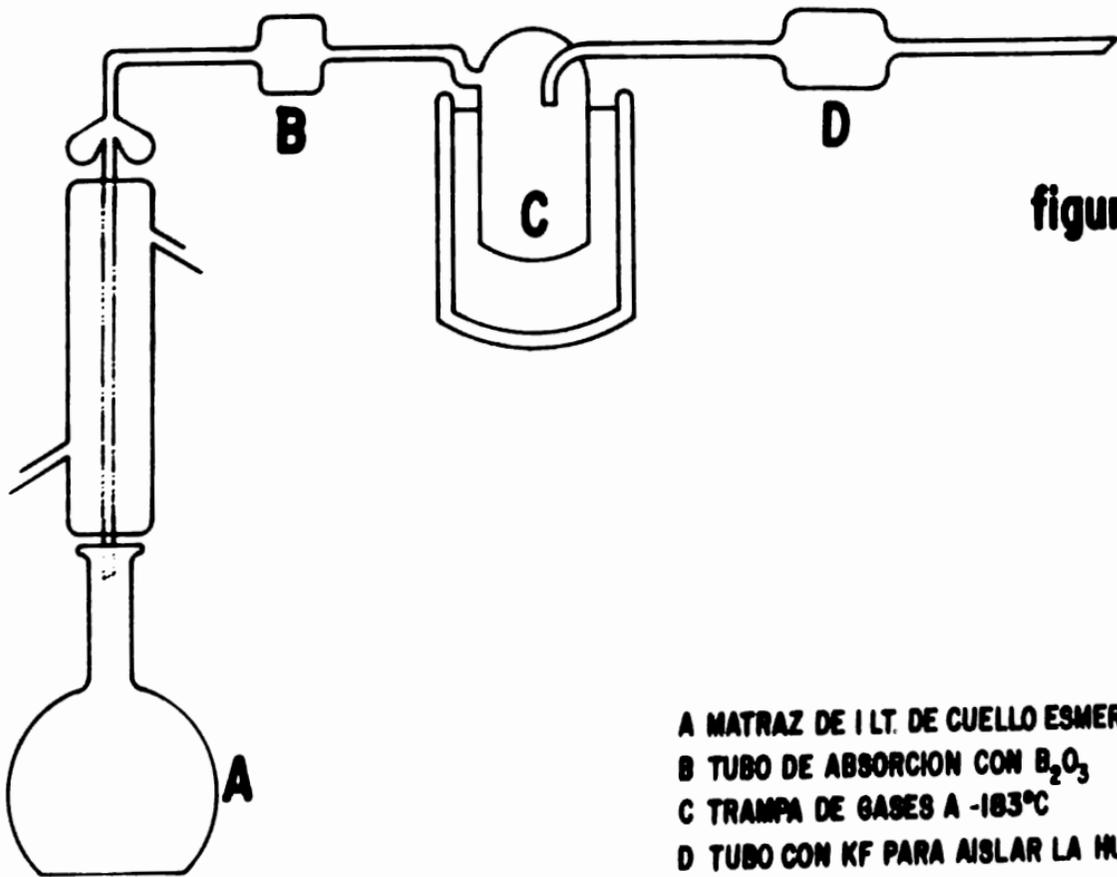


figura 6

A MATRAZ DE 1 LT. DE CUELLO ESMERILADO
B TUBO DE ABSORCION CON B_2O_3
C TRAMPA DE GASES A $-183^\circ C$
D TUBO CON KF PARA AISLAR LA HUMEDAD

ción, se condensa en una trampa de gases, mantenida a -183°C , el tubo con fluoruro de potasio del final del aparato sirve para aislarle de la humedad del aire (190).

Este método de obtención tiene la ventaja de que los residuos son solubles en agua y por lo tanto es más fácil limpiar la vasija de reacción.

Las reacciones que se efectúan son las siguientes :



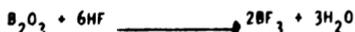
3.- La fluorinación de haluros no polares en fase vapor por calentamiento de fluoruro de calcio, ha sido usada con buenos resultados en laboratorios, en la fluoración parcial de tricloruro de fósforo y de cloruro de fosforilo.

El aparato consiste de un tubo vertical de 2cm de diámetro lleno de bolitas de fluoruro de calcio, conectado a una columna de rectificación con una cabeza de enfriamiento con amoníaco líquido. Esto condensa y regresa el cloruro de boro que no reaccionó a una ampollita, desde la cual se vuelve a circular a través del sistema.

Una llave automática que permite el paso de los productos de reacción, mientras la mayor parte del cloruro de boro que no reaccionó recirculará manteniendo el sistema a la presión deseada de 14.7cm de mercurio.

La primera fluoración con fluoruro de calcio calentando a 200°C , produce sólo trifluoruro de boro, mostrando fluoración completa.

4.- Uno de los métodos para producir trifluoruro de boro es haciendo reaccionar ácido bórico, ácido metabórico o trióxido de boro con ácido fluorhídrico, como se muestra en las siguientes reacciones :



Para lograr una completa conversión del ácido bórico, a trifluoruro de boro, el agua que se forma en la reacción debe ser eliminada, de manera que la reacción se force para formar trifluoruro de boro, el ácido sulfúrico o su anhídrido se usa generalmente para este propósito (191).

Procedimiento.- Una mezcla de ácido bórico y ácido sulfúrico concentrado se hacen reaccionar con ácido fluorhídrico gaseoso dentro de un reactor tubular vertical. El ácido sulfúrico se diluye por el agua que se forma en la reacción. Para permitir que el ácido sulfúrico recircule dentro del proceso, éste se deberá concentrar lo más que sea posible por calentamiento. Esto se dificulta un poco porque existe el riesgo de la corrosión del aparato. No es aconsejable concentrar el ácido sulfúrico adicionando oleum porque debido a los compuestos del boro, el ácido sulfúrico no se puede recuperar en los procesos y difícilmente puede usarse para otros procesos.

Por lo cual se ha propuesto para evitar la subsecuente concentración del ácido sulfúrico, para llevar a cabo la reacción en varias etapas.

En la primera etapa, se produce ácido fluosulfónico que se hace reaccionar con una mezcla de ácido bórico-ácido sulfúrico bajo presión. Sin embargo, el ácido sulfúrico de este proceso también contiene cerca de 3.5% de trifluoruro de boro.

Para prevenir la formación de ácido sulfúrico conteniendo boro, se propone un proceso en el cual el trifluoruro de boro se produce convirtiendo primero el trióxido de boro a el ácido dihidróxifluorobórico haciéndolo reaccionar con ácido fluorhídrico gaseoso, algo del trifluoruro de boro queda libre en esta reacción.

La cantidad principal de trifluoruro de boro se obtiene, reaccionando el ácido dihidroxifluorobórico con una solución de ácido fluosulfónico en oleum o -

trióxido de azufre.

Este proceso es algo complicado y caro y presenta problemas en relación con la prevención de la corrosión, por lo que en la segunda reacción son necesarias temperaturas mayores de 180°C.

Otro método de producción de trifluoruro de boro es a partir de ácido bórico y ácido fluorhídrico en presencia de trióxido de azufre como un agente deshidratante, donde el ácido bórico y una mínima cantidad molar de ácido fluorhídrico anhidro se hacen reaccionar a una temperatura entre 80 y 160°C en una cantidad suficiente de oleum para la cantidad molar de trióxido de azufre presente en la mezcla de reacción, que corresponda de un 90-110% de la cantidad molar de agua liberada por la reacción (192).

De preferencia el ácido bórico se hace reaccionar con el ácido fluorhídrico anhidro a una temperatura de 90-130°C.

El ácido bórico tiene diferentes formas, dependiendo de la cantidad de agua, de esta forma se tiene el ácido metabórico, pirobórico y trióxido de boro. De esta manera se pueden reducir los volúmenes requeridos de oleum a un mínimo, esto se sugiere para no usar un oleum con un contenido de 30-65% en peso de trióxido de azufre.

Se tiene que introducir la cantidad molar de trióxido de azufre que corresponda a la cantidad de agua eliminada, sin embargo, el proceso no se afecta grandemente si esta cantidad es mayor o menor de aproximadamente de 5-10%.

En otro método se observa que el ácido fluorhídrico se introduce en la reacción a una temperatura requerida dentro de la mezcla de ácido bórico y la cantidad calculada de oleum en una vasija equipada con un agitador.

El ácido bórico se puede introducir directamente o en solución en ácido sulfúrico concentrado dentro de una mezcla de ácido fluorhídrico anhidro en oleum.

Para llevar la reacción continuamente, de preferencia se medirá el ácido bórico en ácido sulfúrico y el ácido fluorhídrico en oleum en las proporciones -- estequiométricas requeridas. Esta reacción se controla con una temperatura de -- 90-130°C y pocos minutos son suficientes para la reacción completa del ácido bórico a trifluoruro de boro y la eliminación de la mezcla de reacción.

Este otro método de producción de trifluoruro de boro, ofrece sustancia - les ventajas sobre los métodos hasta ahora propuestos. Por ejemplo la producción - de flúor, conteniendo productos intermedarios o preliminares, tales como ácido - dihidroxifluorobórico o ácido fluosulfónico es inútil.

El ácido sulfúrico que sale del proceso está libre de compuestos de boro y puede ser directamente usado para la producción de ácido fluorhídrico a partir de espatoflúor.

A.- 61.8Kg de ácido bórico se introducen dentro de una vasija equipada - con agitador y un sistema de calentamiento, conteniendo 150Kg de ácido sulfúrico concentrado mientras se calienta, la mezcla se agita hasta que aparezca una fase homogénea.

En una segunda vasija equipada con un agitador, se introducen 63Kg de - ácido fluorhídrico con enfriamiento y agitación en 370Kg de oleum al 65% en peso. Con la ayuda de dos bombas, los líquidos así obtenidos se bombean dentro de la parte superior de un reactor en las proporciones en peso de aproximadamente 6:10. Se debe controlar todo el proceso.

El ácido sulfúrico que sale del reactor tiene una temperatura de aproximadamente 120°C. Después de 3 horas se obtienen aproximadamente 67Kg de trifluoruro de boro.

B.- 400g de oleum al 30% en peso, 34.8g de trióxido de boro, se introducen dentro de un vaso de acero, equipado con agitador, después se agregan 66g de

ácido fluorhídrico con mucha agitación.

Cuando todo el ácido fluorhídrico se ha adicionado, la mezcla de reacción se calienta a 150°C y al mismo tiempo se introduce nitrógeno, para hacer fluir el trifluoruro de boro que queda fijo en el espacio gaseoso del reactor. El gas obtenido se absorbe en agua y la solución así obtenida contiene 67.3g de trifluoruro de boro y con un residuo de 425g de ácido sulfúrico concentrado.

C.- 62g de ácido bórico se introducen en un matraz de 3 bocas de vidrio, equipado con un agitador y, desde un embudo de vidrio se introduce una mezcla previamente preparada de 800g de oleum al 30% en peso y 61-62g de ácido fluorhídrico anhidro gota a gota dentro del matraz a una temperatura final de 120°C, de esa -- reacción se obtienen 67g de trifluoruro de boro y 855g de ácido sulfúrico.

5.- Para preparar fluoruros de uranio, boro, itrio y magnesio, se describe un método particular, obteniéndose directamente los fluoruros a partir del correspondiente óxido metálico (193).

Se hicieron varios intentos para preparar los fluoruros metálicos, reaccionando los óxidos metálicos con fluorocarbonos, sin embargo, esto mostró que -- los fluorocarbonos son extremadamente estables a temperatura e inertes a reacción, de modo que, los fluorocarbonos no operan como intermediarios en la reacción. Sin embargo, haciendo más estudios se encontró que los óxidos de magnesio, boro e --- itrio reaccionaron con fluorocarbonos para producir el fluoruro metálico correspondiente.

El proceso comprende calentamiento a una temperatura de 600°C, de un óxido metálico en el grupo del magnesio, boro, itrio y uranio con fluorocarbonos para preparar el fluoruro metálico correspondiente. La reacción se lleva a cabo por el paso de una corriente de gases de fluorocarbón sobre el óxido metálico contenido dentro de un reactor calentado a la temperatura adecuada. La selección de una temperatura adecuada, será de acuerdo al óxido metálico específico usado y la propor-

ción deseada de la reacción y en el caso de óxido de magnesio, el tipo de óxido de magnesio usado, si es del tipo reactivo (flamable a la luz), una temperatura de aproximadamente 700-800°C dará una razonable proporción de reacción, mientras que el uso de flama muerta indicará el empleo de 900°C necesarios para obtener el rendimiento usual de fluoruro de magnesio.

Los fluorocarbonos como tetrafluoruro de carbono, hexafluoroetano, octafluoropropano, etc., son estables y mezclas de estos gases se pueden usar así como los mismos gases. Un exceso de fluoruro de carbono se usa comunmente y la cantidad de fluorocarbón para introducirse en el reactor puede ser bastante rápida para asegurar el contacto entre los reactivos, conteniendo el óxido metálico, pero no demasiado rápido para enfriar el reactor abajo de la temperatura de reacción deseada.

La cantidad de reacción será dependiente en parte del tiempo de reacción, a mayor tiempo de reacción más óxido metálico reaccionará, y el método de reacción, un lecho fluído de óxido será más ventajoso que un lecho fijo en última instancia. La separación del fluoruro metálico se realiza normalmente por métodos convencionales de separación de óxidos metálicos de sus fluoruros.

A continuación se dan unos ejemplos para ilustrar más el procedimiento:

A.- Aproximadamente 10g de óxido de uranio se colocan en un vaso de grafito, el cual se pone en un tubo de acero inoxidable. El tubo se calienta en un horno a una temperatura de 700°C y una mezcla de gases de fluorocarbono se pasan a través del tubo durante 5 horas, al final de este tiempo el tubo se enfría, el vaso de grafito se quita y el producto de la reacción se analiza, por análisis húmedo, el contenido de iones de fluoruro. De esta manera se determina que el 21% del uranio presente se convierte en tetrafluoruro de uranio.

B.- Si el procedimiento anterior se realiza a 850 y 1000°C, se obtiene un 18.2% de tetrafluoruro de uranio a 850°C y 91% a 1000°C.

A 1000°C el producto de reacción, también se identifica por rayos X confirmando la presencia de tetrafluoruro de uranio.

C.- De una manera similar a la del primer ejemplo, el óxido de magnesio reacciona con gases fluorocarbón a 700, 850 y 1000°C para dar un producto de reacción conteniendo fluoruro de magnesio en las siguientes cantidades :

TABLA No. 3

| TEMPERATURA | % MgF ₂ |
|-------------|--------------------|
| 700°C | 35.4% |
| 850°C | 92.2% |
| 1000°C | 81.3% |

D.- De una manera similar al primer ejemplo, un reactor tubular de grafito de una pulgada, se carga con 20g de trióxido de boro calentado a 900 grados centígrados y una mezcla de 50/50 moles % de tetrafluoruro de carbono en hexafluoroetano se pasa a través del reactor a una cantidad de 20 cm³ por minuto durante 2 horas. Los gases salen del reactor como el producto de la reacción, y por medio de rayos infrarojo se muestra el contenido de este gas :

TABLA No. 4

| GASES | POR CIENTO |
|-------------------------------|------------|
| CO ₂ | 22.2 |
| CO | 11.1 |
| CF ₄ | 11.1 |
| C ₂ F ₆ | 27.8 |
| BF ₃ | 27.8 |

El residuo trióxido de boro indica que aproximadamente 4g de trifluoruro de boro se producen.

6.- Este nuevo método para la producción de cloruros y fluoruros de boro por la halogenación a alta temperatura en la presencia de sílica, de boratos metálicos anhidros mientras que se utiliza como agente halogenante, un halogenuro de un metal básico (194).

La preparación de trifluoruro de boro, como usualmente se practica abarca el tratamiento de borax con ácidos fluorhídrico y sulfúrico. Este método es objectionable desde un punto de vista comercial, en que los reactantes son caros y sumamente corrosivos, haciéndolo inconveniente y molesto para manejarse.

Un procedimiento propuesto para evitar la utilización de materiales corrosivos es con temperatura elevada en la reacción de un gran exceso de óxido bórico con espatoflóor en el estado seco. Sin embargo, el óxido bórico es caro cuando se usa en operaciones de larga escala y la necesidad para emplear este intermediario en exceso estequiométrico tiene impuesta una limitación sobre el ya descrito procedimiento :

Se ha descubierto que los haluros de boro, los cloruros y fluoruros pueden ser preparados con buen rendimiento, por reacción a elevadas temperaturas, el haluro de un metal básico con una sal de borato metálico anhidro en la presencia de sílica. Los boratos metálicos anhidros son estables a la práctica de este método, incluyendo los boratos de los metales alcalinos, por ejemplo: bario, calcio, magnesio, etc., llevando afuera la reacción, los reactivos se calientan hasta fusión y se mantienen en un estado fundido, por lo cual el haluro de boro como se forma se conduce desde la mezcla de reacción a una zona de recolección fría.

El borato de sodio anhidro, sílica y espatoflóor se calientan a una tem -

peratura en el rango de 1100°C a 1600°C durante el tiempo en el cual una cantidad estequiométrica de trifluoruro de boro se recoge.

El curso de la reacción puede ser esquemáticamente representada en la ecuación siguiente :



Se puede observar que en la adición de trifluoruro de boro hay también formación de un silicato metálico, en el que una mínima parte del metal se deriva del haluro metálico del agente halogenante. El borato de sodio anhidro es un material barato y abundante, fácilmente obtenible por la deshidratación del borax y es la fuente importante para el boro, para una fuente comercial basada en la reacción descrita anteriormente. Puesto que la ecuación requiere 6 moles de espato-flúor y 7 moles de sílica para la conversión completa de borax a trifluoruro de boro, debe usarse algunas veces un exceso de una o más moles de los reactivos, para conseguir una consistencia adecuada de la mezcla de reacción a la temperatura empleada. En esta relación generalmente se obtienen magníficos resultados cuando se usan de dos a ocho moles de sílica y aproximadamente 3 a 12 moles de espato-flúor por mol de borax.

Las sales de boratos metálicos anhidro, de los metales alcalinos o alcalinotérreos constituyen el curso del boro para practicar este método. Cada sal puede reaccionar naturalmente por medio de sus minerales o pueden ser producidos sintéticamente, las sales anhidro apropiadas pueden ser : tetraborato de sodio, borato de calcio.

El procedimiento también comprende la utilización de boratos anhidros - que contengan más de una base metálica y en esas condiciones, se hará referencia de boratos de sodio y calcio. Estos son aparentemente otros boratos anhidros y minerales que se pueden usar para llevar a cabo el método.

Entendiéndose como boratos metálicos anhidros, se refiere a sales de ácido bórico o derivados del trióxido de boro y caracterizados por la fórmula general $H_xB_yO_z$.

El término base metálica se refiere a aquellos elementos metálicos que forman óxidos básicos, esos óxidos básicos son de los metales alcalinos como sodio, potasio y litio, como también los alcalinotérreos, calcio, bario y estroncio.

En la producción de trifluoruro de boro de acuerdo con el método existe también un subproducto de tetrafluoruro de silicio, pero la formación de este material subsidiario puede ser minimizado por control de la temperatura de reacción, al mismo tiempo con la apropiada selección de las proporciones de los reactivos, por ejemplo, la formación de tetrafluoruro de silicio, puede evitarse si se efectúa la reacción a una temperatura en los límites de 1350°C, mientras que se mantienen las proporciones de CaF_2 y borax 1-14:1 y las proporciones de sílica y borax de 3-5:1.

Algunos ejemplos que detallan lo anteriormente expuesto, se describen a continuación:

A.- 202g de borax anhidro se adicionan a una mezcla finamente pulverizada de 468g de espatofluor y 420g de arena sílica. Los reactantes se calientan a 1200°C, manteniéndose a esta temperatura durante 90 minutos. En el lapso de estos 90 minutos se recolectan 250g de trifluoruro de boro y 10 gramos de tetrafluoruro de silicio.

B.- Una mezcla finamente pulverizada de 101g de borax anhidro, 150 gramos de sílica y 252g de fluoruro de sodio se calienta a una temperatura de 1500°C durante 4 horas. Durante este tiempo se destila 120g de trifluoruro de boro y 10g de tetrafluoruro de silicio.

C.- Una mezcla finamente pulverizada de 202g de borax anhidro, 666 gramos de cloruro de calcio anhidro y 420g de sílica se calientan a 1450°C durante 4 ho -

ras. Durante este período se destilan 400g de tricloruro de boro.

D.- Una mezcla finamente pulverizada de 202g de borax anhidro, 700 gramos de cloruro de sodio y 420g. de sílica se funde a 1600°C durante 4 horas, durante este intervalo se recolectan 325g de tricloruro de boro.

E.- 202g de borax anhidro se adicionan a una mezcla finamente pulverizada de 468 g de espatofluor y 210g de arena silfíca. Los reactantes se calientan a - 1200°C, manteniéndose a esta temperatura durante 60 minutos, dentro de los cuales se reciben 130g de trifluoruro de boro y 1.5g de tetrafluoruro de silicio.

7.- La preparación de un complejo trifluoruro de boro-éter etílico se describe a continuación (195).

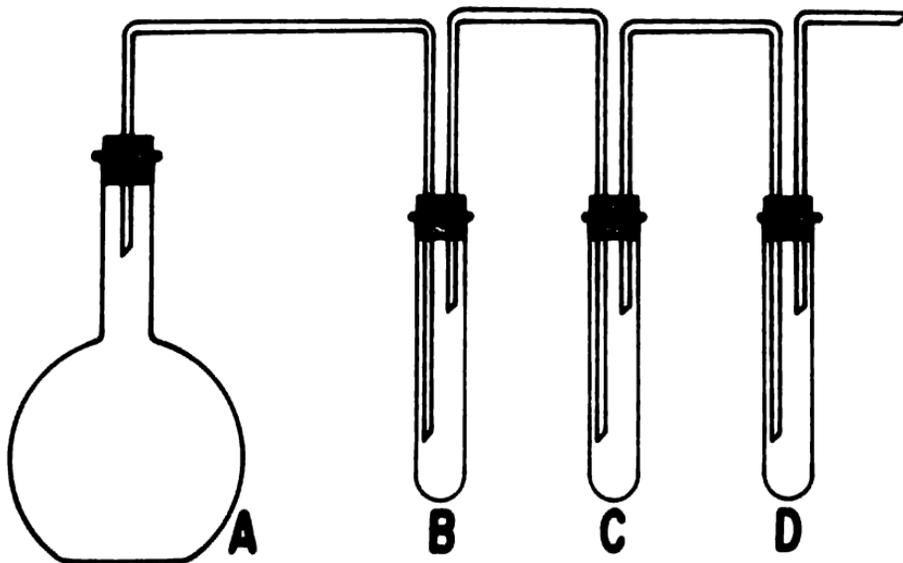
El aparato que se utiliza para esta obtención se muestra en la figura # 7 puesto que el trifluoruro de boro ataca al corcho en menor proporción que al hule, deberán usarse tapones de corcho y las conexiones de hule se evitan hasta donde sea posible. Las juntas pueden lubricarse con una mezcla de parafina-vaselina, las vasijas y conexiones pueden ser de vidrio Pyrex.

El matraz generador A debe tener una capacidad de 500ml, los tubos de ensaye B, C y D deben ser de 25 x 200 mm. El tubo de ensaye B debe estar vacío y se usa como trampa; el tubo de ensaye C contiene unos 30ml de ácido sulfúrico saturados con ácido bórico, para absorber el ácido fluorhídrico de la corriente gaseosa.

En el matraz generador A se coloca el fluoroborato de amonio ya mezclado con 6g de óxido bórico finamente molido, en el tubo de ensaye D se colocan 30ml de éter dietílico y se sumerge el tubo en hielo para abatir la temperatura, acondicionando este tubo de tal manera que el gas que salga del tubo pueda absorberse por la corriente de aire.

Una vez que todo está preparado, verter 40ml de ácido sulfúrico concentrado dentro del matraz A y tapar con el corcho inmediatamente. La reacción es violenta.

figura 7



**A MATRAZ GENERADOR DE 500 ml
B TUBO DE ENSAYO VACIO COMO TRAMPA**

**C TUBO DE ENSAYO CON 30 ml DE H_2SO_4
D TUBO DE ENSAYO CON 30 ml DE ETÉR-DIETILICO**

ta pero rápida, sin embargo, se puede mantener con calentamiento, cuidando que la reacción funcione bien constantemente, aunque no demasiado rápida. Algo del trifluoruro de boro se absorbe en el tubo D por el éter dietílico, formando una solución viscosa del compuesto de adición de fórmula $(C_2H_5)_2O.BF_3$.

Antes de que se haya generado todo el trifluoruro de boro, se reemplaza el tubo D por un tubo que contenga unos cuantos mililitros de agua, si se observa la reacción entre el trifluoruro de boro y el agua se verá la transformación a un líquido viscoso al obtenerse el complejo $BF_3 \cdot 2H_2O$ y el complejo $BF_3 \cdot H_2O$. Estos líquidos son fuertemente ácidos, la ionización posterior a H^+ y $HO.BF_3^-$ forma compuestos similares del trifluoruro de boro y alcoholes.

B.- El trifluoruro de boro, como D. I. Mendeleev (196), lo registró, - se forma en la mayoría de los casos, cuando se mezclan compuestos de boro y flúor. En condiciones de laboratorio el trifluoruro de boro se puede obtener por los siguientes métodos:

A.- Si se calienta una mezcla de fluoruro de calcio y anhídrido bórico - (196 - 197), a una temperatura de 900-1200°C se obtendrá trifluoruro de boro, - las reacciones son como siguen :



B.- Por calentamiento de fluoruro de sodio y anhídrido bórico (198) a una temperatura elevada que fusione la mezcla, se obtiene trifluoruro de boro bajo la siguiente reacción:



C.- Otra obtención del trifluoruro de boro es por calentamiento de fluoruro de plomo, polvo de anhídrido bórico y aluminio (199).



D.-El trifluoruro de boro se obtiene también por disociación térmica de fluoroboratos (200). El fluoroborato de sodio se descompone por calentamiento, de acuerdo a la siguiente reacción :



de la misma forma el fluoroborato de potasio, descompone a una temperatura de 600-700°C, de acuerdo a la siguiente reacción :



De una manera similar el fluoroborato de calcio descompone por calentamiento a una temperatura de 300-500°C.



Esta reacción se usa para recobrar el trifluoruro de boro de mezclas de reacción, en las cuales éste se presenta en la forma de hidratos de éteratos. Para esto, el trifluoruro de boro que se encuentra en la mezcla de reacción se convierte primero a fluoroborato de calcio según la ecuación siguiente :



E.- Se puede obtener trifluoruro de boro puro (201) que no contenga ninguna impureza, pero existe el inconveniente de la producción de nitrógeno por la descomposición de un fluoroborato de diazonio, la reacción es la siguiente :



El trifluoruro de boro se separa del nitrógeno por enfriamiento fuerte o por absorción de una sustancia apropiada, con la formación de compuestos moleculares.

F.- Si se calienta el fluoroborato de potasio hasta fusión con anhídrido bórico (202), se obtiene trifluoruro de boro.



G.- El trifluoruro de boro se obtiene por calentamiento de una mezcla de fluoruro de calcio, anhídrido bórico y ácido sulfúrico concentrado (203-204), de acuerdo a las siguientes reacciones:



Este método es el más antiguo y conocido en el laboratorio. Even Davy -- fué uno de los primeros investigadores que usó este método. Esta reacción se desarrolla comunmente usando un considerable exceso de anhídrido bórico para evitar la formación de ácido fluorhídrico y un exceso considerable de ácido sulfúrico de preferencia si se usa de 1-3% de oleum.

Una manera más detallada del método es el siguiente : Se mezclan de 36-40g de espatofluor y 20g de anhídrido bórico en polvo y se ponen en un frasco Wurtz de 500ml, al cual se le añaden de 200-210g de ácido sulfúrico de densidad 1.84. La mezcla se calienta muy lentamente con agitación. El trifluoruro de boro gaseoso que se obtiene se pasa directamente dentro de la mezcla de reacción, o dentro de éter etílico absoluto, si el trifluoruro de boro se usa en forma de eterato, el calentamiento se continúa hasta una temperatura de 200-250°C hasta que el ácido hidroxifluorobórico empiece a destilar en forma de un líquido claro y viscoso, el rendimiento máximo de trifluoruro de boro es aproximadamente de 70-75% cuando se usa -- oleum.

Algunos investigadores recomiendan primero disolver el anhídrido bórico en polvo en ácido sulfúrico y después adicionar el fluoruro de calcio recogiendo trióxido de azufre y ácido fluorhídrico que se encuentran en una trampa especial.

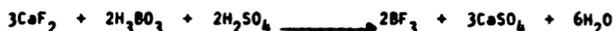
I.G. Ryss y E.M. Polyakova estudiaron la influencia que tiene la temperatura, concentración y exceso de ácido sulfúrico sobre los productos de trifluoruro de boro en este método de separación. Se hicieron experimentos con oleum para eliminar la violenta espumación de la mezcla de reacción y para prevenir la posibilidad de que esta mezcla se proyecte. Estos autores primero introducen alrededor de 1/3 de oleum dentro del matraz de reacción, adicionando la mezcla de fluoruro de calcio y anhídrido bórico, una vez mezclado se pone el matraz en un baño caliente y luego se adiciona el resto de oleum durante un tiempo de 10-15 minutos. El resultado de estos experimentos muestra que un aumento de temperatura de 150 a 180°C, un aumento en el exceso de ácido sulfúrico arriba de 200% y un aumento en su concentración ejerce una influencia favorable en el curso del proceso. Sin embargo, a pesar del máximo rendimiento no excede al 66.6% del teórico.

En la siguiente tabla se muestra lo antes dicho, en la descomposición de una mezcla de fluoruro de calcio y trióxido de boro con ácido sulfúrico, obteniéndose trifluoruro de boro.

TABLA No. 5

| TEMPERATURA °C | CONC. DE ACIDO SULFURICO | EXCESO DE ACIDO SULFURICO | PRODUCCION TOTAL DE BF_3 |
|-------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| 150 | 92 | 100% | 8.6% |
| 150 | 105.9 | 100% | 22.4% |
| 180 | 92.0 | 200% | 35.9% |
| 180 | 105.9 | 100% | 64.4% |
| 180 | 105.9 | 200% | 66.6% |

H.- De acuerdo a otros estudios, el trifluoruro de boro se obtiene por calentamiento de fluoruro de calcio con ácido bórico y ácido sulfúrico (205), bajo las siguientes reacciones :



Pero esta reacción debe llevarse a cabo sin temperaturas elevadas, este es el caso con anhídrido bórico, y esto debe ser en la presencia de sustancias deshidratantes. La producción de trifluoruro de boro en este caso es considerablemente más baja que cuando se usa anhídrido bórico. Esto se explica -- por la formación durante la reacción de una gran cantidad de agua que absorbe el trifluoruro de boro.

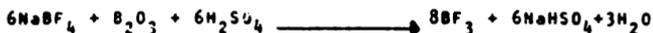
I.- Otro método que se ha propuesto para preparar trifluoruro de boro (206), es por calentamiento de una mezcla de fluoruro de calcio, trióxido de boro y trióxido de azufre, de acuerdo a las siguientes reacciones :



La reacción se lleva a cabo en un reactor rotatorio a 250°C y una presión de 20-36 atmósferas, este proceso tiene la desventaja de que el sulfato de calcio forma una masa sólida, la que es difícil de quitar del matraz de reacción.

J.- El trifluoruro de boro se obtiene también por calentamiento de fluoroboratos con trióxido de boro y ácido sulfúrico (207).

I.- Si se calientan 300 g de fluoroborato de sodio o 287g de fluoroborato de amonio y 50g de trióxido de boro en 300ml de ácido sulfúrico concentrado, se tienen como producto de reacción trifluoruro de boro, la reacción es la siguiente :



2.- De otra manera si se calienta fluoroborato de potasio y anhídrido bórico con ácido sulfúrico concentrado, se obtiene trifluoruro de boro con un rendimiento de 82%.



I.G. Ryss y E." Poiyakoba (208), estudiaron los efectos de temperatura, concentración y excesos de ácido sulfúrico y un exceso de trióxido de boro en este proceso y encontraron que cuando se usa 95.5% de ácido sulfúrico en reacción con un 50% de trióxido de boro en exceso y 1200% de exceso de ácido sulfúrico, una condensación copiosa de trifluoruro de boro hidratado se observa en la parte de arriba del matraz de reacción y el rendimiento de trifluoruro de boro es alrededor de 9.5% a 150°C y 47.7% a 180°C. Cuando se usa 99.5% de ácido sulfúrico se forma trifluoruro de boro hidratado en cantidades insignificantes y el rendimiento de trifluoruro de boro a 150 y 180°C es de 42.6% y 64% respectivamente.

En la reacción con oleum y 105.9% de ácido sulfúrico a 180°C el trifluoruro de boro se obtiene con un rendimiento de 79.1% más del 200% en exceso de oleum, apenas incrementa el rendimiento de trifluoruro de boro; un 50% de exceso de trióxido de boro a 180°C y un 200% de exceso de oleum, disminuye el rendimiento de trifluoruro de boro de 82 a 75.6%, probablemente como un resultado de la formación de $\text{BF}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ en la fase líquida. Para efectuar la reacción algunos investigadores recomiendan, que en el método que se usa fluoruro de calcio, primero se disuelve trióxido de boro en ácido sulfúrico, y después -

gradualmente adicionar fluoroborato de potasio para prevenir la formación de ácido fluorhídrico. Ellos opinan además realizar la descomposición con ácido sulfúrico caliente con el objeto de disminuir la cantidad de éste.

K.- El trifluoruro de boro se puede obtener a partir de trióxido de boro, criolita y ácido sulfúrico (209), de acuerdo a la siguiente reacción :



1.- Industrialmente el trifluoruro de boro (164) se prepara por calentamiento de óxido metálico-trifluoruro de boro (complejo) con ácido sulfúrico, de acuerdo a la siguiente reacción :



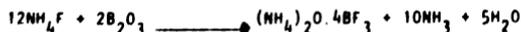
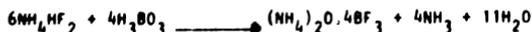
el proceso se lleva a cabo en dos etapas: en la primera etapa se obtiene el complejo $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{BF}_3$; pero en la segunda etapa éste complejo se trata con ácido sulfúrico para liberar el trifluoruro de boro. En condiciones de fábrica el complejo $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{BF}_3$ se prepara por los siguientes métodos :

a.- A partir de borax y ácido fluorhídrico líquido, bajo la siguiente reacción :



el borax se adiciona gradualmente al ácido fluorhídrico, y después la temperatura se aumenta hasta que se evapore el agua.

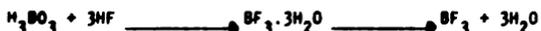
b.- A partir de NH_4HF_2 y ácido bórico o fluoruro de amonio y anhídrido bórico :



Después que se efectúa la reacción, el agua y el amoníaco se quitan por calentamiento.

La siguiente etapa será trabajando en el matraz de reacción con el complejo trifluoruro de boro-óxido metálico y el ácido sulfúrico conteniendo 20% de trióxido de azufre, la reacción se empieza con calentamiento después del cual -- la proporción de desarrollo de trifluoruro de boro se controla por el incremento gradual de la temperatura, al formarse el gas se introduce un portagas, desde -- donde se bombea por medio de un compresor dentro de cilindros de acero bajo una presión de 140 atmósferas. El consumo de ácido sulfúrico es alrededor de ocho veces menor que en el método G.

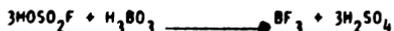
H.- Este método se recomienda para preparar trifluoruro de boro a partir de ácido bórico y ácido fluorhídrico (210).



El trifluoruro de boro hidratado (complejo) se rompe en dos etapas -- de destilación a presión atmosférica y reducida. Al mismo tiempo, se forma también ácido fluorobórico. Si el ácido fluorobórico en solución acuosa concentrada se calienta hasta descomposición se formará trifluoruro de boro y ácido fluorhídrico.



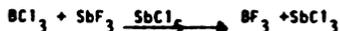
H.- Existen indicaciones para obtener trifluoruro de boro con un excelente rendimiento, esto es por calentamiento de ácido fluorosulfónico y ácido bórico bajo presión en un matraz de reacción cerrado (211).



El ácido sulfúrico que se forma como un producto secundario, se usa para la preparación de ácido fluorosulfónico y para la primera disolución de ácido bórico para facilitar su introducción en el matraz de reacción el que estará --

bajo presión.

C.- El trifluoruro de boro se puede preparar por fluoración de cloruro de boro con trifluoruro de antimonio en presencia de pentacloruro de antimonio como catalizador a una temperatura de 0°C a -78°C (212).



P.- En la industria de los silicatos, cuando los esmaltes vítreos y vidrio borosilicato se funden, se forman vapores que contienen trifluoruro de boro, que se puede coleccionar por absorción en ácido sulfúrico a 21-28°C y una presión -- de 1.5-15 atmósferas; el trifluoruro de boro puro se libera cuando la solución de ácido sulfúrico se calienta (213).

En muchos métodos, la producción de trifluoruro de boro se acompaña con la formación de pequeñas cantidades de productos secundarios (HF y SiF₄), que se forman como impurezas. El trifluoruro de boro gaseoso que se forma se pasa directamente, sin ninguna purificación preliminar, dentro de la mezcla de reacción.

Para la preparación de trifluoruro de boro químicamente puro se usan diferentes métodos de purificación, dependiendo del tipo de impurezas que contenga.

Para separar el tetrafluoruro de silicio, los gases formados durante la reacción se pasan a través de una columna llena de fluoruro de sodio y trióxido de boro fundido, o son licuados por enfriamiento en aire líquido y fraccionados en vacío. El trifluoruro de boro y el fluoruro de silicio se pueden separar por medio de una buena columna fraccionada en una destilación.

El ácido fluorhídrico se separa, haciendo pasar el trifluoruro de boro gaseoso a través de ácido sulfúrico concentrado saturado con trióxido de boro o a través de una columna de fluoruro de sodio y trióxido de boro.

CAPITULO V

PARTE EXPERIMENTAL

Se han descrito en capítulos anteriores, diferentes métodos para la obtención de trifluoruro de boro, desde un punto de vista teórico, a nivel laboratorio e industrial, sin embargo, solamente fue seleccionado uno, en base a la accesibilidad de la materia prima y costo de la misma, las condiciones de este método fueron variadas de tal manera que se facilitara el manejo de los reactivos y el desarrollo dentro de un laboratorio (192).



a.- El aparato se prepara de acuerdo a la figura No. 8, colocando en el tubo A: 26.0g de gel de sílice y en los tubos B y C; éter etílico.

b.- Se pesan 6g de borax, 18g de ácido sulfúrico y 9g de ácido fluorhídrico, se mezclan dentro del matraz de reacción calentándose a una temperatura de 155°C.

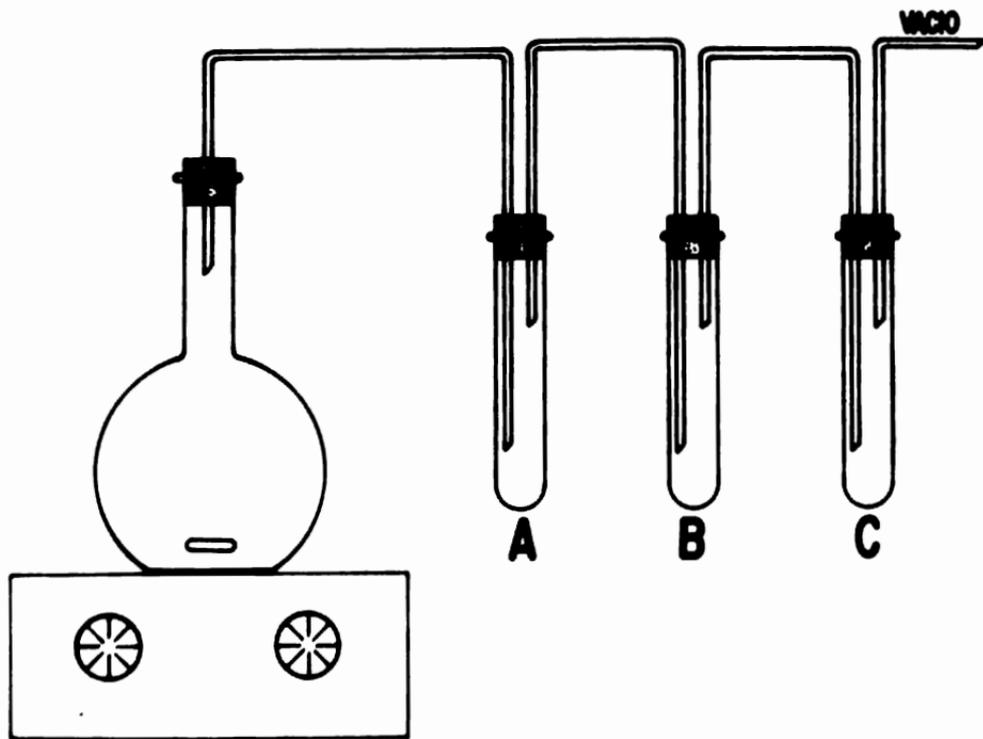
c. La reacción se lleva a cabo durante 4 horas de calentamiento, después de las cuales se obtiene un líquido físicamente igual al inicial.

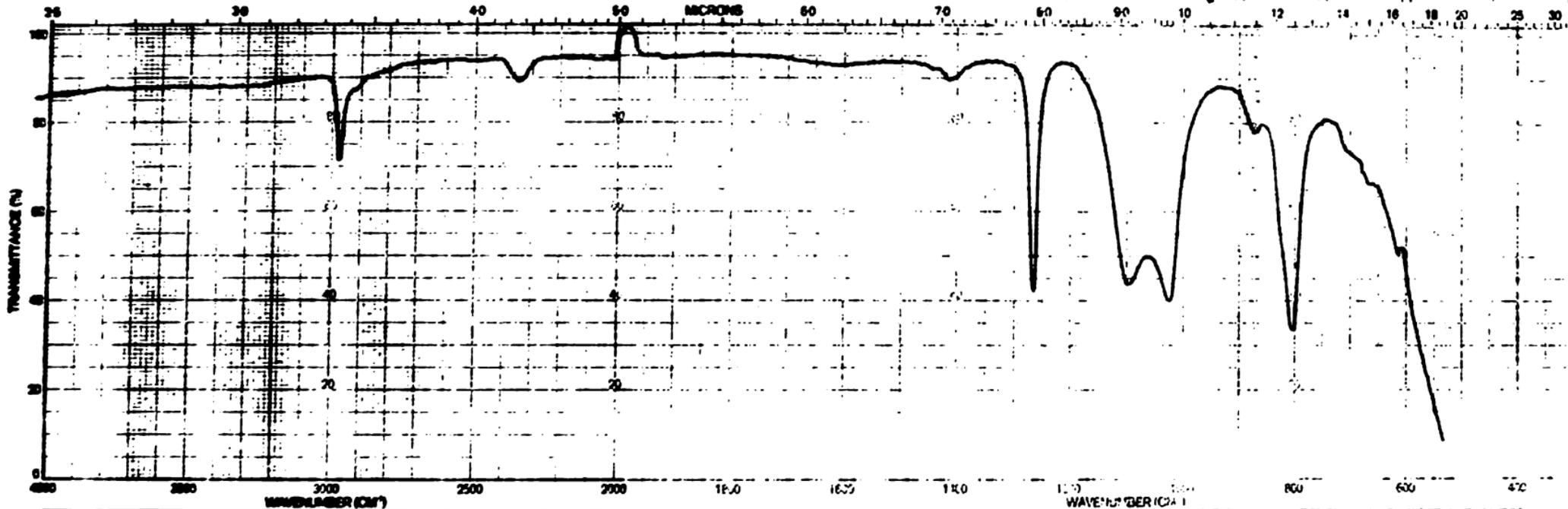
d.- Este producto fue enviado al laboratorio de rayos infrarojo en donde se encontró parte del producto formado pero muchas impurezas que pueden ser los mismos reactivos todavía sin reaccionar, esto puede analizarse más claramente en la gráfica No. 1.



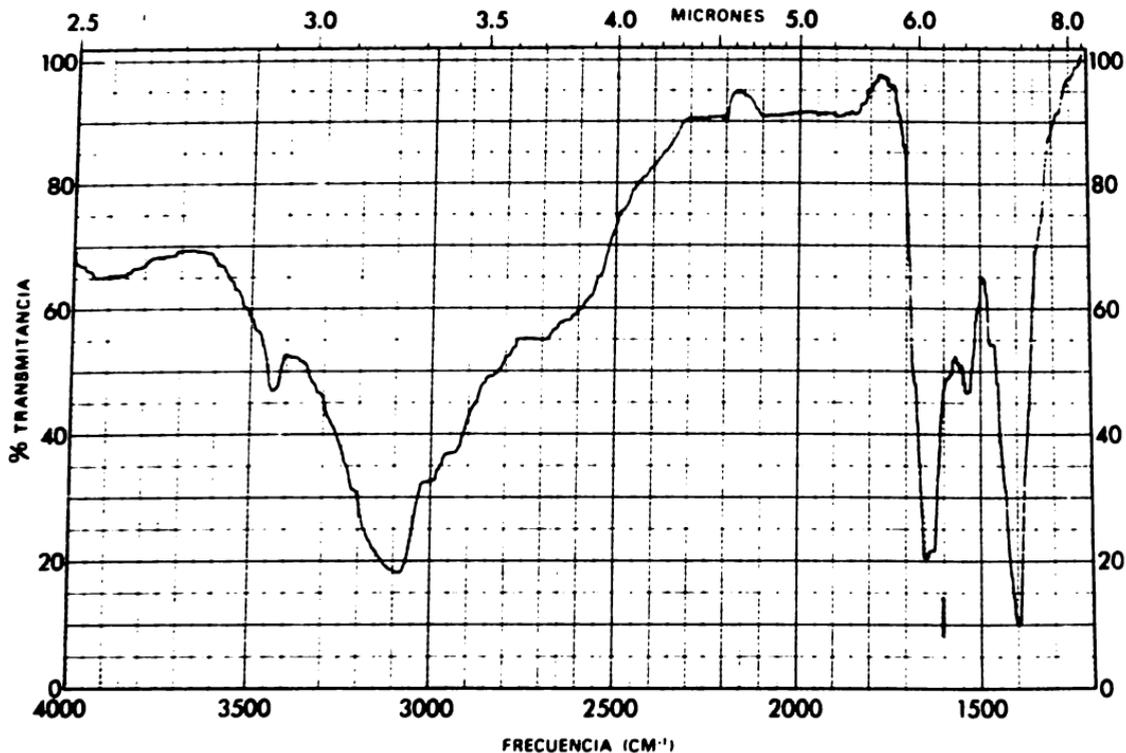
a.- El aparato se describe en la figura No. 9, colocando en los tubos B y C amoníaco líquido para recibir el trifluoruro de boro formado y eliminando el tubo A de desecado.

figura 8



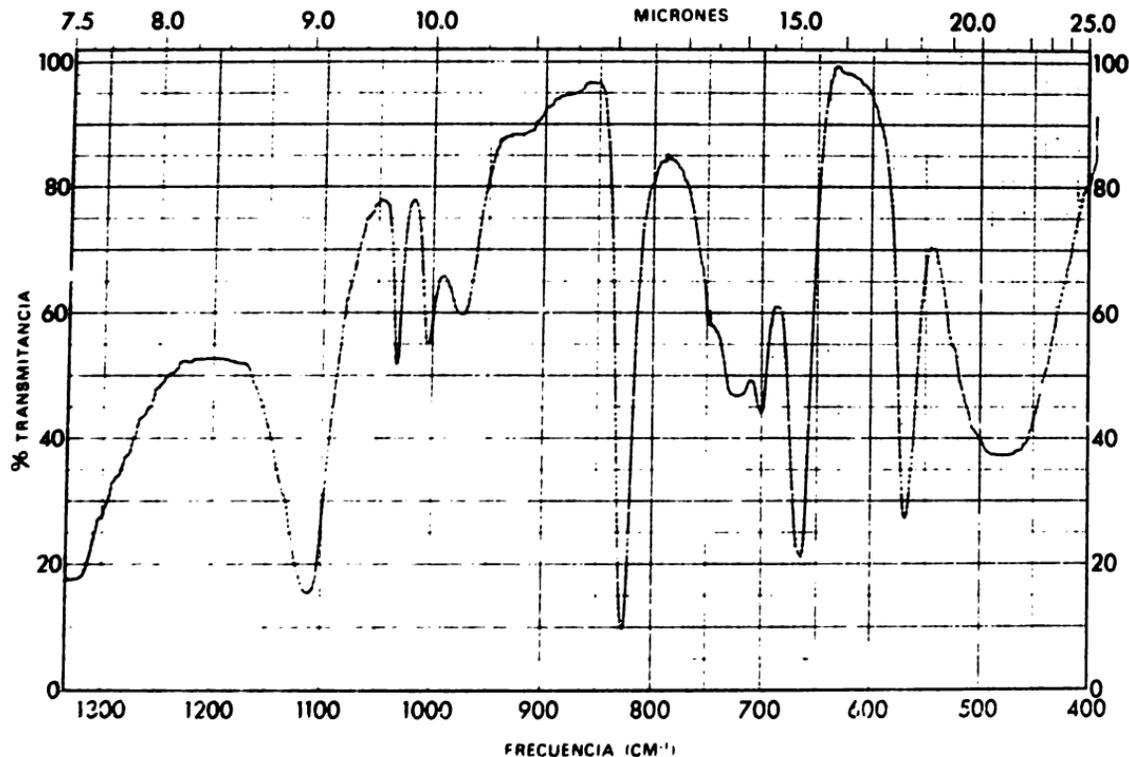


| | | | | |
|------------------|--|---------|--|----------------------------|
| SAMPLE ORIGIN | SOLVENT CONCENTRATION CELL PATH REFERENCE | REHAP'S | SCALING TMR CONSTANT PERKIN ELMER PART NO 510 437 | OPERATOR DATE REF NO |
|------------------|--|---------|--|----------------------------|



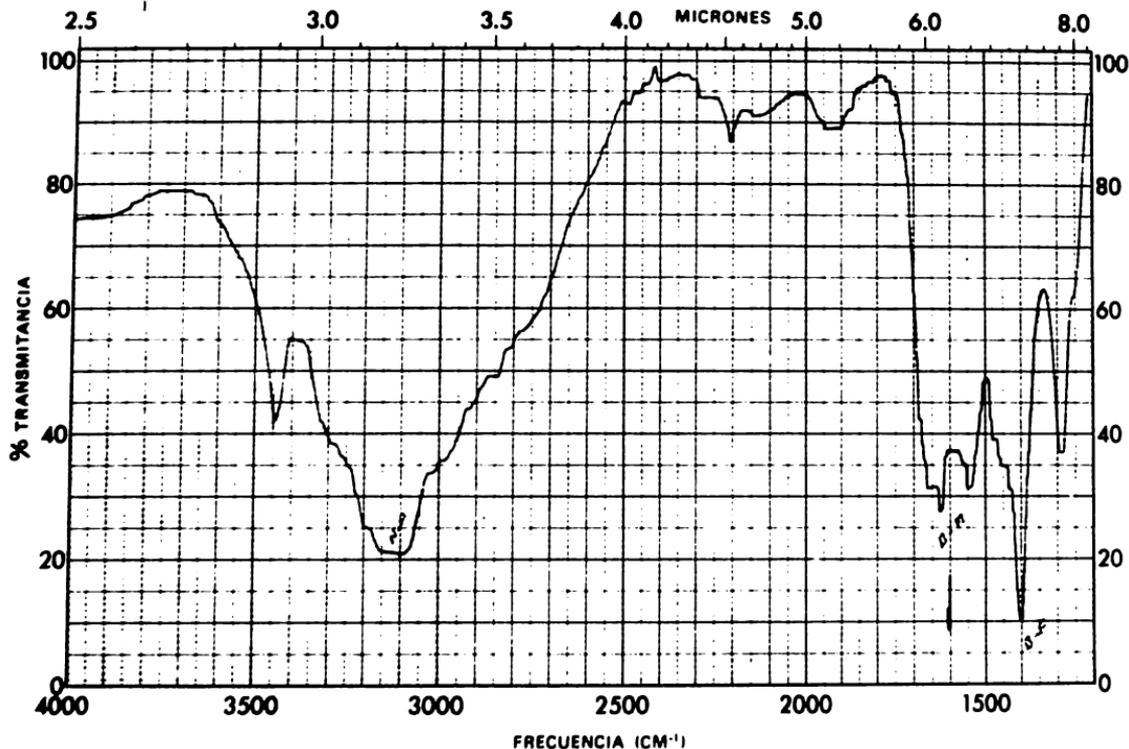
500

| | | | |
|------------------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------|
| NUESTRO <u>A.H.S.F. III</u> | CURVA Nº <u>1034</u> | VEL DE BARRIDO <u>1000</u> | OPERADOR <u>RL</u> |
| ORIGEN <u>no está puesta</u> | COMC. <u>-</u> | BARRIDA <u>1</u> | FECHA <u>5/11</u> |
| SOLVENTE <u>EtOH</u> | ESPESOR DE CELDA <u>-</u> | COMENTARIOS <u>no está</u> | |
| | REFERENCIA <u>no está</u> | | |



ASE

| | | |
|---|---|---|
| NOMBRE <u>L. L. F. III</u> CUBA NO. _____ FONC. _____ ESPESOR DE CELDA _____ REFERENCIA _____ | VEL. DE BARRIDO <u>2 P</u> BARRIDA <u>1</u> COMENTARIOS <u>W. L. L.</u> | OPERADOR <u>h</u> FECHA _____ _____ |
|---|---|---|



FSM

| | | | |
|--|------------------------|----------------------------|-----------------------|
| EMPRESA <u>Ind. R.F. I.</u> | CURVA Nº <u>2142</u> | VEL DE BARRIDO <u>100</u> | OPERADOR <u>del</u> |
| ORIGEN <u>Quilómetros. Pinar del Rio</u> | COMC. _____ | RENDIDA <u>1.0</u> | FECHA <u>11/11/61</u> |
| SOLVENTE _____ | ESPESOR DE CELDA _____ | COMENTARIOS <u>gualite</u> | |
| | REFERENCIA _____ | | |

b.- Se pesan 6g de borax, 18g de ácido sulfúrico y 9g de ácido fluorhídrico, se mezclan dentro del matraz de reacción y se calienta a una temperatura de 180°C durante 4 horas al cabo de las cuales se obtienen aproximadamente 5g de un precipitado de aspecto cristalino.

c.- Estos cristales se enviaron al laboratorio de rayos infrarojo en donde por medio de la gráfica No. 2 se pueden observar las bandas del producto bastante claras, sin embargo, se siguen observando muchas impurezas.



a.- El aparato se prepara de acuerdo a la figura No. 8, colocando en el tubo A: 26.0g de gel de sílice como desecador y en los tubos B y C amoníaco líquido.

b.- Se pesa 6g de borax y 18g de ácido sulfúrico, se mezclan dentro de un matraz erlenmeyer de 500ml, que sirve de reactor, se calienta esta mezcla a una temperatura de 155°C hasta tener una solución homogénea, se enfría obteniéndose una masa viscosa.

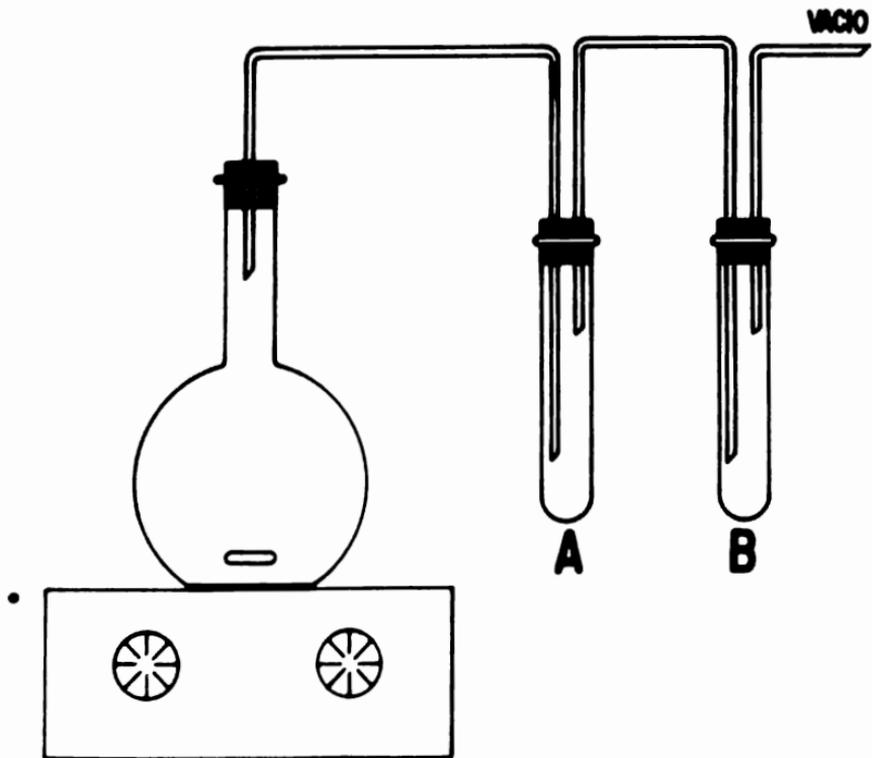
c.- Una vez que la mezcla se encuentra fría, se adicionan 3g de ácido fluorhídrico, calentándose nuevamente a una temperatura de 155°C durante 4 horas, después de las cuales se obtienen aproximadamente 6g de cristales blancos.

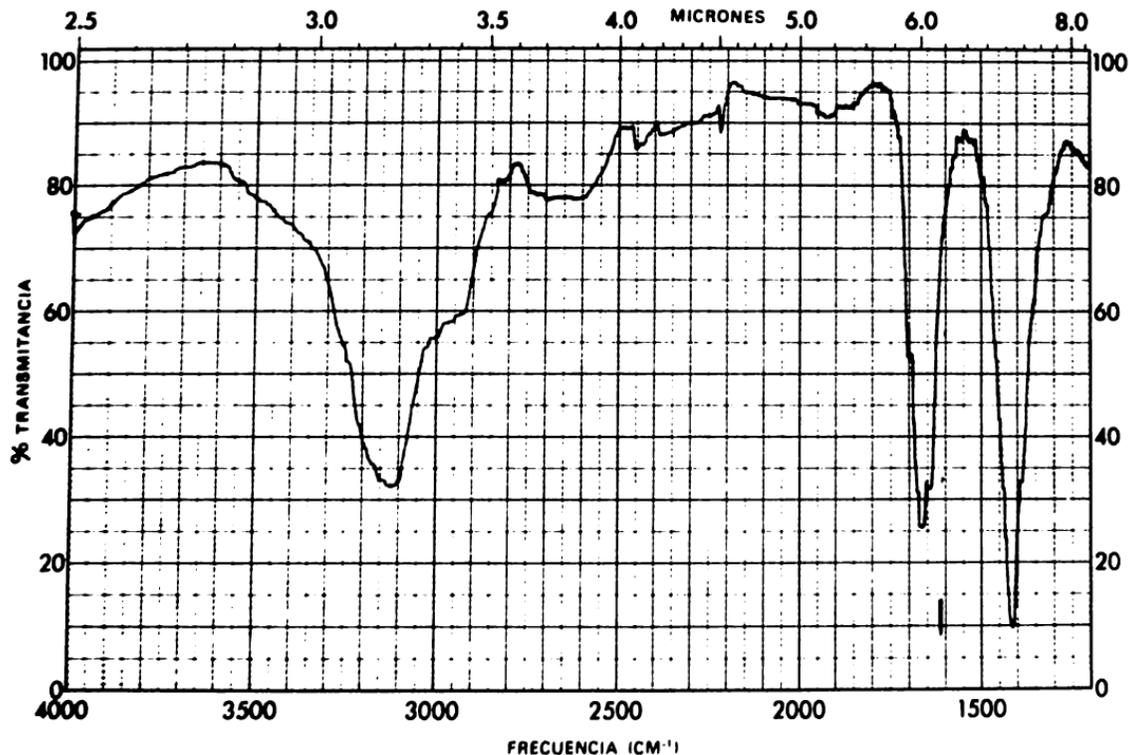
d.- Este producto se analizó en el laboratorio de rayos infrarojo, donde se obtuvo la gráfica No. 3, la cual arroja lo siguiente: En las bandas se localizan impurezas que aunque ya reducidas, se observa bajo tiempo de reacción, por lo tanto existen todavía reactivos sin reaccionar.



a.- El aparato se prepara de acuerdo a la figura No. 8, colocando en el tubo A: 26.0g de gel de sílice como desecador y en los tubos B y C amoníaco -

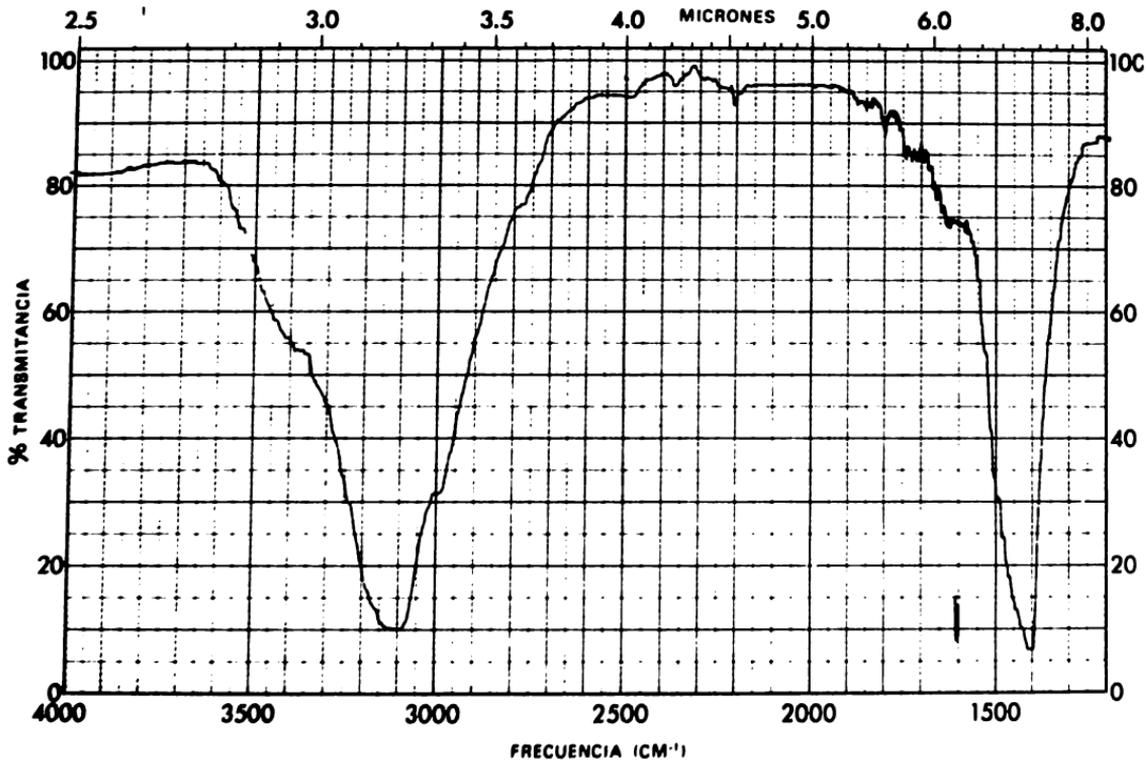
figura 9





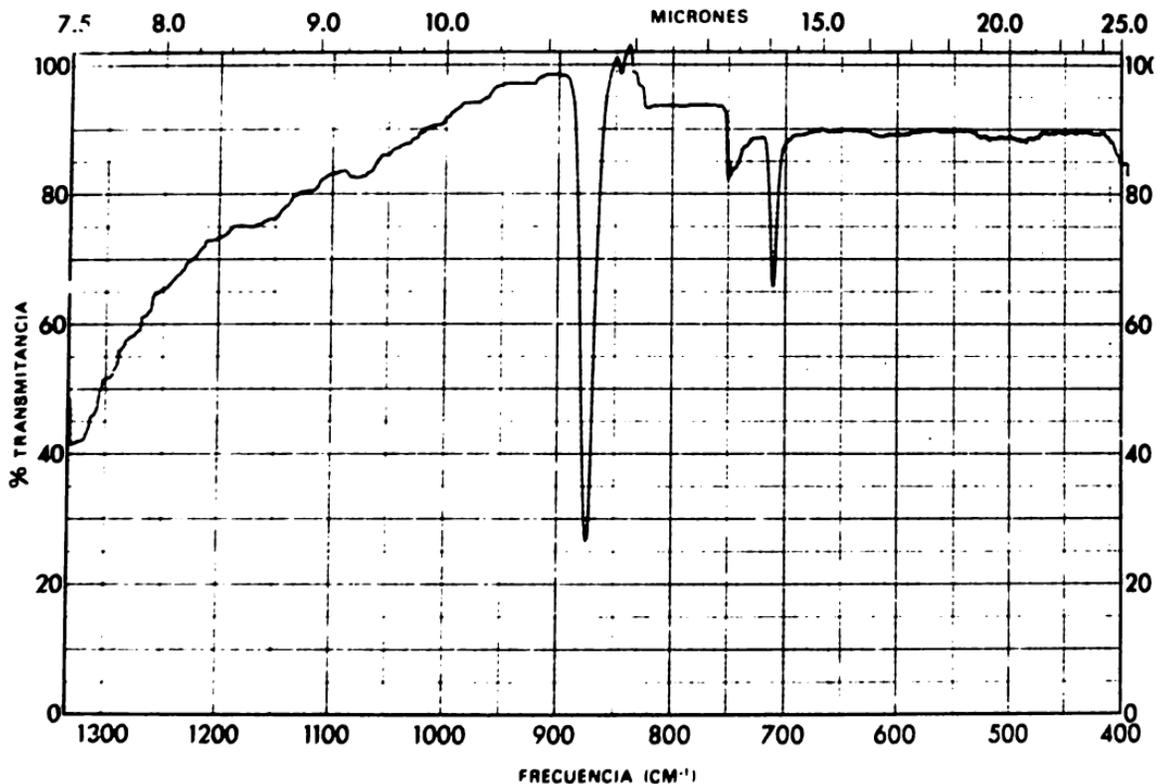
ESB

| | | | |
|--------------------------------|-----------------------------|-------------------------|---------------------|
| NOMBRE <u>Mr. P. L. G. M.</u> | CURVA Nº <u>242</u> | VEL DE BARRIDO <u>1</u> | OPERADOR <u>...</u> |
| ORIGEN <u>Química orgánica</u> | CONC. <u>---</u> | BARRIDA <u>---</u> | FECHA <u>...</u> |
| SOLVENTE <u>---</u> | ESPESOR DE CELDA <u>---</u> | COMENTARIOS <u>---</u> | |
| | REFERENCIA <u>---</u> | | |



PSR

| | |
|---|---|
| EMPRESA <u>A. H. P. E. S. A.</u> CUBA Nº <u>27201</u> CONC. _____ OPERADOR <u>del</u> FECHA <u>1960</u> | MODELO <u>11. Pirella</u> ESPESOR DE CELDA _____ REFERENCIA <u>166</u> VOLUMEN DE BARRIDO <u>del</u> FECHA <u>1960</u> COMENTARIOS <u>1960</u> |
|---|---|



PSA

| | | | |
|---|---|--|---|
| NOMBRE <u>La S. S. S. S.</u> DISEÑO <u>M. L. S. S.</u> | CURVA Nº <u>2.25</u> CONC. _____ ESPEZOR DE CELDA _____ | VEL DE BARRIDO <u>2.00</u> RENDIM. <u>6</u> COMENTARIOS <u>psalido</u> | OPERADOR <u>[Signature]</u> FECHA <u>5/16/22</u> |
|---|---|--|---|

líquido.

b.- Se pesan 6g de borax, 18g de ácido sulfúrico y 9g de ácido fluorhídrico, se mezclan dentro de un matraz de 500ml que sirve de reactor, se calienta a una temperatura de 155°C, se obtiene un líquido amarillento transparente, después de reaccionar durante 5 horas esta mezcla, se obtiene en los tubos B y C un precipitado de cristales blancos con un rendimiento de 6 gramos.

c.- Este precipitado se analizó por medio de rayos infrarojo, en esta gráfica se observa que se ha eliminado una buena parte de las impurezas - sin embargo, se tiene que intentar un nuevo experimento.



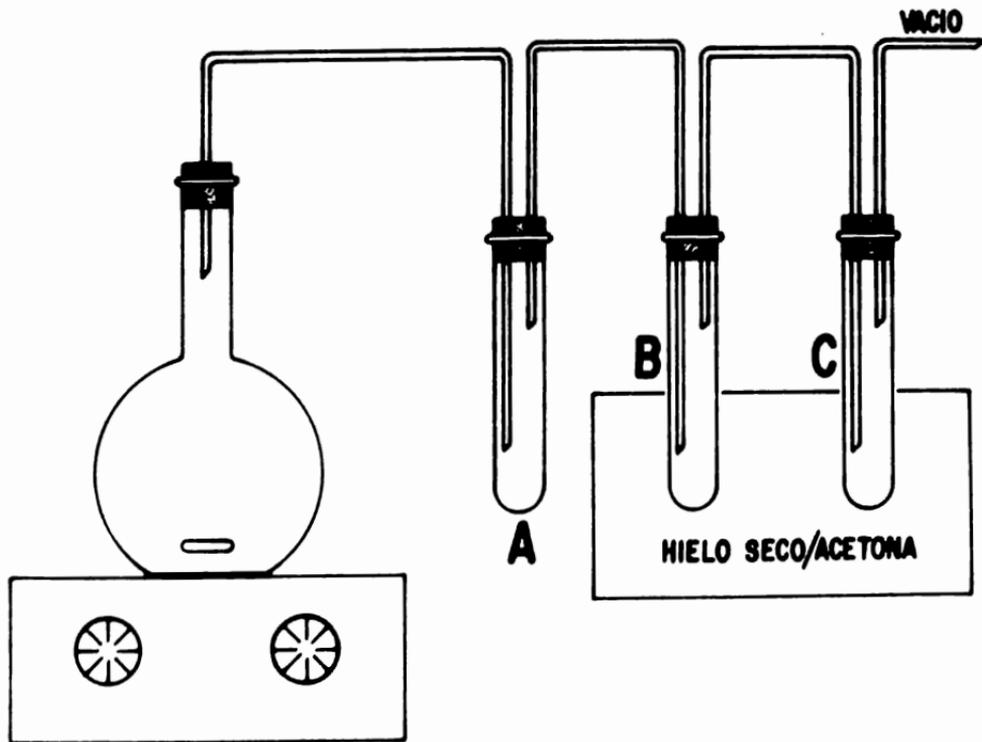
a.- El aparato se representa en la figura No. 10 y consta de un tubo A que contiene cloruro de calcio como desecador, los tubos B y C contienen amoníaco líquido y se introducen en un baño de hielo seco/acetona.

b.- Se pesan 6g de borax, 18g de ácido sulfúrico y 9g de ácido fluorhídrico, se mezclan dentro del matraz de reacción calentándose a una temperatura de 175°C.

c.- Después de 4,5 horas de calentamiento se obtiene un precipitado de cristales blancos con un rendimiento de 10 gramos.

d.- Se hizo un análisis por infrarojo y en las gráficas se puede observar una resolución bastante clara del producto.

figura 10



El análisis efectuado a los productos de reacción que anteriormente se han descrito, es el siguiente (105) :

a.- Se pesan cerca de 5g de fluoruro de sodio anhidro en un matraz de extracción de 100ml de boca ancha, se tapa el matraz y se pesa.

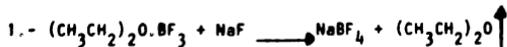
b.- Por otra parte se tara un pesafiltros y se le adicionan 2g de la muestra por analizar, después de esto se vuelve a pesar.

c.- Las muestras se transfieren con mucho cuidado, con una pequeña jeringa hipodérmica y en un ambiente completamente seco, ya que los compuestos de trifluoruro de boro son muy higroscópicos.

d.- Una vez transferidas las muestras, se destapa el matraz de reacción e inmediatamente se conecta al refrigerante de reflujo. Se refluja durante cerca de 30 minutos, se quita el matraz y el líquido se evapora sobre una parrilla.

e.- Una vez evaporado todo el líquido se tapa el matraz, se enfría y se pesa. El aumento del peso menos la tara del peso del matraz, dan el peso del trifluoruro de boro en la muestra.

Se hicieron 5 experimentos con este análisis, arrojando los siguientes resultados:



77.3560 Peso del matraz

83.2135 Peso del matraz + fluoruro de sodio

5.8575 Peso del fluoruro de sodio

17.7978 Peso del pesafiltros

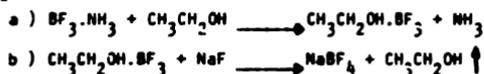
20.1091 Peso del pesafiltros + aducto

2.3113 Peso de la muestra

83.2224 Peso final
83.2135 Peso inicial
 00.0089 Peso del trifluoruro de boro

142.0 _____ 68.0
 2.3113 _____ X X = 1.1068g teóricos de BF₃
 1.1068 _____ 100%
 0.0089 _____ X X = 0.80% de BF₃

2.-

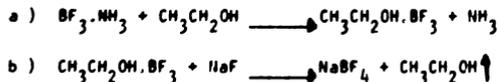


82.6781 Peso del matraz + fluoruro de sodio
77.3499 Peso del matraz
 5.3282 Peso del fluoruro de sodio
 17.6781 Peso del pesafiltros + aducto
15.6781 Peso del pesafiltros
 2.0000 Peso del aducto

82.6912 Peso final
82.6781 Peso inicial
 00.0131 Peso del trifluoruro de boro

114.0 _____ 68.0
 2.00 _____ X X = 1.1930g teóricos de BF₃
 1.1930 _____ 100%
 0.0131 _____ X X = 1.10% de BF₃

3.-



94.4736 Peso del matraz + fluoruro de sodio
89.4800 Peso del matraz
 4.9936 Peso del fluoruro de sodio

19.3997 Peso del pesafiltros + aducto

17.0000 Peso del pesafiltros

2.3997 Peso del aducto

94.4991 Peso final

94.4736 Peso inicial

00.0255 Peso del trifluoruro de boro

114.0 _____ 68.0

2.3997 _____ X X = 1.43g teóricos de BF_3

1.43 _____ 100%

0.0255 _____ X X = 1.78% de BF_3

4.-



79.3874 Peso del matraz + fluoruro de sodio

77.3544 Peso del matraz

2.0330 Peso del fluoruro de sodio

48.3755 Peso del pesafiltros + aducto

43.8062 Peso del pesafiltros

45.5693 Peso del aducto

80.0043 Peso final

79.3874 Peso inicial

00.6174 Peso del trifluoruro de boro

114.0 _____ 68.0

4.5693 _____ X X = 2.72g teóricos de BF_3

2.72 _____ 100%

0.6174 _____ X X = 22.7% de BF_3

5.-



86.7843 Peso del matraz + fluoruro de sodio

81.9143 Peso del matraz

4.8700 Peso del fluoruro de sodio

53.4144 Peso del pesafiltros + aducto

43.8037 Peso del pesafiltros

9.6107 Peso del aducto

86.2709 Peso final

86.7843 Peso inicial

01.4866 Peso del trifluoruro de boro

114.4 _____ 68.0

5.6107 _____ x

x = 5.73g teóricos de BF_3

5.73 _____ 100%

1.4866 _____ x

x = 26.0% de BF_3

CAPITULO VI

DISCUSION

En este capítulo se discuten las ventajas y desventajas que presentan los métodos de obtención y de análisis, tanto los que se desarrollaron prácticamente como los que fueron solamente mencionados en la presente tesis.

En el proceso de obtención No. 1, se obtiene un producto que puede - purificarse por destilación fraccionada, el rendimiento en este proceso es bueno, sin embargo, el equipo que se necesita debe ser de hierro, lo cual a - nivel laboratorio es difícil de adaptar, otro de los inconvenientes es el uso de nitrógeno líquido para la condensación ya que se necesitan condiciones especiales para trabajar con él.

El proceso de obtención No. 2, parece ser bastante adecuado a nivel - laboratorio puesto que los reactivos y el equipo se consiguen fácilmente y las condiciones de reacción son relativamente comunes, las anteriores razones permiten un desarrollo óptimo del proceso, además que el equipo puede limpiarse fácilmente con agua pudiéndose así usar en seguida el mismo equipo.

En el proceso de obtención No. 3, se presenta un método de fluoración de haluros no polares por medio de fluoruro de calcio, el cual parece ser bastante apropiado, puesto que tanto el aparato como los reactivos son de fácil adquisición, y en lo concerniente a las condiciones de trabajo éstos se pueden conseguir y manejar adecuadamente.

En el proceso de obtención No. 4, se puede obtener el trifluoruro de boro a partir de ácido bórico, ácido metabórico, o trióxido de boro reaccionando con ácido fluorhídrico, este método podría presentar buenos rendimientos de trifluoruro de boro, sin embargo el problema se encuentra en que la reacción - de estos reactivos produce agua dependiendo del tipo de ácido bórico - - -

que se use, y de acuerdo a esta cantidad de agua es el porcentaje de trifluoruro de boro que se obtiene y para lograr un buen rendimiento esta agua debe ser eliminada por un agente deshidratante que en este caso es el ácido sulfúrico de donde viene otro inconveniente puesto que debido a los compuestos del boro el ácido sulfúrico reacciona produciendo una masa viscosa difícil de eliminar, que además es un agente corrosivo para el equipo usado; por lo tanto este proceso puede ser incosteable y además tener un desarrollo complicado.

El proceso de obtención No. 5, es un método muy particular de obtención ya que se obtienen los fluoruros directamente a partir del correspondiente óxido metálico. Los rendimientos que se obtienen por este método dependen directamente del tiempo de reacción y de las temperaturas usadas, así a mayor tiempo de reacción y a mayor temperatura aumentará el rendimiento; sin embargo, en este proceso se presenta también el inconveniente de que los reactivos y el material que debe usarse no son de fácil obtención por lo tanto este método no es muy recomendable por ser complicado y lento.

El proceso de obtención No. 6, presenta una diferencia muy notable con los otros procesos de obtención de trifluoruro de boro; aquí no se usan el oleum ni el ácido sulfúrico en ningún paso de la reacción. Este método se basa en la reacción de un exceso de óxido bórico con espatofluor a temperaturas elevadas. Sin embargo, el óxido bórico es caro cuando se usa en operaciones de larga escala, por lo que para una fuente comercial se puede usar el borato de sodio anhidro que es fácilmente obtenible por la deshidratación del borax, de esta manera al hacer reaccionar el borato de sodio anhidro con espatofluor y sílice se puede obtener una cantidad estequiométrica de trifluoruro de boro.

El proceso de obtención No. 7, tiene como finalidad la obtención de un complejo de trifluoruro de boro con éter etílico a nivel laboratorio, y presenta la ventaja de que las condiciones de reacción son muy fáciles de lograr y de mantener constantes, además el material y reactivos son de fácil obtención, en esta reacción se puede observar la formación del complejo que es una solución viscosa.

En el proceso No. 8, se ilustran 15 diferentes métodos de obtención del trifluoruro de boro. los cuales se discutirán por separado:

Si se analizan los métodos A,B,C,D,E,F, se encuentra que son seis métodos diferentes en cuanto a reacción y condiciones que teóricamente producen buenos rendimientos de trifluoruro de boro, pero que en la práctica se reducirían mucho y en algunos casos es difícil que se realicen como lo describe la literatura.

En el método G, el único problema es controlar la formación de agua con un buen deshidratante y el rendimiento que se obtiene de trifluoruro de boro se puede decir que es bueno. Este método es adecuado para desarrollarlo en el laboratorio con el único problema de tener precaución si se usa oleum como deshidratante.

En el método H, el trifluoruro de boro se obtiene a partir de fluoruro de calcio con ácido bórico y ácido sulfúrico, esta reacción puede llevarse a cabo en un laboratorio, pero se obtiene muy bajo rendimiento de trifluoruro de boro por la cantidad de agua que se forma dentro de la reacción, el cambio de ácido bórico a anhídrido bórico ayuda un poco a subir el rendimiento.

El método I es adecuado desde el punto de vista que en esta reacción no hay desprendimiento de agua, esto ayuda a que el trifluoruro de boro se forme en mayor cantidad, sin embargo el sulfato de calcio que se forma da una ma-

El proceso de obtención No. 7, tiene como finalidad la obtención de un complejo de trifluoruro de boro con éter etílico a nivel laboratorio, y presenta la ventaja de que las condiciones de reacción son muy fáciles de lograr y de mantener constantes, además el material y reactivos son de fácil obtención, en esta reacción se puede observar la formación del complejo que es una solución viscosa.

En el proceso No. 8, se ilustran 15 diferentes métodos de obtención del trifluoruro de boro. los cuales se discutirán por separado:

Si se analizan los métodos A,B,C,D,E,F, se encuentra que son seis métodos diferentes en cuanto a reacción y condiciones que teóricamente producen buenos rendimientos de trifluoruro de boro, pero que en la práctica se reducirían mucho y en algunos casos es difícil que se realicen como lo describe la literatura.

En el método G, el único problema es controlar la formación de agua con un buen deshidratante y el rendimiento que se obtiene de trifluoruro de boro se puede decir que es bueno. Este método es adecuado para desarrollarlo en el laboratorio con el único problema de tener precaución si se usa oleum como deshidratante.

En el método H, el trifluoruro de boro se obtiene a partir de fluoruro de calcio con ácido bórico y ácido sulfúrico, esta reacción puede llevarse a cabo en un laboratorio, pero se obtiene muy bajo rendimiento de trifluoruro de boro por la cantidad de agua que se forma dentro de la reacción, el cambio de ácido bórico a anhídrido bórico ayuda un poco a subir el rendimiento.

El método I es adecuado desde el punto de vista que en esta reacción no hay desprendimiento de agua, esto ayuda a que el trifluoruro de boro se forme en mayor cantidad, sin embargo el sulfato de calcio que se forma da una ma-

sivamente a nivel laboratorio, ya que industrialmente sería muy costoso desarrollarlo.

En el método J se encuentra el mismo problema que en las reacciones anteriores en lo referente al agua, con un exceso del agente deshidratante y a temperaturas elevadas el rendimiento puede ser bueno.

El método L es un método propio para la industria y el rendimiento es bueno, para obtener el trifluoruro de boro puro es preferible obtenerlo por separación del aducto que directamente.

El método M se basa en dos etapas de reacción, en donde en la segunda según la literatura puede romperse fácilmente el complejo trifluoruro de boro-agua, sin embargo, prácticamente es más complicado pues tendría que ser un sistema completamente anhidro.

El método N es conveniente porque el ácido fluorosulfónico y el ácido bórico reaccionan produciendo ácido sulfúrico, por lo que atrapan el agua que pueda desarrollarse a partir del ácido bórico y eso lleva a la formación casi completa del ácido bórico a trifluoruro de boro.

El proceso de obtención No. 9 presenta la ventaja de que el producto de reacción puede ser purificado por medio de destilación, lo cual nos da un producto de mayor pureza, sin embargo, también tiene el inconveniente de que como se dijo ya anteriormente, el ácido sulfúrico forma con los compuestos del boro una masa viscosa, que a nivel industria saldría incosteable eliminar.

La determinación del boro en el trifluoruro de boro, puede hacerse como ácido bórico, según se explica en el capítulo de análisis, el único inconveniente es que el trifluoruro de boro casi siempre se encuentra con tetrafluoruro de silicio como impureza y esto impide el análisis del boro, ya que la separación boro-silicio se dificulta un poco.

Uno de los métodos precisos que existe para determinar boro con flúor

presente, es por medio de la bomba de fusión Parr, aunque los resultados que se obtienen son buenos, este método requiere de una gran cantidad de reactivos y esto sube mucho el costo del análisis.

El método de la bomba de oxígeno Parr es adecuado para la determinación de boro, el problema radica en que es muy difícil conseguir la bomba de oxígeno Parr, pero si elimináramos ese problema y el desarrollo del análisis volumétrico se hace con precisión, este método casi no tiene error en los datos que arrojan los cálculos.

Todos los análisis de boro se hacen formando ácido bórico porque de otra manera no es posible determinarlo y aún como ácido bórico necesita la presencia de polihidroxi-compuestos, porque es un ácido débil y no puede titularse directamente con una base.

Para el análisis de boro y fluor del trifluoruro de boro, se necesita una combustión fuerte con un ácido fuerte y el resultado para el boro convertido en ácido bórico es bueno, sin embargo, sobre el flúor no hay muchos datos. Debido a que el proceso debe ser fuerte, se encontró que el método para boro y flúor era por medio de una bomba Parr de azufre, sin embargo, existe el problema de que los compuestos orgánicos de trifluoruro de boro son humeantes así que para hacer la fusión se tiene que hacer en una cápsula de gelatina y es sumamente difícil controlar una cantidad de muestra, otro de los problemas es que, cuando los productos de fusión se disuelven en agua se obtiene una solución altamente alcalina y con carbonato lo que no permite la determinación exacta de flúor y aunque puede corregirse un poco con cloruro de amonio, ésto posteriormente ocasiona otro problema, el ión amonio en la titulación del boro causa la aparición prolongada del punto final, por una acción amortiguadora.

El análisis No. 5, da un resultado preciso de la cantidad de boro que se encuentra en la muestra analizada, sin embargo existe mucha dificultad para trabajar con este método, ya que se necesita una bomba y oxígeno para inyectar le, otro problema es el uso de nitrógeno puesto que se tiene que trabajar con mucho cuidado por lo peligroso que es su manejo.

Se han descrito muchos análisis de boro en presencia de flúor, sin embargo no se ha analizado el flúor en ningún caso, ya que realmente es muy difícil analizarlo, pero el proceso No. 7, habla de una destilación en medio ácido después de una combustión fuerte, este método tiene sus bases en un buen fijador de flúor porque de otra manera la pérdida del flúor en las cenizas da un error muy grande.

Existen métodos para la determinación de boro y flúor, uno como ácido bórico y el otro como fluoruro, pero en el caso específico de trifluoruro de boro es difícil determinar tanto uno como otro, ya que el trifluoruro de boro por sus características es difícil tenerlo como tal y entonces el análisis se complica al tenerlo como complejo ya sea con compuestos orgánicos volátiles o con aminas, sin embargo un análisis adecuado para determinar flúor es por medio de un fotocolorímetro, este método aunque un poco fastidioso por la preparación de la curva estándar y por todas las lecturas que tienen que hacerse con mucho cuidado para evitar contaminación, ya que la lectura se puede decir, da directamente el contenido de flúor, es bastante exacto en relación a otros métodos en donde puede existir pérdida al reaccionar con otros compuestos.

El método No. 10, para la determinación de flúor y boro en soluciones fenólicas de trifluoruro de boro es sumamente sencillo y práctico, se puede desarrollar fácilmente en un laboratorio puesto que los reactivos son comunes y se manejan sin mucha dificultad.

En el método No. 12, se tiene un análisis para la determinación de -- flúor por destilación de ácido fluorhídrico que podría ser un método bastante sencillo aunque no práctico ni preciso para el objetivo que es el trifluoruro de boro, ya que para más o menos aproximarse al valor real de flúor en la muestra se necesita de una cantidad relativamente grande de muestra y esto se dificulta bastante con los complejos de trifluoruro de boro que son humeantes cien por ciento, por lo que no es posible sacar o pesar la muestra en grandes cantidades, esto implicaría un error más al que en sí ya tiene el método.

El trifluoruro de boro comercial comunmente contiene impurezas como tetrafluoruro de silicio, dióxido de azufre, trióxido de azufre y ácido fluorhídrico y para analizar y tener un valor exacto del porcentaje de trifluoruro de boro en la muestra, se describe en el método No. 14 un análisis, un poco complicado e indiscutiblemente para la industria, de tal manera que se separa y cuantifica cada una de las impurezas quedando finalmente el trifluoruro de boro libre y puro.

La primera etapa en este método es la determinación de gases solubles en agua que en este caso el primero sería el dióxido de azufre, para este procedimiento el equipo debe estar completamente limpio y anhidro.

En una segunda etapa se determina el tetrafluoruro de silicio, este análisis se efectúa por medio de una conversión de ácido a sal.

Se hace un análisis para trióxido de azufre antes de analizar el trifluoruro de boro, aunque no es muy seguro que se encuentre como impureza.

El análisis de trifluoruro de boro que es el siguiente paso, se hace con mucho cuidado porque en cualquier momento puede haber pérdidas y el análisis ya no sería tan exacto como se presenta. Una vez separado el producto por analizar, el objetivo en este análisis volumétrico es digerir y titular la solución tantas veces como sea necesario para eliminar toda la acidez.

De la parte experimental se discuten los métodos de obtención realizados dentro del laboratorio, intentando producir aductos de trifluoruro de boro-éter etílico y trifluoruro de boro-amoníaco, sin embargo debido a la facilidad de manejo como de observación física, sólo un experimento se hizo con éter etílico.

En el proceso de obtención No. 1, se intentó obtener un aducto con éter etílico, observando las gráficas se puede decir que se obtuvo una buena resolución, pero muchas impurezas dentro del producto.

Como se puede observar el proceso de obtención No. 2 presenta características de varias impurezas, pero se empieza a detectar la obtención del producto y aunque el rendimiento es grande en cantidad, no existe el producto totalmente puro.

En el tercer experimento se hace la obtención incluyendo un desecador externo como es la sílica gel y bajando la temperatura, pero se encuentra que aunque las impurezas se reducen, se contempla bajo tiempo de reacción.

En el cuarto experimento hecho, se realiza la reacción aumentando el tiempo de reacción, pero los resultados en las gráficas no son muy satisfactorios, puesto que aunque se elimina buena parte de los reactivos, el producto no aparece claramente, por lo que es conveniente probar otro desecador más energético.

En el quinto experimento se aumenta la temperatura, el tiempo de reacción y se cambia el desecador externo, por cloruro de calcio, este experimento resultó más satisfactorio porque como se puede ver en las gráficas se eliminan los reactivos y las impurezas, lográndose una resolución clara del producto, aunque se puede aumentar el rendimiento con el tiempo de reacción.

Por todo lo expresado se puede concluir que esta reacción a mayor temperatura se logra con mejor calidad, así como un alto rendimiento con un mayor

tiempo de reacción y que el desecador externo ideal para la obtención del tri - fluoruro de boro es el cloruro de calcio.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- Davy, H., Nicholson's J. Supp., 20, 321-32 (1808)
- 2.- Davy, H., Nicholson's J., 21, 366-83 (1808)
- 3.- Davy, H., Phil. Trans., 1, 39-104 (1809)
- 4.- Deville, H. S.C., and H. Caron, Compt. rend., 46, 764-8 (1858)
- 5.- McIntyre, G.H., Ph.D. Thesis, Western Reserve Univ., Cleveland, Ohio, 1939.
- 6.- Stolva, F., Centr. Ges. Chem. Grossind., 46, 403-4 (1875)
- 7.- Stolva, F., Centr. Ges. Chem. Grossind., 47, 703 (1876)
- 8.- Ruff, O., Die Chemie des Fluors, Julius Springer, Berlin 25 (1920)
- 9.- Schrenk, W.T., and W.H. Ode, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1, 201-2 (1929).
- 10.-McAlevy, A. U.S. Patent 2,135, 454 (Nov. 1, 1938).
- 11.-Loder, D.J. U.S. Patent 2,135, 460 (Nov. 1, 1938).
- 12.-Loder, D.J. U.S. Patent 2, 160, 576
- 13.-Gay-Lussac, J.L., and J.L. Thenard, Recherches physicochimiques, 2, 38 (1811).
- 14.-Atwell, H.V., and H.H. Gross U.S. Patent 2,408,186 (Sept.24,1946)
- 15.-Braune, H., and P. Pinnow, Z. Physik. Chem., B35, 239-55 (1937).
- 16.-Linke, R., and W. Rohemann, Z. Physik. Chem., B35, 256-60 (1937).
- 17.-Moissan, H., Ann. Chim. Phys., (8) 8, 84-90 (1906)
- 18.-Moissan, H., Ann. Chim. Phys., 139, 711-4 (1904)
- 19.-Eucken, A., and E. Schroder, Z. Physik. Chem., B41, 307-19 (1938)
- 20.-Booth, H.S., and D.R. Martin, J. Am. Chem. Soc., 64, 2198-2205 (1942)

- 21.- Booth, H.S., and J.H. Walkup, J. Am. Chem. Soc., 65, 2334-9 (1943).
- 22.- Booth, H.S., and K.S. Willson, J. Am. Chem. Soc., 57, 2273-80 (1935).
- 23.- Faraday, M., Ann. Chim. Phys., (3) 15, 257-82 (1945).
- 24.- Faraday, M., Liebig's Ann., 56, 155 (1845).
- 25.- Faraday, M., Phil. Trans., 135, 155-77 (1845).
- 26.- Booth, H.S., and J.M. Carter, J. Phys. Chem., 36, 1359-63 (1932).
- 27.- Pohland, E., and W. Harlos, Z. Anorg. Allgem. Chem., 207, 242-5 (1932).
- 28.- LeBoucher, L., W. Fischer, and W. Biltz, Z. Anorg. Allgem. Chem., 207, 61-72 (1932).
- 29.- Ruff, O., A. Braida, O. Bretschneider, W. Menzel, and H. Plaut, Z. Anorg. Allgem. Chem., 206, 59-64 (1932).
- 30.- Millar, R.W., J. Am. Chem. Soc., 45, 874-81 (1923).
- 31.- Ruff, O., F. Ebert, and W. Menzel, Z. Anorg. Allgem. Chem., 207, 46-60 (1932).
- 32.- Stephenson, H.H., Chem. News., 102, 178-80 (1910).
- 33.- Fischer, W., and W. Weidemann, Z. Anorg. Allgem. Chem., 213, 106-14 (1933).
- 34.- Wiberg, E., and W. Mathing, Ber., 70 B, 690-7 (1937).
- 35.- Rumold, C.F., Ph. D.Thesis, Western Reserve Univ., Cleveland, Ohio, (1931).
- 36.- Aston, F.W., Phil. Mag., 40, 628-43 (1920).
- 37.- Briscoe, H.V.A., and P.L. Robinson, J. Chem. Soc., 127, 696-720 (1925).

- 38.- Wilsdon, B.H., *Phil. Mag.*, 49, 336-54 (1925).
- 39.- Von Wartenberg, H., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 151, 326-30 (1926).
- 40.- Beekley, N.S., Jr., and W.J. Sparks, U.S. Patent 2,332,194 (Oct. 19, 1943).
- 41.- Goldfinger, P., *Naturwiss.*, 17, 387 (1929).
- 42.- Levy, H.A., and L.O. Brockway, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 2085-92 (1937).
- 43.- Laubengayer, A.W., R.P. Ferguson, and A.E., Newkirk *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 559-61 (1941).
- 44.- Bailey, C.R., J.B. Hale, and J.W. Thompson, *Proc. Roy. Soc., (London)*, A161, 107-14 (1937).
- 45.- Fischer, W., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 213, 97-105 (1933).
- 46.- Eistert, B., *Z. Physik, Chem.*, B52, 202-8 (1942).
- 47.- Burk, R.E., and E.C. Hughes, U.S. Patent 2,399,662 (May 7, 1946).
- 48.- Delavaalt, R., *Chimie et Ind.*, 56,120 (1946).
- 49.- Delavaalt, R., *Compt. rend.*, 221, 498-500 (1945).
- 50.- Gasselín, V., *Ann. Phys.*, (7) 3, 5-83 (1894).
- 51.- Baumgarten, P., and W. Bruns, *Ber.*, 72B, 1753-62 (1939).
- 52.- Morgan, G.T., and R.B. Tunstall, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 1963-7 (1924).
- 53.- Morgan, G.T. and R. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947 (1932).
- 54.- Nikitina, E.A., *Uspekhi Khim.*, 15, 707-20 (1946).
- 55.- Lendolph, F., *Ber.*, 10, 1312-4 (1877); *Compt. rend.*, 85, 39-40 (1877).

- 56.- Landolph, F., Ber., 12, 1583-6 (1879).
- 57.- Landolph, F., Compt. rend., 86, 671-3 (1878).
- 58.- Landolph, F., Compt. rend., 86, 1463-4 (1878);
J. Pharmacy, 29, 28-9 (1879).
- 59.- Gerhart, H.L., and M.H. Arveson, Can. Patent 384,809
(Oct. 24, 1939).
- 60.- Gerhart, H.L., and M.H. Arveson, Fr. Patent 823, 270
(Jan. 18, 1938); U.S. Patent 2,148,116 (Feb.21, 1939).
- 61.- Gerhart, H.L., and C.H. Hull, Fr. Patent 823, 270
(Jan. 18,1938); U.S. Patent 2,148,115 (Feb. 21, 1939).
- 62.- Krause, E., and P. Hobbe, Ber., 64B, 2112-26 (1931).
- 63.- Gay-Lussac, J.L., Gilbert Ann, der Physik, 36, 6-36
(1810).
- 64.- Gay-Lussac, J.L., J.L. Thenard, Mem. de phys, et de
Chim. de la Soc. D'arcuril, 2, 210 (1809).
- 65.- Codike, G.F., and A.W. Leubengayer, Abstracts, Atlantic
City Meeting, American Chemical Society, Spring (1947).
- 66.- Larson, A.T., U.S. Patent 2,273,785 (Feb. 17, 1942).
- 67.- Phillips, G.M., J.S. Hunter, and L.E. Sutton, J. Chem.
Soc., 1945, 146-62
- 68.- Kraus, C.A., and E.H. Brown, J. Am Chem. Soc., 51,
2690-6 (1929).
- 69.- Meerwein, H., and W. Panwitz, J. Prakt. Chem., 141,
123-48 (1934).
- 70.- Bright, J.R., and W.C. Fernellius, J. Am. Chem. Soc.,
65, 735-6 (1943)

- 71.- Landolph, F., Ber., 12, 1578-83 (1879); Compt. rend.,
89, 173-5 (1879).
- 72.- Rideal, S., Ber., 22, 992-3 (1889).
- 73.- Sugden, S., and M. Waloff, J. Chem. Soc., 1492-7
(1932).
- 74.- Munderly, H.L., and F.J. Sowa, J. Am. Chem. Soc.,
59, 1010-11 (1937).
- 75.- Harple, K.E., U.S. Patent 2,388,167 (Oct. 30, 1945).
- 76.- Gasselin, V., Bull. Soc. Chim., (3) 7, 209 (1892).
- 77.- Klinkenberg, L.J., and J.A.A. Ketelaar, Rec. Trav.
Chim., 54, 959-61 (1935).
- 78.- Kroeger, J.W., F.J. Sowa, and J.A. Nieuwland, J.
Am. Chem. Soc., 59, 965-9 (1937).
- 79.- Baumgarten, P., and H. Hennig, Ber., 72B, 1743-53
(1939).
- 80.- Baumgarten, P., and E. Muller, Ber., 69B, 2688-90
(1936).
- 81.- Kuhlmann, F., Ann. Chim. Phys., (3) 2, 116-8
(1841).
- 82.- Finkelstein, H., and R. Michel, Ger. Patent 632-223
(July 4, 1936).
- 83.- I.G. Farbenindustrie, A.G., Brit. Patent 451-359
(Aug. 4, 1936).
- 84.- Schulze, W.A., U.S. Patent 2,382,506 (Aug. 14, 1945).
- 85.- Germann, A.F.O., and H.S. Booth, J. Phys. Chem., 30,
369-77 (1926).

- 86.- Goring, M.W., M.A., Thesis, Western Reserve Univ.,
Cleveland, Ohio, 1927.
- 87.- Walkup, J.H., Ph. D. Thesis, Western Reserve Univ.,
Cleveland, Ohio, 1943.
- 88.- Landolph, F., *Compt. rend.*, 96, 580-2 (1883).
- 89.- Kuhlmann, F., *Liebig's Ann.*, 33, 97-110 (1840);
33, 192-224 (1840).
- 90.- Von Liebig, J., and F. Wohler, *Ann. Chim. Phys.*,
49, 25-31 (1832).
- 91.- Petrov, A.A., *J. Gen. Chem.*, 16, 61-4 (1946).
- 92.- O'leary, L.A., and H.H. Ewmske, *J. Am. Chem. Soc.*,
55, 2117-21 (1933).
- 93.- Vaughn, T.H., H. Bowlus, and J.A. Nieuwland, *Proc.*
Indiana Acad. Sci., 40, 203-6 (1931).
- 94.- Bowlus, H., and J.A. Nieuwland, *J. Am. Chem. Soc.*,
53, 3835-40 (1931).
- 95.- Cannizzaro, S., *Liebig's Ann.*, 92, 113-7 (1854).
- 96.- Sowa, D.J., H.D. Hinton, and J.A. Nieuwland,
J. Am. Chem. Soc., 55, 3402-7 (1933).
- 97.- Brown, M.C., H.I. Schlesinger, and A.B. Burg.,
J. Am. Chem. Soc., 61, 673-80 (1939).
- 98.- Gasselín, V., *Bull. Soc. Chim.*, (3) 9, 483-4 (1893).
- 99.- Gasselín, V., *Bull. Soc. Chim.*, (3) 9, 611 (1893).
- 100.- Meerwein, H.G., and D. Vossen, *J. Prakt. Chem.*,
141, 149-66 (1934).
- 101.- Meerwein, H., *Ann.*, 455, 227-53 (1927).
- 102.- Hinton, H.D., and J.A. Nieuwland, *J. Am. Chem. Soc.*,
54, 2017-8 (1932).

- 103.- Meerwein, H., Ber., 668, 411-4 (1933).
- 104.- Sowa, D.J., J. Am. Chem. Soc., 60, 654-6 (1938).
- 105.- Meerwein, H., and H. Maier-Huser, J. Prakt. Chem.,
134, 51-81 (1932).
- 106.- Gasselin, V., Bull. Soc. Chim., (3) 7, 17-8 (1892).
- 107.- Cleveland, M., Laboratory Notes, Western Reserve Univ.,
Cleveland, Ohio (1921).
- 108.- Germann, A.F.O., and M. Cleveland, Science,
53, 582 (1921).
- 109.- Dunderman, F.V., and S.H. Bauer, J. Phys. Chem.,
50, 32-9 (1946).
- 110.- Meerwein, H., E. Battenberg, M. Gold, E. Pfeil,
and G. Willfang, J. Prakt. Chem., 154, 83-156 (1939).
- 111.- Brown, H.C., and R.M. Adams, J. Am. Chem. Soc.,
64, 2557-63 (1942).
- 112.- O'connor, M.J., and F.J. Sowa, J. Am. Chem. Soc.,
60, 125-7 (1938).
- 113.- Landolph, F., Compt. rend., 86, 601-4 (1878).
- 114.- Morgan, G.T., and R. Taylor, J. Soc. Chem. Ind.,
50, 869 (1931).
- 115.- McKenna, J.F., and F.J. Sowa, J. Am. Chem. Soc.,
59, 1204-5 (1937).
- 116.- Croxall, W.J., F.J. Sowa, and J.A. Nieuwland, J. Org.
Chem., 2, 253-9 (1937).
- 117.- Burg, A.B., and J.H. Bickerton, J. Am. Chem. Soc.,
67, 2261 (1945).
- 118.- Axe, W.M., U.S. Patent 2,378,968 (June 26, 1945).

- 119.- Basarow, A., *Ber.*, 7, 823-4 (1874).
- 120.- De Boer, J.H., and J.A.W. Van Liempt, *Rec. Trav. Chim.*, 46, 124-32 (1927).
- 121.- Germann, A.F.O., and G.G. Torrey, *Science*, 54, 16 (1921).
- 122.- Balz, G., and N. Mailander, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 217, 161-9 (1934).
- 123.- Welte, F., *Die Nitrosylborfluoride*, Thesis, Stuttgart, 1930; *C.A.*, 27, 1292 (1933).
- 124.- Wilke-Dorfurt, E., and G. Balz, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 159, 197-225 (1927).
- 125.- Bauer, S.H., G.R. Finlay, and A.W. Laubengayer, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 889-95 (1943).
- 126.- Booth, H.S., and D.R. Martin, *Chem. Revs.*, 33, 57 (1943).
- 127.- Wiberg, E., and W. Sutterling, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 202, 37-48 (1931).
- 128.- E.I. Du Pont de Nemours and Co., *Brit. Patent* 486,887 (June 13, 1938).
- 129.- Martin, D.R., and R.E. Dial, *Personal Communication*.
- 130.- Landolph, F., *Compt. rend.*, 86, 539-41 (1876).
- 131.- Bayer, S.H., G.R. Finlay, and A.W. Laubengayer, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 339-41 (1945).
- 132.- Laubengayer, A.W., and G.R. Finlay, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 884-9 (1943).
- 133.- Watson, H.E., G.P. Kane, and K.L. Ramaswamy, *Proc. Roy. Soc.*, A156, 130-43 (1936).

- 134.- Seel, F., Z. Anorg. Allgem. Chem., 250, 331-51 (1943).
- 135.- Olah, G.A., ed., Friedel-Crafts and Related Reactions, Interscience Publishers, a division of John Wiley and Sons, Inc., New York, 1963.
- 136.- D.R. Martin., Fluorine Compounds, Inorganic, 69, 559-61 (1963).
- 137.- Swinehart, C.F., A.R. Bumblis, and H.F. Flisik, Anal. Chem., 19, 28-32 (1947).
- 138.- Mueller-Cunradi, M., and M. Otto, Can. Patent 354,413 (Nov. 26, 1935).
- 139.- Monacelli, W.J., and G.F. Hennion, J. Am. Chem. Soc., 63, 1722-4 (1941).
- 140.- Hardtmann, M., W. Schepss, and E. Tietze, U.S. Patent 1,898,532 (Feb. 21, 1933)
- 141.- Webb, W.L., U.S. Patent 2,099,090 (Nov. 16, 1937).
- 142.- Booth, H.S., J. Am. Chem. Educ., 7, 1249-62 (1930).
- 143.- Torkelson, T.R., Sadek, S.E., and Rowe, Y.K., Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 22, 263-70 (1961).
- 144.- Spiegl, C.J., Natl. Nucl. Energy Ser., Div. VI, 1, Book 4, 2291-2321 (1953).
- 145.- Marcovitch, S., J. Econ. Entomol., 35, 288-9 (1942).
- 146.- Ayres, G.M., Quantitative Chemical Analysis, Second Edition, Harper and Row, Publishers, (1958).
- 147.- Assoc. Official Agr. Chem., official and tentative Methods of analysis, 4th ed., 436 (1935).
- 148.- Bowlus, M., and Nieuwland, J.A., J. Am. Chem. Soc., 53, 3835 (1931).

- 149.- Pflaum, D., and Wenzke, H., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 4, 392 (1932).
- 150.- Snider, H.R., Kuck, J.A., and Johnson, J.R., *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 105 (1938).
- 151.- *Am. Soc. Testing Materials*, "Standards on Petroleum Products and Lubricants" (Sep., 1939).
- 152.- Hillebrand, W.F., and Lundell, G.E.F., "Applied Inorganic Analysis" p.612, New York, John Wiley and Sons, (1929).
- 153.- Kraus and Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 2690 (1929).
- 154.- Bowlus and Nieuwland, *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 3836 (1931).
- 155.- Mahin, "Quantitative Analysis", p.205, Mc Graw-Hill (1924).
- 156.- Vaughn and Nieuwland, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 3, 274 (1931).
- 157.- Marignac, *Chem. Cent.*, 39, 490 (1863).
- 158.- Mellor, "Inorganic and Theoretical Chemistry", p.125, Longmans (1924).
- 159.- Carriere and Rovagnet, *Compt. rend.*, 189, 1281 (1929).
- 160.- Rose, *Ann.*, 72, 343 (1849).
- 161.- Mougnaud, *Compt. rend.*, 194, 1507 (1932).
- 162.- Clarke and Bradshaw, *Analyst*, 57, 138 (1932).
- 163.- Several of boron in fluorides, Gaestel, C. and Hure, J., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 16, 830 (1949).
- 164.- Swinehart, C.F., Bumbilis, A.R., and Flisik, H.E., *Anal. Chem.*, 19, 28 (1947).

- 165.- Booth, H.S., and Martin, D.R., Boron trifluoride and
Its Derivatives. John Wiley and Sons, New York (1949).
- 166.- McIntyre, G.H., Doctoral Thesis, Western Reserve Uni-
versity (1939).
- 167.- McKenna, F.E., Nucleonics 8, 24 (1951); 9, 40-51 (1951).
- 168.- Walters, S.L., and Miller, R.H., Ind. Eng. Chem., Anal.
Ed., 18, 658 (1946).
- 169.- Meslans, M., Bull. Soc. Chim. de Paris, 9, 109 (1893).
- 170.- Winteler, F., Z. Angew. Chem. 57, 246 (1852).
- 171.- Willard and Winter, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.,
5, 7 (1933).
- 172.- Churchill, Bridges, and Rowley, Ind. Eng. Chem.,
Anal. Ed., 9, 222 (1937).
- 173.- Spand Standard Methods, Water and Wastewater,
13^o Edicion (1971).
- 174.- Danuta Rozycka and Jadwiga Chmiel (Inst. Inorg. Chem.,
Gliwice, Poland). Chemia Analit., 14, (3) 509-514
(1969).
- 175.- Standard Methods of Chemical Analysis, Vol. I
M. Howell Furman.
- 176.- Grosse, A.V., U.S. Patent 2,216,274 (oct. 1, 1940).
- 177.- Ryss, I.G., J. Gen. Chem., 16, 531-6 (1946).
- 178.- Ryss, I.G., and M.M. Slutskaya, J. Phys. Chem.,
21, 549-61 (1947).
- 179.- Lange, W., Ber., 59, 2107-13; 2432 (1926).
- 180.- Wamser, Christian A., J. Am. Chem. Soc.,
70, 1209-15 (1948).

- 181.- Fowler, D.L., and C.A. Kraus, J. Am. Chem. Soc.,
62, 1143 (1940).
- 182.- Allen, N., and N.H. Furman, J. Am. Chem. Soc.,
54, 4625 (1932).
- 183.- Bouchetal de la Roche, Bull. Soc. Chim.,
(4) 47, 1326-31 (1930).
- 184.- Miller, N., Nature, 158, 950-1 (1946).
- 185.- Walters, S.L., and R.R. Miller, Ind. Eng. Chem.,
Anal. Ed., 18, 658 (1946).
- 186.- Pflaum and Wenske, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.,
4, 392 (1932).
- 187.- Bowlus and Nieuwland, J. Am. Chem. Soc.,
53, 3835 (1931).
- 188.- Vaughn and Nieuwland, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.,
3, 274 (1931).
- 189.- Brauer, G., Handbook of preparative inorganic Chemistry
Vol. 1, Second Edition, Academic Press. p.219-220,
New York (1963).
- 190.- Topchiev, A.V., Zavgorodn II, S.V., and Paushkin, Ya.M.
Boron Fluoride and Its compounds as catalysts in organic
chemistry. Pergamon Press, New York (1959).
- 191.- Joachim Massonne, England Patent 1,216,065 (Feb. 7, 1969).
- 192.- De Walt S. Young Et Al, U.S. patent 2,416,133 (Feb. 18, 1947).
- 193.- Franciszek, Olstowski., U.S. patent 3,007,772 (Nov. 7, 1961).
- 194.- U.S. patent 3,206,283 (Sept. 14, 1965).
- 195.- Walton, H.F., Inorganic Preparations, p.101-103

- 196.- Mendeleev, D.I., Principles of Chemistry, Vol. 2,
p. 116. Goskhimzdat (1947).
- 197.- U.S. patent 2,163,232; Chem. Abstr. 33,7970 (1939).
- 198.- Lux, J.H., and Proeschel, E., Z. anorg. chem.,
257, 59 (1948).
- 199.- Berger, E., C.R. Acad. Sci., Paris 170, 1942 (1920);
171, 29 (1920).
- 200.- Berzelius, J.J., Stockholm Acad. Handl. 284 (1823).
- 201.- Le Boucher, L., Fischer, W., and Biltz, W., Z. anorg.
chem., 207, 61 (1932).
- 202.- Hellriegel, W., Ber. dtsh. chem. Ges., 70, 689 (1937).
- 203.- Davy, H., Ann. chim., 86, 178 (1813);
Gmelins Handbuch der anorganis chem chemie., Ed. 7,
Vol. 1, p. 449 (1911).
- 204.- Bornemann, G., Neorganiches Kie preparaty, p.91,
Goskhimtekhnizdat, Leningrad (1933).
- 205.- Canad. patent. 301,675; C. 11, 2308 (1933).
- 206.- Ger. patent. 532,765 (Sept. 3, 1931).
- 207.- Booth, H.S., and Willson, K.S., Inorganic Syntheses,
p.21, New York (1939).
- 208.- Ryss, I.G., and Polyakova, E.M., Zh. obshch. Khim.,
Mosk. 19, 1596 (1949).
- 209.- Ruff, O., Die chemie des fluors, p.26, Berlin (1920).
- 210.- U.S. patent. 2,160,576; chem. Abstr. 33,7502 (1939);
Brit. patent. 478,085; chem. Abstr. 32,4606 (1938).
- 211.- U.S. patent. 2,416,133; chem. Abstr. 41,2865 (1947).

212.- Booth, H.S., and Frary, S.G., J. Am. chem. Soc., 65,1836 (1943).

213.- U.S. patent. 2,381,027 (1945).

212.- Booth, H.S., and Frary, S.G., J. Am. chem. Soc., 65,1836 (1943).

213.- U.S. patent. 2,381,027 (1945).