

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

*FACULTAD DE QUIMICA*



**QUIMICA ANALITICA DEL SILICIO**

**T E S I S**

que para obtener el título de:

**Q U I M I C O**

p r e s e n t a :

**MARIA CRISTINA GARZA LOZANO**



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.

Tesis 1977  
N-100 171  
FECHA \_\_\_\_\_  
FREC \_\_\_\_\_  
\* \_\_\_\_\_



QUIMICA

## **JURADO**

<b>PRESIDENTE</b>	Profesor Carlos Kobeh Hedere
<b>Vocal</b>	Profesor Alberto Obregón Pérez
<b>SECRETARIO</b>	Profesor Carlos Romo Medrano
<b>1er SUPLENTE</b>	Profesora Elvia Martínez Izaguirre
<b>2do SUPLENTE</b>	Profesora Martha Rodríguez Pérez

Esta tesis se llevo a cabo en las bibliotecas de la Facultad de Química, Instituto de Química, División de Estudios Superiores de la Facultad de Química e Instituto de Geología.

Con gratitud y eterno cariño

A mis padres

Eduardo y Catalina

## INDICE

### Introducción

#### Generalidades

- a) Descubrimiento e historia.
- b) Distribución y abundancia.
- c) Propiedades físicas.
- d) Propiedades químicas.
- e) Producción y uso industrial.
- f) Principales compuestos.
- g) Actividad biológica.

#### Revisión bibliográfica

- a) Índices cruzados.
- b) Resúmenes seleccionados

#### Conclusiones y discusión

#### Bibliografía

## PROLOGO

Esta tesis ha sido elaborada, debido a la gran cantidad de información que existe en forma desordenada y desorganizada del silicio en las bibliotecas especializadas en química, con la idea de prestar un servicio y simplificar el trabajo al buscar un método analítico apropiado para un material determinado.

El presente trabajo reúne tablas que comprenden 10 años de publicaciones en las revistas de análisis, y también algunos resúmenes seleccionados, pensando en la utilidad que reportan a personas que trabajan análisis sencillos y que cuentan con equipo limitado, ya que para muchos métodos se ocupan aparatos especiales y de muy alta precisión.

## INTRODUCCION

¶ No es posible decir cuando ni cómo -  
el silicio y sus compuestos fueron descubiertos, -  
porque éstos han sido usados por el hombre desde -  
los principios de la raza humana, ayudando a descu-  
brir su evolución, ya que se cree que los primeros  
guijarros de cierta dureza le sirvieron como instru-  
mentos útiles, gradualmente adaptados por el hombre,  
con sus manos, diferencia primordial de las manos de  
los primates.

¶ Muchos de esos simples instrumentos han sido -  
encontrados en sitios muy antiguos, asociados con -  
huesos que indican y datan su uso (algunos de cerca  
de 600 000 años); las puntas de flechas y cuchillos,  
son posteriores (20 000 años). La forma y la manufac-  
tura de estos instrumentos, han ayudado a trazar el -  
viaje que han seguido todas las tribus desde tiempos  
muy remotos, su emigrar, hasta encontrar los lugares  
adecuados para subsistir. Así la historia de los in-  
dios americanos es muy conocida a través de la mul-  
titud de puntas de flechas de diferentes tamaños y -  
formas, las que esparcieron durante sus intermina-  
bles migraciones.

¶ El nombre sílica (y de las palabras silicio, -  
silicato y silicón por la etimología química usual) - 1  
viene de la palabra griega silex, vidrio resistente -  
al fuego, de una dureza increíble.



## GENERALIDADES

### a) Descubrimiento e historia

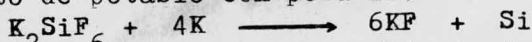
En los tratados alquimistas, el nombre tierra denota una sustancia no metálica, inalterada por el fuego e insoluble en agua.

Mucho después se fué reconociendo que eran tierras alcalinas (solubles en ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácidos metálicos), pero el silicio es soluble en soluciones concentradas de NaOH, y así, se le consideró un ácido metálico relativamente fuerte a las temperaturas elevadas.

Los artistas alfareros fueron grandes descubridores de las propiedades del silicio, basándose en el empirismo de la época, y así creaban esmaltes vítreos, vidriados en pasta y vidriados de silicatos en esquisitos colores; un ejemplo de ésto es la tumba de Tutankamen en 1350 A.C. y la alfarería china.

El aislamiento del elemento fue muy largo y difícil.

En 1811 Gay Lussac y Thenard redujeron tetrafluoruro de silicio con potasio, obteniendo un polvo café que no identificaron como elemento. En 1823 Berzelius redujo fluorosilicato de potasio con potasio:



lavándolo de flúor con agua, obteniendo un polvo amorfo negro. Sainte-Claire Deville obtuvo el elemento en forma fundida y de un color gris acero en 1857.

El descubrimiento de los compuestos del silicio fué tan largo como su aislamiento. Algunas rocas sedimentarias silíceas contienen fosfato de calcio ó fluoro-apatita ( $Ca_5(PO_4)_3F$ ); cuando fueron tratadas con ácido sulfúrico se desprendía un gas (tetrafluoruro de silicio) el cual fué absorbido en agua, para dar sílice y una mezcla compleja de ácidos. El tetrafluoruro de silicio puro fué hecho por Scheele en 1771 por la acción del ácido fluorhídrico sobre silicio, pero sus reacciones con agua y soluciones alcalinas fueron aclaradas por Berzelius en 1823, y fué él quien preparó el tetracloruro de silicio en el mismo año. Ebelman preparó silicato de etilo  $Si(OC_2H_5)_4$  en 1846. Wöhler preparó en 1857  $SiHCl_3$ , el primer hidru-

ro volátil y  $\text{SiH}_4$  en 1858. En 1863 Friedel y Crafts, viendo la analogía del silicio y del carbono, preparan los primeros compuestos organosilíceos, tetra etil silano y muchos más. Friedel trabajó sobre el proyecto con Ladenburg por 10 años más. Stock trabajó sobre los hidruros (silanos) tiempo después, y Kipping sobre los organosilanos.

b) Distribución y abundancia

Con respecto a la abundancia de cada uno de los elementos, el silicio se ha tomado como el estándar por su abundancia, en términos de átomos por  $10^6$  átomos de Si. Hay 6 elementos más abundantes que él en el universo: hidrógeno ( $3.2 \times 10^{10}$  átomos por  $10^6$  átomos de Si), helio ( $4.1 \times 10^9$  átomos por  $10^6$  átomos de Si), carbono ( $11 \times 10^6$  átomos por  $10^6$  átomos de Si), nitrógeno ( $3.6 \times 10^6$  átomos por  $10^6$  átomos de Si), oxígeno ( $3.1 \times 10^6$  átomos por  $10^6$  átomos de Si) y neón ( $8.6 \times 10^6$  átomos). O sea que hay más silicio en el universo que fierro, ó calcio, aluminio, etc.

La corteza de la tierra es rica en silicio porque los minerales silíceos luminosos flotan sobre la capa más densa de óxidos metálicos, no así en el centro de la tierra que se supone tiene unicamente el 0.01 % de silicio.

La tabla siguiente muestra el silicio contenido en varios tipos de rocas que se encuentran en la superficie de la tierra:

<u>Rocas ígneas</u>	% de Si	<u>Rocas sedimentarias</u>	% de Si
ultramáficas	20.5	arcilla	27.2
basálticas	23.9	arena del mar	36.8
graníticas	33.0	carbonatos	2.4
sieníticas	29.1	sedimentos carbonatados del mar	3.2
		arcillas sedimentadas del mar	23.0

Considerando que un modelo de roca común contiene 0.25 % de rocas ultramáficas, 13 % de rocas basálticas, 73 % de rocas graníticas y 3.75 % de sieníticas, puede decirse que el promedio del contenido de silicio, depende de las

estimaciones hechas con respecto a las proporciones relativas de los diferentes tipos de rocas. Generalmente la abundancia del silicio en la tierra es como del 27.72 %, por ésto, el silicio es nuestro más abundante elemento electropositivo, siguiendolo el oxígeno en abundancia total.

En la atmósfera se considera que no hay silicio, excepto como contaminante proveniente de la tierra; la hidrósfera contiene una pequeña cantidad. Las diatomeas y otros micro-organismos pueden extraer sílica disuelta ó ácido silícico del agua del mar y depositarlo en sus esqueletos en forma insoluble.

### c) Propiedades físicas.

La red cristalina y las pequeñas distancias interatómicas del silicio cristalino provocan los altos puntos de fusión y vaporización con las dificultades consecuentes para hacer las mediciones exactas. Por la extrema dependencia que tiene de las impurezas que trae consigo en trazas, es imposible dar valores exactos, así, la conductividad eléctrica varía mucho, así como la resistencia óhmica, aún del silicio puro. Al silicio se le considera un semiconductor extrínseco, y no intrínseco, ya que debido a las impurezas su conductividad se ve grandemente afectada; esto reviste un caracter muy importante para la era moderna, pues la aplicación más importante es la de ser un semiconductor de la electricidad, debido, en parte, a redes cristalinas defectuosas que permiten que los átomos liberen electrones, y por ésto, el silicio puede ser aplicado a la fabricación de transistores y celdas fotoeléctricas.

El silicio es un sólido de color gris ó negro metálico cuando está puro y de extremada dureza, no así su fragilidad. Es un metaloide tetravalente, cuyo peso atómico es de 28.3 y su símbolo Si. Número atómico 14, y se encuentra en el cuarto grupo de la tabla periódica.

La red cristalina del silicio no es metálica; es la red del tipo del diamante que sólo se encuentra, además, en el germanio y el estaño gris. Existen tres formas alotrópicas: silicio amorfo, silicio cristalizado y de éste lo hay grafitoide y cristalino ó adamantino.

El silicio amorfo posiblemente no es otra cosa que silicio cristalino en estado de subdivisión extremadamente fino. El silicio grafitico existe en forma de placas negras brillantes, de forma octahédrica. La variedad cristalina se encuentra en forma de placas grises lustrosas. La difracción de rayos X no distingue entre la forma grafitica y la forma amorfa; pero las reacciones químicas entre ellas sugieren que el silicio tiene formas diferentes además de una pasiva y otra activa.

Puesto que la red cristalográfica del silicio es igual a la del diamante, resulta quebradizo y duro (7 en la escala de Mohs); pero la distancia interatómica es mayor ( $2.352 \text{ \AA}$ ) y la energía de enlace inferior a la del diamante.]

Constantes físicas del silicio

Punto de fusión	$1410^{\circ} \text{ C}$	(1)	(1)
$\Delta H$ de fusión	$11,100 \text{ cal / g atom}$		(2)
Punto de ebullición	$2477^{\circ}$		(1)
$\Delta H$ vaporización, liq.	$71,000 \text{ cal/g atom a}$ $2477^{\circ}$		(3)
$\Delta H$ sublimación	$90,000 \text{ cal/g atom a } 25^{\circ}$ $103,000 \text{ cal/g atom a } 0^{\circ}$		(3) (3)
Ecuación para la presión de vapor			
líquido	$\log p = -18.550 / +T9.55$		(4)
sólido	$\log p = -19.720 / T + 10.20$		(4)
temperatura crítica	$4920^{\circ} \text{ K}$		(5)
Presión crítica	$1450 \text{ atm}$		(5)
Calor específico, cp	$0.0271 \text{ cal/g } ^{\circ}\text{C, } -253^{\circ} \text{ a}$ $-196^{\circ} \text{ C}$ $0.1774 \text{ cal/g } ^{\circ}\text{C, } 10^{\circ} \text{ a}$ $100^{\circ}$		(6) (6)
Entropía, std	$4.52 \text{ cal/g atom } ^{\circ}\text{C (sólido)}$ $40.13 \text{ cal/g atom } ^{\circ}\text{C (gas)}$		(7) (7)
Estructura cristalina	diamante		(8)
Constantes cristalinas	$a = 5.41962 \text{ a } 13^{\circ}\text{C}$ $5.41987 \text{ a } 25^{\circ}\text{C}$		(9) (9)
Energía cristalina	$490 \text{ cal/g atom a } 103^{\circ}\text{K}$		(10)
Densidad a $20^{\circ}$	$2.327 \text{ g/cc}$		(11)

Dureza	7.0 Moh	(12)
	240 Kg/mm <sup>2</sup> Brinell	(12)
	72.6 Rockwell A	(12)
	1320 Kg/mm <sup>2</sup> micro Vickers	(12)
Elasticidad	C <sub>11</sub> = 28.9 x 10 <sup>11</sup> dinas/cm <sup>2</sup>	(13)
	C <sub>12</sub> = 23.4 x 10 <sup>11</sup> dinas/cm <sup>2</sup>	(13)
	C <sub>44</sub> = 5.54 x 10 <sup>11</sup> dinas/cm <sup>2</sup>	(13)
Módulo de Young	10,890 Kg/mm <sup>2</sup>	(13)
Módulo de torsión	4050 Kg/mm <sup>2</sup>	(13)
Conductividad térmica	0.20 cal/cm seg °C a 20°	(14)
Calor de combustión	6800 cal/g	(14)
Resistencia óhmica	40 ohm-cm a 25°	(15)
Constante dieléctrica	13	(16)
Afinidad electrónica	Si + e = Si <sup>-</sup> -1.22 eV	(16)
	Si <sup>-</sup> + e = Si <sup>2-</sup> -5.46 eV	(16)
	Si <sup>2-</sup> + e = Si <sup>3-</sup> -8.42 eV	(16)
Polarización iónica	0.084 para Si <sup>4+</sup>	(16)
Electronegatividad	1.90 Pauling	(17)
	1.74 electrostático	(17)

Distancias interatómicas para Si-Si

En Si gas	2.52 Å	(18)
En Si <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	2.29 Å	(18)
En Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.32 Å	(18)
En (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2.34 Å	(18)
En Si cristalino	2.352 Å	(18)

Potenciales Estándares de electrodo del Si

(potenciales en volts vs electrodo estandard de hidrógeno a 25°, concentración molal, 1 atm de presión)

Si + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup>	= SiH <sub>4</sub> (g)	+ 0.102	(19)
Si + 2H <sub>2</sub> O	= SiO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup>	-0.86	"
Si + 3H <sub>2</sub> O	= H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup>	-0.84	"
Si + 4H <sub>2</sub> O + 4e <sup>-</sup>	= SiH <sub>4</sub> + 4OH <sup>-</sup>	-C.73	"
Si + 6OH <sup>-</sup>	= SiO <sub>3</sub> <sup>=</sup> + 3H <sub>2</sub> O + 4e <sup>-</sup>	-1.7	"

Potenciales de ionización del silicio<sup>(20)</sup>

<u>e removidos</u>	<u>I obs eV</u>	<u>I calc eV</u>	<u>I en cm<sup>-1</sup></u>
1	8.149	8.14	65,743
2	16.34	16.29	131,818
3	33.46	33.35	269,941
4	45.13	44.84	364,098
5	166.43	167.4	1,345,100
6	205.11	207.9	1,654,800
7	246.41	250.5	1,988,000
8	303.87	309.1	2,451,570
9	351.83	357.6	2,838,460
10	401.3	407.2	3,237,400
11	476.0	475.8	3,840,470
12	523.2	521.0	4,221,460

Constantes ópticas para el silicio<sup>(21)</sup>

<u>en A<sup>o</sup></u>	<u>Reflectividad, %</u>	<u>Angulo crítico</u>	<u>Indice de refr.</u>
5780	40.9	77°24'	4.39
5460	40.3	77°42'	4.28
4360	48.1	78°54'	4.68
4060	68.2	79°18'	4.62
3660	52.8	79°17'	4.38
3350	56.6	78°15'	3.21
2810	62.3	77°12'	2.20
2540	63.8	73°48'	1.24

Coef. de extinción

0.18

0.21

0.43

0.54

0.65

1.07

1.64

2.38

Nota: coeficiente de extinción

x en:  $I/I_0 = e^{-kx}$

d) Propiedades químicas.

1 La estructura atómica, molecular y cristalina condicionan el carácter químico de los elementos sólidos. De la estructura atómica dependen la reactividad química, el tipo de enlace, el número de valencia, el radio del átomo, la electronegatividad, el potencial de ionización, la afinidad electrónica, etc.

Por la estructura cristalina del silicio, es más reactivo que el carbono y menos que el germanio estaño y plomo; actúa como bivalente al igual que el germanio y los dos forman geles. Con el hidrógeno forma cuatro enlaces covalentes dirigidos a los vértices de un tetraedro regular, mediante cuatro orbitales híbridos  $sp^3$ . Los cuatro enlaces con otros elementos más electronegativos, como el oxígeno, le comunican el estado de oxidación +4 y -4 cuando se une a elementos menos electronegativos como los metales, formando así los llamados siliciuros. Asimismo, presenta estados de oxidación +2 ó -2 aunque en grado mucho menor al +4 y -4; además en algunos casos llega a presentar el estado de oxidación -3. Estos estados de oxidación son el resultado de enlaces de tipo covalente que se presentan en el silicio.

El silicio puede situar electrones en orbitales d, y actuar, a veces, con valencias superiores a +4. Por ejemplo en el ión  $SIF_6^{2-}$ .

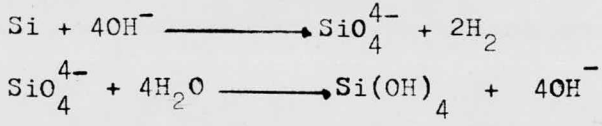
La estabilidad de los compuestos en estado de oxidación +4 del silicio ó de los enlaces tetrahédricos se debe a que mediante ellos, el átomo eleva a ocho el número

de electrones de su última capa, saturándose electrónicamente. La disminución de estabilidad se explica de la siguiente manera: al elevarse el número atómico del elemento, la molécula se inestabiliza por el hecho de que esos electrones corresponden a la última capa de sus átomos y existe un número teórico más elevado de electrones, así - pueden admitirse en él más de 4 electrones de otros átomos; por lo que los halogenuros de silicio cuadrivalentes pueden formar fácilmente complejos al admitir la donación de pares electrónicos de parte de los que han de ser sus ligandos, estabilizándose así.

Este elemento presenta la propiedad de formar ácidos entrando en el grupo atómico negativo ó parte aniónica de los mismos, ó bien en los aniones de sus sales. Así, hay silicatos (36% del silicio en la corteza terrestre que corresponden a silicatos minerales). Este elemento tiende a formar cadenas Si-Si, pero en menor grado que las C-C ya que éstas presentan una energía más elevada que las uniones Si-Si.

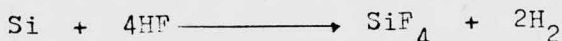
Hecho contrastante es la riqueza de silicatos minerales y la pobreza de compuestos de silicio orgánicos, ó contenidos en el organismo. Por las diversas formas que presenta el silicio, se observan diferentes comportamientos químicos de él. Por ejemplo, si el silicio es cristalino, especialmente puro, es marcadamente inerte a todos los ácidos incluyendo al ácido fluorhídrico, no así el silicio que se obtiene por reducción de Gattermann, en donde se emplea magnesio para obtenerlo, éste se disuelve rápidamente en HF acuoso, probablemente por un alto contenido de SiO<sub>2</sub> y MgO.

Todas las formas de silicio reaccionan con sustancias alcalinas acuosas y después es disuelto por ellas:

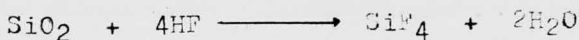


6 El ataque del HF hacia el silicio, se lleva a cabo liberando hidrógeno:

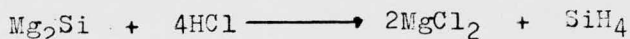




y el SiO<sub>2</sub> con HF no libera hidrógeno:



El ataque del HF se cataliza con compuestos tales como HNO<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub>, CrO<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub> ó H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. El HCl no ataca al silicio puro, pero libera monosilanos por reacción con algun siliciuro metálico:



El ácido sulfúrico concentrado oxida lentamente al silicio en polvo. El silicio se disuelve lentamente en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> al 90% y a 230°C, dejando un precipitado gelatinoso. El HNO<sub>3</sub> diluido no lo ataca, pero concentrado y caliente ó fumante oxida al silicio estando éste en forma de polvo muy fino.

Como una manifestación de la gran reactividad del silicio con los halógenos, se ha visto que aril ó alquil haluros en fase líquida atacan al silicio en polvo, especialmente en presencia de cobre en polvo, para formar el correspondiente aril ó alquil halosilanos.

§ El silicio cristalino caliente a 950°, en presencia de aire, es atacado por el oxígeno originando el SiO<sub>2</sub> muy lentamente; el óxido de silicio formado de esta manera en un horno a 950° - 1160° es a lo que se le llama sílice vítrea.

El flúor y cloro no atacan al silicio. El flúor se combina con el silicio en polvo a temperatura ambiente; si la masa se calienta a la incandescencia y se enfría luego, los cristales formados son de SiF<sub>4</sub>. El cloro gaseoso se combina con el silicio para dar SiCl<sub>4</sub> sólo en condiciones muy especiales. Los vapores de bromo atacan sólo alguna forma reactiva de silicio reducido a temperatura ambiente, pero este método se emplea cuando se fabrica SiBr<sub>4</sub> a 500°. El yodo también origina SiI<sub>4</sub> a 500°C. Los vapores de azufre se combinan rápidamente con silicio a 600° y los vapores de fósforo a 1000°. La reacción entre HCl y silicio origina productos tales como SiHCl<sub>3</sub> usando el HCl diluido con hidrógeno; el HBr produce compuestos tales como el SiHBr<sub>3</sub>.

El silicio elemental es atacado a elevadas temperaturas por el cloruro de metilo, para obtener los metil cloruros silenos. Bromuro de metilo, cloruro de etilo y bromuro de etilo en fase gaseosa también reaccionan con el silicio elemental para formar organosilanos; el clorobenceno requiere una temperatura de 400°C ó más para reaccionar, pero si se agrega cobre ó plata como catalizador se obtienen buenos resultados de fenil clorosilanos. Muchos otros alquil y aril cloruros y bromuros se usan para obtener organosilanos, etc.

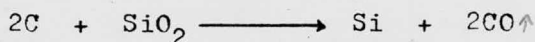
Los metales pueden reaccionar de tres maneras con el silicio: metales que forman siliciuros por unión directa con el silicio; metales que disuelven al silicio (ó que son disueltos por él) sin formación de compuestos binarios; y metales que son inertes junto al silicio. El silicio reacciona con el 79% de los elementos químicos, formando por lo menos 160 compuestos binarios.

El silicio elemental no reacciona con Be, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Cu y Sb, para formar siliciuros; el Hg, Pb, Th y Bi son totalmente inertes en presencia de silicio. El Ge constituye una excepción, pues con el silicio forma soluciones sólidas, debido a que los dos sólidos tienen la misma estructura cristalina. El silicio y el carbono reaccionan por difusión, formando un carburo de silicio sólido que es muy estable (se disocia a 2700°) y poco reactivo ya que el ácido sulfúrico y el ácido fluorhídrico no lo atacan.

#### f) Producción y uso industrial.

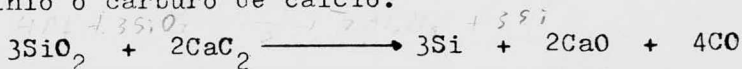
El óxido de silicio natural y los silicatos son sacados de minas, por lo que la industria minera se encarga de su explotación.

Los procedimientos industriales para obtener el elemento puro, son la reducción del SiO<sub>2</sub> con Mg ó C en el horno eléctrico:

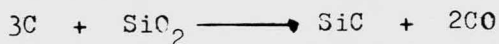


En esta reacción se emplea coke, arena cuarcífera y electrodos de carbón. El silicio se obtiene líquido, y es el procedimiento más utilizado en las minas de Niágara ob-

teniéndose silicio del 97 al 98 %. Como reductor se usa también aluminio ó carburo de calcio.



Además en la fabricación del grafito se produce también silicio:



La reacción se produce en un horno termo eléctrico de calentamiento directo, muy largo (hasta 10 metros); se vierten en él capas de coque finamente pulverizadas (a veces, antracita triturada y alquitrán), aserrín y arena curcífera. La resistencia que la masa opone al paso de la corriente, produce una elevación de la temperatura (más de 4000°) que convierte al coque ó antracita en grafito.

El silicio se purifica por tratamiento con disolventes ó por destilación al alto vacío; se llega a obtener una pureza del 99.97 % ó más.

La sílice natural y los silicatos se usan para la industria de la construcción, y una pequeña parte para la industria cerámica. Una mínima proporción de la sílice producida por la industria minera, finaliza como silicio para la industria metalúrgica y una pequeña cantidad eventualmente vá para productos químicos, tales como silicatos solubles, silicones, etil silicatos y el elemento nuro. El uso industrial del silicio en forma de aleaciones se inició a principios de este siglo, al desarrollarse el horno eléctrico, los altos hornos y elevarse la producción de hierro y acero. Las aleaciones de silicio (llamadas siliciuros) se emplean en la industria metalúrgica para alear, desoxidar y reducir agentes formadores de aleaciones tales como el Mn, Cr, W y Mo. En la industria de los metales no ferrosos, el silicio se utiliza para formar aleaciones con el Cu, Al, Mg y Ni. El ferrosilicio de 75% de Si se usa como reductor en la producción de Mg. Otro uso de tipo industrial es la silicificación, que es la impregnación del hierro con silicio,

lo cual forma una cubierta que contiene 14.5% de silicio, el cual mejora la resistencia a la corrosión, al calor y al desgaste. El proceso de silicificación consiste en calentar el hierro ó el acero en contacto con carburo de si licio ó con ferrosilicio (ó mezclas de éstos) en atmósfera de cloro de 930° a 1006° C; pudiéndose formar cubiertas de cualquier profundidad entre 0.005 y 0.1 pulg. Las cubiertas contienen 14% del silicio en la superficie has ta una profundidad de las 2/3 partes del grueso total.)

2 En el ramo eléctrico el silicio sirve para reducir las corrientes parásitas. La reacción entre el ferrosilicio y la sosa cáustica se emplea en algunos lugares para obtener hidrógeno.

7.1 Las aleaciones de Si más importantes que se encuentran en el comercio, son las que se emplean en la industria metalúrgica, esto es, las aleaciones de hierro, Mn, Cr, Va, Ti, Zr, W, B, Ca, Mg, Ta y Nb.)

#### Principales aleaciones.

7.1.1 Ferrosilicio.- El contenido de silicio en este caso fluctúa entre 8 y 95 %. Las clases más finas se obtienen en el horno eléctrico por reducción de la sílice con car bón en presencia de hierro ó de óxido de hierro; las cla ses inferiores se hacen en altos hornos. Las diversas - clases de ferrosilicio se emplean primordialmente en la producción de hierro y acero porque son el medio más efec tivo y económico para desoxidar (eliminar los óxidos y - el oxígeno del hierro y el acero fundido) y para formar aleaciones, que mejoran las propiedades físicas y químicas, la resistencia a la tracción y el punto cedente ó de deformación. En el caso del acero, el Si aumenta la - resistencia a la tracción de los aceros estructurales y este tipo de acero se usa en láminas de acero que se emplean en aparatos eléctricos para ahorrar energía. En algunas clases de acero inoxidable aumenta la resistencia a la corrosión y a la oxidación a altas temperaturas, además reduce agentes de oxidación necesarios (óxidos de cromo a cromo, etc); en la fabricación de hierro colado es útil para controlar la cantidad de grafito.

Aleaciones de silicio y manganeso.- Se fabrican por reducción de minerales de manganeso con carbón, en presencia de sílice en el horno eléctrico. Estas aleaciones son desoxidantes poderosos que eliminan los productos de oxidación contenidos en el acero más eficazmente que el ferrosilicio sólo.

Aleaciones de silicio y cromo.- Se fabrican en el horno eléctrico. Las aleaciones pobres en carbono se utilizan principalmente en la fabricación de aceros inoxidables para reducir escorias ricas en óxidos de cromo y añadir cromo al acero en forma de aleación baja en carbono. Estas aleaciones se utilizan también para fabricar aceros al cromo con alto contenido de silicio y hasta 1.5% de cromo.

Aleaciones de Ca, Mn y Si con aleaciones de Ca.- Se utilizan como desoxidantes potentes y de acción rápida para producir aceros limpios.

Existen otras aleaciones con propiedades semejantes tales como siliciuros de Mg, aleaciones de Al y Si, ferro silicio y zirconio. Siliciuros de V y Ti se añaden al baño de acero fundido en forma de aleaciones de hierro ricas en silicio.

El silicio extremadamente puro se usa como semiconductor en transistores, rectificadores y baterías solares. Los dispositivos de semiconductores aprovechan la circulación de corriente en un sólido, así un semiconductor como lo es el silicio, posee conductividad inferior a la de un conductor pero superior a la de un aislador. El silicio resulta más adecuado que el germanio para dispositivos de alta potencia, debido a que tolera temperaturas mucho más elevadas. La habilidad de un material para conducir corriente (conductividad) es directamente proporcional al número de electrones libres (poco retenidos) existentes en él mismo. Este tipo de silicio se obtiene de una manera muy especial para que esté puro y en forma de cristales. El silicio en forma de obleas para rectificadores son rebanadas de cerca de 0.4 mm cortadas perpendicularmente de un cristal y soldado a dos partes de molibdeno del mismo

tamaño; la soldadura usada para un lado de la oblea de Si es de una aleación de aluminio puro, el cual difunde dentro del silicio a una velocidad controlada durante el proceso y así establece la región conductora (semiconductora) tipo p. La soldadura usada para el lado opuesto de la oblea de Si es de plata-plomo-antimonio, la que difunde dentro del silicio y estabiliza la región tipo n del material. Los materiales semiconductores se preparan en estas condiciones especiales porque los electrones exteriores ó de valencia de los átomos individuales están fuertemente vinculados a los electrones de los átomos adyacentes por ligaduras entre pares de electrones. Debido a que esas estructuras no poseen electrones libres, los materiales referidos son malos conductores en condiciones normales; una forma de alterar la estructura reticulada a efecto de liberar electrones, consiste en agregar pequeñas cantidades de otros elementos con estructura atómica diferente. La rectificación entonces ocurre en una interfase p-n; la temperatura podrá limitarse a un máximo de 200°C para evitar más difusión ó un cambio repentino de las características; la oblea en sandwich se solda con una masa de cobre en el caso de la transferencia de calor desarrollado durante la operación de superficie de agua-fría, aire-frío, que sirve propiamente para enfriar y proteger; las obleas de silicio de este tipo operarían a densidades de corriente de cerca de 130000 A/in<sup>2</sup> max. con una eficiencia del 90 al 97 %. En el otro extremo, las obleas de silicio para las celdas solares podrían acarrear algunos micro-ampers por pie cuadrado.

En cuanto a los compuestos del silicio, existen los detergentes para uso doméstico e industrial que consumen gran parte de la producción de silicato de sodio; también se encuentran en el mercado pegamentos a base de silicatos, soles de sílice activado para clarificar aguas y líquidos de desecho, se ocupan también como dispersantes de lodos. La industria textil ocupa silicatos para blanquear y para la preparación de las fibras, en la fabricación de papel para mejorar las cualidades de impresión, ó también el papel se recubre con películas de silicatos resistentes a las grasas; hay silicatos que se ocupan co

mo aglutinantes industriales, adhesivos resistentes al fuego, impregnantes del asbesto y materiales aislantes.

La sílice vítrea se emplea para concentrar los ácidos sulfúrico y fosfórico, enfriar y condensar ácido nítrico, para generar, enfriar y absorber ácido clorhídrico, etc. se emplea en la producción de compuestos fluorescentes, en la fabricación de aparatos resistentes al calor intenso, como bobinas, tubos de reacción de pared doble y celdas de reacción; además protecciones para los pares termoeléctricos hechos de metales preciosos. Se usa como medio retardador para líneas de retardo ultrasónicas, esto sirve para controlar la frecuencia en los sistemas de radar y en las computadoras electrónicas.]

3 [La gel de sílice sirve como adsorbente de acción selectiva, se usa para secar aire y otros gases en sistemas estáticos, etc.]

#### f) Principales compuestos del silicio.

##### Compuestos de Si (I)

a) Hidruros.- También conocidos como silanos, son exclusivamente compuestos de silicio e hidrógeno y sólo llegan a 6 los conocidos, ellos son:  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{SiH}$ ,  $\text{Si}_4\text{H}_4$ , etc.

5.2 b) Siloxanos.- Son los derivados oxigenados de los silanos y presentan la siguiente estructura:  $\text{SiH}_3\text{-O-SiH}_3$ .

2 c) Siloxenos.- También derivados de los silanos, el más importante es el siloxeno, polímero de fórmula  $\text{Si}_6\text{H}_6\text{O}_3$ .

d) Haluros.- El más común  $\text{SiF}$ , pero existen algunos otros como:  $\text{SiCl}$ ,  $\text{SiBr}$ ,  $\text{SiI}$ .

e) Siliciuros.- Son compuestos de Si con metales, pudiendo ser del tipo:  $\text{NaSi}$ ,  $\text{KSi}$ ,  $\text{RbSi}$ ,  $\text{CsSi}$ ,  $\text{CaSi}_2$  y que pueden considerarse de carácter metálico, no así  $\text{CoSi}_2$  y  $\text{RhSi}_2$  que son más intermetálicos, etc.

##### Compuestos de Si (II)

a) Hidruros.- El compuesto más conocido es el polisilano de fórmula  $\text{SiH}_2$ .

b) Haluros.- Entre los haluros de Si (II), existen los siguientes:  $\text{SiF}_2$ ,  $\text{SiCl}_2$  y  $\text{SiBr}_2$ .

c) Calcogenuros.- Son los óxidos de silicio, tales como el  $\text{SiO}$  y  $\text{SiO}_2$ , se presentan en diversas variedades cristalinas: cuarzo, tridimita y cristobalita; cada una de ellas es polimórfica con formas estables a distintas temperaturas.

El cuarzo es duro, tenaz, refractario y resistente a los ácidos. En la industria de la construcción se utilizan cantidades enormes de arenas de cuarzo para hacer mortero y hormigón, como arena de moldeo y como abrasivo en papel de lija. La cuarzita se emplea como piedra de construcción y los ladrillos de sílice se usan mucho para las coronas de los hornos destinados a la fabricación de vidrio y acero. Los cristales de cuarzo de alta calidad se usan en instrumentos ópticos. El cuarzo tiene una estructura cristalina formada de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  ligados entre sí en una red tridimensional.

La tridimita es la forma estable de la sílice sólo entre  $67^\circ$  y  $1470^\circ$ ; pero como no se pudo convertir en la forma estable de cuarzo, es un mineral que se encuentra en rocas volcánicas, por lo que no tiene aplicación como tal.

La cristobalita es la forma estable de la sílice a altas temperaturas y estable desde  $1470^\circ\text{C}$  hasta su punto de fusión  $1713^\circ\text{C}$ .

### Siliciuros metálicos

Grupo I.- Con el litio forma compuestos como los siguientes:  $\text{Li}_4\text{Si}$ ,  $\text{Li}_2\text{Si}$  y  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ . El sodio forma siliciuros ternarios como el  $\text{NaAlSi}_2$  y siliciuros binarios como el  $\text{Na}_2\text{Si}$ . Con el potasio existe el  $\text{KSi}$ , y el  $\text{KSig}$ ; Compuestos análogos se forman con el rubidio y el cesio.

Grupo II.- El berilio forma con el silicio un sistema eutéctico simple, sin compuestos. Con el magnesio forma el familiar  $\text{Mg}_2\text{Si}$  y con el calcio  $\text{Ca}_2\text{Si}$ ,  $\text{CaSi}$  y  $\text{CaSi}_2$ .

Grupo III.- Existen compuestos tales como los siguientes:  $\text{B}_3\text{Si}$ ,  $\text{Al}_8\text{Mg}_3\text{FeSi}_6$ ,  $\text{AlCuMgSi}$ ,  $\text{AlMnSi}$ ,  $\text{AlFeSi}$ , los cuales son llamados aleaciones.

Grupo IV.- El silicio y el germanio se unen en todas pro-



porciones en el estado líquido y forman una verdadera solución sólida. El estaño líquido y el silicio se mezclan en todas proporciones pero sin formar nunca una solución sólida. El plomo y el silicio no se mezclan y no forman compuestos.

Siliciuros de los metales de transición.- El sistema Ti-Si muestra tres compuestos:  $Ti_5Si_3$ ,  $TiSi$  y  $TiSi_2$ . Existen compuestos semejantes del silicio con el Zr, V, Nb, y Ta pero que no tienen uso industrial. Con el cromo forma varios compuestos tales como:  $Cr_3Si$ ,  $Cr_2Si$ ,  $CrSi$  y  $CrSi_2$ , pero son de más importancia los siliciuros ternarios como:  $AlCrSi$  y  $Al_{13}Cr_4Si_4$  usados en aleaciones de aluminio. Por la importancia de las aleaciones se han estudiado extensamente los compuestos de Mn y Si de los cuales existen los siguientes:  $Mn_3Si$ ,  $MnSi$ ,  $MnSi_2$  usados principalmente en aleaciones con acero. El sistema Fe-Si es de gran importancia, pues actúa como desoxidante del acero y especialmente para el laminado magnético del equipo eléctrico para corriente alterna (transformadores, motores, reactores, etc), los compuestos conocidos son:  $Fe_3Si$ ,  $Fe_3Si_3$ ,  $FeSi$  y  $FeSi_2$ . Existen seis compuestos de Co y Si, dos de ellos aun no caracterizados, siendo los cuatro restantes los siguientes:  $Co_2Si$ ,  $CoSi$ ,  $CoSi_2$ ,  $CoSi_3$ . Con el Ni y el Cu existen compuestos semejantes.

Siliciuros de los elementos 4f y 5f.- Los siliciuros de los lantánidos han sido estudiados muy poco, conociéndose compuestos como:  $LaSi_2$ ,  $CeSi$ ,  $CeSi_2$ ,  $PrSi_2$ ,  $NdSi_2$  y  $SmSi_2$ . De los actínidos, únicamente han sido estudiados los compuestos que se forman con silicio de Th, U y Pu, conociéndose los siguientes:  $ThSi$ ,  $ThSi_2$ ,  $Th_3Si_2$ ,  $U_3Si$ ,  $U_3Si_2$ ,  $USi$ ,  $USi_2$ ,  $USi_3$ ,  $NpSi$ ,  $NpSi_2$  y  $PuSi_2$ .

#### Compuestos de silicio IV

- a) Hidruros binarios  $Si_nH_{2n+2}$  (silanos).- Entre los más importantes están:  $SiH_4$ ,  $SiH_6$ ,  $Si_3H_8$ ,  $Si_4H_{10}$  y una mezcla inseparable de  $Si_{15}H_{12}$  con  $Si_6H_4$ .
- b) Halomonosilanos,  $SiH_nX_{4+n}$ .- Son derivados halogená-

dos del  $\text{SiH}_4$  que origina el  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  ó  $\text{SiH}_3\text{Br}$ , etc. También existen compuestos como los siguientes:  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{SiHCl}_2\text{F}$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_5\text{I}$  y  $\text{SiHClF}_2$ .

c) Pseudo haluros.- Son los cianuros, cianatos e isocianatos de silicio tales como:  $\text{SiH}_3\text{CN}$ . Son compuestos de alguna dificultad para su obtención.

d) Silicones.- La descomposición de halogenuros de trialkil silanos por medio de agua, conduce a la formación de siloxanos alquílicos sustituidos, si la misma reacción se aplica a compuestos  $\text{SiR}_2\text{X}_2$  se obtienen silicoles (compuestos en que el grupo  $\text{X}_2$ , ha sido sustituido por un grupo  $-\text{OH}$ ) como intermediarios y el condensado por pérdida de agua forma sustancias que contienen un mayor ó menor número de grupos  $-\text{SiR}_2-$  unidos a través de átomos de oxígeno, éstos han sido los llamados silicones.

e) Silazanos.- Son compuestos en los cuales los átomos de silicio están unidos por medio de grupos  $-\text{NH}-$ ; los compuestos cíclicos de este tipo son llamados ciclosilazanos.

g) Actividad biológica.

El silicio es un constituyente menor de los tejidos de animales y plantas, y aparentemente siempre se encuentra disuelto en forma de sílica hidratada ó ácidos silícicos. En los tejidos animales existe un 1% de silicio, pero en algunas especies de aves el contenido de  $\text{SiO}_2$  llega a ser del 40%. El trigo generalmente contiene del 2% - al 4% de  $\text{SiO}_2$ .

En ninguna planta ó animal, el silicio tiene alguna influencia específica en las funciones metabólicas ni en las percepciones sensoras ó motoras. La presencia de silicio disuelto en los organismos vivos parece ser que es inevitable, ya que todo ser vivo, plantas y animales lo contienen.

El  $\text{SiO}_2$  es una forma específica, reactiva cuando esta anhidra, causando una fibrosis típica en personas que inhalan directamente vapores que lo contengan. Dichas fibrosidades se forman en los pulmones. Se ha visto que el

porcentaje de personas a las que afecta la sílice, es muy pequeño, tomando en cuenta la gran cantidad de personas - que estan expuestas a él.

En resumen, el papel del silicio en relación con los sistemas biológicos es pasivo y generalmente es un elemento benigno; por lo general no es tóxico y exceptuando la silicosis, no interviene con el funcionamiento de los seres vivos. Además la sílica y los silicatos son benéficos para nutrir a las plantas, ya que incrementan la captación de fósforo de los fertilizantes a base de fosfatos, y por supuesto el silicato de potasio es un auxiliar en este tipo de procesos por su contenido en potasio.

MÉTODOS ANALÍTICOS

Método No.	Método analítico
1	Activación neutrónica
2	Espectrografía
3	Potencial termoeléctrico
4	Fotometría
5	Método de la British Standards Inst.
6	Conductimetría
7	Potenciometría
8	Volumetría
9	Cromatografía en papel
10	Gravimetría
11	Polarografía
12	Colorimetría
13	Espectrometría de masas
14	Cromatografía de gases
15	Radio-activación
16	Espectrofotometría
17	Intercambio iónico
18	Termo fuerza electromotriz
19	Fotometría automática
20	Extracción por solvente
21	Absorción atómica espectrográfica
22	Emisión atómica espectrofotométrica
23	Termometría
24	Descomposición atómica de HF-absorción espectrofotométrica
25	Espectrografía de rayos x
26	Absorción atómica espectrofotométrica
27	Análisis térmico diferencial
28	Extracción por solvente-espectrofotometría
29	Extracción por solvente-potenciometría
30	Co-precipitación-espectrofotometría
31	Extracción por solvente-polarografía
32	Activación deuterónica
33	Activación de partículas cargadas
34	Cromatografía en columna
35	Fluorescencia atómica espectrofotométrica
36	Oxidación-espectrometría
37	Intercambio iónico-espectrofotometría

Método No.	Método analítico
38	Cromatografía gas-sólido
39	Activación iónica
40	Electro-micro-exploración
41	Activación de partículas cargadas
42	Activación de $^3\text{He}$
43	Espectrofotometría en infrarrojo
44	Fluorimetría
45	Espectrofotometría en ultravioleta
46	Dispersión neutrónica
47	Activación neutrónica automática
48	Atomización sin llama
49	Fluorinación-GLC-emisión molecular espectrofotométrica
50	Método cinético
51	Excitación de laser
52	Ultra violeta indirecto
53	Infrarrojo
54	Resonancia magnética nuclear $^{19}\text{F}$
55	Activación protónica
56	Espectrofotometría automática
57	Método automático
58	Complejometría
59	Intercambio iónico-espectrografía
60	Absorción de rayos gama
61	Ión-micro explorador
62	Intercambio iónico-gravimetría
63	Amperometría
64	Espectrografía de rayos x automática
65	Absorción atómica espectrofotometría indirecta
66	Espectrografía-fotometría automática
67	Difusión-espectrofotometría
68	Fotometría de flama indirecta
69	Microscopía electrónica-espectrografía de rayos x
70	Bombardeo iónico-espectrografía
71	Activación neutrónica-espectrofotometría
72	Intercambio iónico-gravimetría
73	Método químico luminescente
74	Polarografía

Método No.	Método analítico
75	Emisión molecular-espectrofotometría
76	Activación fotónica
77	Micro-difusión
78	Extracción de solvente-fotometría
79	Cromatografía gas-líquido

ANALYTICAL ABSTRACTS. 1965. Vol. 12

Método:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Análisis de Si en:											
ligas de Al-Si		5714									
hierro fundido con otros elementos		2803	6480								
hierro				677 1737							
MgO meteoritos	2769	2150									
Ni					3904						
Ni-Si-grafito		3802									
compuestos orgánicos		4611				150 5854	5853				
compuestos organosilíceos								1769			
intercambio en H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> rocas									622		
hierro	2769	4549		677 1737 5780				1119		6464	
compuestos de U en válvulas electrónicas		1066									
materiales luminescentes											72
nitrato de torio				2753							
en manganeso	75										

ANALYTICAL ABSTRACTS. 1965. Vol. 12.

<u>Método:</u>	14	16	17	25
Análisis de Si en:				
gases	3730			
separación de W			97	
hierro(III)		3807		
presencia de Ca y				1074
hierro				



ANALYTICAL ABSTRACTS. 1966. Vol. 13

Método:	1	2	4	6	7	8	12	16	18	19
Análisis de Si en:										
agua de calderas y presencia de fosfatos								1013		
boro		1193								
oriolita y fluoruro de Al		1196								
ferromolibdeno			3573							
cenizas de chime-ne as							1782			
fosfuro de galio								73		
grafito	513									
materiales inorgánicos	2364 2959	4146					2258		166	
compuestos orgánicos						8				
plutonio							2902			
productos de Ti industrial								2208		
silicatos			2284	1218						
acero		3570		4637	4147					2359
diboruro de zirconio			2304							

ANALYTICAL ABSTRACTS. 1967. Vol. 14

Método:	1	2	3	10	12	16	25	47	57	77
Análisis de Si en:										
Al						606				
materiales bioló-										
gicos			4866		2093					
cemento						5434				
cobre						1304				
latón ó bronce						1304				
meteoritos	4475									
mezclas de SiO <sub>2</sub> y										
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							3863			
materiales no es-										
pecificados	7421							1226		
agua natural					4335					
compuestos orgá-										
nicos que contien-				1433						
gan P y Ti										
presencia de Al		4754								
presencia de SiO <sub>2</sub>				1356						1358
talco										
simultaneo con										
As y P							1938			
presencia de alu-										
mina y grafito	7421									

ANALYTICAL ABSTRACTS, 1968, Vol. 15

Método	1	4	10	16	78
Análisis de Si en: sedimentos marinos	7213				
metales				118	
minerales menas y rocas				5853	
presencia de altas concentraciones de NaCl				721	
silicatos		194			
saliva	6792				
como molibdo sili cato			2582	5285	1330

ANALYTICAL ABSTRACTS. 1969. Vol. 16

Método:	1	4	25
Análisis de Si en: películas delgadas minerales, menas y rocas	1818	88	
presencia de boro materiales no es- pecificados		193	1190

ANALYTICAL ABSTRACTS. 1969. Vol. 17

Método:	4	10	13	16	18	23	78
análisis de Si en;							
bauxita						2620	
hierro fundido	1422						
germanio			2050				
hierro					2112		
aleaciones no							
ferrosas							792
presencia de fós-							
foro				2065			
zeolitas		1337					

ANALYTICAL ABSTRACTS. 1970. Vol. 18

Método:	1	2	8	10	16	21	22	25	26	27	28
Análisis de Si ent											
óxido de niobio		890									
refrigerantes de reactores nucleares		2516									
materiales vegetales	1801										
potasa con P y As						3897		2236		3897	
óxidos de metales de tierras raras	3833									117	
silicatos	3866	119								2317	
chatarra	1659	198	1660							3991	
acero	2417	199	3990								940
tantalio											888
titanio											3881
aleación W-Co				2387							
agua					4418						
sodio							3863				

ANALYTICAL ABSTRACTS. 1970. Vol. 18

<u>Método:</u>	1	2	8	10	16	21	22	23	24	25
Análisis de Si en:										
sales alcali-me- tálicas		1491		3858						
aleaciones	766									
Al ó aleaciones con Al						2282				
ligas Al-Si								3018		
bauxita									2452	
tribromuro de boro		1528								
cemento, ladrillos										
vitreos y piedra ca- liza, mezclas en bru- to									3137	
arcillas					3139					
cracking catalítico										3211
ligas de Ca-Si										848
materiales ferrosos						3992				
granate		118								
hierro			3990							
meteoritos	3364C									

ANALYTICAL ABSTRACTS. 1970. Vol. 18

<u>Método:</u>	22	26	28	29	30	31
Análisis de Si en: como ac. molibdo- silíceo	4491	1385 21980 3554 4494		2385	3857	3993
feldespato		4048				
ferro-silicon		3991				
minas de fierro		3991				
niobio			888			



ANALYTICAL ABSTRACTS. 1970. Vol. 19

Método:	1	2	4	16	21	22	25	26	28	35
Análisis de Si en:										
alúmina		3749								
aleaciones		3910								
aleaciones con Al		3752		4770						
aluminio		2112						1094		
antimonito de Al		4773								
materiales bioló- gicos	2388									
nitruro de boro		1081								
carbonatos							278 1325 3081			
cemento										
grafito	4807	2151								
fierro		235 1270								
minas de fierro							2790 2794 4699C			
arcilla roja										
piedra caliza		4586								
minerales, rocas, menas							275 3549			
aleaciones de Ni								4985		
polímeros										
semiconductores			34							
óxidos de plutonio		2184								
sílica			1089							
silicatos		2276					2158 2161 2976	278 2159		
silicato de sodio										
acero	4887	4590 5335								3044
viscosa							4986			
materiales no espe- cificados					2036 4303	3803			2156	3803

ANALYTICAL ABSTRACTS. 1970. Vol. 19

<u>Método:</u>			
Análisis de Si en:	36	37	40
cueros	4084		
agua		1828	
cemento vítreo			3085

ANALYTICAL ABSTRACTS. 1971. Vol. 20

Método:	1	2	4	5	12	16	22	25	26	44
Análisis de Si en:								4521		
aluminio		3651								
mosto de cerveza,						2706				
materiales de elab-										
boración, cerveza										
materiales bioló-	3136									
gicos										
casiterita		2393			227					
cemento										
minerales de Cr		3782								
cenizas de hulla ó									1051	
carbón de piedra										
ferritas y materias										
primas			1003							
ferro-fósforos								2411		
galio		91								
hierro		1004								
aleaciones con Fe									1669	
aceites lubricantes									1134	
magnesita ó dolomita				3062						
meteoritos	973									
minerales, menas									3824	
ó rocas										
óxido de Mo						985				
metales refractá-										
rios						163				
silicatos										
incrustaciones										
escorias		81						2411	3824	
									3854	
minerales sulfuró-										
sos									3061	
suspensiones de aguas										
de calderas						2145				
telurios						3779				
materiales no espe-										
cificados			3698			925	4547		757	127

ANALYTICAL ABSTRACTS. 1971. Vol 20

<u>Método:</u>	10	11	19	25	26	45	46	47
Análisis de Si en:								
aleaciones con Al				2944		2944		2455
minerales de Fe							1517	
mezclas de óxidos								
minerales con ní-	3834							
quel ó lateritas								
plutonio		3691						2455
acero			1675		200			
materiales no es-								2968
pecificados								3023

	<u>ANALYTICAL ABSTRACTS. 1971. Vol. 21</u>								
	<u>7</u>	<u>10</u>	<u>11</u>		13	16	19	25	26
Método:	1	2							
análisis de Si en:									
aluminio	3285				3912				
materiales no es-									
pecificados	1001	4501	999					867	747
minerales de Al	954								
carburo de boro	2451							4128	
cerámica								4125	
arcillas y suelos					3912				
carburo									
minerales de cobre		52						2169	
materiales fecales									
Fe-Cr, Fe-Mn, Fe-Si									2578
ó Si-Mn									
aleaciones Si-Ge en				2423					
alambres de cobre									
hierro	3397								3427 -
minerales de la lana			3427						
minerales, rocas y								4125	
minas									
molibdatos		1806						2169	
plantas									
plutonio					987				
arena	4556								3427
escorias de metales									
acero		1121			3912				
aleaciones con Ti		2508							
uranio					987				
hierro moldeado blan-									
co									
óxido de zinc		3272							
aleación con zirco-									
nio		137							

ANALYTICAL ABSTRACTS. 1972. Vol. 22

METODO:	1	2	4	8	10	16	25	26	55	56	57	58
Análisis de Si en: sistemas de corrientes no acuosos	1378			3942		706	2202		1426			
aire contaminado		1213 4548										
Ca-Si ó ferro-silicio							4013					
cemento ó materiales de elaboración										169		
minerales de cromo ó refractarios								3118				
galio, arseniuro de galio, fosfuro de galio					3038							
hierro		1572		1579						3158		
piedra caliza		4049										
aleaciones Fe-Mn		3146										
minas de fierro										3158		
minerales menas ó rocas		4041	1518 1519									2321
presencia de As Ge ó P						1536 1536						
silicatos							97					
incrustaciones										3158		
escorias		3172								3158		
acero	750									3158		
hojalata						2214						
titanio	3122											
óxido de U						3060						
óxido de itrio		3908										
siliciuros												707

ANALYTICAL ABSTRACTS. 1972. Vol. 23

<u>Método:</u>	1	2	4	8	10	13	16	25	26	40
Análisis de Si en:										
desperdicios de		1465								
altos hornos		4665				2608				
sangre		286								
acero		3164								
		3886								
materiales lunares	321			3435						
ungüentos										
petróleo ó productos de él		2571								
silicatos							3798	3082	3083	1496
carburo de silicio										
aleaciones de Si-Ce					184					
ditionato de sodio		67								
Na ó NaCl		3716						1494		
las esfencoides							3126			
tantalio										
estaño			198							
agua									5007	
Óxido de zirconio (IV)		1387								
materiales no especificados							1473			

ANALYTICAL ABSTRACTS. 1972. Vol. 23

<u>Método:</u>	2	25	26	51	59	60
Análisis de Si en:						
arseniuro de galio					3769	
aleaciones de Si-Ge						3799
acero	271	4604	4612	2160		
	1451					



ANALYTICAL ABSTRACTS. 1973. Vol. 24

Método:	1	2	4	8	10	23	25	26	40	61	62
Análisis de Si en: aire impuro aluminio-silicatos								3498 1600		3824	
baurita						64					
refractario Mg-Co					2828						
minerales de cromo ó refractarios					2791						
diamante	2753								800		
ferro-vanadio											
grafito	2131										
minerales de hie- rro					1572						
incrustaciones							1570				
materiales lunares	3413										
minerales menas y rocas								1573	2196		
organo-silicones y ésteres ó ácidos fosforosos								1682			
semiconductores			1503					1505			
silicatos								2762			
presencia de P, Ti y Zr					1502						1504
escorias											
acero	3468										
aleaciones termo- eléctricas						2759					
compuestos de torio		3402									
óxido de Ti (IV)								741			
disiliciuros de me- tales de transición						1508					
tungsteno	2169										
itrio								3396			
óxido de itrio	3398							3396			

ANALYTICAL ABSTRACTS. 1973. Vol. 25

Método:	1	2	4	10	11	16	25	26	54	55
análisis de Si en:										
aire impuro	2686									
Al ó aleaciones con Al								844		
electrolitos de Al						723				
bifluoruro de amonio		2252					1600	1600		
cemento								163		
soluciones Pt-Cr										
residuos de hulla			218							
piedras calizas ó cenizas de carbón		1579								
Cu ó aleaciones de Cu		1458					2965			
minerales de Zn-Cu y productos de flotación	703									
calcita fluorada	1577									
antimonita									3118	1420
vidrio										
hierro			192				3096	844		
suspensiones acuosas de minerales	2900									
minerales, menas y rocas		1591	1952				2297			
compuestos organometálicos							891			
óxidos							3086			
presencia de Nd y Ni					2283					
aleación Sn-Ni-Si				2951						
silicatos									3757	
tierra							1952			
acero							3086	844		
fluoruro de U (IV)		763								
óxido de itrio		3734								
materiales no especificados	684	1593					3027			2131

ANALYTICAL ABSTRACTS. 1973. 25.

<u>Método:</u>	25	63	64	65	66
Análisis de Si en:					
aleaciones con Fe			3796		
plantas	3211			3211	
escorias			3796		
fluoruro de estró-					
nio					1472
Al ó aleaciones					
con Al		1485			
fluoruro de bario					1472
materiales no es-					
pecificados				4291	

ANALYTICAL ABSTRACTS. 1974. Vol. 26

Método:	1	2	7	8	10	16	25	26	63	67
Análisis de Si en:										
aleaciones con Fe	866							6860	2085	
alúmina										
americio		2033				2748				
fertilizantes										
arseniuro de ga-										
lio		61						171		
vidrio										
soluciones re-										
vestiduras de oro		1430								
minerales, menas										
ó rocas	2058	163				800				
paladio		2092								
plantas					2748					
tierras raras										
concentradas	2582				762					
barro rojo										
renio		2649								
silicatos			801					2080		
acero		865						2081		
		3243								
óxido de tantalio		1503								
diboruro de titanio		2608								
aleaciones W-Re		2070								
materiales no es-										
pecificados		3037		2598		1462			1481	1481

Método:	68	69
Análisis de Si en:		
aleaciones		703
materiales no es-		
pe cificados	2599	

ANALYTICAL ABSTRACTS. 1974. Vol. 27

Método:	1	2	4	16	25	26	40	70	71	72
Análisis de Si en: preparaciones anti- tácidas						2160				
minerales, menas y rocas	3232						126			
tamices molecula- res						1376				
materiales refrac- tarios						693				
silicatos en pre- sencia de P, Ti y Zr										2516
escorias		116			1946 3275 1936					
acero		1937 3264 1925 3178								
tungsteno										
fluoruro de U (IV)										
agua			481							
agua (H)		626								
materiales no especificados		16								
aire contaminado		1703			2271					
aluminio	4C									
materiales lumi- nosos				1260	1260					
bismuto		92						1891		
feldespato										
hidruro de arsé- nico		3217								
hematita					691					
materiales inso- lubles		199								
minerales de hierro					3275					
tejidos tumurosos de linfa								2044		

ANALYTICAL ABSTRACTS. 1975. vol. 28

<u>Método:</u>	1	2	4	10	16	25	26	40	47	50
Análisis de Si en;										
aleaciones	1B154									
aleaciones de Al	6B78					3B4				1B86
compuestos de Al							4B57			
trioxido de boro		6B68								
carbón, hulla ó										
cenizas de carbón	2B182									
diamante	5B90						2B155			
ferro-manganeso										
ferro-silicon	1B161									
oro					5B184					
ilmenita			4B89							
hierro	1B160									
aleaciones de hierro						6B201				
hierro										
óxidos de fierro		5B93								
granate-fierro-		5B93								
ítrio										
minerales, menas ó										
rocas	4B167	5B18	6B233						1B189	
mezclas de óxidos							2B16			
platino						5B184				
fluoro tantalato										
de potasio		3B105								
presencia de As,										
Ge y P						4B99				
silicatos							6B115			
silicatos ó sul-										
furos										
acero	1B154					4B142				
	4B150									
estreptomicina										
óxido de tantalio		5B129								
textiles										
titanio		3B86								
uranio		3B71								
óxido de ítrio		5B93								
materiales no es-										
pecificados		6J35				3B113			5B6	

ANALYTICAL ABSTRACTS. 1975. Vol. 28

<u>Método:</u>	50	73	74	75	76
<u>Análisis de Si en:</u>					
aire contaminado					3H6
materiales no es-					
pecificados		4B97	3B113	1J71	



Resúmenes correspondientes a 1965. Vol. 12

5714.-

Determinación de silicio en ligas ó aleaciones de Al-Si. Efecto del sodio en el método espectrográfico. F.W. - Smith y S.J. Williams. Metallurgia, Manchr, 1964, 70, 45 - 47.- Se establecen las diferencias entre los métodos químicos y los métodos espectrográficos en aleaciones eutécticas de Al-Si, y se vió que éstos son afectados por la presencia de sodio en las determinaciones espectrográficas. Se obtienen buenos resultados y concordantes entre sí para métodos químicos y métodos espectrográficos, usando gráficas calibradoras separadas para el contenido de liga (i) arriba de, y (i) más que 0.002 % de sodio.

6480.-

Aplicaciones de la medición del potencial termoeléctrico en análisis químico. 1.- Determinación de silicio en fierro fundido. A. Krajina y J. Dolezol (Kovo-Works, Chotebor, Czechoslovakia). Talanta, 1964, 11, (8), 1127-1134 - (en inglés).- Algunos de los procedimientos descritos no dan valores absolutos de potenciales termoeléctricos. El silicio puede ser determinado en fierro fundido con un error aproximado del 3 %. Se proporcionan algunas condiciones que deben mantenerse. Se discuten los efectos de la naturaleza de los electrodos y la composición de las muestras basados en los resultados obtenidos.

677.-

Microanálisis de fierro y acero. 1.- Silicio. A. Determinación fotométrica como ácido molibdosilícico. S. Meyer y O. G. Koch (Chem. Lab. der Neunkircher Eissenwerk A-G; Saar Germany). Mikrochim. Ichnoanal. Acta, 1963, (5-6), 929-930 (en alemán).- Se dá una explicación exacta del procedimiento usado para disolución de la muestra.

1737.-

Determinación de silicio en fierro y acero. F. Macher y M. Glasz (Soproner Eissengiesserei, Sopron, Hungary). Mikrochim. Ichnoanal, Acta, 1964, (1), 104-105 (en alemán).- El método sobre el cual esta basado, es el de Meyer y Koch (Anal. Abstr. 1961, 8, 3286), se describen con todo deta-

lle las dificultades que fueron superadas llevando a la oxidación las soluciones de hierro fundido.

3802.-

Análisis espectrográfico de carbón y silicio en materiales cerámicos con metales, sobre una base de níquel. B. I. Kostetskii, M.E. Belitskii y M. E. Natanson. Poroshk. - Metallurgiya, 1964, (21), Abstr. No. 21G93.- Se estudian los cambios en la composición de materiales de níquel-silicio-grafito usados en motores, por medio de análisis espectral de las superficies de los estratos, antes y después de 300 horas de uso. Fueron analizadas muestras con un espectrógrafo ISP-28, con un generador Spark G-3 y electrodo de magnesio. El error en la determinación fué más ó menos el 5 %. Carbón quemado y redistribución de silicio mostraron diferentes resultados.

1074.-

Medidas de intensidad de rayos X de energías cercanas entre sí, por medio de espectrometría no dispersiva. Aplicación al análisis de muestras mezcladas de silicio, alúmina y magnesio. J. Y. Le Troon y G. Seibel (Inst. de Rech. de la sidérurgie, St. Germain en laye, S. et O; France). - Int. J. Appl Radiation and Isotopes, 1963, 14, (7), 365-380.- La técnica se basa en fluorescencia de rayos X con radiación por excitación de  $^3\text{H}$ . Esta descrito con detalle los aparatos usados; introduce un 2-4 curie que es una fuente de  $^3\text{H}$  adsorbidos sobre zirconio, un contador proporcional y un analizador de alta vibración con un canal ancho de 0.18 KeV; la presión en el equipo es de 3 torr. Este procedimiento fué aplicado a la determinación de calcio y se aplicó también al análisis de mezclas que contuvieran Fe, Ca y Si; en este caso los rayos X no pudieron dividirse claramente y fue necesario resolver ecuaciones basadas en medidas hechas a energías adecuadas y estándares en las muestras.

1119.-

Determinación volumétrica de silicio en rocas. L. Jankovits (Magyar Allami Földtani Intézet, Budapest Hungary). Magyar Kém. Lapja, 1963, 18 (12) 620-621.- En esta determinación, la filtración y el lavado del precipitado  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  -

es larguísimo y es la causa de los errores. Estos errores se reducen centrifugando el precipitado y neutralizándolo con NaOH en presencia de NaF. El método es particularmente usado para análisis de rocas en serie, y el contenido de - Si puede ser rápidamente determinado en un 1 % de error.

72.-

Determinación polarográfica de silicio en materiales luminescentes con sulfuro de zinc.- J. Malur (Dtsch. Akad der Wissenschaften, Berlín Germany). Z. Chem; 1963, 3 (10) 395.- Se describe un método para determinar silicio que se encuentra en capas intermedias de algunos materiales luminescentes. La mezcla se disuelve en ácido, y la solución resultante se hace debilmente alcalina con NaOH concentrada, después se calienta en un baño de agua por 2 horas. Esto asegura que todo el silicio esta presente de tal forma que pueda reaccionar con molibdato, el cual se adiciona después. El ácido molibdosilícico es determinado por el método polarográfico de Hahn y Grasshoff (Anal. Abstr; 1960, 7, 4188, 4703), i.e; una solución de HCl con un citrato-bu ffer; pH 2.5 con adición de 20 % de etil metil cetona. El silicio puede ser detectado en un rango de 0.5 a 5 microgramos por mililitro.

1066.-

Método espectrográfico para el estudio de la migración de impurezas en el cátodo de oxidación en válvulas electrónicas. G. I. Vidro y N. V. Maslenikova. Zavod. Lab; 1963, 29 (12), 1443-1445.- Para la determinación de la distribución de silicio en las capas externas de un tubo de níquel usado para grabar, se usa una mezcla de ácidos (70 ml de HNO<sub>3</sub>, 30 ml de ácido acético y 0.05 ml de HCl) y se pasa una corriente eléctrica al residuo de la solución.

97.-

Separación y determinación de silicio en tungsteno que tiene incrustada plata. C. H. Toy y R. I. Van Santen (Wah - Chang Corp; Albang, ore; U.S.A). Anal. Chem; 1964, 36 (1) - 151-153.- La mezcla fué disuelta en una solución de ácido nítrico-agua oxigenada y transferida a una columna de intercambio iónico. Primero la plata se diluyó con una solución

de ácido sulfúrico-ácido fluorhídrico-agua oxigenada, el agua oxigenada fué removida por lexiviación con una solución de ácido sulfúrico-ácido fluorhídrico y finalmente el silicio se disolvió con HCl 8 N. El método azul heteropolar de Carlson Y Banks (ibid; 1952, 24, 472) fué el usado para determinar el silicio. La sensibilidad total fué de 2.9 % para 5 muestras que contenían 250 ppm.

Resúmenes correspondientes a 1966. Vol. 13

1013.-

Determinación absorciométrica de silicio en agua. IV. Método para determinar silicio en grandes cantidades de agua estancada y en presencia de fosfatos. H. M. Webber y A. L. Wilson (Central Electricity Res. Lab; Cleeve Rd; Leatherhead, Surrey England). Analyst, Lond; 1964, 89, 632-641.- El método ha sido previamente descrito por Morrison y Wilson, (ibid; 1963, 88, 100) y sirve para determinar silicio en agua relativamente pura, además es aplicable a determinaciones en aguas de calderas alcalinas en presencia de más de 5 mg de fosfatos; se obtiene el coeficiente de variación de aproximadamente 0.4 %.

1782.-

Métodos mejorados para análisis de depósitos. I. Silicio, aluminio, calcio, magnesio, cloruros. J. Grant (C.E.G. B; South-est Region, Porteshead, nr. Bristol, England). J. Appl. Chem; London; 1964, 14, (12), 525-538.- La mezcla ó cenizas ó materiales depositados se funde con sosa; ya fundida y tibia se extrae con una solución de agua-ácido sulfúrico-agua oxigenada a 60° durante una hora. El silicio se determina colorimetricamente, en una alícuota, por reducción del ácido molibdosilícico con oxalato de estaño II. Para Al, Ca y Mg, el SiO<sub>2</sub> se elimina por deshidratación con ácido sulfúrico; los iones interferentes son eliminados por electrólisis, con un cátodo de mercurio; Ti y Ni se eliminan como cupferratos en CH<sub>3</sub>Cl de una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a un pH menor que 1. El aluminio se determina colorimetricamente con aluminón y Ca y Mg titulando con EDTA en presencia de trietanol amina, con calcón (C.I mordente negro 17) como indicadores para calcio más magnesio respectivamente. Para el cloro, la solución se pasa a través de una columna de zeokarb 225 (forma H<sup>+</sup>), la filtración y los lavados acuosos de

la columna se hacen alcalinos con amoníaco acuoso, concentrado y titulando potenciométricamente con solución de plata como nitrato (electrodos de plata y platino). Se discuten las condiciones óptimas para cada método y los detalles experimentales están completos. Las desviaciones estándares estimadas son 0.09 % para  $\text{SiO}_2$  (38.6 %), 0.1 % para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (21.8 %), y 0.05 % para  $\text{CaO}$  (11.3 %). La recuperación de muestras preparadas fué entre 99 y 102 %. Los métodos son apropiados para algún otro análisis.

2208.-

Análisis de muestras que contienen fósforo, silicio, vanadio, molibdeno y tungsteno, además de compuestos formados a partir de estos elementos. B. Charreton, F. Chauman, G. Bertho y P. Courtin. Lab. de chim. P.C.B. Fac. des Sci; Univ. Paris, France). Chim. Analyt, 1965, 47, (1), 17-21.- Se describen procedimientos tales como espectrofotometría redox y complejometría para la determinación de P, Si, V, Mo y W en molibdo y tungsto vanadofosfatos y vanadosilicatos. Para el análisis espectrofotométrico de vanadofosfatos, la solución empleada estaba a diferentes concentraciones del elemento determinado y a concentración constante (en exceso) de cada uno de los otros dos elementos. Después de diluir el vanado silicato en sosa acuosa y caliente, el Mo y W pueden ser determinados espectrofotométricamente por el método de molibdo ó tungsto vanadofosfato; la determinación de silicio comprende la extracción de molibdovanadosilicato en isobutil metil cetona, la medida de extinción de la fase orgánica fué a 440 nm. La sensibilidad de todos estos métodos está en un rango de 0.5 a 1 mg del elemento por litro. El procedimiento redox es aplicado a la determinación de i) V (V) más Mo (1V) en molibdovanadatos; la mezcla de hetero-poliácidos contiene P (ó Si ó Ge) V y Mo (el método potenciométrico de Rao y Dekshitula (Analyt. Abstr. 1964, 11, 536, 4328, involucra una reducción con presencia de Mo (VI) y V (V) (el V (1V) es oxidado cuantitativamente con dicromato de potasio en presencia de ácido fosfórico 13 M y sin interferencia de Mo ó V (V)). El método complejométrico, en el cual el V (1V) más V (V) están en una mezcla que contiene P, V (1V) y Mo (1V) es determinado volumetricamente por una adición de un exceso de

1,2 diamino ciclo hexano-NNN'N tetrácido acético a pH 10 en presencia de cloruro de hidroxil amonio a aproximadamente 100°C, después se titula el complejo no consumido con  $MgCl_2$  a 20°. Todos los métodos descritos han sido hechos fijando el grado de pureza de los heteropoliaácidos.

2284.-

Análisis con ácido fluortitánico-peróxido de hidrógeno, como reactivos. I. Colorimetría de precisión de Si por la formación de pertitanato. Hisau Fukumauchi, Ryuko Ideno, Chiyo Matsubara, Setsu Shikii y Michiko Kogawa - (Womens deptt; Coll of Pharm; Ueno Tokyo). Japan Analyst 1964, 13 (4), 313-316.- Para la determinación de Si con estos reactivos (cf. Part I, Analyt. Abstr. 1958, 5, (425) se estudia el uso de una solución de referencia. La interferencia del aluminio (arriba del 20.5 % del peso del silicio) se previene. El error relativo fué  $\pm 3$  % para 1 mg de Si. ( Para parte IX ver Analyt. Abstr. 1965, 12, 2784.

1218.-

Determinación de Si en silicatos por intercambio iónico. A. P. Kreshkov, L. V. Myshlyaiva, E. N. Sayushkina, V. Stolbav, V. V. Krosnoshchenkov y I. V. Sedova; Vest. - Tech. ekon. Inf; nauchnoissled. Inst. Tech-ekon. Issled; gos. Kom. Khim. Prom. pri Gosplane SSSR, 1964, (9), 35-36 Referat Zh; Khim; 19GDE, 1965, (11), Abstr. No. 11G 145.- Se disuelve la muestra de silicato alcalino metálico ( de 2 a 7 mg de silicio) en 35 ml de metanol al 26 % y 1.5 ml de HF al 40 %; si la muestra no se disuelve inmediatamente, decantar dentro de un tubo de polietileno (50 x 2 cm) y que contenga el catión SDV-3 forma  $H^+$ , previamente lavado y libre de impurezas con  $H_2SO_4$  2 N y metanol (reacción neutral de naranja de metilo); a la muestra insoluble añadirle de 3 a 5 ml de metanol y 1.5 ml de HF al 40% poner la solución resultante sobre la columna. Lavar la columna con 140 ml de metanol en porciones de 10 a 15 ml y combinar el filtrado con el líquido lavante. Para los fluorosilicatos, disolver 0.1 g de la muestra en agua, - pasar la solución (25) a través de la columna, y lavar - esto con 140 ml de metanol. Para silicatos alcalino-metálicos que se descomponen facilmente con ácidos, añadir 3 a 4 ml de agua a la muestra en un vaso de precipitados de

polietileno, añadir 5 ml de ácido acético, con agitación y después de la disolución de la muestra, adicionar 50 ml de metanol. Pasar la solución a través de la columna, lavar, combinar el líquido del lavado con el filtrado y añadir 1.5 ml de HF al 40 %. En cada caso completar la determinación por titulación conductimétrica con bencidina metanólica al 0.5 %. Fueron obtenidos buenos resultados en el análisis de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $4\text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  y otros silicatos alcali-metálicos.

3570.-

Análisis espectrográfico de muestras de virutas metálicas. I. Determinación de Mn y Si en aglomeraciones y virutas de acero. S. Eckhard (Versuchsonstalt, Gruppe Chemie der Dortmund-Hörder Huttenumions A-G; Germany). Z. - Analyt. Chem; 1965, 208 (4), 241-247 (en alemán).- Los aglomerados se forman sin aditivos y por medio de excitación con chispas de alto voltaje. Se obtienen ajustes deficientes en relación a los valores químicos.

4147.-

Métodos para el análisis de hierro y acero. Parte 12 silicio en ácido, resistencia del silicio en el hierro. - Gravimetría. British Standards Institution (2 Park Street, London, W. 1). B. S. 1121; Part 12: 1966. 6 pp.- La muestra se descompone con una mezcla de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sólido, Br y HBr. Se evapora, se extrae el residuo con HCl, el precipitado es  $\text{SiO}_2$ , el cual se filtra. El Si residual del filtrado se recupera por calentamiento a evaporar con  $\text{HClO}_4$ . El material insoluble se incinera y el silicio en el residuo se determina por la pérdida en peso, después se trata con HF.

Resúmenes correspondientes a 1967. Vol. 14.

2093.-

Determinación colorimétrica de silicio en materiales biológicos. Z. E. Estes y K. M. Faust (Entomol. Res. Div; Agric. Res. Service, U.S. Dept. of Agric; Beltsville, Md). Analyt. Biochem; 1965, 13 (3), 518-522.- Se carboniza el material y después se calienta con cenizas blancas. Dispersar las cenizas en HCl y precipitar los iones metálicos

que interfieran ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ ) como hidróxidos con NaOH. Para determinar silicio en el filtrado, tratar una porción de 0.1 ml (0.5 20 microgramos de Si) con HCl concentrado, después adicionar 2 ml de molibdato como reactivo (5g de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) en 100 ml de agua más 1 ml de HCl concentrado). Se deja reposar por 5 min a temperatura ambiente; después adicionar 1 ml de cuprocianuro reductor (10 g de KCN más 0.5 g de acetato de cobre - (11) por 100 ml de agua), y mezclar. Medir la extinción a 670 nm después de 15 min de reposo. El color azul es estable por 1 hora, y la ley de Beer se cumple. Arriba de 10 mg de fosfatos, arseniatos, I, Cr (VI), Zn, Ca ó Cu (11) no hay interferencia. Los resultados son superiores a los de los métodos gravimétricos estandares.

4866.-

Determinación del silicio total en cenizas de material biológico, por cromatografía en papel. E. Malý (institut. Hyy and Oceup. Diseases, Bratislava, Czechoslovakia). Pracovní Léč; 1966, 18 (5), 220-222 (en checo).- Son puestas suficientes cenizas secas de pulmón de rata en un crisol de platino para producir de 10 a 15 mg de residuo. Adicionar una ó dos veces el peso del residuo de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  anhidra y de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; cubrir la muestra con una capa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  igual al peso del residuo. Fundir la muestra durante dos horas; enfriar y adicionar aproximadamente 1 ml de agua (destilada y de un vaso de precipitados metálico sellado con polietileno), diluir la solución con 2.5 ml de agua. Separar por cromatografía en papel y determinar el silicio como se describe después. (Analyt. Abstr. 1966, 13, 6798).

3863.-

Determinación de Al y Si en mezclas de aluminio que contienen Si y alúmina, por fluorescencia de rayos x. J. L. Sagraera (Inst. Eduardo Torroja, Madrid, Spain). Infección. Quim. Analit. pura apl. Ind; 1966, 20 (2), 51-56.- (en español). La determinación del contenido de aluminio y silicio en muestras pulverizadas por espectrografía de rayos x, es inexacta debido a la interferencia mutua de los dos elementos. Esto puede ser evitado por fusión de



la muestra con  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  en glóbulos, y después puede ser analizado.

1358.-

Determinación de Si en minerales por la técnica de micro-difusión. C. Hozdic (Div. of Col. and Cosmetic Chem; Food and Drug Admin; Washington, D. C; U.S.A.) *Analytica Chim. Acta*, 1965, 33 (5), 567.- Es modificado el procedimiento de la micro-difusión descrito por Alon et al. (*Analyt. Abstr.* 1966, 13, 100) para permitir que se recupere el silicio en un 98 % en materiales del talco. La disolución de la muestra se vé afectada por la fusión de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , si esta en exceso (al doble), el tiempo de difusión es de 6 horas (preferentemente en la noche), con 2 ml de ácido sulfúrico. La gráfica de calibración es rectilínea de 5 a 50 microgramos de silicio.

Resúmenes correspondientes a 1968. Vol. 15

118.-

Determinación de trazas de silicio en metales por medio de iones de molibdo silicato no reducido. (Compagnie Pechiney L.R.M. Grenoble, France). *Micro Chim. Acta*, 1966, (6), 1047-1050 (en francés).- Puede ser determinado silicio en aluminio ó berilio, midiendo la extinción debido al molibdosilicato a 400 nm en una solución de Ph 1.6. La presencia de tartratos aceleradores de la reducción de Mo (VI) a Mo (III) puede afectar la determinación; la luz tiene efectos similares. Se discuten los efectos de varios parámetros sobre el espectro de absorción.

721.-

Determinación de pequeñas cantidades de silicio, en presencia de altas concentraciones de NaCl.- V. Kratovichvíl (Res. Inst. Org. Synth; Pardubice-Rybetví, Czechoslovakia). *Chemické listy*, 1966, 60, (9), 1238-1242 (en checo).- Diluir la solución prueba (que contenga de 10 a 200 microgramos de silicio y 3 g de NaCl en 100 ml) y una alícuota (5 ml que contengan de 10 a 100 microgramos de silicio), - adicionarle 5 ml de una solución de molibdato (disolver 15 gramos de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en 700 ml de agua) adicionar solución de NaOH para ajustar el pH a 6.8 - 7.3 y diluir con agua a 1000 ml, luego adicionar 5 ml de HCl 1 N y de-

jar reposar por 10 min. Adicionar después 5 ml de una solución de ácido tartárico al 10 %; 2 ml de solución reductora (1.4 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0.2 g de 4-amino-3hidroxinaftaleno-1-sulfonato de sodio, y 9 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  en 200 ml de agua), diluir a 100 ml con agua, y después de 30 min, medir la extinción a 813.5 nm. Llevar la determinación a un blanco y obtener el silicio contenido de una gráfica de calibración. El método fué hecho estudiando la reacción del HCl seco con silicio.

194.-

Método rápido para la determinación de cantidades en microgramos de Si por procedimientos colorimétricos. C. Hozdic (Div of color and cosmetic chem. Food and Drug Admin; Washington, D.C; U.S.A). *Analyt. Chem.*, 1966, 38 (11), 1626-1627.- Los silicatos son convertidos en  $\text{SiF}_4$  por tratamiento con HF y especialmente con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. y caliente después secar con corriente de  $\text{CO}_2$  burbujeado a través de una solución que acarree el  $\text{SiF}_4$  en  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , acidificar con HCl. Después de que el  $\text{SiF}_4$  ha sido absorbido, el molibdosilicato es reducido con metol. La extinción de la solución resultante es medida entre 750 y 850 nm y se compara con una gráfica de calibración. El método ha sido aplicado a pirofilita, caolín y talco.

Resúmenes correspondientes a 1969. Vol 17.

2620.-

Determinación precisa cuantitativa de elementos luminosos por fluorescencia de rayos x. Comparación de métodos. R. Tertean (Soc. de produits chim. Pechiney-Saint Gobain, Centre de Rech. d'Aubervilliers, France). *Analytica Chim. Acta*, 1968, 41, 554-556 (en francés).- Burbujas moldeadas de una mezcla fundida de 0.925 g de bauxita, 8.5 g de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  y 1.5 g de  $\text{La}_2\text{O}_3$  son usadas para la determinación de Al y Si en bauxita por fluorescencia de rayos x. Hay errores en las medidas por la cantidad de compuestos, 0.22 % para Al y 0.52 % para Si. El método ha sido sucesivamente aplicado a la determinación de Al y Si en 6 bauxitas francesas de composición conocida, es rápido y preciso. No hay ventajas pulverizando las muestras y después formando otras burbujas a partir de las pulverizadas.

1337.-

Determinación precisa de Si, Cu, Mn y Al en zeolitas. M. I. Lebedeva, B. I. Isaeva y V. N. Prokorov. Trudy tambovsk. Inst. Khim. Mashinostr; 1968, (2), 56-60; Referat. Zh; Khim; 1968, 22, Abstr. No. 22 G 142 (en ruso).- Procedimiento; fundir aproximadamente 0.3 g de la muestra con 1.2 g de carbonato de sodio, disolver el fundido frío en sulfato de amonio y evaporar a hacer un almíbar. Colectar el precipitado, incinerarlo y pesarlo. Diluir el filtrado a 500 ml (sol. A). Determinación de Cu; a 20 ml de solución A adicionar 50 ml de agua y 15 ml de solución de KI al 20 % y después de 15 min. titular el yodo liberado con tiosulfato de sodio (almidón como indicador). Determinación de Mn.- a 20 ml de solución A adicionar 50 ml de agua 10 ml de nitrato de plata 0.1 N, 10 ml de ácido fosfórico 2 N y 2 a 3 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , hervir por 10 ó 15 min, luego enfriar a 80°, adicionar 25 ml de ácido oxálico 0.02 N y titular el ácido oxálico no consumido con permanganato de potasio 0.02 N. Determinación de Al.- Adicionar 2-3 ml de piridina a 20 ml de solución A (para enmascarar Cu y Mn), después adicionar un exceso de solución de EDTA y ajustar el pH a 4.45 con una solución buffer de acetato. Adicionar etanol a dar una concentración de 40 a 50 %, entonces adicionar 2 ml de ditiazona 0.001 M en acetona, titular el exceso de EDTA con sulfato de zinc 0.05 N a que el color cambie de verde violeta a rojo.

1491.-

Vol. 18 Resúmenes correspondientes a 1970

Perfeccionamiento de la sensibilidad de una determinación de impurezas en sales de metales alcalinos. I. G. Yedelevich, G. V. Lazebnaya y Yu. L. Lyandusova. Izv. Sib. Otdel. Akad. Nauk SSSR, 1968, (14), Ser. Khim. Nauk, (6) - (en ruso), 76-82; Referat. Zh; Khim. 19 GD, 1969, (12), - Abstr. No. 12 G 164.- Son determinadas las impurezas en compuestos de metales alcalinos con baja sensibilidad principalmente por la baja velocidad de evaporación de los elementos que están siendo determinados. Con el objeto de mejorar la sensibilidad fueron hechas pruebas con sales de Li, Rb y Cs que contuvieran de 3 a 5 % de varias impurezas (como óxidos). Las muestras fueron puestas en un electrodo de carbón y evaporadas a 15 amp, después de 30, 45, 90, -

120 y 150 seg, el residuo fué extraído y analizado con un difractorómetro de rayos x. Después de la excitación de 40 a 60 seg, se encontró que compuestos refractarios de baja volatilidad, (por ejemplo: silicatos, aluminatos y niobatos) se habían formado. Al mejorar la sensibilidad, la velocidad de las impurezas aumenta por introducción de F, - por ejemplo: PtFE (poli - tetrafluoroetileno). Así, 60 mg de PtFE se pone en el fondo del recipiente con 60 mg de la muestra; el tiempo de excitación es de 30 a 60 seg. - Las velocidades de evaporación de los elementos aumentan y luego vuelven a ser iguales, mientras que los restos - circundantes quedan como antes. Por el uso de esta técnica la sensibilidad de determinación de impurezas en sales de Rb ó Cs se vé mejorada de 0.3 a 1 (por 1.5 para Ti); - en los compuestos de Li, la sensibilidad es más pobre por las condiciones circundantes que son considerables. La - concentración determinable mínima (ppm) es para Ti, Bi, - ó Fe de 0.05; para Ni, Co, Sn ó Pb, 1; para Cr, Mn, Al, - Cu ó Si, 0.1.

3858.-

Determinación de Si en aleaciones del sistema boro-silicio-carbón. N. A. Kryuchkova, S. S. Kiparisov y L. A. Solonnikova, Pórosh Metall, 1969 (2), 105-106; Referat, - Zh; Khim; 19 GD, 1969 (16) Abstr. No. 16 G 135 (en ruso)- Para la determinación gravimétrica de silicio, la muestra (0.1 a 0.2 g) se funde en un crisol de níquel con 6 medidas de carbonato de sodio y la solución se evapora a un - pequeño volumen en una cápsula de porcelana. Para eliminar boro, se adicionan 50 ml de metanol con HCl saturado a la solución de carbonato de sodio, la cual se evapora después a sequedad para eliminar metil borato. La evaporación se repite 2 ó 3 veces después de la adición de pequeñas porciones de reactivo; enseguida se agregan 20 ml de ácido sulfúrico (1:1) y 100 ml de agua caliente, se filtra. El precipitado se lava con agua caliente, secado y - calcinado a 1000°C; se pesa el residuo como SiO<sub>2</sub>, después se comprueba la pureza por evaporación con 3 a 5 ml de HF y 4 ó 5 gotas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc.

3018.-

Determinación rápida del contenido de Si en aleacio-

nes de Al-Si por medio del método termométrico y lecturas de porcentajes directos. I. Sajo y A. Sipos (Eisenforschungsinst; Budapest, Hungary). Aluminium, 1969, 45 (11), 55-57 (en alemán).- La muestra (0.5 g) se disuelve en un vaso de plástico con 30 ml de HCl acuoso (1:1), después de 1 a 2 min, poner 10 ml de HNO<sub>3</sub> ac. (3:37) y 12 ml de HF al 40 %, calentar por algunos minutos en un baño de agua. Las cantidades óptimas de ácidos fueron fijados por medio de blancos de prueba con aluminio puro. La solución resultante contiene H<sub>2</sub>SiFe que se diluye a 200 ml y se mezcla con 10 ml de una solución de KCl (250 mg en 100 ml de agua) en un vaso graduado. La temperatura aumenta. Los resultados del contenido de Si (2 a 3 %) resultan buenos comparados con otros métodos gravimétricos.

3139.-

Esquema de un semi-micro análisis para los elementos en minerales arcillosos, basado en una modificación a los métodos convencionales de análisis de silicatos. G. Prudden y A. G. C. King (Rothamsted Experimental Station, Harpenden, Herts; England) Clay minerals, 1969, 8 (1), 1-3.- La sílica y alúmina son determinados después de fundir la muestra (50 mg) con Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, el silicio se determina espectrofotométricamente como azul de molibdeno a 810 nm, en lugar de 640 nm, para mejorar la sensibilidad. El Al se determina espectrofotométricamente a 490 nm usando rojo de alizarina purificada; (cf. Analyt. Abstr. 1970, 18, 121), la interferencia del fierro ha sido eliminada por el uso de K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> y ácido mercaptoacético como agente enmascarante. Se determinaron Ti, Fe, Cu, Mg, P y Mn colorimétricamente sobre una digestión de HF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de la muestra (50 mg), Na Y K se determinan por fotometría de flama de una alícuota de la misma solución. Las principales modificaciones están en la determinación de Ca por extracción del complejo de Cu de glioxal bis (2-hidroxianil) en CHCl<sub>3</sub> y alcohol isoamílico (Cf. Analyst. Lond. 1969, 94, 39). El Mg se determina a 545 nm usando amarillo titan puro (Cf. Analyst. Abstr. 1968, 15, 3258) a más baja concentración recomendada por el tinte comercial. El flúor se determina por piro hidrólisis de la muestra de 700° a 800° seguido de la absorción de HF en álcali y determinado por

titulación con  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  ó espectrofotométricamente con Ce-alizarina como complejo (Cf. *ibid*; 1970, 18, 3052). - La exactitud de los resultados evaluados por muestras de rocas, son buenos.

118.-

Determinación espectrográfica de micro-cantidades de Cu, Si, Fe, Mg, Ni, Co y Mn, en granates de litio-aluminio. M. Z. Nesanelis, E. S. Zolotivitskaya y V. K. Schevchenko (all-Union. Sci. Res. Inst. of single crystals, - USSR) *Zav. Lab.* 1968, 34 (9), 1068-1070 (en ruso).- Por la acción combinada de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (Slyrisareva et al; *Analyt. Abstr.* 1966, 13, 4731) y PTFE (poli-tetrafluoroetileno) - (Ginzburg et al; *ibid.* 1964, 11, 2912) completa la evaporación de la muestra con corriente y que ocurre en 40 a 60 seg; se obtienen muy altas sensibilidades (5 ppm para Si, Mg y Fe; 3 ppm para Ni, Co, Pb y Mn y 0.5 ppm para Cu.

3990.-

Determinación rápida volumétrica de Si en fierro y a cero. A. Quiroga-Correa (Univ. Ind. Santander, Bucaramanga, Colombia). *Revta. Univ. Ind. Santander*, 1968, 10, (4) 47-50 (en español).- La muestra (1 g) se disuelve por ebullición con  $\text{HNO}_3$  (2:3) (20 ml); la solución fría, se trata con HF (5-10 M), dejandola descansar por 2-3 min para convertir el silicio en  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , después filtrar y lavar el precipitado con agua y HCl. El filtrado se trata con HCl (20 ml) y KCl (5 a 7 g) y se deja descansar por 3 min; filtrar el precipitado de  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  y lavar con KCl al 20 % hasta que esté libre de ácido, después el pp y el papel filtro se agitan con 100 ml de agua en caliente y la mezcla se titula con NaOH 0.1 N (fenolftaleína como indicador).

1660.-

Determinación rápida de silicio. M. Nemes, E. Fodor y I. Opreanu. *Revta. Chim.* 1968, 19 (11), 676 (en rumano).- El método está basado en la precipitación de  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ , de una solución de ácido caliente en presencia de un exceso de  $\text{F}^-$  y  $\text{K}^+$ . Procedimiento: disolver 1 g de limaduras ó raspaduras de acero en  $\text{HNO}_3$  (1:1) (25 ml) y calentar con 10 ml de HCl para eliminar  $\text{NO}_2$  de la solución; aproximadamente a 35° en un vaso de precipitados de plástico. Añadir -

30 ml de reactivo ( $\text{NaF}$  1 M +  $\text{KNO}_3$  2.4 M), agitar por 1 min añadir suficiente  $\text{KNO}_3$  sólido a saturar la solución; continuar agitando por 2 a 3 min. Filtrar la mezcla a través de un papel filtro en un embudo buchner de plástico y después lavar con solución saturada de  $\text{KNO}_3$  para eliminar el ácido transferir el filtrado más el precipitado a un matraz Erlenmeyer que contenga agua caliente. Titular la mezcla rápidamente con  $\text{NaOH}$  1 N en presencia de fenolftaleína a que permanezca un color rosa. Tratar con un blanco similarmente. La determinación puede efectuarse en 20 min. Para 1 % ó 2 % de Si en la muestra, el error fué de  $\pm 0.05$  % ó  $0.010$  % respectivamente. El método se recomienda para procesos de control en la producción de hierro.

2387.-

Análisis en una aleación de tungsteno-cobalto. O. Yu. Paguste. Sb. nauchno-tekh. Statei, proektnotecknol. nauchno-issled; Inst. Tollin, 1968, (8), 177-183; Referat. Zh; Khim; 19 GD, 1969, (13), Abstr. No. 13G174 (en ruso).- El tungsteno se determina gravimetricamente como  $\text{WO}_3$  después de disolver la muestra en una mezcla (3:1) de  $\text{HCl}$  (1:1) y  $\text{HNO}_3$  (1:1) adicionando gelatina y purificando el  $\text{WO}_3$  por fusión con carbonato de sodio a  $900^\circ$  de 10 a 20 min. Los hidróxidos de Fe, Cr y Ti se precipitan de una suspensión filtrada de  $\text{ZnO}$ , la solución remanente se acidifica con  $\text{HCl}$  y el Co se precipita con 1 nitroso 2 naftol pesandose como  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . El titanio se precipita con cup-ferron de una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . El pp se calcina y se funde con  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ; el titanio se determina fotometricamente por reacción con  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El cromo se determina por titulación con  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4$ ; después se oxida el  $\text{Cr}^{+3}$  en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  por el  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  en presencia de  $\text{AgNO}_3$ . El silicio se determina gravimetricamente como  $\text{SiO}_2$  después de disolver el  $\text{WO}_3$  del pp. de  $\text{WO}_3$  más  $\text{SiO}_2$  con  $\text{NH}_3$  diluido en agua.

Vol. 19

2794.-

Uso de un método de cálculo para análisis por medio de emisión de rayos x. A. Batt (International Nickel Co. of Canada, Ltd; Sheridan Park; Clarkson, Ont, Canada). App. Spectrosc. 1969, 23 (4), 346-348.-Se dan las intensidades de ra

yos x para Fe, Co, Ni y Cu como sulfuros y otros para metales puros estandares por medio de una computadora junto con una emisión fundamental apropiada y parámetros de absorción para cada elemento, además de la concentración de cada elemento en la muestra; con ésto se hacen los cálculos. El método fué tambien aplicado a la determinación de Si, Fe, Co y Ni en algunas muestras de arcilla roja. La interferencia de los elementos menores incrementan en el programa la precisión del método.

4586.-

Rociamiento de muestras en suspensión acuosa para análisis espectrográficos. V. N. Muzgin y D. G. Lisiensko (Ural Polytech. Inst; Sverdlovsk, USSR). Zh. Analit. Khim; 1969, 24 (5), 666-670 (en ruso).- Se presenta un estudio de la exposición de muestras pulverizadas, como suspensiones acuosas, a una descarga de alto voltaje, la relación que resulta ha sido derivada para seleccionar condiciones óptimas. Los análisis estudiados incluyen las intensidades de las líneas espectrales, el angulo en el cuál el flujo del aerosol orienta la descarga, la distancia entre el capilar nebulizador y el eje del electrodo y la presión del aire en el rociador. La técnica ha sido usada en la determinación de 1 a 10 % de Si, 0.3 a 3 % de Zn y  $10^{-3}$  a 1 % de Mg en piedras calizas.

275.-

Método exacto de espectrografía de rayos x para el análisis de un gran rango de muestras geológicas. K. Norrish y J. T. Hutton (C.S.I.R.O. Divn. of soils, Glen Osmond, South Australia). Geochim. Acta, 1969, 33 (4), 431-453.- Fueron preparados especímenes para analizar muestras de 1.50 g de vidrio (preparado por calentamiento de 38.0 g de  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ , 29.6 g de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y 13.2 g de  $\text{La}_3\text{O}_3$  a  $1000^\circ\text{C}$ ) con 0.02 g de  $\text{NaNO}_3$  y 0.28 g de muestras de rocas pulverizadas. La mezcla se calentó a  $1000^\circ\text{C}$  y al fundir, se vertió en el centro de un disco de grafito con una superficie ligeramente cóncava, a aproximadamente  $220^\circ$ , y en la cual hay un anillo ó disco de latón y un émbolo de aluminio, se mueve lentamente el molde y se apaga lentamente el fundido. El disco de vidrio producido es puesto entre dos materiales de asbesto en una plancha caliente a aproximadamente  $200^\circ$  por unos cuantos mi



nutos, después se deja enfriar. Usando estos discos fueron determinados Mg, Al, Si, P, Ca, Ti, Mn y Fe en un espectrógrafo de rayos x con un contador de flujo proporcional usando 90 % de Ar y 10 % de metano. Discos similares que contienen materiales químicos puros se usan como calibradores. Son obtenidos "porcentajes nominales" de la composición de las muestras con una lectura directa de la escala, el tiempo de conteo viene ajustado para dar  $10^4$  ó  $10^3$  contos por 1 %. Para rocas más silicosas este valor podría ser de más ó menos 3 % (relativo) del valor correcto. Para muestras más variables ó más exactitud con silicatos, las correcciones del molde se hacen usando el "porcentaje nominal" en una ecuación de 1er orden. El coeficiente de corrección del molde determinado experimentalmente acorde con los valores teóricos. Para Na se usa un pulverizador de presión. Las correcciones son innecesarias en el molde. La precisión del método esta muy controlado por los errores continuos. El coeficiente de variación entre rayos x y resultados químicos es menor del 1 % cuando la concentración de un elemento (como óxido) es más del 1 %.

34.-

Determinación de componentes básicos en compuestos semiconductores del tipo A (IV), B (IV),  $C_2$  (V). R. Yu Lyali kova (Inst. of Chem; Acad. Sci; Mold. SSR). Zav. Lab; 1969 35 (4), 431-432 (en ruso).- La muestra (1 a 5 mg de por ejemplo  $CdSiP_2$ ,  $CdGeP_2$  ó  $ZnSiP_2$ ) se funde con  $LiBO_2-KNO_3$  (1:1); el fundido se disuelve en 5 ml de HCl 2 N y la solución se diluye a 25 ml. Una alícuota (1 a 2 ml) se trata con 0.5 ml de una solución de molibdato de amonio al 75 % en  $H_2SO_4$  4 N, después de 10 min con 2 ml de ácido tartárico acuoso al 10 % en  $H_2SO_4$  y 0.5 ml del ácido sulfónico de bisulfito-5-amino-6-hidroxi nafteno. La mezcla se diluye a 50 ml y se usa para la determinación absorciométrica de Si. Otra alícuota se neutraliza y se trata con 5 ml de una solución de molibdato de amonio al 2.5 % en  $H_2SO_4$  10 N después se calienta en un baño de agua, hirviendola durante 10 min con 2 ml de sulfato de hidrazina al 0.15 %. El P se determina absorciométricamente de esta solución. Una tercera alícuota (5 ml) se usa para la determinación de los metales por polarografía. Se determina Ca y Zn en clo

ruro amoniacal ó acetato-buffer (mejor sensibilidad para Zn) electrolito basal, y Ga en  $K_2CO_3$  2 M.

1828.-

Determinación absorciométrica de Si en agua. VII. Mé todo mejorado para determinar el Si total contenido en agua altamente pura. H. M. Webber y A. L. Wilson (Central Electricity Res. Lab; Cleve Rd; Leatherhead, Surrey, England) Analyst. Lond. 1969 94, 110-120.- La mezcla (1 L) se agita vigorosamente con una mezcla de resinas intercambiables de cationes y aniones, las cuales son colectadas en un filtro de resinas intercambiadoras de iones (cationes y aniones, las que son colectadas en un filtro miliporo mantenido en un disco de polietileno). Al disco con las resinas se le adiciona  $Na_2CO_3$  y en una cápsula de platino se seca a volatilizar gradualmente las resinas, finalmente se funde. El fundido se calienta con  $H_2O_2$  y después se disuelve en agua; a la solución se le adiciona  $H_2SO_4$  2 N (4 ml) y se diluye a 100 ml. A una alícuota de 25 ml se le adicionan 100 g de una solución de molibdato (89 g de  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  y 63 ml de  $H_2SO_4$  al 98 % en un litro de agua) (2.5 ml) y solución reductora (0.2 g de  $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$  y 14 g de  $K_2S_2O_5$  en 100 ml) (2 ml) y después de 20 min se mide la extinción a 810 nm, se corrige con la determinación de un testigo referido a una gráfica de calibración. La desviación estándar de 0 a 100 microgramos de  $SiO_2$  fué aproximadamente de 3 microgramos (3 determinaciones). Los resultados obtenidos son más precisos que los obtenidos por el método descrito en la parte III. (Analyt. Abstr. 1964, 11, 2836). (Para la parte VI ver Analyt. Abstr. 1970, 19, 815).

2706.-

Determinación colorimétrica de Si en cerveza, mostos de cerveza y materiales para elaborar la cerveza. D. Hoover. Proc. Am. Soc. Brew. Chem. 1969, 190-195.- El Si se determina por un método espectrofotométrico de azul de molibdeno, en el cual precipitan taninos y proteínas por adición de un reactivo de molibdato, se filtra y adiciona ácido oxálico para prevenir interferencias por formación de molibdofosfatos; la reducción se lleva a cabo con el ácido sulfónico 4-amino-3-hidroxinafteno. La recuperación

del  $\text{SiO}_2$  del mosto y de la cerveza, estan en un límite de 97 a 103 % respectivamente; el coeficiente de variación - correspondiente fué de 3.8 % y 1.3 %.

227.-

Método rápido para el análisis de cemento Portland. A. Nestorides (Chem. Div; Dept. of Sci. and Ind. Res; Lower - Hutt, New Zealand). Analyst, Lond. 1970, 95, 51-64.- 1 g - de la muestra se ataca con HCl, el cual no disuelve el  $\text{SiO}_2$  que se determina gravimetricamente por el camino usual el Si pasa dentro de un filtrado y se determina como azul de molibdeno. Otros elementos, en el filtrado son determinados por métodos modificados en algunos casos, por ejemplo: Fe, Ti, Mn se determinan colorimetricamente con 1, 10 fenantrolina, ácido sulfosalicílico y con el ión peryodato respectivamente; P como azul de molibdeno; Ca, Mg y  $\text{SO}_3$  titulando con EDTA; Na con fotometría de flama.

Resúmenes correspondientes a 1971. Vol. 20

3782.-

Análisis por emisión espectrográfica de escorias en - minas con la "máquina de cinta". P. de Montleau (Lab. Uguine Kuehlmann, Montiers, France). Meth. Phys. Analyse. 1970, 6 (2), 162-166 (en francés).- Este aparato (Cf. Danielsson - and Sundkvist, Analyt. Abstr. 1960, 7, 306) permite determinar Si, Fe, Cr, Cu, Mn y Ti en aproximadamente 45 min con razonable exactitud en comparación con métodos químicos húmedos usuales. Esto se usa para análisis cualitativos y semicuantitativos de muestras de minas en el campo. El coeficiente de variación va de 0.4 a 0.8 % para  $\text{SiO}_2$  (5 a 50 %), FeO (15 %) y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (25 a 50 %) en cromita y escorias (20 de terminaciones de cada componente). La muestra, mezclada con  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$  (como fundentes) y  $\text{SrCO}_3$  (como estándar interno) se somete a una fusión preliminar y se tritura antes de colocarlo en la tira perforada de cinta adhesiva, la que viaja a través de dos electrodos de grafito. La velocidad de viaje se controla de tal manera que material fresco se - expone a cada chispazo a intervalos de 0.01 seg de descargas de 15 KV.

1134.-

Evaluación de la espectroscopía de absorción atómica para la determinación de metales consumidos (y Si) en acei-

tes lubricantes usados. D. R. Jackson, C. Silama y R. Dunn (Canadian Nat. Railways, tech. Res. Centre, Montreal, Que). Can. Spectrosc. 1970, 15, (1), 17-21,24.- La muestra se diluye con dos veces su volumen de isobutil metil cetona y se examina directamente. Se usa una flama de aire de acetileno para determinar Cu, Ag, Pb, Zn, Fe y Na. La flama de óxido de sodio- acetileno se usa para Cr, Al y Si. Se demuestra - que los resultados no se ven afectados por la viscosidad, - dilución para el combustible, contaminación por refrigerantes (los cuales podrían contener dicromato de sodio) y la - presencia de aditivos (para elementos no contenidos en los refrigerantes ó aditivos). Se efectúan análisis para determinar tamaño y distribución de tamaño de las partículas en el aceite, pero los valores obtenidos están hechos para ser de uso práctico en detección de aire contaminado. El método de absorción atómica es considerado preferentemente una espectroscopia de emisión óptica en los fundamentos de más - costo y más alta precisión.

163.-

Aparatos para la separación de impurezas (Si) y su determinación colorimétrica en metales refractarios. J. A. - Stobart (Div. of Chem. Stads; Nat. Phys. Lab; Teddington, - Middx, England). Analyst. Lond. 1969, 94, 1142-1147.- Se dan detalles del uso de PtFE ( poli-tetrafluoroetileno) con una entrada para filtrar aire y calentar por medio de vapor de agua. Esto se usa para obtener el Si como  $\text{SiF}_4$  por tratamiento de 0.2 a 0.4 g de muestra molida, ó de 0.5 a 1 g de  $\text{SiO}_2$  con agua- ácido fluorhídrico-ácido nítrico y después - con perclorato como ácido (ácido perclórico). El destilado se colecta en una solución de ácido bórico y el silicio se determina espectrofotométricamente a 665 nm, después se trata con  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , ácido L-ascórbico. El método es adecuado para la determinación de más de 160 ppm de Si en niobio, tantalio, molibdeno y tungsteno en más ó menos 5 ppm.

2145.-

Determinación de Fe, Cu y Si en aguas de calderas por medio de membranas ultrafiltradoras. Jiri Toman, Melan Fara y Miroslava Timrova (Res. Inst. of Power, Prague, Czechoslovakia). Chemicke Listy, 1970, 64 (3), 306-313 (en checo).- Después de la descomposición de la capa adsorbida por igni-

ción y fusión, Fe, Si y Cu fueron determinados espectrofotométricamente usando 1,10 fenantrolina,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  tetrahidratado y neocupreno respectivamente. La reproducibilidad de determinación es de 0.1 a 1 microgramo por litro para muestras de 100 a 10 litros.

Vol. 21.

4128.-

Determinación de Fe, Mn, Ti, K, Si y Al en materiales cerámicos por fluorescencia de rayos x. J. D. Bernhard y A. Fleurence (Soc. Fr. de Ceram; 23 rue de Cronstadt, París, France). Bull. Soc. fr. Ceram. 1970, 89, 61-70 (en francés).- Se funde una mezcla del material terroso con  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  rico en fundente y un óxido de un elemento de un alto peso atómico, para obtener un glóbulo claro y cristalino que contenga un 10 % de la muestra. Este glóbulo es normalmente examinado sin triturarlo. El blanco del tubo de rayos x se opera a 40 KV y 20 mA. La intensidad de la línea K alfa, apropiada de cada elemento, se mide (generalmente 5 conteos cada 64 seg) con cualquiera de los cristales LiF ó poli-etilen tereftalato, en el primer caso con cualquiera de los dos y un contador de cintilación ó flujo de gas y en el otro caso con un contador de flujo de gas. El trabajo varía de 0.5 a 8 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_5$ , y 0.45 a 5 % de  $\text{K}_2\text{O}$ , 0.04 a 0.22 de  $\text{MnO}$ , 0.13 a 2.3 % de  $\text{TiO}_2$ , 16 a 18 % de  $\text{SiO}_2$ , 12 a 60 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los errores máximos relativos fueron más ó menos 5.5 % para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{K}_2\text{O}$ , 2.5 % para  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$  y 7.5 % para  $\text{MnO}$ . La evaluación de reproducibilidad y uniformidad de la preparación de la muestra, el establecimiento de las gráficas de calibración y el uso de estándares externos para obtener las correcciones necesarias se describen con amplitud. Se indican las medidas que garantizan la separación fina de los asociados máximos de K, W, Mn y Ca. Este método pretende usarse para análisis rutinarios, especialmente de muestras no facilmente tratables por otros métodos usuales.

2169.-

Análisis por fluorescencia de rayos y para elementos luminescentes en plantas y materiales fecales. C. C. Evans (Hill Farming Res. Org; Edinburgh, Scotland). Analyst. Lond; 1970, 95, 919-929.- Se mezclan muestras de vegetales terro-

tos secos y materias fecales con un peso igual de celulosa y así se determinan Mg, Al, Si, P, S, K y Ca por fluorescencia de rayos x. Los estándares preparados han sido usados para vencer los efectos inter-elementos. Los detalles de operación de condiciones y resultados se proporcionan para la determinación de estos elementos en varias colecciones y materiales alimenticios. El coeficiente de variación es aproximadamente 1 %. Es posible analizar 24 muestras para los 7 elementos en un día.

3427.-

Análisis por espectrofotometría de absorción atómica para escorias minerales ó láminas. J. E. Sheridan (Jim Walter Research Corp; St. Petersburg, Fla. U.S.A.). Spectrovision. 1971, (25), 10-12.- Se comparan dos procedimientos. En uno la muestra se pone en una digestión con HCl y se determina después Si gravimétricamente. Los otros elementos se determinan igual. El primer método está descrito con detalle, con una gran precisión para todos los elementos, excepto Mg. Se realizaron mejores procedimientos, pero no son reportados los detalles (excepto para Mg por el método de bomba).

Resúmenes correspondientes a 1972. Vol. 22

3038.-

Determinación automatizada de Si en fosfuro de galio (y materiales relacionados). Luther, L. C. y H. W. Verleur (Bell Telephone Laboratories, Inc; Murray Hill, N. J. U.S.A.) J. Electrochem. Soc. 1971, 118, (7), 1221-1224.- El método involucra la evaporación de la muestra a  $930^{\circ}$  con una corriente de gases de HCl-H y pesando después el residuo. Los aparatos han sido descritos antes (Luther y Rocaasecca ibid. 1968, 115, 850). La muestra está contenida en un nitruro de boro poniéndola dentro de un tubo de combustión de sílice vítrea. El residuo fué analizado como SiO<sub>2</sub> amorfo en base a los experimentos antes hechos. La presencia de humedad en los reactivos determina la pérdida de SiO<sub>2</sub>. El método puede ser usado para la determinación de menos de  $5 \times 10^6$  átomos de Si por cada cm en galio ó su fosfuro ó arseniuro; se ha aplicado a fosfuro de galio cristalino (poli) y unicristalino.

1579.-

Método volumétrico rápido para la determinación de Si en hierro, plomo en lingotes y en hierro fundido.- R. K. Dutta y Banerjee, Samaresh (Res. and Control Lab; Durgapur Steel Plant, India). Indian J. Technol; 1971, 9 - (5), 197-198.- El método usado depende de la precipitación de  $K_2SiF_6$  por la adición de KF en solución que contenga ácido silícico obtenido por disolución de metales en HCl (1:1). El precipitado se filtra y se lava con  $KNO_3$  en solución, y después se pone en agua caliente. La solución se titula con NaOH aproximadamente 0.14 N usando fenolftaleína como indicador. Los resultados coinciden con los obtenidos por un método rápido gravimétrico.

3158.-

Determinación uniforme automática de Si en menas de fierro y acero. Bhargava, O. P. George y Hines, W. Grant (Chem and Metallurgical Lab; Steel Co. of Canada Ltd; Hamilton, Ont.). Talanta. 1971, 18, 793-798.- La preparación de la muestra ha sido modificada para determinar el Si con un programa simple de analizadores en Technicon. Hierro y acero se disuelven en  $H_2SO_4$  diluido, los materiales insolubles se funden con  $Na_2O_2$  para diluirlos luego en HCl; después de la apropiada dilución, toda la solución se trata para determinar el Si por el método del azul de molibdeno. Los resultados obtenidos muestran que la precisión y exactitud del método son satisfactorios.

707.-

Determinación complejométrica de Si en siliciuros. - Vasil'eva, M. G. y M. T. Beshekdash'you (Sukhumi Physico-Tech. Inst; USSR). Zh. Analit. Khim. 1970, 25 (8), 1592 - 1594 (en ruso).- El método se basa en la extracción del molibdosilicato en alcohol isoamílico y una titulación complejométrica de Mo, después viene su re-extracción en fase acuosa. Para 40 % a 60 % de Si en muestras preparadas, el error fué menor de 0.6 %. Interfieren el Ge, P y As.

2214.-

Determinación espectrofotométrica de Si en estaño metálico. A. T. Pilipenko, B. F. Nabevanets y I. G. Shains-

kaya (Inst of Gen. and Inorg. Chem; Acad. Sci. Ukr. SSR).  
Zav. Lab. 1971, 37 (6), 664-665 (en ruso).- La determinación espectrofotométrica del Si se hace como ácido molibdosilícico y a un pH de 1.5; es insatisfactorio en presencia de sales de Sn (IV), debido a la hidrólisis posterior, pero a pH de 0.6 a 0.8 en presencia de NaCl no ocurre la hidrólisis y se forma un complejo colorido heteropoliterno apropiado para la determinación de Si. Procedimiento: La muestra (1 g) que contenga abajo de 10 ppm de Si, se hierve con 4 ml de HCl conc. y 1.5 ml de HNO<sub>3</sub> conc. adiciendolo gota a gota. Los óxidos de N se hierven, la solución fría se trata con 25 ml de NaCl 5 M y 3 ml de una solución al 5 % de molibdato de amonio, ajustando el a 0.6-0.8. Después de 10 min, la solución se diluye con 50 ml de NaCl 5 M y la extinción se mide a 360 nm contra un testigo. El color es estable por dos ó tres horas sin interferir el P. El color del complejo reducido puede también usarse para determinar silicio, para lo cual la solución ácida obtenida como antes, se trata con 4 ml de HCl conc. y 2 ml de ácido ascórbico en solución saturada recién preparada; diluir a 50 ml con agua. La extinción se mide a 656 nm.

Vol 23

1465.-

Análisis espectrográfico de los desperdicios en altos hornos. Grajpel Andrzej (Res. Inst. of Industrial Regions Environment Protection, Acad. Sci; Zabrze, Poland). *Chemia Analit.* 1971, 16 (6), 1225-1231 (en polaco).- Las muestras fueron mezcladas con grafito en polvo que contenga 1 % de Pd (como estándar interno), K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, fundiendo a 650° por 30 min; el fundido resultante hecho polvo fué puesto en un vaso (con un agitador mecánico) y se cierne en una zona de corriente eléctrica alterna horizontal interrumpida entre electrodos de grafito. El tiempo de exposición fué de 20 seg y el flujo de aire de 24 Cu.metros/hr. Se dan lineamientos para analizar Al, Mn, Cu, Pb, Cr, Cu, Si, Fe, Zn y Mg. El rango de los coeficientes de variación, es de 0.004 % para PbO a 0.106 % para CuO. Esta técnica es aplicable también para otros desperdicios industriales.



2603.-

Iones que interfieren en el análisis elemental de - muestras biológicas por espectrometría de masas. N. L. - Gregory (Clin. Res. Centre, Harrow, Middx; England). Analyt. Chem. 1972, 44 (2), 231-236.- Con una corriente directa y con una resolución de 19000 fué llevado a cabo - el análisis de muestras de sangre en cenizas, mas de las líneas presentes fueron múltiplos. Con esta resolución mejorada F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Fe, Cu, Zn, Se Br y Rb fueron suficientemente bien separados de especies inorgánicas que interfieren para el análisis de estos elementos en las muestras ya dichas.

3435.-

Determinación de Si en ungüentos. H. Kadner y Biesold Christa (Hantklen; Med; Akad. "Karl Gustav Caries", Dresden, Germany). Pharmazie. 1972, 27 (3), 187-188 (en alemán) La muestra (que contenga 15 % de aceite de Si) (aproximadamente 250 mg) se seca a 150° y se funde con KOH (3 g), el residuo se disuelve en agua (250 ml). Una porción (100 ml) de la solución se hierve con HCl conc. (10 ml) y HNO<sub>3</sub> conc. (10 ml) por 4 min; después se enfría y se trata con NaF - (1 g) y KCl (70 g) por 5 min. El precipitado se filtra y lava con KCl al 8.25 % y alcohol isopropílico al 50 % hasta - que se libere el ácido, después transferir a agua hirviente (500 ml) para hidrolizar el HF, el cual se titula con NaOH 0.05 N.

2571.-

Identificación de sistemas mecánicos defectuosos a través de análisis de aceites espectrofotométricamente. Barr, Donald R y Larson, Harold J. (Naval Postgrad. Sch; Monterrey Calif, U.S.A.). Appl. Spectrosc. 1972, 26 (1), 51-56.- Los aceites de aviones, al igual que los de jets, han sido regularmente muestreados y examinados por espectroscopía de emisión para ver el contenido de metales (Al, Cu, Fe, Mg, Ni, Ag, Cr, Sn, Si y Ti). Los resultados sirvieron para ver el estado de las máquinas en las condiciones internas de ellas. El procedimiento podría ser adaptado para analizar un sistema determinado.

198.-

Determinación fotométrica de silicio en estaño metálico (abajo de 0.01 ppm de Si). Detkova, G. A. y Lel' Chuk, Yu. L. Izv. Tomsk. Politech. Inst. 1970, 185, 72-74; Referat Zh; Khim; 19 GO, 1971, (13), Abstr. No. 13 G 154. (en ruso).- Han sido establecidas condiciones óptimas para esta determinación por un método que involucra la separación del Si por medio de extracción (como molibdo silicato) en por ejemplo alcohol isoamílico, reducción en fase orgánica a silicio azul de molibdeno, re-extracción en solución acuosa del  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  y determinación de Mo (equivalente al Si) por el método del tiocianato.

5007.-

Determinación rápida de Si en aguas de manantiales. - Defosse, C (Inst. Heerijeau, spa, Belgguim). Trib CEBEDEAU, 1972, 25, 267-269 (en francés).- A la muestra (más de 0.5 ml y diluída a 10 ml) se le adicionan 1.2 ml del reactivo comprimido 1:2 y una mezcla de solución de sulfato de quinina al 0.1 % con una solución que contenga  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  acuoso al 15 % (20 ml) con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 ml) y  $\text{HNO}_3$  (3 ml). Después de 7 min, la extinción se mide a 420 nm contra un testigo. El resultado se compara con una gráfica de calibración (preparada para una solución que contenga 1 mg de  $\text{SiO}_2$  por litro.). El método es aplicable en presencia de más de 5 mg de P por litro; establecidos estos valores, la muestra podría ser diluída más. Otros iones normalmente no presentan interferencia; pero el método no puede ser usado para agua de mar. Se presentan varios resultados y se comparan con los valores obtenidos por determinaciones en el residuo seco.

Resúmenes correspondientes a 1973. Vol. 24

64.-

Aplicación de un método termométrico rápido para la determinación de Si, Al, Fe, Ti, con especial interés al análisis de bauxita. Mike, M. Miko. Pubs. Hung. Min. Res. Inst. - 1971 (14), 193-200.- La muestra se disuelve en  $\text{HCl-HF-H}_2\text{O}$  (1:1:1) a  $100^\circ$  y se determina el Si por medidas hechas en el cambio de temperatura causada por la precipitación de  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ . El Al se determina después por precipitación del Al como -

$K_2NaAlF_6$ . Para Fe, adicionar ácido bórico para enmascarar al F y el Fe se reduce con  $SnCl_2$ ; el Sn (II) no consumido se oxida con  $AgCl$ , la temperatura cambia por la oxidación del Fe (II) por  $(NH_4)_6S_2O_8$ . La determinación de Fe y Ti se lleva a cabo cuando cambia la temperatura al adicionar  $H_2O_2$ .

2791.-

Método de análisis químico de minerales y refractarios de Cr. H. Bennett y R. A. Reed. (Brit. Ceram. Res. - Assoc; Penkhull, Stoke-on-trent, England). Analyst Lond. 1972, 97, 794-819.- Se dan los detalles del procedimiento para la determinación de la pérdida por ignición de silicio (gravimetricamente como molibdosilicato de quinolina), Cr (por titulación redox), Fe, Ti y Mn (espectrofotométricamente con peróxido de hidrógeno, 1,10 fenantrolina y  $KIO_4$ , respectivamente), Al, Ca y Mg (por titulación complejométrica), Na, K y Li (por fotometría de flama) se reportan los resultados comparativos de 13 laboratorios.

1503.-

Extracción de Si y su determinación fotométrica en algunos compuestos semiconductores. U. G. Revenko, V. V. Bagreev, Yu. A. Zolotov, L. S. Kopanskaya y E. S. Pal'shin (U. I. Vernadskii Inst. Geochim and Analyt. Chem; Acad. - Sci. USSR, Moscow). J. Analyt. Chem. USSR, 1971, 11 (2), - 2001-2002; English trashlation of Zh. Analit. Khim, 1971, 26 (11), 2235-2237 (en ruso).- La muestra fué disuelta, sin calentar, en  $HF$  20 M y  $HNO_3$  conc. y la solución de oc-til amina, re-extraído de  $CHCl_3$  en  $NaOH$  1 M y después de-terminado como el ácido molibdosilícico amarillo.

1502.-

Determinación rápida de Si en escorias que contienen Fe. Ganev Pavel; Chekharova, Ionka; Tsolor, Tsvetan; Popov Iordan y Vlaev, Iordan. Rudodobiv Metal. 1971, 26 (10) 56-57 (en búlgaro); Referat. Zh; Khim; 19GD, 1972, (3). Abstr. No. 13G130 (en ruso).- Disolver la muestra (aproximadamen-te 200 mg) calentando con  $HCl$  (15 ml); después de 15 min - adicionar  $HF$  (1:1) (10 ml) y solución de  $KCl$  al 20 % (8 ml), continuar calentando por 40 ó 50 min. Después enfriar la - mezcla, adicionar pulpa de papel y filtrar el precipitado - de  $K_2SiF_6$ ; lavar con solución de  $HNO_3$  al 15 % y que contien-

ga rojo de metilo, hasta que los lavados sean neutrales. Tratar el pp con agua a  $80^{\circ}$  por un minuto, 50 ml, y filtrar, titular el HF liberado por hidrólisis del  $K_2SiF_6$ , con KOH 0.2 N, usando el indicador de Tashiro ó bromo timol azul-fenol rojo. Los resultados obtenidos en varias muestras por el método propuesto no concordaron con los datos obtenidos por otros métodos. Con un contenido de 20 a 40 % de  $SiO_2$  la desviación estándar fué de 0.16 %.

Resúmenes correspondientes a 1973. Vol. 25

218.-

Análisis rápido de cenizas, escorias y depósitos de plantas generadoras de energía a partir de carbón. N. V. Novetskii y N. I. Ivanova Khimiya Tverd. Topl. 1972 (3), 60-64; Referat. Zh; Khim; 19GD, 1972 (18). Abstr. No. 18G116 (en ruso).- La muestra se calcina de  $800$  a  $825^{\circ}$  a peso constante, y el residuo se funde con NaOH en un crisol de níquel a  $650^{\circ}$  por 10 min. El fundido se extrae con agua (150 ml), se adicionan 20 ml de HCl conc. a la solución y se calienta a ebullición; ya fría, se diluye a 500 ml (sol. A); en esta solución se determina fotométricamente  $SiO_2$  como molibdosilicato reducido. Una alícuota de la solución A se evapora a hacer una pasta, la cual se humedece a hacer otra pasta con HCl; se adicionan 5 ml de una solución de gelatina al 1 % y se fija por 5 min. Después se adicionan 10 ml de HCl y la solución se calienta hasta que la gelatina restante se descomponga; se enfría. CaO y MgO se determinan por titulación complejométrica usando una mezcla de indicadores (complejo de fluoresceína-timolf taleína).

3118.-

Determinación de Si en vidrio por resonancia magnética nuclear de flúor 19. Noshiro Makoto y Jitsugire Yukio (Res-Lab; Asahi Glass Co; Yokohama, Japan 221). Japan Analyst. 1971, 20 (10), 1277-1282 (en japonés).- El Si en el vidrio se convierte al ión  $SiF_6^-$  (Cf. Languihr et al. Analytica Chim. Acta, 1959, 21, 334; 1965, 32, 1) y el pico de la señal del F-19 se mide a un Ph de 4.2 a 4.5 con el mismo ión que el del Si pero con Ge como estándar interno. No hay interferencia con otros iones internos, y el coeficiente de variación es de 2.75 % para Si, equivalen

te al 70,9 % del silicio como óxido (6 determinaciones).  
Procedimiento.- Mezclar la muestra pulverizada (0.2 g) - con HF al 40 % (5 ml) por 30 min a temperatura ambiente, después ajustar el pH con  $\text{NH}_3$  acuoso 7 M. Filtrar de  $\text{CaF}_2$  y diluir el filtrado a 100 ml con  $(\text{NH}_4)_2\text{GeF}_6$  en solución (concentración final aproximadamente 0.5 mg por ml) y comparar las intensidades a 49.8 ppm con el  $\text{GeF}_6$  a 45.7 ppm.

3211.-

Evaluación de espectrografía de emisión y espectrofotometría de absorción atómica para determinar el mayor elemento y las trazas de ellos en plantas. F. Eirement y - F. P. Burelli (Lab. Soc. Misc en Valeur Agric; Bastia, - Corsica). Analuses, 1973, 2 (4), 306-313 (en francés).- Una comparación crítica, muestra que la espectrografía de emisión es la más apropiada de las técnicas para medidas de muchas muestras preliminares, mientras que la absorción atómica ha sido cuantitativa y da buena sensibilidad, puede ser usado para determinar todos los elementos directamente (para P, S, y Si) e indirectamente (para B, Va, Si, Al y Ti) y se determinan más rápidamente por emisión espectrográfica, la cual sólo permite determinaciones simultáneas de Cu, Mn, Mo, B y otros elementos menores. Se revisan procedimientos típicos. Se da énfasis a la naturaleza complementaria de las dos técnicas.

1952.-

Determinación de Si, Al y Ti en rocas y tierra. Sass, A. Inf. Chim; 1972, 227-235 (en francés).- Después de la fusión de la muestra con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en un crisol de níquel y la disolución del fundido frío en  $\text{HNO}_3$  diluido, se analizan alícuotas por métodos fotométricos rápidos. El Si se determinó en forma de molibdosilicato en presencia de ácido tartárico; Al por reacción a 6.4 con cianina erio cromo (C.I. Mordente azul 3), la interferencia de Ti, V, Co, Ni, Cr y  $\text{PO}_4^{3-}$  ha sido prevenida usando mercapto acetato de sodio. El Fe fué determinado a pH aproximadamente de 4 con 1,10 fenantrolina, Ti a pH de 3 con ácido cromotrópico. En determinaciones de Al, Ti y Si, la interferencia de Fe se previno por reducción con ácido ascórbico. - Los errores relativos fueron generalmente menores de 3 % excepto para la determinación de menos de 1 ppm de Ti, pa

ra los cuales el error fué alto. Los métodos fueron apropiados para la automatización.

Resúmenes correspondientes a 1974. Vol. 26

2748.-

Determinación de Si por extracción fotométrica en plantas y fertilizantes usando tri-octil amina. E. N. Dorokhova, L. B. Zhukova, A. P. Tereshchenko y V. V. Krasno shchenkov. (Fac. Analyt. Chem; Moscow state Univ; USSR). Vest. Mosk. gos. Univ; Ser. Khim. 1973, 14 (5), 604-606 (en ruso).- La muestra se funde con  $K_2CO_3 - Na_2CO_3$  (1:1) y el fundido se disuelve en agua. El pH de la solución se ajusta a 1.8 con  $H_2SO_4$ , después se adiciona una solución al 10 % de molibdato de amonio, enseguida una mezcla de ácido oxálico y ácido cítrico, además de una mezcla reductora (ácido ascórbico, ácido 4-amino-3-hidroxi naftaleno-1-sulfónico y oxalato de estaño (II)). El complejo de molibdosilicato reducido se extrae en una solución de tri-octil amina en tolueno, y la extracción del extracto se mide a 780 nm contra un testigo de una solución exenta de Si. La determinación tomó aproximadamente 2 horas.

171.-

Compostura de vasijas de platino con un aparato de presión para disolución de ácidos, en el análisis rápido de vidrio por absorción atómica espectrofotométrica. Y. Hendel (IMI Inst. Res. and Dev; Haifa, Israel). Analyst, Lond, 1973, 98, 450-451.- La muestra de tierra (100 mesh) (100 a 150 mg) se calienta por 30 min a  $105^\circ$  con 4 ml de HF al 48 % y 0.3 ml de agua regia en un crisol de politetra fluoro etileno forrado de una capa de acero inoxidable. La mezcla se enfría y se le adiciona una solución acuosa caliente que contenga 3 g de  $H_3BO_3$ , diluir a 100 ml la solución se transfiere a un envase plástico y se mantiene ahí durante 2 horas. Además de los resultados del Si, se reportan Al, Fe, Ti, Mg, Ca, Na y K en vidrios estándares No 93 (N.B.S.) y No. 1 (Sheffield Univ.). Se usan flamas de aire-acetileno y  $Na_2O$ -acetileno. Para la determinación de Al, Mg, Ca, Na y K en soluciones estándares, podría haber altas concentraciones de K y Na al igual que  $H_3BO_3$  y  $HBF_4$  derivadas de las muestras.



762.-

Determinación simultánea de Si y Ga en barro rojo. R. S. Thakur y B. R. Sant (Reg. Res. Lab; Bhubaneswar, - Orissa, India). Z. Analyt. Chem. 1973, 265 (4), 270.- Se descompone barro rojo de una planta de alúmina por medio de calor con  $\text{HCl-HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  (3:1:1) y se evapora a sequedad, adicionar 5 ml de  $\text{HCl}^4$  y  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (dos veces la muestra en peso de 0.5 a 1 g) y se evapora a sequedad otra vez. El residuo se filtra con  $\text{HCl}$ , y se determina  $\text{SiO}_2$  gravimetricamente en el residuo y Ga espectrofotometricamente con cristal violeta (C.1 Basic Violet 3).

801.-

Análisis de silicatos por titulación potenciométrica en soluciones anhidras. K. A. Komarova, S. M. Milaev y M. M. Baldanov. Trudy mosk. Khim. 19 GD, 1973, (5), - Abstr. No. 5G 114 (en ruso).- Han sido descubiertos rápidos y exactos métodos para determinar  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . El método para el silicio se basa en la insolubilidad de el  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  y el  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  en alcoholes pequeños y sus mezclas con cetonas. Procedimiento.- Descomponer la muestra con  $\text{HCl}$  conc, tratar el  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  separado con una solución estándar de  $\text{KOH}$  en alcohol isopropílico (1) y titular el  $\text{KOH}$  no consumido potenciometricamente con  $\text{HClO}_4$  en un medio 1:1 de l-acetona. Determinar  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ca}$  y  $\text{Mg}^4$  en el filtrado del sobrenadante de Si por titulación potenciométrica de sus cloruros con  $\text{KOH}$  en solución en un medio l-acetona (1:4). La curva de titulación tiene 4 rupturas, correspondientes a las titulaciones sucesivas de  $\text{HCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{MgCl}_2$ . Los resultados están en excelente concordancia con los obtenidos por métodos estándares.

Vol. 27

2160.-

Aplicación de métodos espectroscópicos analíticos en análisis farmacéuticos. IV. Determinación de Bi, Al, Ca, Ti y Si en antiácidos por medio de absorción atómica espectrofotométrica. Stahlavská, Anna; Prokopova, H; y Tuzar, M. (Inst. Aerztli. ur Pharm. Fortbildung, Prague, Czechoslovakia). Ph Pharmazie, 1974, 23 (2), 140-141 (en alemán).- Este análisis se basó en un trabajo hecho ante

riormente (ibid. 1973, 28, 238). Se dan detalles para la preparación de la muestra y las condiciones adecuadas para cada elemento. Los resultados se dan en una tabla para un determinado número de preparaciones, junto con los obtenidos por titulación con EDTA. El método de absorción atómica da buenos resultados y es el preferido.

481.-

Determinación de pequeñas cantidades de Si en agua por extracción fotométrica. M. V. Pavlova, B. L. Podol'skaya y I. G. Shafran. Trudy uses nauchno-issled. Inst. - Khim. Reakt. Osobo chist. Khim; Vershchestv. 1972 (34), - 185-189; Referat. Zh; Khim; 196D, 1973 (11), Abstr. No. - 11 G 200 (en ruso).- Se determinan cantidades de Si arriba de 1 micro-gramo por formación de ácido molibdosilícico en un medio 0.09 a 1 N de HCl ó  $H_2SO_4$  y que contiene 0.05 % de  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ . El heteropoliácido se extrae de butanol (de un medio 1.5 N de HCl ó  $H_2SO_4$ ) ó alcohol isoamílico (de un medio 3 N de HCl ó  $H_2SO_4$ ) y reducido a la forma azul de sílico molibdeno por adición al extracto en solución de  $SnCl_2$  en glicerol; el color de la mezcla final se mide fotométricamente. La velocidad de decaimiento de la extinción es menor cuando el butanol se usa como extractante.

Resúmenes correspondientes a 1975. Vol. 28

5B184.-

Determinación de trazas de P, As y Si en platino u oro muy puro, por extracción espectrofotométricamente. Marczenko, Zygmunt, y Lenarczyk, Luckja (Dept. Analyt. - Chem; Politech, Warsaw, Poland). Chemia analiy. 1974, 19, (3), 679-686 (en polaco).- La muestra (0.5 a 1 g) se disuelve en  $HNO_3$ -HCl a menos de  $70^\circ$ , la matriz del metal se separa por electrólisis a más de 2.5 V y 0.5 amp, en la solución remanente P, As y Si se convirtieron en heteropoliácidos por medio de molibdato de anionio en solución y a pH de 1.4. Estos ácidos se extraen separadamente con solventes orgánicos a un pH apropiado, después se reduce con una solución de  $SnCl$  y el producto es "molibdeno azul" - que se determina espectrofotométricamente a 720 nm (para P, 730 nm (para As) y 790 nm (para Si). Se dan detalles del procedimiento. Por este método se pueden determinar -



P, As y Si abajo de 0.5 ppm con buena exactitud y precisión.

3B3.-

Determinación de Si en estreptomocina por absorción atómica. R. J. Hurtubise (Quality Control Dept; Pfizer - Inc; Terre Haute, Ind; USA.) J. Pharm Sci. 1974, 63, (7), 1128-1130.- Preparar una solución al 20 % de la muestra de sulfato de estreptomocina y exponer a una flama rica en acetileno; usar un espectrofotometro con un quemador de óxido nitroso y una lámpara catódica; medir la absorción a 251.6 nm para determinar el Si contenido en la muestra. El limite de detección es aproximadamente 5 ppm de Si y la reproducibilidad (95 % de limites permitidos) es más ó menos 2.2 ppm. Los resultados fueron idénticos a los obtenidos por un método que involucra preliminarmente fundir y hacer cenizas con  $\text{NaHCO}_3$ .

6C73.-

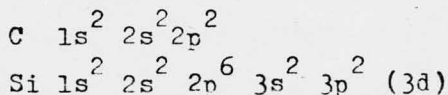
Análisis semi-micro de Si en textiles. Bradley, Arthur y Altebrando, Domenica (Surface activation Corp; Westbury, N. Y. U.S.A.). Analyt Chem. 1974, 46, (13), 2061-2063.- El método se basa en la medida colorimétrica del color azul formado por reducción del ácido molibdo silícico. La muestra primero se carboniza para facilitar su buena destrucción con  $\text{HNO}_3$ - $\text{KClO}_3$  para convertir el silicio en silicato soluble, el cual se determina calentando la solución con KCl, acetato de sodio, ácido acético y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  en solución. Medir la extinción a 650 nm. Los resultados concuerdan en un 10 % con los métodos micro-gravimétricos.

## CONCLUSIONES Y DISCUSION

1.- El silicio tiene 4 electrones externos con una configuración electrónica  $3s^2 3p^2$ . Cuando tiene un número de coordinación 4, puede formar uniones híbridas  $3sp^3$ , - debido a que el silicio, en compuestos como el  $SiF_4$ , -  $SiF_2O_7$  y compuestos con grupos orgánicos, se coordina octaédricamente por medio de 6 átomos, originándose así - una hibridación del tipo  $3sp^3d^2$ .

11.- Si comparamos la química del silicio con la química del carbón, se podrían discutir varios puntos de interés como los siguientes:

a) La similitud del Si y el C se puede explicar por medio de la configuración electrónica de los dos elementos:



El carbón tiene una valencia de 4 y una hibridación  $sp^3$ . El Si tiene estas mismas propiedades, pero debido a la presencia de un orbital d en la capa M, puede formar, además, compuestos con 6 enlaces y con hibridación  $sp^3d^2$ .

El carbono forma dobles enlaces muy estables con - otros átomos, mientras que el silicio no; la poca capacidad de formar dobles uniones es una característica del segundo periodo de elementos en la tabla periódica probablemente resultante de la forma tan difusa de los orbitales  $3p$  y  $3d$ , en comparación con los  $2p$ . Y, aun así, hay grandes evidencias de la formación de dobles uniones parciales en muchos compuestos del silicio, pero que no han sido posible aislar.

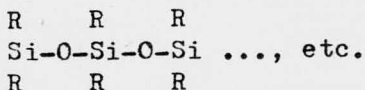
b) Con respecto a la actividad óptica, se obtuvo un - compuesto de silicio tetravalente con un átomo asimétrico, obtenido éste por cristalización fraccionada de sus - sales de quinina.

Con la separación de enantiómeros, se estudiaron las reacciones de los silanos y sus derivados, además de la - estereoquímica y estereoespecificidad de ellos. Para comprobar que realmente existían compuestos de silicio con -

actividad óptica, fueron analizadas mezclas de organo-silanos y demás derivados, por cristalografía de rayos x, - obteniéndose resultados muy halagadores que luego fueron confirmados por medio de estudios de dispersión óptica rotatoria.

En conclusión podemos afirmar que la regla de Brewsters de asimetría atómica, es aplicable a los silanos ópticamente activos, ó sea, es posible predecir que el (+) SiH puede originar el (-) SiCl, si la reacción procede con retención de la configuración.

c) En la química de los haluros de carbono, tal como el  $R-CH_2-Cl$ , bajo una reacción de hidrólisis da como resultado un alcohol; y compuestos del tipo  $R-CH_2Cl_2$  producen aldehídos. Si los correspondientes compuestos de silicio se hidrolizan, los compuestos resultantes son generalmente inestables y se condensan intermolecularmente formando agua y cadenas de Si-O-Si. El  $R_3-Si-Cl$  dá  $R_3-SiOH$ , el cual se condensa a  $R_3-Si-O-Si-R_3$ . Pero el  $R_2-Si-Cl_2$  no puede formar con una hidrólisis el  $R_2-Si=O$ , sino que forma un intermediario de estructura  $R_2-Si-(OH)_2$ , el cual se condensa después para formar largas cadenas de la siguiente estructura:



Estas estructuras son la base de los fluidos hidráulicos de silicones y elastómeros, especialmente cuando  $R=CH_3$ .

Igual que la sílice, los polimeros de silicon tienen uniones silicio-oxígeno. Así los polimeros de silicon combinan propiedades de compuestos orgánicos al igual que de compuestos inorgánicos.

III) En lo que respecta a la química analítica del silicio, a grandes rasgos se puede decir que hay tres tipos de análisis principales para él:

- a) pruebas cualitativas
- b) métodos cuantitativos
- c) análisis por activación neutrónica

Por las pruebas cualitativas es posible detectarlo en minerales y diversos materiales por medio del HF a fin de formar fluorosilicatos de sodio y posteriormente con el  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  se forma un compuesto de color azul muy característico en el momento de agregar alfa naftol. El silicio en los silicones se detecta por ignición de la muestra en un mechero bunsen, produciendo una flama luminosa y humos blancos.

Cuantitativamente, los métodos gravimétricos más usuales hacen una solución de la muestra con una fusión alcalina ó con peróxido de sodio, precipitando sílica hidratada del fundido disuelto por acidificación gradual; enseguida se deshidrata la sílice por calentamiento en HCl, después se filtra, lava y pesa. Preferentemente para cuantificar al silicio se usan los métodos colorimétricos para analizar Si en agua y materiales biológicos debido al compuesto azul que se forma y que se describió anteriormente.

Por las propiedades nucleares del Si elemental, la irradiación del Si natural en alguna forma ó sustancia, produce un isótopo de masa 31, así, la cantidad de silicio puede ser estimada exactamente, y una gran ventaja en este análisis es que la vida media del silicio de masa 31 es de 2.62 horas.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Analytical Abstracts.  
1965-1975
  - 2) M. F. Lappert (Ed) Butter worths University.  
Park. Inorganic Chemistry Press.  
M.P.T. International.  
Inorganic Chemistry. Series one. 1972
  - 3) R. Kirk, D. Othmer (ED).  
Enciclopedia de tecnología química.  
Unión tipográfica editorial Hispano-americana. Mex.  
1971.
  - 4) A. F. Trotman - Dickenson, (ED).  
Comprehensive Inorganic Chemistry.  
E. G. Rochow. Silicon. 1323. Vol. 1.  
Pergamon Press 1973.
  - 5) Manual de transistore, tiristores y diodos R.C.A.  
Arbo Publicaciones técnicas. Argentina 1970.
  - 6) Bargalló, Modesto.  
Tratado de química inorgánica fundamental y sistemática  
Ed. Porrúa, S.A.  
México (1962)
  - 7) F. A. Cotton y G. Wilkinson.  
Química inorgánica avanzada.  
Ed. Limusa - Wiley, S.A. 1973.
  - 8) I. J. Wilk. J. Chem. Ed. 34, 9, 463-65. (1959)
  - 9) S. A. Greenberg. J. Chem. Ed. 36, 218-219, (1959)
  - 10) Belloli, R; J. Chem Ed, 46, 640-46, (1969)
  - 11) Bissey. J. E; J. Chem. Ed. 44, 95- 100 (1967)
- Bibliografía de las constantes físicas.
- (1) Gmelin, 8th ed; System No. 15, Part B, p. 67 (1959)
  - (2) ibid; p. 69
  - (3) ibid; p. 68

- (4) *ibid*; p. 65
- (5) *ibid*; p. 62
- (6) *ibid*; p. 70
- (7) *ibid*; p. 75
- (8) *ibid*; p. 38
- (9) *ibid*; p. 39
- (10) *ibid*; p. 42
- (11) *ibid*; p. 53
- (12) *ibid*; p. 55
- (13) *ibid*; p. 56
- (14) J. C. Vignos, *Encycl. of Chem. Tech.* 12 (1954) 361
- (15) E. G. Rochow, *The Metalloids*, p. 12  
D. C. Heath (1966).
- (16) Gmelin, *loc. cit*; p. 110
- (17) F. A. Cotton and Wilkinson, *Adv. Inorg. Chem*; 2nd ed;  
p. 103
- (18) L. E. Sutton, ed; *Tables of Interatomic Distances and  
Configuration in Molecules and Ions*, Special Publica-  
tion 11, Chem Soc; London (1958); Supplement 1956-1959,  
Special Publication 18, Chem. Soc; London (1965).
- (19) Gmelin, 8th ed; System No. 15, Part B (1959), pp. 11  
et seq; W. M. Latimer, *Oxidation Potentials*, 2nd ed;  
p. 144, Prentice-Hall, N.Y. (1952).
- (20) *ibid*; p. 110. Observed values from C. E. Moore, U.S.  
Bur. Stds. Circ. 467 (1949, 1952). Calcd. values from  
A. F. Richter, *Phil. Mag.* 39 (1948) 303.
- (21) *ibid*; p. 76.