



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

## "QUIMICA ANALITICA DEL FLUOR"

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 :

IMELDA VELAZQUEZ MONTES



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.

AS Tesis 1977  
DE [redacted] 2  
ECHA [redacted]  
REC 401 BIS  
S [redacted]



## PENSAMIENTO

La vida nos dá a todos por igual  
la capacidad de ser mejores, de-  
ser felices y quiza nunca lo -  
seremos si nos olvidamos de ser-  
más humanos con nuestros semejanan  
tes y de sentir hacia la vida -  
cada día más AMOR.

A mis Padres

A las personas que en algún mo -  
mento me inspiraron y aún me insin  
piran amor, cariño y ternura.

PERESIDENTE: Prof. MANUEL BUENROSTRO GARCIA.

VOCAL: " ALICIA BENITEZ DE ALTAMIRANO.

SECRETARIO: " ALBERTO OBREGON PEREZ.

1er SUPLENTE: " MARTHA RODRIGUEZ PEREZ.

2º SUPLENTE: " IRMA AGUILERA ORTIZ.

Jurado asignado

Sitio donde se desarrolló el tema:

Instituto de química, UNAM.

Instituto de Geología, UNAM.

Facultad de química, UNAM.

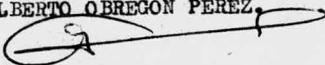
Nombre completo y firma del sustentante:

IMELDA VELAZQUEZ MONTES.



Nombre completo y firma del asesor del tema:

Ing. ALBERTO OBREGON PEREZ.



## I N D I C E

- I.- Introducción
- II.- Tabla de constantes químicas y físicas del fluor.
- III.- Generalidades.
- IV.- Métodos analíticos empleados en la determinación de -  
fluor.
- V.- Indices cruzados.
- VI.- Selección de extractos.
- VII.- Bibliografía.

## INTRODUCCION

El fluor es un elemento importante para el hombre por ser un constituyente de huesos, uñas, pelo y dientes — principalmente (5). El elemento se incorpora en el cuerpo humano y animal a través de la comida y el agua, reteniéndose mejor en determinadas partes del cuerpo; por ejemplo en los dientes de retiene facilmente incrementando la resistencia a la caries.

Resultados analíticos muestran que en algunas partes del cuerpo (con la asimilación y la secreción) el contenido de fluor varía de 0.5 a 8 mg/100 g. siendo la proporción de fósforo a fluor de 450-125 a 1. En dientes, uñas, plumas y pelo el contenido de fluor es alto (100-180 mg-F/100g de sustancia seca), aquí la proporción de fósforo a fluor es de 5-7 a 1. Los cuerpos fósiles contienen mayor cantidad de fluor que los cuerpos normales, esto es porque lo han absorbido de la tierra vegetal.

Se tiene el caso en el cual se valora la cantidad de fluor en alimentos donde es más o menos abundante, según el tipo, para que sean administrados a personas que lo requieren. O bien la determinación de fluoruros en pastas dentíficas para protección contra la caries dental.

Muchas otras determinaciones importantes se pueden efectuar en los numerosos compuestos del fluor como son los fluoruros de uranio usados en la producción de energía nuclear, en minerales o bien en polímeros de fluorolefinas usados en recubrimientos y como aislantes así como en los fluoroclorocarbonos o freones que se usan en refrigeración, en acondicionamientos de aire, en aerosoles y en extinguidores de fuego o de plagas.

En este trabajo se presentan reunidas todas las técnicas analíticas informadas en los últimos 10 años y que se han publicado en todo el mundo para la determinación de fluor en una gran cantidad de muestras diferentes.

Por medio de los "Indices cruzados" se relacionan las técnicas analíticas con el material analizado y se incluye el número de extracto citado en el Analytical Abstracts que trata sobre dicho análisis. En esta tesis también se han seleccionado extractos de acuerdo a su importancia y aplicabilidad en nuestro país. Ya que la Universidad y por lo tanto México, carece de este tipo de recopilaciones y ordenamientos bibliográficos, se piensa que es un aporte positivo.

## F L U O R

Símbolo	F
Fórmula	F <sub>2</sub>
No. Atómico	9
Conf. electrónica	1s <sup>2</sup> , 2s <sup>2</sup> , 2p <sup>5</sup>
Edo. físico	Gas
Color	amarillo pálido
Peso atómico	19
Densidad gaseosa (g/l)	1.71
Peso específico	1.108
Volumen atómico (cm <sup>3</sup> /at.g.)	14.62
Distancia Internuclear (Å)	1.435
Punto de ebullición	-187.9°
Punto de fusión	-223°
Temp. crítica	-129°
Electronegatividad (escala de Pauling)	4.0
Energía de disociación (Kcal/mol)	37.7
Pot. de electrodo (v) ( tipo 2F = F <sub>2</sub> + 2e )	+2.85
1er. pot. de ionización (ev)	17.42
Afinidad electrónica (ev)	4.12
Afinidad electrónica (Kcal/at.g.)	83.5
Radio iónico (Å)	1.36
Radio covalente (Å)	0.64
Radio cristalino (Å)	1.31
Energía de enlace (Kcal/mol)	63.15
Calor de atomización (Kcal/at.g.)	4 20
Edos. de oxidación	-1

## II. GENERALIDADES

El fluor es el primer elemento del grupo de los halógenos que constituyen la séptima familia de la tabla periódica (grupo 17 de la tabla de Werner). Es un gas diatómico de fórmula  $F_2$ , de color amarillo pálido y olor irritante. Entre todos los elementos es el que posee la mayor reactividad química, lo cual postergó su descubrimiento durante mucho tiempo. El  $F_2$  se combina directamente con todos los elementos, pero se considera que no puede hacerlo con el oxígeno y con los gases nobles más livianos, aunque actualmente ya se han logrado algunas reacciones con ambos pero bajo condiciones especiales. También reacciona con numerosos compuestos en especial con los orgánicos para producir fluorocarbonos cuyas propiedades han resultado ser particularmente interesantes como es el caso del politetrafluoroetileno (teflón) que por ser un compuesto químicamente inerte está considerado como el aislante orgánico más eficiente.

El fluor tiene un número atómico de 9, y su configuración electrónica es  $1s^2, 2s^2, 2p^5$ . Se puede notar que únicamente le falta un electrón para llenar su octeto de electrones en la última capa, por lo cual siempre tiende a ganar ese electrón actuando como un oxidante muy enérgico. Su estado de oxidación siempre será -1. Sin embargo se le puede encontrar formando puentes de fluor, en cuyo caso el número de coordinación será -2. No se ha encontrado ningún tipo de evidencia que indique la existencia de estados de oxidación positivos del fluor, como suele suceder con los demás halógenos, esto se debe a que el fluor no tiene ninguna posibilidad de poder utilizar orbitales  $d$  de energía adecuada para la formación de enlaces, cosa que sí pueden hacer los demás halógenos.

La gran reactividad del elemento puede ser atribuida en parte a la debilidad del enlace F—F en la molécula de fluor, lo que hace que las reacciones del fluor atómico sean fuertemente exotérmicas. Muy probablemente la debilidad de este enlace se debe a una importante repulsión entre los electrones no ligantes de cada átomo ya que el radio iónico del fluor es muy pequeño, además porque los electrones no constituyen capas fuertemente ligadas a los núcleos. Como sucede con los demás halógenos (2).

Los métodos más importantes para la obtención del fluor son electrolíticos. Actualmente se requiere una mayor producción de este elemento y de sus compuestos para cubrir la creciente demanda ya que muchos de estos productos abren un nuevo campo en la técnica especialmente los fluorocarbonos. La fuente principal para la obtención de ácido fluorhídrico y diversos fluoruros es el mineral fluorita que es muy abundante y cuyos depósitos se encuentran en numerosos países. El fluor se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre principalmente en los minerales, de los cuales los más importantes son: fluorita (que además contiene fluor libre ocluido), criolita, fluorapatita, itrio fluorita, etc. También el agua de mar y algunas aguas brotantes contienen dicho elemento.

a) Historia: El mineral de fluor primeramente conocido fue la fluorita o espatofluor que fué descrito por Agrícola en el año 1530. Se sabe también (1) que dicho mineral fué usado por algunos alquimistas como fundente en ciertas operaciones metalúrgicas. Marggraf en 1764 notó (3) la corrosión del vidrio por la fluorita y ácido sulfúrico. Sin embargo su composición permaneció ignorada hasta el siglo XVIII, en 1771 al demostrar Carl Wilhelm Scheelle que se trataba de la sal-

cálcica de un elemento desconocido, el fluor.

El 26 de junio de 1886 Henry Moissan preparó el fluor por electrólisis del fluoruro ácido de potasio en un aparato construido de una aleación especial de platino e iridio, marcando con esto una de las más grandiosas fechas en la historia de la química.

b) Estado Natural: El fluor no existe libre (1), aunque se conoce un trabajo de H. Moissan en donde asegura haber encontrado fluor libre ocluido en un mineral de fluorita. Combinado se haya principalmente en los siguientes minerales: -- fluorita o espatofluor,  $\text{CaF}_2$ ; itriofluorita,  $\text{CaF}_2$  con cantidades variables de  $\text{YF}_3$ ; itriocerita,  $\text{CaF}_2$  con cantidades diversas de  $\text{YF}_3$  y  $\text{CeF}_3$ ; criolita,  $\text{NaAlF}_6$ ; fluorapatita,  $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  o  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_8\text{CaF}_2$ , etc. Por su abundancia el más importante es la fluorita muy frecuente en rocas ígneas y metamórficas. Existen yacimientos importantes de fluorita en Illinois y Kentucky (U.S.A.), en Yorkeshire y Cumberland (Inglaterra) y en bastantes localidades de España. En México abunda, sobre todo en las zonas mineras de los estados de Guanajuato, Guerrero, San Luis Potosí y Zacatecas. El porcentaje de fluor en la corteza terrestre es: 0.01% distribuido en minerales, aguas de mar, aguas brotantes, en gases de fumarolas volcánicas etc.

El fluor combinado se encuentra en el organismo humano y animal en cantidades muy pequeñas, sobre todo en los tejidos cerebrales, en la sangre, uñas, huesos, pelo y esmalte dental.

c) Propiedades Físicas: El fluor es un gas diatómico de color amarillo pálido de fuerte olor irritante (1). Es el elemento más electronegativo de la tabla periódica. Su color --

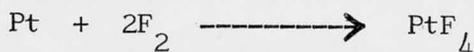
más claro que el de los demás halógenos está de acuerdo con su menor radio iónico y covalente. Licuado en 1886 por Moissan y Dewar. El líquido es de color amarillo claro con punto de ebullición  $-187.9^{\circ}$ . Dewar en 1903 por enfriamiento con hidrógeno líquido, obtuvo fluor sólido. El sólido es de color amarillo pálido con un punto de fusión de  $-223^{\circ}$ . Si el sólido se enfría hasta  $-252^{\circ}$  se vuelve incoloro. Reacciona totalmente con el agua, pero no es soluble en ella.

Su calor latente de fusión es 372 cal/mol y el de vaporización es de 1 600 cal/mol, dando una constante de Trouton de 18.8 unidades de entropía (3). La temperatura crítica es  $-129^{\circ}$  y la presión crítica de 55 atm.

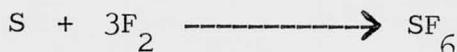
Moissan encontró que la densidad del gas, relativa al aire es 1.71, el fluor líquido es no misible con el aire líquido. El fluor es diamagnético y su tensión superficial es de 14.6 dinas/cm y 9.86 dinas/cm a  $-188^{\circ}$ . El potencial estandar del sistema  $1/2F_2/F^-$  fue estimado por Latimer como +2.85v. La entropía molar estandar del fluor ha sido evaluada como 48.6 calorías/°C. La difracción electrónica por molécula de fluor ha demostrado que la distancia F—F es de 1.44 Å. Su radio iónico, deducido por medidas mediante rayos X es 1.36 Å. Su calor de hidratación es de cerca de 130 Kcal.g/ion y su movilidad en solución acuosa es 44.6  $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$  a  $18^{\circ}$ . El valor de su primer potencial de ionización es de 17.4 e.v. este valor es considerablemente grande comparado con el del oxígeno (13.6 e.v.) y el del cloro (12.9 e.v.).

La afinidad electrónica del átomo gaseoso de fluor es 83.5 Kcal/mol, la cual es inferior a la del cloro, esto es por la baja energía del enlace F—F. El espectro de absorción del fluor en el visible y U.V. es continuo. El principio de la continuidad no ha sido localizado.

d) Propiedades Químicas: El fluor es el elemento más reactivo que se conoce principalmente si está húmedo. Dicha reactividad se puede atribuir en parte a la debilidad del enlace F—F ya que tiende a reaccionar rápidamente para formar uniones más fuertes; también presenta reacciones defluor atómico fuertemente exotérmicas. Se combina directamente con casi todos los elementos de la tabla periódica. Es un agente oxidante muy enérgico. Ataca a todos los metales formando fluoruros; los alcalinos y alcalino térreos se incendian al contacto con el gas. Otros necesitan calor para iniciar la reacción; tal es el caso de: Al, Mg, Zn, Fe, Mn, Sn, Ni y Ag. El oro y el platino solo reaccionan a temperaturas superiores a los 300°C y el paladio y el itrio arriba de los 500°C.



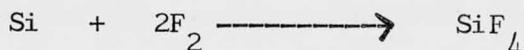
Con los no metales también forma fluoruros, el S, Se, y Tl se incendian si están en estado de fina división:



En este caso es el ya mencionado pequeño tamaño del fluor, - el que hace posible se agrupen los 6 átomos del halógeno con el azufre. Con el N, P, As, Sb y Bi también forma fluoruros. Con los cuatro últimos la reacción se lleva a cabo con incandescencia. En cambio, con el N solo se efectúa a altas temperaturas:



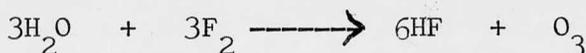
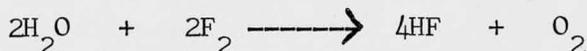
Con el silicio cristalizado, y el C(grafito) finamente pulverizado, también se produce incandescencia:



Reacciona con explosión al ponerse en contacto con hidrógeno. Aunque los gases se coloquen en las condiciones más adversas posibles, como son la obscuridad y temperatura de  $-250^{\circ}$  :

$$\text{H}_2 + \text{F}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{F}_2$$

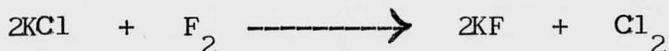
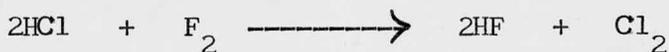
Con el agua reacciona energicamente formando el ácido fluorhídrico y desprendiendo oxígeno muy ozonizado:



Con oxígeno (según Ruff, Menzel y Clausius, 1930) reacciona por medio de la chispa eléctrica, a bajas presiones (15 a 20 mm) y a temperaturas cercanas a las del aire líquido: (1)

$$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{F}_2 \longrightarrow \text{F}_2\text{O}$$

Desaloja al cloro y demás halógenos de muchos de sus compuestos:



Con  $\text{HNO}_3$  en solución 3N, frío (G. H. Cady, 1934) o con nitrato de potasio sólido (según D.F. Yost y A. Beerbo-  
wer, 1935) se forma nitrato de fluor, en forma semejante -  
reacciona con  $\text{HClO}_4$  (según C.H. Rohrbach y G.D. Cady, 1947)-  
dando un perclorato de fluor:  $\text{ClO}_4\text{F}$ .

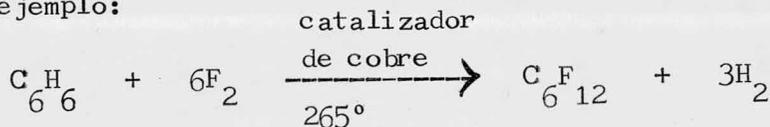
En algunos compuestos el fluor por ser el elemento más electronegativo de la tabla reemplaza al oxígeno. Se conocen algunos fluoriodatos del tipo  $\text{KIO}_2\text{F}$  (4). Con los nio

batos y tantalatos, ocurre una cosa semejante. El fluorooxi-  
niobato de potasio es:  $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$

Con los demás halógenos el fluor forma compuestos-  
interhalogenados.

El fluor forma normalmente un solo enlace. Sin em-  
bargo se conocen algunos fluoruros que contienen puentes de-  
fluor, en los cuales el fluor presenta un número de coordina-  
ción igual a 2, por ejemplo en:  $(SbF_5)_n$ ,  $(TaF_5)_n$ ,  $(BeF_2)_n$  y  
 $K^+ \left[ (C_2H_5)_3 Al-F-Al (C_2H_5)_3 \right]^-$

También reacciona con un gran número de compuestos  
orgánicos transformándolos en fluorocarbonos. El fluor pue-  
de reemplazar átomos de hidrógeno de los compuestos orgáni-  
cos, por ejemplo:



Esto también se puede efectuar mediante fluoruros.

c) Obtención en el Laboratorio: Moissan en 1888, resolvió -  
con éxito el problema de la obtención de este elemento al -  
efectuar electrólisis de una solución de fluoruro de potasio  
en ácido fluorhídrico:



Esta electrólisis de fluoruro ácido de potasio la efectuó Moissan en un tubo en U enfriado por un baño de cloruro de metilo y construido de una aleación de platino e iridio que él encontró más resistente que el platino solo. Los electrodos del mismo material estaban sujetos por tapones de fluorita. Más tarde el propio Moissan sugirió el uso del cobre en los aparatos electrolíticos, pues dicho metal forma una capa protectora de fluoruro de cobre que impide un ataque más profundo. En 1931 Dennis, Veeder y Rochow efectuaron la electrólisis del fluoruro ácido de potasio anhidro y fundido (punto de fusión de  $217^{\circ}$ ) en una celda de cobre en forma de V, con electrodos de grafito. El sistema se calienta eléctricamente para fundir al  $\text{KHF}_2$ . El fluor obtenido se purifica pasándolo sobre fluoruro de sodio seco, para eliminar así el ácido fluorhídrico como fluoruro ácido de sodio. El fluor no reacciona. En los últimos años se han desarrollado algunas otras celdas construidas de cobre, magnesio o metal monel.

Algunos químicos han comunicado haber logrado la obtención del fluor por métodos puramente químicos. Problema muy difícil por la resistencia que presenta el ión fluoruro a ser oxidado. Estos métodos no han tenido plena confirmación.

f) Obtención en la Industria: La preparación en gran escala de los halógenos ha crecido en consonancia con las aplicaciones cada día mayores de estas sustancias. Lo cual acontece con el fluor, cuyas recientes aplicaciones abren un campo nuevo en la técnica y exigen una mayor producción de este elemento y sus compuestos. En México ya se inició en la ciudad de Monterrey la construcción de fábricas que aprovecharán los yacimientos nacionales de fluorita; y sus productos principalmente fluorocarbonos, dejarán satisfecha la creciente demanda mexicana y latinoamericana.

La producción industrial del fluor, se basa en métodos electrolíticos. Para ello se usan principalmente dos tipos de celdas, las de temperatura media (funcionan de 70 a 110°) con electrolitos de composición KF: 2-3HF y las celdas de temperaturas altas (funcionan de 250 a 270°) con un electrolito de composición KF.HF. Las celdas de temperatura media usan ánodos de níquel o carbón y el cátodo de acero. Las celdas de temperatura alta emplean ánodo de grafito y cátodo de acero o cobre; se usan además, campanas diafragmas de una aleación de magnesio alrededor de los electrodos. Casi todas las celdas industriales operan entre los 1500 y 2500 amperios y están construidas para disminuir la corrosión, de cobre, níquel, acero o metal monel.

Una planta moderna típica produce más de tres toneladas de fluor por día usando 50 ó más celdas con 32 ánodos de carbono y con cátodos de acero, y utilizando una densidad de corriente de 14 amp/seg. El electrolito que usan es 2HF.KF y se trabaja a una temperatura de 100°C.

g) Uso y Aplicaciones: Se usan ciertos minerales de fluor como fundentes; para fabricar insecticidas (como sería el fluoruro análogo del DDT), para fabricar colorantes (como el trifluoropropanol), en textiles como mordentes, como aislador eléctrico en generadores de alto voltaje y equipo de rayos X; y en los últimos años han adquirido una gran importancia para fabricar los fluorocarbonos cuya inercia los hace valiosos como futuros disolventes, lubricantes y aislantes. Entre los que se pueden mencionar las fluoroolefinas con cuya polimerización se producen aceites, grasas y polímeros sólidos los cuales son inertes en extremo, un ejemplo de estos es el teflón.

De mayor importancia aún son los clorofluorocarbo-

nos o freones que son muy utilizados en refrigeración doméstica y en acondicionamientos de aire, por su inercia y propiedades termodinámicas, por ejemplo se tiene el difluorodichlorometano y otros freones que también han sido usados en extinguidores de fuego y en bombas de aceite aerosol para la exterminación de malaria y mosquito de la fiebre amarilla. La química de estos compuestos orgánicos tiene reservadas muchas sorpresas de interés extraordinario.

Actualmente se ha incrementado el uso de pastas dentrificas fluoradas, por ejemplo las que contienen fluoris<sup>u</sup>tán o  $\text{SnF}_2$  o bien pequeñas porciones de otros fluoruros que tienen como función teórica aumentar la resistencia a la caries, aunque resulta más efectivo ingerir las pequeñas porciones de compuestos fluorados que contiene el agua potable para preservar la caries dental.

El uso de compuestos de fluor llegó a ser prominente durante la II Guerra Mundial, por ejemplo el uso abundante del gas mostaza. El proceso más importante para la obtención del isótopo fisionable de  $\text{U}^{235}$  empleó hexafluoruro de uranio; el cual es un compuesto estable y volátil y fué en alto grado el material más apropiado para la separación por difusión gaseosa. Grandes plantas usan hexafluoruro de uranio como factor clave permanente en una producción económica de energía nuclear.

h) Compuestos del Fluor: Por ser tantos los compuestos importantes del fluor, se clasifican en:

- i) Compuestos inorgánicos.
- ii) Compuestos orgánicos.

i) Compuestos inorgánicos: Los fluoruros a menudo

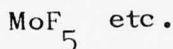
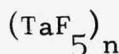
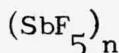
se parecen a los óxidos en cuanto a fórmulas y estructuras - similares, por ejemplo  $\text{CaO}$  y  $\text{NaF}$ . Los compuestos de los - - otros halógenos que tienen la misma fórmula, presentan generalmente reticulados moleculares. Estas diferencias también se manifiestan en las solubilidades en agua. Prácticamente todos los fluoruros tienen estructuras tipo fluorita ( $\text{CaF}_2$ )- como son  $\text{CdF}_2$  y  $\text{SrF}_2$ .

La fluorita es un mineral muy abundante en la corteza terrestre, está constituida por  $\text{CaF}_2$  formando cristales cúbicos u octaedros incoloros; aunque es más frecuente encontrarlos en forma cúbica. Pueden estar coloridos de violeta, rosa, amarillo, verde, azul; esta variación en su color se puede deber a la presencia de impurezas como son  $\text{Mn}^{++}$ , óxidos metálicos, tierras raras o bien hidrocarburos ocluidos.- Los cristales menos coloridos exhiben un azul pálido fluorescente (de ahí el nombre de este fenómeno). Algunos autores aseguran que la tonalidad violeta la imparten algunos átomos de F libres. El peso específico del mineral es 3.18, su punto de fusión es de  $1360^\circ$  y el de ebullición es de  $2407^\circ$ . Es insoluble en agua a  $18^\circ$ . Algunas fluoritas son termoluminiscentes, o sea que emiten luz al ser calentadas. La fluorita se emplea como fundente en metalurgia, se destina a la confección de esmaltes, también se usa para construir prismas para espectrómetros de infra-rojo.

La criolita de fórmula ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) es otro mineral importante ya que se emplea en grandes cantidades como fuente de la alúmina y en los procesos electrolíticos para la preparación del aluminio.

En el "vidrio" de  $\text{BeF}_2$ , los tetraedros de  $\text{BeF}_4$  se encuentran ligados entre sí por átomos de fluor (en donde actúa como puente) compartidos entre dos átomos de Be. La sal-

$K^+ \left[ (C_2H_5)_3 Al-F-Al (C_2H_5)_3 \right]^-$  posee un grupo Al-F-Al lineal y simétrico, con una distancia Al-F de 1.82 Å. La linealidad del grupo Al-F-Al se puede deber principalmente a la superposición de los orbitales 2p ocupados del fluor en algunos pentafluoruros tetraméricos de ciertos metales de transición, por ejemplo:



Es interesante mencionar que existen varios tipos de fluoromolibdatos de fórmula  $M_2F_2MoO_3$ .

También existen fluorowolframatos de diversos tipos como el  $MF_3WO_3 \cdot 2H_2O$ .

El fluor es uno de los elementos que junto con el N y el O poseen mayor tendencia a formar uniones hidrógeno. Así, análogamente a lo que sucede con el  $NH_3$  y el  $H_2O$ , el comportamiento del hidruro (4) HF es marcadamente diferente a los otros hidruros del grupo.

El ácido fluorhídrico se prepara por la acción del  $H_2SO_4$  concentrado sobre  $CaF_2$ . El líquido posee una estructura polimérica debido a la formación de puentes de hidrógeno. El gas es monomérico a altas temperaturas, pero a bajas temperaturas existe en forma polimérica, especialmente como  $(HF)_2$  y  $(HF)_6$ . El sólido consiste en cadenas ordenadas en zig-zag. El HF es, después del agua uno de los disolventes más efectivos que se conocen. Aunque en algunos aspectos aventaja al agua como disolvente, tanto en sustancias inorgánicas como orgánicas.

El HF reacciona con los silicatos, por lo tanto ataca al vidrio, y se expende en recipientes de gutapercha. En todos sus estados es peligroso de manipular, produce quemaduras ulceradas. El HF se usa en la fabricación de fluorocarbonos. También se usa para producir ácido silicofluorhídrico. Se usa en el grabado de vidrio, aunque ha sido desplazado por modernos sistemas. Se emplea para eliminar silicatos o sílice en operaciones industriales. Como catalizador en refinación de petroleos. Para detener fermentaciones perjudiciales. Para fabricar criolita artificial etc.

Entre los interhalógenos posibles están:  $\text{ClF}$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{IF}_5$ ,  $\text{IF}_7$ .

El  $\text{ClO}_3\text{F}$  es un gas estable, hierve a  $-46.7^\circ$ , es inherente y no corrosivo a temperatura ambiente; excepto cuando se encuentra húmedo. Actualmente se fabrica en grandes cantidades para ser utilizado como agente oxidante poderoso.

El  $\text{UF}_6$  es un compuesto estable e importante en reacciones atómicas.

La afinidad del F hacia el O es menor que hacia otros elementos ya que ambos poseen electronegatividades bastante grandes. Sin embargo se han obtenido algunos compuestos como son: El  $\text{F}_2\text{O}$ , éste es un gas que puede ser licuado a la temperatura del aire líquido, es bastante estable pero muy activo y un poderoso oxidante. También se ha preparado el  $\text{F}_2\text{O}_2$ , pero por ser estable sólo abajo de los  $-100^\circ$  se le conoce poco.

Los compuestos en los cuales el ión central presenta su covalencia máxima como  $\text{CF}_4$  y  $\text{SF}_6$  son químicamente inertes.

ii) Compuestos orgánicos del Fluor.- Actualmente se conocen muchísimos compuestos en los cuales el fluor reemplaza a los átomos de hidrógeno, dando lugar a la formación de los fluorocarbonos. Muchos de estos compuestos poseen propiedades químicas y físicas notablemente diferentes a las de los compuestos que contienen hidrógeno; o a las de los compuestos análogos. Los fluoroalcanos han sido usados como freones en acondicionamiento de aire y en refrigeración así como muchos otros halometanos. El difluorodichlorometano -  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  y otros freones han sido usados en bombas de aerosol, en extinguidores de fuego etc.

También existen fluoroácidos, fluoroalcoholes (el grupo trifluoro etoxi es un grupo con propiedades colorantes) fluoroéteres aromáticos, fluoroaldehídos, fluorocetonas, - - fluoroolefinas (5) como el perfluoro vinil cloruro  $\text{CF}_2 = \text{CFCI}$ , etc. En general la polimerización de fluorooléfinas y fluorocloroolefinas se usan para producir aceites, grasas y polímeros sólidos, los cuales son extremadamente inertes. Por ejemplo el politetrafluoroetileno ( $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ ), conocido en América como "Teflón" y en Bretaña como "Fluón". Este polímero es químicamente inerte en extremo y aún en altas temperaturas no muestra deformación plástica, propiedades que se aprovechan para el recubrimiento de utensilios tanto del laboratorio (en aspas de agitadores mecánicos) como industriales y del hogar.

También hay fluorocarbonos aromáticos como el fluoruro análogo del D.D.T. fluorobencenos, fluorotoluenos, fluoropiridinas etc, algunos bastantes usados en la actualidad.

## LISTA DE METODOS ANALITICOS EMPLEADOS

- 1.- Absorciometría
- 2.- Absorción con  $Sb_{25}O$
- 3.- Absorción neutrónica
- 4.- Activación
- 5.- Activación de deuterón
- 6.- Activación de  ${}^3He$
- 7.- Activación de partículas alfa
- 8.- Activación de partículas cargadas
- 9.- Activación neutrónica
- 10.- Activación protónica
- 11.- Amperometría
- 12.- Análisis automático
- 13.- Colorimetría
- 14.- Combustión
- 15.- Combustión en frasco abierto
- 16.- Comparación de métodos
- 17.- Complejometría
- 18.- Complejometría indirecta
- 19.- Conductimetría
- 20.- Cromatografía
- 21.- Cromatografía de gases
- 22.- Cromatografía de líquido-gas

- 23.- Cromatografía de papel
- 24.- Cromatografía de sólido-gas
- 25.- Coulombimetría
- 26.- Desorción selectiva
- 27.- Destilación
- 28.- Destilación volumétrica
- 29.- Difracción de rayos X
- 30.- Difusión Conway
- 31.- Disipación de partículas alfa
- 32.- Disipación protónica
- 33.- Electrometría automática
- 34.- Espectrofotometría
- 35.- Espectrofotometría de absorción atómica
- 36.- Espectrofotometría de flama
- 37.- Espectrofotometría indirecta
- 38.- Espectrofotometría U.V.
- 39.- Espectrografía
- 40.- Espectrografía de rayos X
- 41.- Espectrometría
- 42.- Espectrometría gama de  $^{26}\text{F}$  ó  $^{16}\text{N}$
- 43.- Espectrometría de masas
- 44.- Excitación electrónica directa.
- 45.- Extracción con solventes
- 46.- Fotometría

- 47.- Fotometría con complejantes de alizarina.
- 48.- Gamma-activación
- 49.- Gravimetría
- 50.- Hidrólisis pirolítica
- 51.- Horno eléctrico de gases
- 52.- Intercambio iónico
- 53.- Irradiación betatrón
- 54.- Irradiación de muestra fija
- 55.- Método B.S.I. (British Standards Institution)
- 56.- Método de flujo.
- 57.- Método por descomposición
- 58.- Métodos diversos
- 59.- Métodos indirectos
- 60.- Métodos en frasco abierto
- 61.- Microdifusión
- 62.- Oxidación
- 63.- Potenciometría
- 64.- Potenciometría con electrodo selectivo para  $F^-$
- 65.- Precipitación como  $CaF_2$
- 66.- Procesos de absorción
- 67.- Prueba microelectrónica
- 68.- Prueba microprotónica
- 69.- Quimiabsorción por Hg

- 70.- Quimiluminiscencia I.R.
- 71.- Radiometría
- 72.- Reacciones atómicas patrón
- 73.- Reacciones coloridas
- 74.- Reacciones con silicones
- 75.- Resistividad
- 76.- Resonancia magnética nuclear
- 77.- Semiautomático
- 78.- Técnica continua de activación
- 79.- Volumetría

## METODO ANALITICO EMPLEADO

(1965)

Vol. 12

MATERIAL	9	12	34	40	46	58	76
Aire		2040			2011		
Compuestos orgánicos	3337				146	4570	6512
Dientes					5289		
Material biológico			5970				
Mezcla con oxígeno			6362			6224	
Orina					5889		
Sangre					5289		
Simultánea con Cl,N						4569	

## METODO ANALITICO EMPLEADO

MATERIAL	13	19	23	27	40	49	79
Determinación de F						2222	2222
Alúmina	1656						
Amfibio y mica							3916
Compuestos orgánicos, plantas.			2924		1031		5152
Fluoruros		1728					
Gases	3048						
Separación de compuestos				4528			
Separación de minerales				5784			

METODO ANALITICO EMPLEADO

MATERIAL	1	6	9	14	16	21	34	39	48	53	58	79
Determinación de F		4664			144							
Berilio								2226				
Compuestos orgánicos				684							1304	
											1791	
											4893	
											6877	
Deshechos industria- les	3857											
Fluorita		5523										
												5524
Meteoritos										1255		
Minerales, rocas							146					
Orina												4283
Polímeros									255			
Soln de gravado al agua fuerte, fosfatos	2945											
Tetrafluoro bo- rato de cobre												1757
Tetrafluoro bo- rato de níquel												1757
												4262
Vulcanizantes						1074						

METODO ANALITICO EMPLEADO

	9	13	15	30	34	39	42	58	79
MATERIAL									
Determinación de F	3959								
Alimentos								5006	
Compuestos orgánicos			1430						
			4024						
			4025						
Criolita	608						608		
Gases, simultánea con HF								7463	
Material orgánico						3816			
Plantas				6989					858
Productos de manu- factura de Zn	604				3958				

METODO ANALITICO EMPLEADO

MATERIAL	9	11	13	14	15	20	34	39	46	52	58	64	79
Compuestos orgánicos.				3360	2031								
Drogas			2888										
Escoria, fundentes		776											
Fertilisantes, fosfatados													4343
Fluorita	3911												
Material biológico						881			881		881		
Minerales, rocas							3867						
Preparación de F libre de CaO											4868		
Rocas fosfóricas								1352					
Tungsteno												249	
Uniones, dientes							334						

## METODO ANALITICO EMPLEADO

MATERIAL	15	27	34	45	46	50	58
Carbono, hidrógeno							1296
Compuestos Orgánicos	700		2498	2498			
Fluorita					2453		
Minerales, rocas		186	186			1193	
		657	657				
Revisión				132			

METODO ANALITICO EMPLEADO

MATERIAL	1	3	9	15	22	51	58	60	79
Determinación de F			3292						
Alimentos									501
Compuestos orgánicos	1438			1438					
	2146			2146					
Fluoruros		3413							
Material biológico, sólido							3096		
Mezclas de F, HF, NF <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>					2724				
Preparación farmacéutica						3400	457		
Soln. Acuosa de fósforo						3405			

3

## METODO ANALITICO EMPLEADO

MATERIAL	14	28	34	63	74
Compuestos con S	144				
Fluoruros u oxifluoruros de Fe, In, Nb, Zn					1719
Minerales, rocas			2720		
Soln. de reproceso de combustible nuclear				1384	
$UO_2^{2+}$ , $PuO_2^{2+}$		2093			

## METODO ANALITICO EMPLEADO

MATERIAL	10	11	14	25	31	33	39	40	41	50	64	79
Determinación de F	3623	1634p			2222			1635				
Agua de mar	2068											
Aire				2822								
Alúminosilicato										3052		3052
Arcillas minerales										3139		3139
Cemento dental						3608						
Espectro rotacional de F									3578			
HNO <sub>3</sub> , soln. de <del>roca</del> fos- fórica												2803
Material biológico			2595									
Materia prima alimen- ticia												2035
Minerales de fosfatos							3901					
Oxígeno	4536											
Rocas								2388				

MATERIAL	9	10	24	43	63	71	73
Determinación de F	1244 2225	206				3026	1239
Cl, Br, I		207					
Película colorida semiconductores					2037		
Separación de mezclas de fluoruros volátiles				2223			
Soln. de reprocesamiento de combustible nuclear						133	

## METODO ANALITICO EMPLEADO

MATERIAL	14	17	34	39	65	79
Ca y $\text{PO}_4^{3-}$		3878				
Drogas	1654		1654			
Minerales, rocas				2227	3880	
Silicatos			151			
Soln. de trifluoruro de boro						1082

METODO ANALITICO EMPLEADO

MATERIAL	10	16	21	22	34	52	61	64
Determinación de F	3793				1650			
Agua					3470		3470	
<sup>18</sup> F en reactor enfriador de agua						2306		
Material biológico			14870		2561			
Preparaciones Farmaceuticas					1994			
Relación de F a U en óxidos de U, licor de nitrato de - uranilo								2961
Separación de MoF <sub>6</sub> , SbF <sub>5</sub> , UF <sub>6</sub>					988			
Zirconio	989							

## METODO ANALITICO EMPLEADO

MATERIAL	2	26	64	67	68	79
Alambre de plata cubierto de cobre					3257	
"Biolite"				1009		
Mezclas gaseosas con Ar, F <sub>2</sub> O, Kr, N, O, Xe		2386				
Plantas			4227			4227
Separación	1810					

METODO ANALITICO EMPLEADO

MATERIAL	8	9	10	34	40	44	48	50	63	64
Determinación de F	1699 2357	3943	3215		1830	1830	1053 1669 2357 3235			
Carburo de boro		2451								
Fluorita							3268			
Fósiles, fosfatos				1943						
Huesos, fertilizantes, plantas, orina, agua										578
Material biológico				4226				4226	4226	
Minerales, rocas		1082	4082	181 4081 1081 3777						3377

METODO ANALITICO EMPLEADO

(1972)

Vol. 22

MATERIAL	5	6	7	9	10	34	37	39	40	48	58	64
Determinación de F	595	770 595	595		1426 595			2263		2082		
Aire											1915	
Alúmina									2147			
Cerámica, material bruto									2328			
Criolita						129						
Fundente			603 1378									
Minerales, rocas							128					771 2224
Selenio												3113
Tierra vegetal												771

MATERIAL	9	36	40	46	47	48	56
Determinación de F	2965	3146	3146	2446	1432	3650	2965
Baño electrolítico de aluminio	329						
Fosfatos				3069			
Tejido de unión	2609						

## METODO ANALITICO EMPLEADO

MATERIAL	10	11	18	22	43
Agua	2042				
Aluminio, aerosoles		3146			
Efluentes				40	
Escoria			2481		
Herbicidas extraidos de tierra vegetal					4985
Sangre					2608
Superficies "Zircaloy"	3101				

METODO ANALITICO EMPLEADO

MATERIAL	8	14	34	39	50	64	69	75	79
Determinación de F (3936B)	29			634C					
Aire								501	
Compuestos farmacéuticos		2414	2414						
Elemental							1554		
Escoria de fundente de soldadura			1581						
Escoria de producción de fósforo					3425				3425
Fluorita									3455
Silicatos						92			

## METODO ANALITICO EMPLEADO

MATERIAL	9	29	35	38	59	67	78	79
Determinación de F	1560		4291		1560	2039	687	
Aluminio	1487							
Dientes						3665C		
Mezclas gaseosas				170				
Productos de la industria de aluminio								724
Té								2635
Tejidos de unión	3219	3665C				3665C		

METODO ANALITICO EMPLEADO

MATERIAL	32	34	39	40	48	64
Boro						3688C
Criolita				3562		
Electrodo soldado y encha- quetado, fundente de solda <u>a</u> dura.						172
Material biológico					1724	
Minerales, rocas			1592			
Obsidiana	1594					
Oxido de uranio (IV)		2206				

(1974) Vol. 26

METODO ANALITICO

MATERIAL	4	10	22	24	34	35	40	41
Determinación de F	1951	3106 2071		1515	13	6860	2532	1404
Esmalte dental			2750					
Presencia de calcio							3028	

## METODO ANALITICO EMPLEADO

MATERIAL	9	39	57	64	66	79
Acido fosfórico				2613		
Aire, gases de chimenea					2928	
Cerio, fluoruro de Itrio						779
Dióxido de uranio		1891				
Minerales, rocas	1550					
Pasta dental con fluorofosfatos				247		
Plantas				1011		
Tierras raras	2582					
Tungsteno		2642				
Vidrio fluorado, silicatos			848			

## METODO ANALITICO EMPLEADO

MATERIAL	9	10	13	21	36	55	64
Determinación de F	1220				3246		
Aire	3859		1715				
Aluminio		684					
Aleación U-Nb-Zr							2510
Cobre		684					
Escoria							3278
Fluoruro de Aluminio						1259	
Material biológico		2691					2708
Plomo		684					
Separación de Cl, $\text{ClF}_3$ HF, $\text{MoF}_6$ , $\text{WF}_6$				2567			
Superficies metálicas		2410C					

METODO ANALITICO EMPLEADO

MATERIAL 22 58 64 65 76

Esmalte dental 2410C 30955

Materias primas alimenticias 2250

Petróleo, productos -  
del petróleo 182  
183

Plantas 2410C

Proceso catalítico del  
petróleo 183

Separación de <sup>17</sup>F, <sup>18</sup>F de  
sodio 629

## METODO ANALITICO EMPLEADO

MATERIAL	9	12	34	39	40	43	54	55	79
Determinación de F	5B6	5B6		6B176		1B2	6J90		
Criolita					5J64			5B65	5B65
Fraones				3B115					
Material biológico y farmacéutico				1E1					
Orina			3D45						
Oxido de Aluminio			6B79					6B79	
Oxígeno	4B129								
Vidrio con sosa					3J56				
-cal									

## METODO ANALITICO EMPLEADO

MATERIAL	14	50	52	57	64	70	72
Carbón de piedra	4B174				4B174		
Materiales inorgánicos	5B151						
Materiales óxidos					2B139		
Minerales, rocas				6B178			
NO, No <sub>2</sub>							2A1C
Reacciones atómicas						2A1C	
Separación			4A1C				

## METODO ANALITICO EMPLEADO

MATERIAL	9	23	34	39	43	62	64
Determinación de F			2B176			2B176	
Agua				3H17			
Aire, polvos			3H2				
Alimentos							6F8
Apatita			2B50				
Catalizadores de $Al_2O_3-SiO_2$					1B211		
Diferenciación de formas - iónicas y complejas del $^{18}F$		2E44					
Material biológico				3H17			
Mezclas	2B19						
Minerales, rocas	2B19			3H17			
Oxido de Aluminio						4B72	
Plutonio	6B70						
Uranio	6B70						

1965

1656. Determinación de fluor en alúmina después de una descomposición en una mezcla de carbonato de sodio con sílica y óxido de titanio.- Josef Novák and H. Arend. Sili-káty, 1964, 8 (1), 59-62.- El método indirecto descrito está basado en el color producido por la reacción de  $ZrO^{2+}$  con naranja de xilenol. Este es usado para la determinación de F en cristales micro de alúmina preparada de un fluoruro - - guía fundido por los métodos de White (Nature, 1961, 191, - 901) y Timofeeva y Voskanyan (Kristallografiya, 1963, 8, 293)

Procedimiento.- Fundir 50 mg de muestra en un cri-- sol de platino por 30 ó 45 min. con  $Na_2CO_3$  (91g),  $TiO_2$  (75 mg)- y  $SiO_2$  (50mg). Llenar el crisol enfriado con agua arriba de 0.5 cm<sup>2</sup> de la marca, calentar cuidadosamente a punto de ebu-- llición hasta que el fundido esté liberado del crisol, luego poner el contenido del crisol en un matraz de 100 ml dejarlo de 18 a 24 hrs., filtrar y lavar el recíduo con 250 ml de - agua fría. Poner el lavado en un matríz de 250 ml, llenar - hasta la marca y mezclar. A un volumen medido de ésta soln. (de 5 a 20 ml de acuerdo al contenido sospechado de F) agregar 10 ml de soln. de zirconilo (Disolver el  $ZrO(NO_3)_2$  (80- ml) en HCl conc. (500 ml) y diluir a 1 litro con agua), y - después de 30 min., agregar 2 ml de soln. de naranja de xile nol al 2%, diluir a 50 ml con agua y mezclar. Después de 1- hr. comparar la soln. con los stándards y preparar por adi- - ción de 0 a 30  $\mu$ g de F al filtrado obtenido cuando el  $Al_2O_3$  - puro es sujeto al anterior procedimiento.

Chem. Abstr.

5289. Determinación-micro de fluor en material - biológico. J. Bäumler (Gerichth.- Med. Inst., Univ. Basel, - Switzerland), Chimia, 1964, 18 (6), 218-129 (en Alemán).- -

Los compuestos de fluor en sangre, orina y dientes por ejemplo, fueron determinados por un método de difusión (aparato-descrito). La muestra de orina, fué evaporada con  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (0.1g) luego con soln. al 60% de  $\text{AgClO}_4$  (0.2 ml por ml de muestra) y soln. al 70% de  $\text{HClO}_4$  (3 ml) y se cerró el matraz de difusión cuidadosamente. El matraz se incubó de  $50^\circ$  a  $55^\circ$  durante 48 hrs., siendo absorbidos los compuestos del F en un papel filtro previamente estandarizado con 1 ml de soln.-NaOH y luego fue determinado por el método colorimétrico con complejantes de alizarina de Belcher et al. (Analyt. Abstr., 1960, 7, 3287) con una modificación de Buck (Ibid., 1963, 10 5288). Se dan algunos resultados típicos para fluor en orina.

R. A. HENDEY

6512. Determinación cuantitativa de hidrógeno y fluor en compuestos orgánicos por resonancia magnética nuclear. P.J. Paulson and W.D. Cooke (Dept. of Chem., Cornell Univ. Ithaca, N.Y. U.S.A.). Anal. Chem., 1964, 36(9), 1713 - 1721.- Varios métodos para medir cuantitativamente la intensidad del espectro fueron probados. El único método satisfactorio incluye el uso de estándares de referencia y mediciones área-radio. El procedimiento ha sido aplicado a la determinación de H y F en compuestos orgánicos. Un registro y el operador integrador a 15 Kc/s han sido designados y aplicados a la medida de intensidades del F.

G. P. COOK

5152.- Nuevo método para la determinación de fluor. F. Seel, E. Steigner and I. Burger (Inst. f. Anorg. Chem., -- Univ. Saarlandes, Saarbrücken, Germany). Angew. Chem., Int. Ed., 1964, 3 (6), 424- 425. La muestra es tratada con  $\text{SiO}_2$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$  y destilada de  $220^\circ$  a  $240^\circ$  en un aparato de destilación especial (descrito). La interferencia de  $\text{SO}_4^{2-}$  es eli

minada por adición de  $Ba_3(PO_4)_2$  a la mezcla de reacción; así como al Cl, Br y I se les agrega  $Ag_3PO_4$  a la mezcla de reacción y al  $NO_3^-$  y  $NO_2^-$  mediante fusión de la muestra antes de destilar con  $(NH_4)_2SO_4$ . La soln. es destilada hasta que la muestra no lleve ácido fluorosilícico colectado, luego es tratado con  $Ag_2O$  en presencia de  $AgNO_3$ ; el  $Ag^+$  liberado por el ácido es titulado por el método Volhard. Se presentan métodos detallados para análisis de principales fluoruros y cloruros ( $\triangleright$  500 mg) y para mezclas de fluoruro de sodio y nitrato de potasio ( $\triangleright$  60 mg); los resultados han aparecido a  $\pm 1\%$ .

R. HOUSE

1031. Rayos X suaves para detectar elementos ligeros. B.L. Henka (Pomona Coll., Claremont, Calif., U.S.A.) - Chem. Engng. News, 1963, 41 (47), 40-41.- La línea  $K\alpha$  de los elementos B, C, N, O y F pueden ser excitados mediante el uso de la línea  $L\alpha$  del Cu (tubo anódico del cobre operado a 6kV y 330mA). La línea  $K\alpha$  del carbón es más eficiente para la excitación del B. Un cristal de estearato de Pb con un espesor en 2d de  $100^\circ A$  es usado como el cristal analizador de rayos X para B, C, N y O. Un cristal de ftalato ácido de potasio puede ser usado para O y F. Una ventana lateral standard contadora del flujo proporcional de metano puro como gas acreador es usada. La aplicación del método a la determinación de C en acero está indicada brevemente.

G. SKIRROW

5784. Destilación de fluor como ácido fluorosilícico. I.B. Moizhes. Trydy Uses. Nauch Issled. Geol. Inst., - 1964, 117, 27-32., Ref. Zhur. Khim, 1965, (2), Abstr. No. 2G112.- El método ha sido aplicado a mica, pirocloro, fluoroborita, esfeno y torita estos contienen elementos que forman complejos estables de fluoruros. Procedimiento.- En el aparato de destilación se pone la muestra, con 30 ml. de

$H_2SO_4$  (2:1), y de 1 a 2 ml de  $H_3PO_4$  conc., de 0.1 a 0.2g de sílice y algunas piezas de vidrio poroso y se destila el  $H_2SiF_6$  de  $140^\circ$  a  $150^\circ$ ; se colectan de 200 a 250 ml del destilado: Menos de 40mg de ácido silícico no interfieren; si las cantidades son mayores se deben quitar fundiendo la muestra con  $ZnO-Na_2CO_3$  o  $K_2CO_3-Na_2CO_3$  en un crisol de níquel y luego se extrae con agua. La no interferencia en la determinación de 500  $\mu$ g de F es causada por el estado de las cantidades (mg) de las siguientes sustancias:  $Nb_2O_5$  (50),  $Ta_2O_5$  (100),  $BeO$  (50), o  $ZrO_2$  (500); ya que estas sustancias forman complejos con el  $PO_4^{3-}$  presente. El método descrito es de aplicabilidad universal y puede ser usado para separar fluor de un mineral crudo de cualquier composición.

C. D. KOPKIN

1966

2226. Determinación espectrográfica de cloro y -- fluor en berilio metálico por medio de un cátodo de descarga hueco. Yu.I. Korovin. Zav. Lab., 1965, 31 (1), 45-49.- Midiendo las intensidades de la banda principal molecular del BeCl a  $3567.0\text{A}^\circ$  y de BeF a  $3009.6\text{A}^\circ$ , se ha obtenido una sensibilidad mucho mayor que con el uso de las líneas atómicas.

G.S. SMITH

1757. Determinación rápida de fluor en tetrafluoroborato de níquel o cobre con un indicador fluorescente. L.K. Ponomareva and G.- Shacapova. Trudyral; Nauchno,-Isled. Khim, Inst., 1964, (11), 51-53; Referat. Zh., Khim., 1965, (13), Abstr. No. 13G148.- El método está basado en la descomposición de  $\text{BF}_4$  con  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  para formar algo del sólido  $\text{ThF}_4$  con la titulación en exceso de  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ . Procedimiento.- Disolver 0.5 g de muestra y diluirla a 100 ml. A 5 ml agregar 15 ml de soln. 0.1 N de  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ , acidificar con soln. conc. de  $\text{HNO}_3$  (a  $\text{pH} \approx 1.4$ ), hervir durante 5 min; luego enfriar y agregar 2 ml. de soln. etanólica de merina al 1%.- Iluminar con luz U.V. y titular con soln. 0.1N de NaF hasta que aparezca el verde fluorescente. El método puede ser usado para la determinación total de F en una mezcla de  $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$  o  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$  con fluoruros metálicos alcalinos. El análisis toma de 10 a 15 min.

C.D. KOPKIN

2945. Determinación absorciométrica de fluor en presencia de fosfatos, en solución para grabado al agua fuerte. V.P. Novac, V.I. Bogavina and V.F. Mal'tsev. Zav. Lab., 1965, 31 (3), 278;279.- La muestra (5 ml) conteniendo de 1 a 8% de HF y de 6 a 12% de  $\text{HNO}_3$  y de 1 a 2% de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , es mezclado con 20 ml de soln. de NaOH y se diluye a 500 ml. Una ali-

cuota (de 2 a 5 ml) de soln. filtrada, se acidificó a pH de 2 a 3, luego se mezcló con 20 ml de soln. reguladora (18.5 g de ácido cloroacético disueltos en 2 litros de agua y tratado con soln. 0.1 N de NaOH para dar un pH de 2.8 a 3) y 2 ml de reactivo de Ti-ácido cromotrópico. La mezcla se diluyó a 100 ml y después se mide la extinción de la soln. parcialmente decolorada en una celda de 2 cm contra un reactivo blanco. Reactivo.- Se disuelve ácido cromotrópico (sal disódica, 60 g) en una pequeña cantidad de la soln. reguladora; luego se trata con 100 ml de soln. de Ti preparada por disolución de 0.5g del titanio metálico en 50 ml de  $H_2SO_4$  (1:4), oxidando con algunas gotas de  $HNO_3$ , y diluyendo a 500 ml; la soln. se diluye a un litro con la soln. reguladora. El reactivo es estable por algunos meses.

G.S. SMITH

3857. Determinación absorciométrica de fluor en — aguas naturales y efluentes. V.L. Zolotavin and V.M. Kazakova. Zav. Lab., 1965, 31 (3), 297.- El método de Yamamura et al. (Analyt. Abstr., 1963, 10, 1420) está aplicado después del uso de la cationita KU-2 para quitar el F y Al.

G.S. SMITH

1255. Determinación de fluor en meteoritos (piedras) G.W. Reed, jun. (Argonne Nat. Lab; III., U.S.A. J. Geochim.-Acta, 1964, 28 (11), 1729;1743. La muestra (de 1 a 2 g) se trituroó e irradió, por medio de un betatrón (de energía máxima de 31MeV) en un tubo de polietileno con capas finales de aluminio en el cual son sellados de teflón para que sirvan como monitores. Después de la irradiación, la muestra es lavada y secada a 110° y fundida con  $Na_2O - Na_2CO_3$  conteniendo 50 mg de fluoruro acarreador. El fundido enfriado se filtró con agua y con  $Fe(OH)_3$  y con Si (como  $ZnSiO_4$ ) que se quita por filtración después de la adición de soln. de  $Zn(ClO_4)_2$ .

El filtrado se destila de  $\text{HClO}_4$ , y el  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  se coloca en una soln. alcalina de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , de la cual el  $\text{CaCO}_3$  y el  $\text{CaF}_2$  son precipitados. El  $\text{CaF}_2$  es filtrado de una soln. ligeramente ácida ( $\text{pH} \approx 5$ ), secado y puesto en un plato de aluminio para un conteo de 112.2 minutos el  $^{18}\text{F}$ .

255. Determinación de fluor y cloro en polímeros por el método de gamma activación. L.V. Chepel' and F.V. Shemarov (L.Ya. Karpov Phys. Chem. Inst. USSR). Dokl. Akad. Nauk, SSSR, 1964, 158 (3), 682-684.- El método está basado en las reacciones de  $^{19}\text{F}(\gamma, n)^{18}\text{F}$  y  $^{35}\text{Cl}(\gamma, n)^{34}\text{Cl}$  para formar el positrón-activo  $^{18}\text{F}$  y  $^{34}\text{Cl}$  con vida media de 112 y 33 min., respectivamente. las muestras fueron irradiadas a unos de 18 MeV durante 20min. La actividad inducida se midió entonces en el aparato con dos contadores de scintilación para registrar dos cuantums-gamma de desintegración con energía de 0.511 MeV. Un método se desarrolló para la determinación simultánea de Cl y F en la misma muestra por el cálculo de la actividad total inducida.

#### A. BURWOOD-SMITH

4283. Micro determinación de fluor en orina después de mineralización. S. Stankoviānsky and P. Biely (Dept. Anal. Chem., Comenius Univ., Bratislava, Czechoslovakia). Chemicke, Zvesti, 1965, 19 (4), 272-280.- La muestra se descompuso por digestión con  $\text{HClO}_4$ ; el F fue separado por destilación y se determinó por titulación a pH de 2.8 con soln. de  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  con alizarina sulfonato de sodio como indicador. El error medio fue  $\pm 4.8$ .

#### J. ZYKA

4262. Análisis de vulcanizantes de polímeros que contienen fluor. R. Miksech, K. Leonhard and V. Sehmáilz - -

(Metzeler A.G., Munich, Germany). Gummi Asbest Kunststoffe, - 1965, 18 (4), 354-355.- Para la determinación de F en vulcanizantes químicamente resistentes, una porción de la muestra es calentada con etanodiol y  $\text{Na}_2\text{O}_2$  en una bomba Wurzsehmitt, - el extracto acuoso del producto es pasado a través de una columna de intercambio iónico (forma  $\text{H}^+$ ), y el HF en el filtrado es titulado con soln. de NaOH. El carbón es determinado por el método convencional gravimétrico después de la descomposición de otra porción de muestra por calentamiento con tetracloroetano,  $\text{HNO}_3$  y dimetilformamida. El crisol de porcelana no es usado para la determinación de cenizas debido a la volatilidad del  $\text{SiF}_4$ . Una mezcla azeotrópica de etanol-tolueno fue apropiada para la extracción de plastilizantes y compuestos similares.

J.J. POHL

1967

608. Determinación no destructiva de fluor por activación neutrónica y por espectroscopía de rayos-Gamma de -- fluor-20 o nitrógeno-16 (con vidas medias de 10.7 y 7.35 seg. respectivamente). Estudios comparativos y aplicaciones al análisis de criolita. W. Haredi, P. Veldet and Monnier (Lab. de Chim. Minérale et de Chim. analyt., École de Chimie, -- Univ. de Genève, Switzerland). *Helv. chim. Acta*, 1965, 48 (7), 1776-1781 (en Francés).-- Cantidades de  $\approx 5$ mg de F pueden ser determinadas por exposición de la muestra durante 10 seg a un flujo neutrónico de  $\approx 2.5 \times 10^9$  neutrones térmicos por cm cuadrado por seg. y la medición para 6 seg. de la radiación-gamma a 5.08, 5.59 y 6.13 MeV emitidos por el  $^{16}\text{N}$  producido. Si se mide la radiación-gamma a 1.63 MeV de  $^{20}\text{F}$  el límite para la determinación es  $\approx 10$  mg. Los resultados de la determinación de F en dos muestras de criolita, concuerdan con los obtenidos por destilación de F y por espectrofotometría (Cf. Belcher and West. *Analyt. Abstr.*, 1962, -9, 2750). El análisis de tres muestras toma  $\approx 2.5$  hrs.

A.R. ROGERS

6989. Determinación de fluor en plantas por micro-difusión Gonway. R. Debiard and M.L. Dupraz (Coll. Sci. Univ. de Chambéry, France). *Chim. analyt.*, 1966, 48 (7), 384-387 (en Francés).-- En el método se describe una celda de micro-difusión Conway (Obrink, *Biochem. J.*, 1955, 59, 134) que es usada. La muestra pulverizada y seca se coloca en el compartimento intermedio, en el compartimento central se coloca NaOH 1.3N y en el compartimento exterior  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 80%. Algo de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 80% se introduce luego en el  $\frac{2}{4}$  compartimento de la muestra sin mojar la muestra. La celda se tapa, se rota ampliamente para mojar a la muestra y se mantiene a  $60^\circ$  durante 24 hrs. El NaF formado en el compartimento central se de

termina espectrofotometricamente (Cf. Megregian, *Analyt.* —  
abstr., 1954, 1, 2676). Los resultados para hojas de vid, —  
hojas de manzana, forraje y líquenes se comparan favorable—  
mente con los obtenidos por calcinación de la muestra y des-  
tilación en presencia de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

W. D. S. WOOLDRIDGE.

1968

334. Determinación de fluor en tejidos y dientes con naranja de xilonol. J.A. Růžička, H. Jakschova and L. Mrklas (Ins t. of - Dental Res., Prague, Czechoslovakia). Talanta, 1966, 13 (9), 1341-1344.- Se calcina la muestra a  $\approx 600^\circ$  durante 3 hrs., y se disuelven las cenizas ( $\approx 0.2g$ , conteniendo  $\approx 100 \mu g$  de F) en un ml de  $HClO_4$  al 70%, más 20 ml de  $H_2O$  se agrega 2 ml de soln. de  $AgClO_4$  (96g de  $Ag_2CO_3$  con 70 ml<sup>2</sup> de  $HClO_4$  al 70% y diluido a 250 ml) y 10 ml de soln. de  $Na_2CO_3$  al 8.5%, filtrar la soln. y lavar el precipitado con 5 ml de  $H_2O$ . Al filtrado se le agregan 4 ml de  $HClO_4$  al 70%, 2 ml de soln. de perclorato de zirconio (disolviendo 0.05g de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  en 10 ml de  $HCl$ -M, agregar 5 ml de la soln. de  $AgClO_4$  y 50 ml de  $H_2O$ , filtrar la soln. y diluir a 100 ml.) y 2 ml de soln. al 0.025% de soln. naranja de xilonol conteniendo 0.05% de  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ . Diluir la soln. a 50 ml y después de 1 hr. - medir la extinción a 540 mm y referirla a la grafica de calibración.

G. CHINNICK

3911. Determinación de fluor en minerales de fluorita y concentrados con fuente isotópica de neuttrón-fijo para análisis de activación. P.G. Jeffery and J.M. Bakes (Warren Spring Lab., Min. of Technol., Stevenage, Herts. England). Analyt. Lond., 1967, 92, 151-155.- El método es esencialmente el mismo que el que escribió previamente (Bakes and Jeffery, Analyt. Abstr., 1967, 14, 3959), pero para algunos análisis la fuente de Th-Be se reemplazó por una fuente de Am-Be produciendo  $1.25 \times 10^7$  neutrones por seg. - También se usó un sistema para irradiación repetida y una secuencia de conteo (recircular) para incrementar la aparición estadística del contador. A pesar de los efectos de la densidad del volumen y de la temperatura, no hay interferencias.- El límite de detección es de  $\approx 0.5\%$  de  $CaF_2$  y el método es -

apropiado solo para productos en los cuales el F es el constituyente mayor.

A. O. JONES

3360. Determinación mejorada de carbón y fluor en -  
 sustancias (orgánicas) altamente fluoradas. P.B. Olson and  
 R.E. Kolb (Central Res. Lab., Minnesota Mining and Manufactu-  
 ring Co., St. Paul, Minn., U.S.A.). Microchem. J., 1967, 12  
 (1), 117-124.- Se describen las mejores en el tubo de com-  
 bustión del método Freier et al. (Analyt. Chem., 1955, 27, -  
 146). Píldoras de venadato de plata u óxido de zirconio es-  
 tán incluidas en el empaque del tubo de combustión para oxi-  
 dar el S y retirarlo como  $Ag_2SO_4$ . Cualquier óxido de N for-  
 mado en el análisis es retenido en el absorbedor "Grote"; -  
 después de la titulación del HF (loc. cit.), ellos se reducen  
 a  $NH_3$  con aleación "Devarda" en un medio de KOH al 40%, el -  
 $NH_3$  es absorbido en  $H_3BO_3$  al 2% acuoso y titulado con HCl -  
 0.01M (con rojo de metilo como indicador) y una corrección -  
 es hecha en el cálculo para HF. El uso de un absorbedor - -  
 "Grote" es para evitar la interferencia por el B del vidrio-  
 de borosilicato. La descomposición de muestras está contro-  
 lada por períodos de extendimiento de la combustión y por -  
 otros de arrastre y por otros de suavisamiento por abajo del  
 matraz de fundición. Las muestras líquidas son puestas en -  
 sílica en vés de tubos capilares de vidrio para prevenir las  
 incrustaciones en el tubo de combustión. Se usan válvulas -  
 Fischer y Parter en el bulbo de muestreo del gas ya que - -  
 ellos están menos sujetos a goteo porque son una especie de  
 frenos de vidrio.

G. W. FLINN

4343. Determinación de fluor en fertilizantes fosfó-  
 ricos fundidos. S.I. Kalmykov and K. V. Khon. Khimiya - -

Sel'skoe Khozyaistvo, 1967, 5 (6), 54-57; Referat. Zh., biol. Khim., 30F, 1968, (1), Abstr. No. 1F92 (en Ruso).- El método fue usado para analizar fosfatos obtenidos de fosforitas. La muestra (1g) es mezclada con 1 g de sílica granulada y molida en algunos trozos de vidrio y 45 ml de  $H_2SO_4$  (1:2). El vapor se burbujea a través de la mezcla hasta que el volumen acumulado esté entre 230 y 240 ml, entonces a 50 ml de esta soln. se le agregan de 10 a 30 gotas de soln de alizarina - sulfonato de sodio y suficiente NaOH 0.1N hasta volver la mezcla rosa. Luego se le agrega HCl (1:200) hasta que la soln. esté amarilla, seguido por 2.5 ml de soln. reguladora (200 ml de ácido cloroacético-M, neutralizada con NaOH al tipo fenolftaleína, mezclada con 200 ml de ácido cloroacético-M y diluido a 1 litro con  $H_2O$ ) y la soln. se titula con soln. 0.1N de  $Th(NO_3)_4$ .

#### A. BURWOOD-SMITH

776. Determinación amperométrica de fluor en escorias y fundidos. (conteniendo Hierro). V.P. Novak, J.F. Mal'tsev and S.I. Osilon (All-Union Sei. Res. and Technol. Designing Inst. of the Tube Ind., USSR). Zav. Lab. 1966, 32 (11), 1322-1324 (en Ruso).- La muestra (de 0.1 a 1g) se funde con 7 ó 9 g de  $Na_2CO_3$ - $K_2CO_3$  a unos 900°-950° durante 40 min.; con un alto contenido de F y en presencia de fluoruros la fusión es resistente, es recomendada la adición de cuarzo. El fundido se enfria y se disuelve en 50 ó 70 ml de  $H_2O$ , 10-ml de etanol (para reducir al  $MnO_4^-$ ) se agregaron a la soln. enfriada y se diluye a 100 ml. La soln. se filtra y se toma una alícuota (de 5 a 10 ml) conteniendo de 3 a 15 mg de F y se le trata con ácido para dar una coloración verde pálido con el indicador violeta de metilo, luego se agregan 2 ó 3 gotas de soln. de  $Fe(NO_3)_3$  (de 5 a 10 g de Fe por litro) y 10 ml de soln. 0.5N de HCl. El F se titula amperometricamente (con electrodo de platino y S.C.E.) se aplicó potencial -

cero con soln. de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (de 5 a 10 g de Zr por litro) - en soln. 0.01N de HCl. <sup>2</sup> El punto final de la titulación está indicado por la aparición de la corriente de difusión del  $Fe^{3+}$ . La presencia de 0.4g de Ca, 5 mg de Al o Ti, de 0.2g de Cr o bien 0.39 g de Ni en la alícuota no interfieren. Si la muestra contiene más de 10% de Al la alícuota debe ser - neutralizada previamente al tipo fenolftaleína con  $HNO_3$  (1:3) y evaporada a sequedad con 5g de carbonato de amonio. <sup>3</sup> El - residuo digerido con agua caliente, y el material insoluble - se filtra totalmente y se lava 4 ó 5 veces con agua.

G. S. SMITH

1969

2724. Análisis de mezclas de fluor, fluoruro de hidrógeno, trifluoruro de nitrógeno trans-difluoruro de dinitrógeno y tetrafluoruro de dinitrógeno por cromatografía de gases. L.G. Spears and N. Hackerman (Tracor, Inc., Austin - Texas, U.S.A.). J. Gas Chromat., 1968, 6 (7), 392;393.- La conducta de la cromatografía de estos compuestos presentes durante la electrólisis de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  que fue investigada en un número determinado de columnas. La columna seleccionada para la separación y el recorrido de los compuestos para un i. r. subsecuente y un análisis por espectrometría de masas fue un tubo Monel (7 ft X 0.25 in. de diam.) desactivado por exposición a F, la temp. programada fue de  $-180^\circ$ , a  $10^\circ$  por min. durante  $\approx 30$  min., con He como gas acarreador (50 ml por min) y PTFE cubierto por un filamento termistor en un block de níquel como detector. Los resultados cuantitativos fueron obtenidos en menos de 5 min. con una columna que consiste en un tubo Monel (20ft X 0.25 in. de diam.) en series con tubería Kel-F (50 ft x 0.125 in de diam.) cada una conteniendo un 50% de aceite de halocarbonos 13-21, en PTFE pulverizado (pasado por malla de 30-50) para la tubería Monel y Kel-F en polvo (pasado por malla de 30 a 50) para el tubo Kel-F. La columna se mantuvo a la temperatura ambiente con el gas acarreador a flujo constante y el detector también.

D. I. REES

2719. Deterinación de fluor en fluoruros y oxifluoruros de elementos de transición, J. Portier and J. Roux - (service de Chim. Min. Structurale, Fac. des Sci., Bordeaux, France). Chim. analyt., 1968, 50(7), 390-392 (en Francés).-- La reducción del fluoruro metálico para dar fluoruros gaseosos se efectuó con silicón que fue preferible sobre el boro, ya que con este se llevó a la formación de algo de BOF y de-

aquí los bajos resultados. La muestra ( $\cong$  30mg de F) se mezcla con más o menos la misma cantidad de silicón y se calienta a  $900^\circ$  durante  $\approx 15$  min. en un crisol de níquel en vérs del tubo de cobre-níquel a través del cual pasa el gas de N o Ar. El  $\text{SiF}_4$  desplegado se absorbió en agua y el F se determinó volumetricamente después de precipitarle como  $\text{ThF}_4$  (cf. Reynolds. J. Ass. off. agric. Chem., 1934, 17, 323). Análisis de 10 muestras de  $\text{FeF}_3$ , muestran que los resultados son exactos excepto en  $\approx 0.2\%$ ; los resultados para  $\text{ZnF}_2$ ,  $\text{FeOF}$ ,  $\text{InOF}$  y  $\text{NbO}_2\text{F}$  también son altos.

W. J. BAKER

2720. Determinación de fluor en silicatos y rocas fosfóricas, micas y meteoritos petreos. J.G. Son Gupta (Geol. Survey, Ottawa, Ont., Canada). Analitica Chim. Acta, 1968, 42 (1), 119-125.- El método de Huang and Johns (cf. Analyt. Abstr., 1968, 15, 3867), en el cual la muestra se fundió con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -ZnO a  $900^\circ$  y el fluor se determinó subsecuentemente por espectrofotometría a 532 mm por su efecto en el complejo Zr-alizarol cianina RC(-Eriocromo cianina R) ha sido modificado. Los bajos resultados se evitaron por el incremento de la temperatura en el tiempo de fusión y otras dificultades pueden ser eliminadas, por ejemplo; al trabajar a un pH ligeramente bajo, por alteración del orden al mezclar los reactivos y por el uso de una soln. de referencia espectrofotométrica conteniendo 100  $\mu\text{g}$  de  $\text{F}^-$ . El rango del método modificado es de 60 p.p.m. a 8% de Fe y la aplicabilidad del método es muy grande.

W. J. BAKER

2146. Determinación de pequeñas cantidades de fluor, otros halógenos y azufre en compuestos orgánicos V.G. Plysin, A.S. Filatova and Z.M. Titova. Trudy Inst. Khim. Sver-

dlousk, 1968, (16), 89-90, Referat, Zh., Khim., 1962, 1969, (1), Abstr No. LG178 (en Ruso).- La determinación de F, Cl, Br y S en mezclas de hidrocarburos combustibles y en atmósferas industriales está basado en la ignición de las muestras por un método modificado con una lámpara en una atmosfera de O en un frasco abierto. Par la determinación de fluor, los productos de ignición de 5 a 8 g de muestra son absorbidos en 0.01N de NaOH, y el F<sup>-</sup> es determinado por métodos convencionales ya sea por volumetría o por absorciometría, con un sulfonato de alizarina o con alizarina-zirconio como indicador respectivamente. El método es apropiado para la determinación de fluoro benceno como una impureza. Para determinar Cl, Br, S, se usó una muestra de 10 a 20 g con soln. estándar de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como absorbente, y se determinan los gases ácidos absorbidos. Con F y Cl presentes, la forma de determinación es absorciométrica y posteriormente por el método Mohr. En el análisis de atmósferas industriales, el Cl se determinó nefilometricamente como AgCl.

C. P. KOPKIN

2453. Determinación rápida de fluor en - - fluorita. C. Harzdorf and O. Steinhauser (Anorgan. analyt. - Lab. der Farbefabriken Bayer A.G., Leverkusen, Germany). Z.-analyt. Chem., 1968, 233 (6), 423-428 (en Alemán).- Transferir ≈ 650 mg de fluorita en polvo fino y 0.2 g de cuarzo a un matraz de destilación con 50 ml de agua. Agregar 100 ml de HClO<sub>4</sub> al 70% y calentar en un baño de tetracloro etano y 3 min después de que empiese la ebullición, introducir el evaporador para que la destilación, se mantenga en rango de 10 ml por min. Colectar el destilado en 25 ml de NaOH N mas 25 ml de agua y cuando el recibidor contenga 450 ml de soln. detener la destilación, lavar el condensador con agua para completar 500 ml. Ajustar el pH de 25 ml de esta soln. a 6- con HCl diluido. Agregar 2 ml de Cromo Azurol S al 0.01% -

acuoso y 10 ml de soln. reguladora (acetato de Na- ácido acé-  
tico, pH de 6.0) y titular fotométricamente (570 nm) con --  
soln. 0.02M de  $Al(NO_3)_3$ . El tiempo requerido es de 2 hors.-  
y el coeficiente de <sup>3</sup> variación es de 0.13% en 35 determinacio-  
nes). El método es aplicable a la mayoría de fluoritas. --  
Las únicas interferencias serias son grandes cantidades de -  
Al (Cf. Analyt. Abstr., 1968, 15, 3315).

R. WASPE

657. Determinación de pequeñas cantidades de fluor-  
en rocas y minerales. W.H. Evans and G.A. Sergeant (Min of -  
Technol., Lab. of the Gev. Chemist., Cornwall House, Stanford St.,  
London, S.E.I., England). Analyst, Lond., 1967, 92, 690-694.-La  
muestra pulverizada (200mg) se fundieron con 1g de  $Na_2CO_3$ , el -  
fundido es digerido con 10 ml de soln. 2N de  $H_2SO_4$  y la mez-  
cla se llevó a un aparato de destilación con <sup>2</sup> 45 ml de soln.-  
<sup>4</sup> 18N de  $H_2SO_4$ . La destilación se lleva de 145° a 150°; el -  
destilado se pasa al condensador vertical a un rango contro-  
lado a través de una columna de intercambio iónico (de resi-  
na De-Acidita FF, de forma  $OH^-$ ). Después de que 300 ó 400 -  
ml de destilado han pasado a través de la columna, se diluyó  
en 25 ml de soln. 0.1M de acetato de sodio. Una alícuota -  
del diluido (conteniendo arriba de 50  $\mu g$  de  $F^-$ ) se diluye a -  
70 ml. se agregan 10 ml de soln. de  $\approx 0.013\%$  de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ -  
en HCl (3:2) y 10 ml de soln. al 0.08% de Eriocromo cianina-  
R (C.I. Mordant Blue 3), y la soln. se diluye a 100 ml. Des-  
pués de 30 min se mide la extinción a 525 nm y se refiere a  
la gráfica de calibración (la cual es rectilínea arriba de -  
50  $\mu g$  de F por 100 ml).

A. O. JONES

2498. Determinación espectrofotométrica de fluor -  
en materiales orgánicos por extracción rápida. W.E. Dahl - -  
(Cent. Res. Dept., Monsanto Co., St. Louis, Mo., U.S.A.). -

Analyt. Chem., 1968, 40 (2), 416-418.- La muestra (0.1 a 1g) se descompuso en una bomba conteniendo soln. al 5% de tartrato de Na., y la soln. resultante se diluye para ajustar el pH a  $6 \pm 1$ . A una alícuota se le agrega una soln. de verde de malaquita-Ta conteniendo tartrato (para control de pH) y también NaF (para compensar los constituyentes del F enmascarados de los otros reactivos así como la escasa sensibilidad a bajas concentraciones de  $F^-$ ). Se agregó benceno y la mezcla se agitó durante 2 min., y se mide la extinción de la fase orgánica a 630 nm contra benceno. Los cationes que forman complejos fluorados con constantes de estabilidad similares o más grandes que las del complejo Ta-F pueden interferir. El coeficiente de variación es 2.4% y la recuperación del F es de  $\approx 99\%$ .

G. P. COOK

1970

3139.- Proyecto de análisis semi-micro para la mayoría de elementos en arcillas minerales, basado en la modificación de métodos convencionales de análisis de silicatos. G. Pruden and H.G.C. King (Rothamsted Experimental Station, Harpenden, Herts., England). Clay Minerals, 1969, 8 (1), 1-13.- Sílica y  $Al_2O_3$  se determinaron después de la fusión de la muestra (50 mg)<sup>2</sup><sub>3</sub> con  $Na_2O$ , el Si fue determinado espectrofotométricamente con azul de molibdeno a 810 nm, en vez de 640 nm, para mejorar la sensibilidad. El Al se determinó por espectrofotometría a 490 nm usando rojo S de alizarina purificada (cf.. Analyt. Abstr., 1970, 18, 121), la interferencia del Fe fue eliminada con el  $K_3Fe(CN)_6$  y ácido mercaptoacético como agente enmascarante. Ti, Fe, <sup>3</sup>Ca, Mg, P u Mn se determinaron colorimétricamente por digestión de la muestra (50 mg) en  $HF-H_2SO_4$ , Na y K se determinaron por fotometría de flama en una <sup>2</sup><sub>4</sub> alícuota de la misma soln. Las modificaciones principales están en la determinación de Ca acompañado de glioxal bis (2-hidroxianil) en  $CHCl_3$  y en alcohol isoamílico (cf. Analyst, Lond., 1969, 94, 39) y la determinación de Mg a 545 nm usando titanio amarillo purificado (cf. Analyt. Abstr., 1968, 15, 3258) a mucha menor concentración que la recomendada para el tinte comercial. El fluor se determinó por pirohidrólisis de la muestra de 700 a 800° seguida por la absorción del HF en álcali y su determinación por titulación con Th ( $NO_3$ )<sub>4</sub> o espectrofotométricamente con complejo de alizarina-<sup>3</sup><sub>4</sub>Ce (cf. Ibid., 1970, 18, 3052). Los resultados que aparecen son buenos por referencia a los análisis de 8 muestras de rocas standards.

R. A. HOWIE.

3608. Desarrollo de métodos electrolíticos para análisis automáticos. R. Sawyer and J. K. Foreman (Lab. of the-

Gov. Chemist., London, S.E.I. England) Lab. Pract., 1969, - 11, 35-43.- Métodos electrolíticos, en particular para la de terminación de azúcares reducidos y análisis de agua, está brevemente revisado, y se describe un electrodo de fundición apropiado para la determinación automática de  $F^-$  en 30 muestras acuosas durante 1 hr. Para la determinación de F en cemento dental el método automático es más usado que el método manual. Se discuten las ventajas de los métodos electrolíticos sobre los métodos colorimétricos convencionales.

E. J. DUFF.

2803. Determinación de fluor en soluciones de ácido nítrico de rocas fosfóricas. B.I. Polyakov and L.E. Kondrat'evskaya. Uzbek. khim. Zh., 1969 (1), 16-17; Referat. - Zh., Khim., 196D, 1969, (13), Abstr. No. 136188 (en Ruso). - Diluir 10 ml de soln prueba a 200 ml, y titular una alícuota de 20 ml con soln. 0.1 N de NaOH en presencia de timolftaleína a un color azul permanente durante 1 min. y a una segunda alícuota de 20 ml agregar 4 ó 5 g de KCl (para precipitar al F como  $K_2SiF_6$ ,  $K_3FeF_6$  o  $K_3AlF_6$ ) y titular como antes con soln. 0.1 N de NaOH. Calcular el F contenido de la diferencia entre las dos titulaciones.

C. D. KOPKIN

3901. Determinación espectrográfica de fluor en fosforita y apatita. V.I. Zabiyaiko and A.M. Tkach. Zn. prikl. Spektrosk, 1969, 10 (2), 311- 312; Roferat, Zh., Khim., - - 196D, 1969, (16), Abstr. No. 166111 (en Ruso).- Muestras de minerales de fosfatos y de minerales estándares con concentraciones conocidas de F se mezclan (1:9) con grafito pulverizado conteniendo 40% de NaCl, se pulveriza y se empaca un tubo a unos 4mm de altura en un electrodo de grafito de 2mm de diámetro y 5 mm de hondo con una pared gruesa de 0.5 mm. La parte superior del electrodo es una varilla de grafito mode-

lando un cono truncado de 1.5 mm de diámetro. El espectro - se exita a 10 amp. por 60 seg. y se registra en un espectrógrafo IPS-22. Las gráficas de calibración se construyeron - para el  $\text{CaF}_2$  en la banda  $5296.8\text{A}^\circ$ . La densidad en el fondo, usando un estándar interno, se midió a 0.025 mm de la orilla - de la banda. La concordancia entre los resultados espectrográficos y químicos fueron satisfactorios. El coeficiente - de variación fue de 4.5%

J. D. HEWITT

2388. Posible uso de un cátodo hueco con regiones - sepradas y excitación para determinar pequeñas cantidades de - halógenos en rocas. A.V. Karyakin, E.A. Z akharov and V.Z. - Krasil-Shechik (V.I. Vernadskii Inst. of Geochem. and Analyt. Chem., Acad. Sci. USSR, Moscow). Zh. analit. Khim., 1968, - 23 (9), 1418-1420 (en Ruso).- Se sugiere el uso de tal cáto - do para la determinación de F y Cl en minerales de composi - ción compleja con un medio dispersor espectrográfico. Los - estándares contenían  $\text{CaF}_2$  y KCl en una mezcla de granito arti - ficial, las líneas usadas fueron FI 7037.45 y CLII 4819.46 $\text{A}^\circ$ . Para muestras conocidas que contenían 0.037 y 0.1 % de F, el coeficiente de variación (en 25 determinaciones) fue menor - de 30%. Los efectos del electrodo diseñado y la naturaleza - de la mezcla en la línea de intensidad fueron considerables.

H. ZACEK

2068. Determinación de fluor en agua de mar por aná - lisis de activación protónica. P.K. Wilkniss and V.J. Linnen - bom (Naval Res. Lab. Washington D.C., U.S.A.). Limmel. -- Oceanogr. 1968, 13, 530-533.- La muestra y el standard que - simuló agua de mar conteniendo cantidades conocidas de F se - enfrían y se secan y luego son irradiadas simultáneamente e - identificadas durante 20 min., con energía fotónica alta. La vida media de  $^{18}\text{F}$  (110 min) mezclada suficiente tiempo por -

la separación radioquímica a partir de la mezcla de agua de mar anterior. La actividad específica de la muestra y de los estándares fue la misma, la cantidad de F en la muestra no conocida se pudo calcular. El límite de detección es de 7 mg de F y la precisión es suficiente para permitir detecciones de variaciones en el contenido de F en los Océanos. El método puede ser adaptado para las determinaciones simultáneas de F, Br, y I.

N. G. BUNTON

1654. Determinación de fluor en drogas orgánicas W. van den Bossche, A. Haemers and P. de Maerlose (Lab. voor farm. Chem., Rijksuniv., Ghent, Belgium). Pharm. Weekbl. - Ned., 1969, 104 (22), 445-458 (en Holandés).- La muestra se descompuso por la técnica Schoniger, y el F<sup>-</sup> resultante se determinó por espectrofotometría después de la reacción con el complejo de Ce<sup>IV</sup> de azul de alizarina-fluor. El método fue aplicado a 14 drogas y a preparaciones farmacéuticas; los resultados concuerdan bien con los obtenidos por otros métodos. El coeficiente de variación (de 12 análisis) fue para las drogas de 1%, para los supositorios de 1.4% y para ungüentos de 2.5%.

P. S. ARUP

3878. Micro-determinación complejométrica de fluor en presencia de calcio y fosfatos. R.P. Singh and T.S.B. Narasaraaju (Chem. Dept., Hindu Univ., Banaras, India). Z. analyt. chem., 1969, 247 (1-2), 52-53.- El método fue probado por destilación de NaF (de 100 a 600  $\mu$ g) con 0.5g de cuarzo, 10 ml de HClO<sub>4</sub> (d = 1.67), 20 ml de agua y  $\approx$  0.5g de hidroxil apatita sintético y diluyendo el destilado a un volumen apropiado. A 10 ml de esta soln. se le agrega un poco de ácido ascórbico y un exceso conocido de mM-Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y después de diluir a 100 ml y adicionando un volumen igual de etanol, un exceso de 10mM-EDTA se agregó y el exceso se tituló con 10mM-MgSO<sub>4</sub>.

3880. Determinación de fluor en materia mineral por medio de un electrodo de película de fluoruro de lantano. - Dalibor Weiss (Central Geol. Inst., (10), 1552- 1556 (en Checoslovaquia).- Diluir la soln. problema (preparada por hidrólisis pirolítica de 0.5 a 1g de muestra) a 250 ml (este volumen puede contener  $\approx 1$  p.p.m. de  $F^-$ ) y se agregan (10 ml) de soln.  $M-NH_4NO_3$  (pH final de  $\approx 5.6$ ;  $I=0.1M$ ). Se sumerge el electrodo en la soln., luego se mide el c.m.f. y se refiere a la fábrica de calibración. El método fue también usado para la determinación de  $F^-$  en agua mineral; el Fe y Al fueron enmascarados con citrato de sodio y EDTA.

H. N. S.

2037. Análisis para capas por espectrometría de masas. I. Análisis de pequeños volúmenes de sustancias y películas finas de semiconductores. M.S. Chupakhim, G.I. Ramendik and O.I. Krychkova (V.I. Vernadskii Inst. of Geochem. and Analyt. Chem., Acad. Sci. USSR. Moscow). Zn. analit. Khim., 1969, 24 (3), 352-357 (en Ruso).- Se describe un método para estudiar la distribución de elementos que son impurezas en capas muy delgadas, de menos de  $\approx 10 \mu m$ . Se usa una fuente de chispas en el espectrómetro de masas, el método está basado en la atomización y/o ionización de la muestra por medio de descargas entre la muestra y el electrodo buscador. En películas de silicón, arseniuro de galio y germanio, - fluor, Na, Mg, Py C.

H. ZACEK

207. Determinación de fluor, cloro, bromo y yodo en una muestra simple; por análisis de activación protónica. Peter E. Wilkniss (Nav. Res. Lab., Washington, D.C., U.S.A.) Radiochim. Acta, 1969, 11 (3-4), 138- 142. Para determinar halógenos en muestras geoquímicas marinas, por ejemplo agua de mar, sedimentos, muestras biológicas o aerosoles se enfría

y se seca 1 ml de muestra y 1 ml de estándar. Se envuelven - las muestras en una hoja de aluminio y se irradian por una - hora con una fuente de energía fotónica de un máximo de 22 - MeV. Las actividades producidas por las reacciones - - -  $^{19}\text{F}(\gamma, n)^{18}\text{F}$ ,  $^{35}\text{Cl}(\gamma, n)^{34}\text{Cl}$ ,  $^{81}\text{Br}(\gamma, n)^{80\text{m}}\text{Br}$  y  $^{127}\text{I}(\gamma, n)^{126}\text{I}$  están separados por métodos conocidos, y contados; luego se - determinan los productos químicos. Los límites más bajos a - los cuales el F, Cl, Br y I pueden ser determinados a  $\pm 10\%$  - fueron 0.05, 0.5, 0.1 y 0.2  $\mu\text{g}$ , respectivamente. Reacciones - de interferencia del tipo  $(\gamma, \alpha n)$ ,  $(\gamma, p)$ ,  $(p, n)$  y  $(p, \alpha)$  - y reacciones de neutrón inducido están discutidas.

CHEM. ABSTR.

1971

989. Comparación de métodos para la separación y determinación de fluor en presencia de zirconio, M.M. Godneva y D.L. Motov (Inst. of Chem., Kola Filial, Acad. Seit, - USSR) Zav. Lab., 1970, 36 (2), 151-154 (en Ruso).- Se discuten los resultados de las pruebas de un gran número de publicaciones de métodos. La separación de F por destilación en un medio de  $H_2SO_4$  en la soln. de  $100^\circ$  a  $140^\circ$  es completa, pero la destilación de un medio de  $H_3PO_4$  de  $220^\circ$  a  $240^\circ$  es satisfactoria. El F en el destilado se puede determinar por titulación con soln. de  $Th(NH_3)_4$  o preferentemente por el método de Seel et al (Analyt. Abstr., 1965, 12, 5152). Cuando se han efectuado muchas determinaciones que coinciden, la separación del Zr por doble precipitación con soln. de NaOH es preferible a la destilación del F. El sulfato interfiere con el  $Th(NO_3)_4$  al titular el F.

G. S. SMITH

2386. Micro-desorción fraccional y selectiva. Aplicación a la determinación de los gases permanentes. Raymond-Benoit, Claude Girlando y Oliver Hartmanshenn (Centre d'Etudes Nuel., Sclay, France). Rapp. CEA, R/4053, 1970. 23 pp. - (en Francés).- Los gases son atrapados en unos poros de materia granular, p. ejemplo catalizador de alúmina sílica o calcio o fluoruro de níquel a  $-196^\circ$  y luego son desorbidos sucesivamente por aumento de la temperatura a  $-20^\circ$ , así es como unas series de picos (cada pico corresponde a un gas puro) se registran por medio de un detector; las gráficas de calibración se preparan de mezclas conocidas. Los resultados obtenidos se reportan para O, N, Ar, Kr, Xe, F o  $F_2O$  en cantidades de  $\mu$  mol en varias mezclas, se discuten brevemente las limitaciones para el método. El error máximo es de  $\approx 10\%$ .

W.J. BAKER

3470. Determinación de fluor por micro-difusión - aplicada a muestras de aguas de deshecho, de rios y de efluentes. A.E. Hey y S.H. Jenkins (Upper Tamo Main Drainage Authority, Newhall Street, Birmingham, England). Wat. Res., 1969, 3, 901-906.- La muestra (conteniendo  $\leq 25 \mu\text{g}$  de  $\text{F}^-$ ) es puesta en el compartimento exterior de una celda de difusión de polipropileno tipo Conway conteniendo 1 ml de soln. 0.5N- de NaOH en una taza de poliestireno en el interior del compartimento, luego se agrega rápidamente a la muestra 1 ml de soln. de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (u/u) al 70% y se le pone a la celda una tapa de poliestireno engrasada con silicón, la celda se calentó en un horno a  $65^\circ$  durante 5 hrs. (preferentemente durante la noche). Al secar el residuo en el centro de la taza se agrega una gota de soln. de fenolftaleína y el contenido se lavó con agua en un matraz volumétrico. Entonces el  $\text{F}^-$  en la soln. se determinó por una modificación (Greenhalgh and Riley, - - Analyt. Abstr., 1962, 9, 2750). La gráfica de calibración se prepara de standards que contienen más de  $25 \mu\text{g}$  de  $\text{F}^-$  en 25 ml de la soln. final.

R.F.S.

2306. Determinación rápida de nitrógeno-13 y fluor -18 en un reactor de enfriamiento de agua por un método de intercambio iónico. S. Ohne and T. Tsutsui (Nat. Inst. of Radiolog. Si., Anagawa, Chiba-Shi, Japan). Analyst, Lond., 1970, 95, 396-398.- La muestra se pasó a través de una columna (5cm x 1 cm) de Dowex 50W-X8 de  $\text{NH}_3$  acuoso 2N, agua y soln. de ácido ascórbico al 10% (100 ml). Entonces el  $^{13}\text{N}$  y  $^{18}\text{F}$  son lavados de la columna más baja y se determina la gráfica de decadencia de actividad gamma; la cantidad de  $^{13}\text{N}$  presente como  $\text{NH}_4^+$  se encontró que era menos del 2% del total. La sensibilidad fue de 1 pCi por ml de  $^{18}\text{F}$  y 5pCi por ml de  $^{13}\text{N}$ , y la precisión fue de  $\pm 5\%$ .

R. WASPE

578. Determinación de fluor en varias substancias -

por medio del electrodo específico de iones. P. Fioravanti, - R. Zuber and Magda Halmi (Sta. Fed. de Rech. de Chim. Agric., Liebefeld- Bern, Switzerland). Mitt. Geb. Lebensmittelunters. u. Hyg., 1970, 6 (3-4), 214;220 (en Francés).- El fluor se determinó (i) con  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  y alizarina sulfonato de sodio - por el método de Gerické and Kurmies (Z. analyt, Chem., 1951, 132, 335) después de la destilación de acuerdo a Willard and Winter, (ii) con eriocromo cianina (C.I. Mordant Blue 3) y  $\text{ZrOCl}_2$  después de la destilación y (iii) mediante el uso del electrodo selectivo para  $\text{F}^-$ , Orion, estandarizado con  $\text{NaF}$  - acuoso, y con adición de citrato (para prevenir interferencias) a pH de 5.0 a 6.5. Para el método (iii), se prepararon verduras secas por calcinación a  $450^\circ$ ; se funden las cenizas con  $\text{NaOH}$  y se hace una extracción con agua y se agrega ácido cítrico. Los tejidos se calcinaron a  $550^\circ$  y las cenizas se disolvieron en  $\text{HCl}$  (1:1) y se le agrega soln. reguladora de citrato. La tierra vegetal y fertilisantes se fundieron con  $\text{NaOH}$ , el fundido fue extraído con agua y se agregó ácido cítrico. Las medidas en orina y agua se hicieron directamente después la adición de la soln. reguladora de citrato. Los resultados obtenidos por el método convenido del electrodo resultó mejor que los otros dos métodos.

R. F. SMITH

3268. Determinación por medio de gamma- activación- de fluor en el mineral fluorita. S.A. Azimov, R.A. Miller - and M. Khakimov, Nauch. Trudy Tashkent. gos. Univ., 1970, - (388), 92-96; Referat, Zh. Khim., 196D, 1971, (1), Abstr. No. lg 158 (en Ruso).- El método está basado en la reacción de  $^{19}\text{F}(\gamma, n)^{18}\text{F}$  (entrada de energía de 10.4 Mev). Procedimiento Irradiar la muestra (0.5g) y la soln. estándar de  $\text{NaF}$ , comprimir en tabletas, por 5 min en un betatron con "  $\gamma$ -bremsstrahlung" (máxima energía 25 MeV; la dosis capacitada desde- 8000 "roentgens" por min.); 10 min. después de que la irra--

diación es completa se mide la intensidad de la gamma -emisión del  $^{18}\text{F}$  en la muestra y en el estándar en un espectrómetro en el que coincidan las chispas  $\gamma$ - $\gamma$ . El error es menor de 1%. Más de 200 muestras pueden ser analizadas en el trabajo de un día.

L. D. HEWITT

1943. Determinación espectrofotométrica de fluor en fósiles y materiales fosfóricos. F. Burriel Marti, A. Cabrera Martin y J.M. Marinas (Dept. Quim. Anal., C.S.I.C., Madrid, Spain). Infcción Quim. analit. pura appl. Ind., 1970, 24 (6), 200-204, 220 (en Español) La muestra (50 g) se destiló en un microaparato especial con 0.5 ó 1 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) Cerca de 40 ml del destilado se colectaron y se diluyeron con agua, así que el contenido de F es menor de 50 ug, luego se agregan los siguientes reactivos:  $10^{-3}\text{M}$ - fluor azul de alizarina (10 ml): Soln. reguladora de acetato de sodio-ácido acético de pH 4.3 (2ml),  $10^{-3}\text{M}$ - $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  (10 ml) y acetona (25 ml). Después de diluir a 100 ml la soln. y de marcarla, se deja durante una hora, se mide la extinción refiriéndola a la gráfica de calibración. El contenido de F en algunos fósiles de elefantes fue de  $\approx 1.5$  a 2.5% y en el tejido humano fósil más reciente fue de  $\approx 0.2\%$ .

L. A. O'NEILL

4227. Método semiautomático para la determinación de fluor en muestras de plantas y aire. Manfred Buck and G. Reusmann (Landesanst. Immissions Bodemutzungschutz. Essen - Bredeney, Germany). Fluoride, 1971, 4 (1), 5-15.- El uso del electrodo selectivo para  $\text{F}^-$  permite determinaciones de rutina de  $\text{F}^-$  con una precisión de 3%. Las muestras de plantas se calcinaron a  $500^\circ$ , las cenizas se fundieron con NaOH, el fundido frío se disolvió en HCl-8M y se ajustó el pH a 5.7 (on soln. reguladora de citrato). La presencia de Mg o-

Al en exceso reduce la sensibilidad del electrodo, pero la interferencia de estos elementos se puede prevenir con la adición de agentes gelatinantes y ajustando el pH a 8. Para el  $F^-$  fitotóxico en aire, el  $F^-$  es adsorbido en plata, se diluyó del adsorbido con soln. conteniendo citrato y se determina inmediatamente. Esta descrito un legado para el registro contínuo del contenido de  $F^-$  de muestra preparadas por recirculación automática de la muestra, y se lava la soln. a través de la celda que contiene al electrodo.

CHEM. ABSTR.

3257. Análisis por prueba microprotónica de la superficie de un alambre torcido en el Módulo lunar. Gorald, M.-Padawer (grumman Aerospace Corp. Bethpage, N.Y., U.S.A.) - Nucl. Applic. Technol., 1970, 9 (6), 856-860.- Análisis por medio del estrecho fuerte de resonancia de 0.87 MeV en la reacción de  $^{19}F(p, \alpha\gamma)^{16}O$  que fué usada para identificar F- como un contaminante y a medir su concentración en un contorno de la superficie de un alambre de plata cubierto de cobre.

NUCL. SCI. ABSTR.



1972

QUÍMICA

4985. Determinación de fluor y bromo en residuos de herbicidas halógenados en tierra vegetal por espectrometría de masas en fuente de chispas. Tong., S.C.; Gutenmann, Q.H. St. John, L.E., jun., y Lisk, D.J. (Res. and Dev. Lab., Corning Glass Works, N.Y., U.S.A.) *Analyt. Chem.*, 1972, 44 (6), 1069-1072.- Los residuos se extraen de la tierra vegetal, - los extractos son mezclados con grafito y la mezcla seca se presiona en el extremo de los dos electrodos de grafito. Los electrodos entonces se chispean de lado a lado uno contra el otro y se registra el espectro. La precisión es de 15 a 25% Los extractos también pueden ser evaporados sobre los electrodos de alambre de oro, pero la precisión es menor (de 25-35%). El método se aplicó a la determinación de residuos de bromaxinil y trifluoralín.

G.P. COOK

3069. Determinación fotométrica de fluor en octa-óxido de triuranio y en dióxido de uranio. Kukisheva T.N.;- Sinitsyna, E.S. y Efimova, N.S. *Zh. analit Khim.*, 1971, 26 (5), 953-955 (en Ruso).- Se agregó 1 ml de  $\text{HNO}_3$  ( $d=1.34$ ) sobre 100 a 500 mg de muestra y se dejó por 10 o 15 min. (caliente si es necesario para disolución). Se diluyó la soln. fría a 50 ml con agua y se tomó una alícuota (con 20 a 40  $\mu\text{g}$  de F y 200 mg de U) se agregó 1 ml de soln. de ácido sulfanílico al 3%, de 3 a 5 gotas de soln. etanólica de quinaldina-roja y soln acuosa de  $\text{NH}_3$  (1:5) con agitación vigorosa hasta que el color del indicador cambie (pH 2.0). Se agregaron - 10 ml de soln. de  $\text{ZrOCl}_2$  (10  $\mu\text{g}$  de Zr por ml) en  $\text{HCl}$  ( $\approx 1:1$ ) y 2 ml de soln. al 1% de anaranjado se xilenol; se diluyó a 50 ml agitando y después de 5 min. se midió la extinción de la soln. usando un filtro verde y una celda de 3 cm. El contenido de F se obtiene por referencia a la gráfica de cali-

bración. La concentración de fluor está sujeta a la ley de Beer arriba de 1.2  $\mu\text{g}$  por ml. La sensibilidad es para 25 - - p.p.m.

N. STANDEN

770. Método rápido, no-destructivo para la determinación de F por activación de helio-3. Lee, Diana M.; Lamb, James F. y Markowitz, Samuel S. (Lawrence Radiation Lab., - Univ. of California Berkeley, U.S.A.). *Analyt. Chem.*, 1971, - 43 (4), 542- 545.- Concentraciones de fluor en muestras de - rastros de LiF o PbF<sub>2</sub> con platino pulverizado se midio por - medio de la reacción de  $^{19}\text{F}(^3\text{He}, 2p)^{20}\text{F}$  la radiación gamma - de 1.63 MeV de  $^{20}\text{F}$  se uso como señal en dos direcciones-es- - cuadas con detectores de NaI (TI). Solo se necesitan algu- - nos miligramos de muestra, la aparición es de 5% y bajo con- - diciones óptimas, la sensibilidad es de  $\approx 0.2 \mu\text{g}$  por cm cua- - drado (equivalente a 2 p.p.m. en un molde grueso con 100 mg - por cm cuadrado). La interferencia de la reacción de - - -  $^{18}\text{O}(^3\text{He}, \alpha)^{18}\text{F}$  es muy pequeña por la natural baja abundancia de  $^{18}\text{O}$ . La reacción alternativa,  $^{19}\text{F}(^3\text{He}, \alpha)^{18}\text{F}$ , sufre - interferencia de la reacción  $^{16}\text{O}(^3\text{He}, p)^{18}\text{F}$ .

W. J. BAKER

128. Determinación espectrométrica indirecta de -- fluor en rocas. J.S. Alonso (Centro Edafol. y Biol. Aplicada y Dept. Mineral. Univ.; Salamanca, Spain) *Studia Geol.*, 1970, 1 (1), 87-90 (en español).- El sedimento de roca finamente-pulverizada (lg) se funde con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , el fundido se disuelve en agua y se filtra y se agregan  $^5_3\text{ml}$  de soln. de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  - (20 g de ZnO en 100 ml de  $\text{HNO}_3(1:5)$ ) al filtrado. Luego se - calienta en baño de agua por 1 ó 2 hrs., la mezcla se fil- - tra y el pp. se lava con soln. de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 2% (20 ml) y el - filtrado se ajusta a un pH de 5.5 a 6 y se diluye a 100 ml.-

Se toma una alícuota de 10 ml en un tubo de vidrio Pyrex y se agregan 5 ml de soln. de  $TiO_2$  al 0.1%, 5 ml de soln. reguladora de formato (60 ml de ácido fórmico al 98% se agregan a 200 ml de agua y 28 ml de NaOH, se diluyen a un litro) y 5 ml de soln. de ácido cromotrópico al 1%. La mezcla se deja durante 1 ó 2 hors. y se mide la extinción a 465 nm. El método es apropiado para el rango de 0.01 a 1.0% de F.

R. A. HOWIE

771. Método rápido para la determinación de fluor en rocas y tierra vegetal, usando un electrodo selectivo de iones. Ficklin, Walter H. (U.S. Geol. Surv., Denver, Colo.)- Profr. Pap. U.S. Geol. Suru., 1970, No. 700-C C186-C188.- A la mezcla pulverizada (0.25 g) se le agrega un gramo del, siguiente fundido  $2NaCO_3-KNO_3$  (2:1) y se deja por 10 min. Se cuele el fundido ya frío con 20 ml de agua y después de 1 hr. se pasa la soln. y el residuo a un vaso de polipropileno y se deja durante la siguiente hora. Se agregan 10 ml de soln. de ácido cítrico al 10% y se mezcla con 100 ml de agua. Agitar la soln. son un agitador magnético y medir la actividad con un electrodo selectivo para iones previamente calibrado- el pH de la soln. debe ser de 5.5 a 6.5 . Para calibrar el aparato se agrega 1g del fundido a 15 ó 20 ml de agua y se agrega un volumen apropiado de soln. de NaF, seguido por 10-ml de soln. de ácido cítrico al 10%, y se lleva a 100 ml. La soln. estándar debe contener respectivamente 100, 50, 10, 5, 1, 0.5 y 0.1  $\mu g$  de  $F^-$  por ml. La medición debe ser tal que cuando la soln. contenga 10  $\mu g$  de F por ml debe dar una lectura de 100, así una soln. que contenga 1mg por ml dá una lectura de 10; la actividad del  $F^-$  en la soln. muestra se obtiene directamente de la lectura del aparato.

R. A. HOWIE

2147. Determinación de sodio y fluor por fluorescencia de rayos X con un cristal analizador de miristato de plomo. Ohno, Katsumi (Nat. res. Inst. for Metals, Japan, - 153). Japna Analyst, 1970, 19 (9), 1233-1239 (en Japonés).-- Una multicapa de miristato de plomo (100 capas en la superficie de una mica, 25 mmX 70 mm) es el mejor material cristalino que el ftalato ácido de potasio y el "gyps" para ésta determinación de Na y F en materiales en baño de alúmina. La sensibilidad es mejorada por un factor de 6 ( $\approx$ 30 a 40 y  $\approx$  300 c.p.s. por cm. de F y Na, respectivamente), con el uso de una tarjeta de cromo, un contador proporcional de gas y un contador proporcional de gas y un contador de tiempo de 100 seg. para Na  $K_{\alpha}$  y de 200 deg para F  $K_{\alpha}$ . La muestra (10g) es mezclada con un poco de poliestireno (1g) en una prensa y es prensada por 1 min en un círculo (33 mm de diámetro interior y 5mm de fondo) para examinación subsecuente.

K. SAITO

129. Análisis de fluor por diferencia fotométrica de criolita fundida. A.A. Minin, L.P. Filippova and L.I. Tsurikova. Uchen. Zap. perm. ges. Univ., 1970, (207), 159 - 162; Referat. Zh., Khim., 19GD, 1971, (6), Abtr. No. 6G172 (en Ruso).-- La muestra (0.1g) es mezclada en un crisol de platino con 0.25 g de  $SiO_2$  y 1 g de  $KNaCO_3$  y fundido a  $900^{\circ}$  por 30 min. El fundido es filtrado con 100 ó 150 ml de agua caliente y la mezcla filtrada es diluida (junto con el pp.) a 500 ml. A 25 ml de la soln. se le agregan 15 ml del reactivo (0.0772 g de acomplejante de alizarina, 0.4 ml de  $NH_3$  conc. acuoso, 80 ml de acetona, 30 ml de soln. reguladora de acetado de pH 4.1 y 10 ml de  $Ce(NO_3)_3$  0.02M diluida con agua a 200 ml.), y la mezcla se diluyó a 50 ml, después de 25 min. se mide la extinción a 610 mm relativo al de una soln. conteniendo 50 g de F en 25 ml y tratado con el mismo volumen de reactivo.

J. SMITH

2608. Interferencia de iones en el análisis elemental de muestras biológicas por espectrometría de masas (corriente directa). Gregory, N.L. (Clin. Res. Centre, Harrow, Middx., England). *Analyt. Chem.*, 1972, 44 (2), 231-236.- Con una fuente de arco de corriente directa, se archivó una resolución de 19,00 en el análisis e muestras de sangre calcinadas, la mayoría de las líneas presentes son multipletes. -- Con esta resolución acrecentada, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Fe, Cu, Zn, Se, Br y Rb fueron separados suficientemente bien de espacios inorgánicos donde interferían y el análisis de estos elementos en tales muestras fue posible.

G. P. COOK

1973

687. Actividad incrementada en análisis continuo - de activación (para varios elementos). Anisimov, B.V.; Kartashev, E.R. - Markun, N.Yu.; Chulkin, V.L. y Shtan, A.S. - (Atomic Energy Committee, Moscow, USSR). Radiochem. radioana 16t. Lett., 1972, 12 (4-5), 283- 288.- El método se basa en el análisis de la soln. por activación con neutrones de diferente energía, con uso de una fuente simple de neutrones fijos. En el aparato descrito, se divide la soln. muestra en dos evaporadores paralelos antes de introducir a la cámara de activación y el vapor fluye en forma continua a través de las dos secciones de la cámara, la sección interior contiene los neutrones fijos principales y en la exterior predominan los neutrones a temperatura. El método ha sido aplicado a la determinación de F, Se, Na, Al y Iodo.

E. J. EARLE

3562. Moderno análisis de rayos X por excitación - - electrónica. Price, B.J. (Telsec Instruments Ltd., Littlemore, Oxford, England). Metals Mater, 1973, 7, 140-145. Se presenta un perfil de arreglos experimentales y su rango de aplicabilidad, su técnica, lo cual permiten elementos de número atómico menor de 5, que se han determinado. Comparación con técnicas de rayos X ortodoxas muestran que la excitación electrónica dá mucho mayor el modo de conteo y menor para el último. Las gráficas de calibración están reproducidas para la determinación de Fe, Sn y Pb en análisis de control de aleaciones de Cu, F y N en criolita (las cuales rinden la conductividad por adición de 15% de cobre), de C en hierro y acero, y de B en aleación de Co y Ni.

R. L. JORDAN

1594. Método rápido (no-destructivo) de caracteri -

zación de muestras de obsidiana por disipación inelástica de protones. Coote, G.E.; Whitehead, N.E. y McCallum, G. J. - - (Inst. Nucl. Sci., D.S. I.R., Lower Hutt, New Zealand). J. - radioanalyt. Chem., 1 72, 12 (2), 491-496.- Superficies - limpias de muestras de obsidiana fueron bombardeadas en una cámara evacuada como blanco por un rayo de protones a 2.2 - MeV de un acelerador Van de Graaff. Los rayos gamma y rayos-X emitidos pasaron a 5 cm cúbicos al detector Ge(Li) por un analizador Channel- 4096. Dos picos originados por los rayos gamma del  $^{19}\text{F}$  y dos del  $^{27}\text{Al}$  y uno de  $^{23}\text{Na}$  proveyeron la determinación de estos elementos que aparecieron a niveles de algunos porcientos en las muestras. La sensibilidad es de - 10 a 50 p.p.m. Una muestra puede ser irradiada y completado el conteo en 5 min., los datos del análisis por computadora se llevaron 20 seg. El radio de la intensidad del pico de F y Na dá una medida usual para distinguir entre el origen de las muestras de obsidiana.

W.C.D.

3455. Método mejorado para la determinación de - - fluor en fluorita. Verna, MR. y Munjal, K.K. (Nat. Phys. - - Lab., New Delhi, India). Res & Ind., New Delhs, 1971, 16 (3), 215- 216.- Se tuvieron mejores resultados cuando se obtuvieron por destilación de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 50% acuoso en presencia de - - gel de sílice y se titularon cualquiera de las seis fracciones de 100 ml con soln. de  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  con rojo S de alizarina - (C.I. Mordant red 3) como indicador. La primera fracción se tituló hasta el punto final aparente, luego se filtró y se - completa la titulación con el filtrado. El resultado final de la titulación para la muestra es la suma de los resultados de las fracciones.

T. G. ALLISTON

92. Método de titulación por adición estandar para

la determinación de fluor en rocas silíceas. Jagner, Daniel y Paulova, Violeta (Dept. Analyt. Chem., Univ. Gothenburg, - Sweden). *Analytica chim. Acta*, 1972. 60 (1), 153-158. La muestra (de 100 a 200 mg) se dejó con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sólido (0.5- a 1g) y  $\text{ZnO}$  (0.1 a 2g) a  $900^\circ$ . El fluor se cuele del resto con soln. de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 1% acuosa y la soln. resultante se filtran. El filtrado se mezcla con  $\text{HCl}$  6M (2ml) y se diluye a 100 ml y a 40 ml de esta soln. se le agrega citrato de sodio 0.2M- $\text{KNO}_3$  0.2M (40 ml) para tener un pH de  $\approx 6.5$ . El potencial de un electrodo selectivo para  $\text{F}^-$  en la muestra entonces es registrado, mientras que las alícuotas de una soln. estándar de  $\text{NaF}$  (20p.p.m.) se agregan. La concentración inicial de  $\text{F}^-$  se calcula de una ecuación dada. Las ventajas del método la precisión y la eliminación de errores surgidos de la operación preeliminar de la calibración.

R. G. ANDERSON

3425. Uso de pirohidrólisis para determinar fluor en escoria de la producción de fosforo. Vinnik, M.M. y Sazonova, Z.A. (Ya. V. Samoilov Sei. Res. Intt. Fertilisers. and insectofungicides, Moscow, USSR). *Zh. analit. Khim.*, 1971, 26 (12), 2446-2450 (en Ruso).- El método está basado en la reacción de fluoruros metálicos insolubles en agua, presentes en escorias, con vapor sobrecalentado para producir  $\text{HF}$  y el óxido metálico; el  $\text{HF}$  se determina por titulación p. ejemplo con alcali acuoso. El error relativo del procedimiento el cual toma de 50 a 60 min. es de 1%. Las condiciones óptimas para la pirohidrólisis del cristal granulado y la escoria tomada estan establecidas; cuando  $\text{WO}_3$  se usó como acelerador de las medidas constantes para los tres materiales fueron similares.

N. STANDEN

1554. Aplicación del método de mercurio a la determinación de fluor elemental. Pervov, V.S.; Klyuer, L.I.; -

Leonidov. V. Ya. y Nikolaev, N.S. Kurnakov Inst. Gen. and -  
 Inorg. Chem., Acad. Sci, USSR). J. analyt. Chem USSR, 1971,  
26 (11 (2) ), 1962-1966. Traducción en Inglés de Zh. analit.-  
 Khim., 1971, 26 (11), 2196-2200 (en Ruso).- Procedimientos -  
 mejorados y aparatos se sugieren para la determinación de F-  
 por el método basado en su quimiabsorción por mercurio, apli-  
 cado a una muestra de fluor libre de impurezas tales como N-  
 y O.

R.F.S.

2635. Determinación de F en té. Ma, T.S. and - -  
 Gwirtsman; Joseph J. (Dept. Chem., City Univ. New York, -  
 U.S.A.). Int. J. enviaron analyt. Chem, 1972, 2 (2), 133-137.  
 Se pesó exactamente de 0.5 a 1 g de la muestra pulverizada -  
 en un crisol de níquel de 50 ml. Se agregó 0.1 g de CaO para  
 fijar al F, se calentó la mezcla bajo irradiación I.R. y lue-  
 go se calcinó en una mufla a 600°. Se fundieron las cenizas  
 resultantes en el mismo crisol con unas 5 veces más de NaOH-  
 para convertir al F en un sol. de F<sup>-</sup>. Enfriar y agregar 10 -  
 ml de agua libre de F y pasar la mezcla de fusión al aparato  
 de destilación. Destilar el H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> y determinar el F<sup>-</sup> volu-  
 metricamente por el método previamente descrito (Analyt. - -  
 Abstr. 1957, 4, 2223). El fluor contenido en los tees comer-  
 ciales está en el rango de 40 a 120 p.p.m.

R.F. SMITH

1974

684. Determinación de fluor en aluminio, cobre o plomo por análisis de activación con fotones de 25 MeV. Segebade, C. y Dudaus, T. (Bundesanst. f. Materialpruef., Berlin-Dahlem, W. Germany). Radiochem. radioanalyt. Lett; 1974, 16 (3), 137-145 (en Alemán).- La muestra ( $\approx 1\text{g}$ ) y un estándar (comprimiendo 10 mg de F depositado en rastros de aluminio - por evaporación de soln. de NaF) es irradiado en una cápsula durante 30 min a 500  $\mu\text{A}$  y una frecuencia de pulsación de 300 Hz, luego se pasa al matraz del aparato de destilación y se agregan 20 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 80% y  $\approx 0.5\text{ g}$  de cuarzo pulverizado. Después de que  $\approx 100\text{ ml}$  del líquido ha destilado, se mezclan cinco porciones de 10 mg de NaF (que actúa como acreedor) con un poco de agua y se agrega al matraz por intervalos de 2 min. y luego se destilan 100 ml de líquido. El destilado se diluye a 100 ml y el  $\text{Si}^{18}\text{F}^{2-}$  se mide por espectrometría de rayos gamma con un cristal de NaI(Tl) o en un analizador Channel-400, cualquiera con 10 ml. del destilado (para  $1\text{p.p.m.}$  de F). El error en la determinación de 5mg de F fue de  $-2\%$ .

L. BARTON

1259. Método de prueba de fluoruro de aluminio para uso industrial. Parte I. Determinación del contenido de fluor. British Standards Institucion (2Park St., London, WIA2Bs). BS4993: Part I: 1974.9pp.- En la modificación Willard-Winter del procedimiento usado, la muestra se fundió a  $800^\circ$  con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , y el fundido se calentó a  $150^\circ$  con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $11.5\text{M}$ , luego se destiló. Una alícuota del destilado se ajusta a pH de 3.4 y el  $\text{F}^-$  se titula con Soln. de Th  $(\text{NO}_3)_4$  con rojo S de alizarina (C.I. Mordant Red 3) o azul de metil -timol como indicador.

B. HARRIS

2250. Determinación de fluor (en alimentos de ani-

males y en suplementos alimenticios) por cromatografía de gases. Ranfft. K. (Bayer. Hwauptversuchsanst. Landwirtschaft, - Tech. Univ., Muenchen, W.Germany). Z. analyt. Chem; 1974, - 269 (1), 18-21 (en Alemán).- El método depende de la determinación de trietilfluorosilano (I) producido en la soln. de tetracloro etileno por la reacción del F con cloro trietilsilano (II). Procedimiento.- Tratar la muestra inorgánica - (2.5g) con HCl (10ml) y agregar H<sub>2</sub>O(10ml). Si la substancia no es completamente soluble, se funde con NaOH (5g), disolver el fundido en agua, neutralizar la soln. con HCl y agregar un exceso de HCl (10 ml). Calcinar las muestras orgánicas (20 g) a 550° por lo menos 3 horas, enfriar las cenizas y fundirlas con NaOH (5g) durante 3 min. y tratar el fundido enfriado como antes. A la soln. obtenida se le agregan 5ml de soln. de II al 0.75% en tetracloro etileno y agitar la mezcla en un matraz tapado por 45 min. Someter la fase orgánica a cromatografía líquido-gas a 60° en una columna de vidrio (1.8m x 0.2cm) empacada con 20% de DC-200 en un cromatógrafo de gases W, con detección de ionización a la flama y N como gas acarreador. Los estándares se preparan con NaF acuoso la gráfica analítica es rectilínea de 0.25 a 25 µg. El pico doble de I está bien separado de los picos dobles del solvente y de II. La reproducibilidad es muy buena. La recuperación del fluor (100 mg por kg) agregado, por ejemplo a MgO, NaCl, CaCO<sub>3</sub> y fosfatos, está entre 97 y 106%. El límite de detección es de 0.025 ng.

W.C.D.

183. Determinación de fluor en petróleo y en catalizadores de procesos de petróleo, con electrodo selectivo para fluoruro. Wilson, John Nevil Y Marezewski, C.Z. (The British Petroleum Co. Ltd., Res. Centre, Sunburg-on-thames, - England). Analyt. Chem; 1973, 45, (14), 2409-2412.- Muestras de catalizadores se fundieron con una mezcla de Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>,

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . El fundido se enfría y se disuelve en agua, se agrega soln. reguladora (pH 6) y el  $\text{F}^-$  se mide con un electrodo selectivo para  $\text{F}^-$  contra el S.C.E. Las muestras de aceite se diluyen con tolueno y se tratan con el reactivo de difenilo de Na (una soln. en 1,2-dimetoxi etano); el  $\text{F}^-$  entonces se extrae en una soln. acuosa, la cual es tratada como antes. Abajo de 0.1 ó 0.01 p.p. m. de F se pueden determinar en crudos o destilados, respectivamente, y 2 p.p.m. en catalizadores. El método se comprobó adicionando 4-fluoruro de ácido benzóico en el aceite crudo.

G.P. COOK

2410. Conferencia Internacional sobre una moderna dirección en análisis de activación. Sday, France, october, 1972, J. radionalyt. Chem., 1973, 16 (2).- Los siguientes trabajos (en Inglés, así como otros estados) se presentaron en esta conferencia (ef. analyt. Abstr., 1974, 27, 5). Los números entre paréntesis indican el número de referencias... Determinación no-destructiva del perfil de la distribución a fondo de trazas de fluor; Aplicación al esmalte dental, Porte, L; Sandino. J.-P.; Grea, J.; Thomas, J.P. y Touzset, J.; pp 493-505 (en Francés) (7). Determinación de fluor en la superficie de metales por detección de protones-gamma activos de la reacción  $^{19}\text{F}(p, \alpha \gamma)^{16}\text{O}$ , Golicheff, I.; y Engelmann, G.; pp.503 524 (en Francés) (15)...

2928. Técnicas de medidas para la determinación del fluor (en aire y gases de chimenea). Habel, Karl (August, Thyssen-Huette A.G., Duisburg-Hamborn, W. Germa) Arch. Eisenhuett, Wes; 1973, 44 (9), 697-702 (en Alemán).- Tres procedimientos se describen para la absorción de compuestos de F en ambos estados, solido y gas, presente en aire; se presentan resultados comparativos para concentraciones de F de  $\approx 1.5$  mg por metro cúbico. La separación de partículas só-

lidas en las muestras de gases de chimenea se efectuó por filtración a través de lana-sílica y permite la determinación de compuestos gaseos del F en concentración arriba de 200 mg por metro cúbico con una exactitud de 10 a 15%. Se concluye que los procedimientos seguros para la separación de los componentes sólidos y gaseos aún no se han utilizado.

J.W. PRICE

779. Deterinación volumétrica de fluor en fluoruros de itrio (III) y de cerio (III) y (IV) (después de su descomposición) por el proceso de carbonato. Kiselev, Yu. M. y Martynenko, II. (Moscow State Univ., USSR). Zav. Lab., 1973, 39 (6), 662 663 (en Ruso).- La muestra (de 10 a 15 mg) se calienta a disolución en 10 ó 15 ml de soln. conc. de  $K_2CO_3$  o de  $Na_2CO_3$ , la soln. se diluye a  $\approx 100$  ml con agua y se agregan gotitas de HCl al 10% hasta que deje de desprender  $CO_2$ . En esta operación el complejo de fluorocarbonato soluble no se ataca por el exceso de  $CO_3^{2-}$  que es destruido.- El exceso de ácido se neutraliza al tipo <sup>3</sup> de la fenolftaleina agregando KOH al 2%, seguido por 0.01M de HCl y una soln. reguladora por adición de 10 a 15 ml de soln. de ácido cloroacético-cloroacetato de Na, se titula con soln. 0.05M de  $Th(NO_3)_4$  en presencia de rojo S de alizarina o arsenazo I como indicador.

G.S. SMITH

2750. Determinación de fluoruro en esmalte de biopsia de superficie de diente humano por cromatografía de gases. Munksgaard, E.C. y Bruun, C. (Depto. Biochem. and Inst. Cariology and Endodontics, Roy. Dental Coll., Copenhagen, Denmark). Archs oral Biol., 1973, 18 (6), 735-743.- Se aplicó ácido perclórico (de 4 a 6  $\mu$ l) en una área de muestreo por medio de una jeringa modificada Hamilton y se aspiró con la jeringa durante 3 seg. Más de 6 biopsias se pudie-

ron gravar de la misma área con una profundidad de 5  $\mu\text{m}$ , y las muestras se pudieron tomar de diferentes áreas de la superficie horizontal. La cantidad de fluor (de 1 a 50  $\mu\text{g}$ ) en la soln. ácida se determinó por cromatografía líquido-gas por el método de Fresen et al. (Analyt. Abstr., 1969, 17, - 3619), y el contenido de Ca se determinó por absorción atómica; el peso del esmalte disuelto se calculó por suposición del contenido de Ca de 37.4%. Los resultados para ocho extracciones premolares se reportan, los efectos de la concentración de  $\text{HClO}_4$  (0.5, 1 ó 2M) usados muestran ser mayores que las variaciones intradentales.

E. K. ORRY

848. Determinación de fluor en vidrios fluorados y materiales de silicatos. Volodina, M.A.; Gorshkova, T.A.; - Morozova. O.P. y Sukerman, E.A. (Moscow State Univ., USSR). - Zav. Lab., 1973, 39 (6), 674 (en Ruso). - La muestra (de 5 a 12 mg) se mezclan con 200 ó 250 mg de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y se calienta en un tubo de sílica a 800-850° en un evaporador (de 2 a 5 ml por min.) de  $\text{NH}_3$  durante 10 ó 12 min. seguida por  $\text{N}_2$ . - El  $\text{NH}_4\text{F}$  condensado que se forma en la parte fría del tubo se disuelve con agua. y el  $\text{F}^-$  en la soln. se determina por cualquier método apropiado.

G. S. SMITH

1550. Posibilidad de análisis de activación en perforaciones (en rocas). Dremesnil P. (C.E.N., Saclay, Gif-sur-Yvette, France). Rapp. Cea, N-1593, 1972, 21 pp. (en Frances). - Se presenta una revisión de métodos para la determinación de (i) Zn, Cu, Ni, W, Ti y Co cuando fuentes isotópicas de neutrones (p. ejemplo;  $^{252}\text{Cf}$ ) y midiendo las líneas más intensas del proceso radioactivo térmico-captador de neutrones; (ii) Pb, Co, Ag, F, Al, V y Fe, todos usando fuentes isotópicas de neutrones ( $^{252}\text{Cf}$  o Am-Be) o un generador -

de 14 MeV de neutron - fijo y midiendo las líneas resultantes de los rayos gamma; (iii) Be y U.

NUCL. SCI. ABSTR.

2642. Posibilidad del uso de bandas moleculares para la determinación (espectrográfica) de fluor en tungsteno. Ioffe, R.B.; y Leonova, L.S. Zh. prikl. Spektrosk. 1972, 17 - (4), 699- 701., Referat. Zh., Khim., 19GD. 1973, (9), Abstr. No. 96116 (en Ruso).- La determinación de fluor abajo de 1- p.p.m. en tungsteno está basada en la medida de la fotografía enegrecida en la banda principal del  $\text{BeF}_2$  a 3009  $\text{Å}$ . Las muestras y los estándares (tungsteno pulverizado) se mezclan (en el radio 7.18) con titanio pulverizado conteniendo 2% de Be, y se incorporan en los estándares cantidades apropiadas de  $\text{AlF}_3$ . La mezcla se divide en porciones (80mg) y se tritura a 50 Kg por cm cuadrado en "briquetas" de 4mm de diámetro, las cuales son puestas en un cátodo diseñado en grafito. El tubo de descarga se vacía de 30 a 40 mtorr y se llena con He de 1 a 2 torr. Los electrodos son evacuados de 150 a 200 mA por seg., y una corriente de descarga de 500 a 600 mA se establece entonces; el tiempo usual de exposiciones de 2.5 min. El coeficiente de variación de la concentración del F de 1 a 100 p.p.m. es de 25%.

V. SMITH

247. Determinación del fluor total soluble en pastas dentales conteniendo monofluorofosfato de sodio como componente fluorado. Erichsen, Rand. Werner (Spesialitets Kentrennollen, Oslo, Norway). Meddr nosk farm. Selsk., 1973, 35 - (5-6), 56- 67. El fluor contenido se determinó potenciométricamente usando un electrodo para  $\text{F}^-$  Orion 94-09, y un electrodo de referencia Orion 90-01 (de unión sencilla) y un potenciómetro Metrohm de precisión, modelo E353. Las condicio

nes son que el radio de la pasta- agua sea constante, que la fuerza iónica sea constante (con una variación  $>1$  ó 2%), y que el pH se mantenga de 5.0 a 5.5. El líquido supernadante (10 ml) de la muestra centrifugada ( $1.5g \pm 1^\circ$  durante 20 min., se enfría a temperatura ambiente y se trata con (12 ml) de NaOH 2N, la solución es llamada "Total Ionic Strength Adjustment Buffer" (TISAB) (25 ml) y soln. de 1,2 diaminociclohexano-NNN'N'-tetra-ácido acético (7.2 g en 40 ml de NaOH 1N y llevada a 100 ml con agua; se toman 1.25 ml). La concentración de F, se lee en la gráfica estándar (en un rango de 1 a 10 p.p.m.). El error máximo analítico fue de  $\pm 3\%$  en medidas simples. El ácido clorhídrico que hidroliza al fluorofosfato tan efectivamente como el  $HClO_4$ , y no causó interferencia en el líquido de unión.

D. MORRIS

1975

2B176. Determinación de fluor. Kirsten, Wolfgang J. y Shah, Z.H. (Dept. Chem; Agric. Coll. Sweden, Uppsala). -- *Analyt. Chem*; 1975, 47 (1), 184-186.- La muestra (conteniendo de 5 a 17  $\mu\text{g}$  de F) en un recipiente de platino se trata con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (más de 3  $\mu\text{l}$ ) ó, por compuestos inorgánicos, se prepara un flujo de una soln. de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  en la menor cantidad posible de agua, con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  conc., y se calienta en el tubo de tipo división del horno de combustión a  $900^\circ$  en una corriente de  $\text{O}_2$ ; los productos gaseosos pasan a través del tubo capilar a una cámara a  $800^\circ$ , que se suple con H y entonces se recoge el recipiente de absorción conteniendo 29 ml. de agua. La soln. resultante conteniendo fluor se determina espectrofotométricamente a 620 nm con acomplejante de alizarina; se aplica la ley de Beer arriba de 17  $\mu\text{g}$  de F. El método se aplicó para la determinación de F en compuestos inorgánicos (incluyendo roca fosfórica y vidrio ópalo) y en compuestos orgánicos. No se observó interferencia  $\text{PO}_4^{3-}$  se hidrogenó a  $\text{PH}_3$ , y  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{H}_2\text{S}$ , los cuales no interfieren. Una modificación al método (usando agua ligeramente acidificada en el colector de F y luego tratando con soln. de acetato de zinc al colectar el  $\text{H}_2\text{S}$ ) que permite la determinación simultánea de F. y S.

W.C.D.

3H2. Análisis de polvos de fundidores de acero. -- Grekovan, E.I.; Dikhounaya, E.D. y Martynova, K.A. (all-Union Sci.- Res. Inst. of the Safeguarding of Labour and Safety Methods in Ferrous Metall; Chelyabinsk, USSR). *Zav. Lab.*, 1975, 41 (1), 31 (en Ruso).- La muestra de aire (de 100 a 200 l) se pasa a través de filtros pesados de 15 a  $20\text{-l min}^{-1}$ , los filtros se calcinan y el residuo se funde a  $800^\circ$  de 10 a 15 min. con  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$  (50:1). El fundido se-

caliente con 3 o 5 ml de agua y 4 o 5 gotas de etanol (para reducir el Mn de mayor valencia), la materia insoluble, contiene Fe, Mn, y Ca, luego se filtra y se lava con agua, al filtrado se le determina  $F^-$  por el método espectrofotométrico de Th-arsenazo. El material insoluble se diluye en HCl (1:1), el Ca se determina con Calción (cf. Lukin et. al., - Analyt, Abstr., 1964, 11 1637) y el Fe y Mn se determinan polarográficamente en un soporte electrolítico conteniendo 3ml cada uno de soln. 0.5M de trietanolamina y soln. de NaOH al 20%, en 25ml; el valor de E 1/2 es -1.06V y -0.5V, respectivamente, contra el S.C.E.

G.S. SMITH

2B19. Análisis multi-elemental para componentes de un ejemplar usando un generador neutrónico de 14 MeV. Gangadharan, S.; Yegnasuhramanian, S.; Misra, S.C. y Gupta, U. C. (Analyt. Chem. Div., Bhabha Atomic Res. Centre, Trombay, Bombay, India). J. radioanalyt Chem; 1975, 24 (1), 57-64.- Se describe un método para la determinación rápida de F, Al, Si P K, Mn, Mo, y W en minerales y mezclas. Dependiendo de la vida media de los isótopos producidos, la irradiación, enfriamiento y tiempos de conteo que son de 5 y 10 min, de 1 a 5 min. y de 0.5 a 4 min. respectivamente. El generador se describe brevemente. Se discuten las sensibilidades para los 8 elementos que han sido determinados, y los efectos de las reacciones de interferencia. Se describen los resultados obtenidos por el método y de comparan con análisis químicos.

A.S. WILSON

1B211. Análisis de catalizadores con la fuente de chispas de espectrometría de masas. Chupakhin, M.S.; Kogan, L.O. y Polyakova, A.A. (V.I. Vernadskii Khim; 1974, 29 (5) - 1028-1030 (en Ruso).- Con la técnica de espectrometría de -

masas se describió el poder de la muestra ( $\approx 25\text{mg}$  de un catalizador de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  no conductivo) es molido en un crisol de aluminio, y la superficie de la muestra es buscada mediante el uso de un electrodo contador de tantalio. La reproducibilidad es de 10 a 15% para una consumación de  $\approx 5\text{mg}$  de muestra. El método fue usado para la determinación de 0.19 a 160 p.p.m. de Be, Na, K, F, Mg, S, Cl, Ca, Se, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, Sr, Ba y Mn.

M. POLASEK

2B50. Determinación fotométrica de fluor en apatita con acompañante de alizarina. Minin, A.A.; Filippova, L.P. y Plyusnina, V.N. Uchen. Zap. perm. gos. Univ., 1973, (289), 148-153; Referat. Zh. Khim, 196D, 1974, (10), Abstr. No. - - 10686 (en Ruso).- Se fundió la muestra (0.2mg) en una platina de platino con 0.5 g de  $\text{SiO}_2$  y 2 g de  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$  a  $900^\circ$ ; - titular el fundido enfriado con  $\text{H}_2\text{O}$  y diluir la soln. a 200-ml. Neutralizar al tipo fenolftaleína 10 ml de ésta soln. - con ácido acético, diluir a 50 ml con  $\text{H}_2\text{O}$  y filtrar. A una alícuota agregue 10 ml de reactivo (disolver 0.077 g de acompañante de alizarina en 60 ml de agua más 0.4 ml de  $\text{NH}_3$  - acuoso y agregue 80 ml de acetona, 30 ml de soln. reguladora de acetato de pH 4.1 y 10 ml de soln. 0.02M de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  y, - después de 20 a 25 min, medir la extinción de la soln. a - - 620 nm contra un reactivo testigo.

N. STANDEN

3H17. Determinación espectrográfica de algunos elementos no metálicos en agua y en muestras biológicas o geológicas. Cornil, J. y Lsdent, G. (Inst. Rech. Chim; Ministère del Agric., Tervuren, Belgium). Analisis, 1975, 3 (1), 11-18- (en Francés).- Se determinaron concentraciones en p.p.m. de F, P, B y Si por emisión espectrométrica U.V., Br, Cl I, y S por espectrometría fluorescente de rayos X, abajo de  $0.1 \mu\text{g}$

ml<sup>-1</sup> de Se se determinó por análisis de activación neutrónica después de volatilización a 2 400°. Se usaron estándar no internos en el método de emisión, los resultados se han obtenido por los valores del registro de la muestra en la misma placa con los estándares. La preparación de muestras, operando en óptimas condiciones, en los límites más bajos de la de terminación y refiriéndolo a las gráficas de calibración que se informan; no fue posible determinar 0.1% de F; los valores de S(0.1 a 1%) en frutas y verduras fueron satisfactorios y de acuerdo con los obtenidos por métodos químicos en 12 laboratorios. Los problemas que surgieron al determinar Se en alimentos o Si en algunos sólidos o rocas, se discuten brevemente.

W. J. BAKER

6F8. Fluor contenido en alimentos infantiles, Chavdarova, R., Schmid, Erich, R. y Becker, Ralf r. (Analyt. -- Inst. Univ. Wien, Austria). Mikrochim. Acta, 1975, 1, (4), 443-448 (en Alemán).-- Muestras sólidas (de 0.5 a 20g) se secan a 90° y se calcinan de 450 a 500°; muestras líquidas (de 70 a 100g) se secan 105° y se calcinan a 500°. Para ambos tipos de muestras, el residuo se funde con 2 g de NaOH durante 30 min a 600°, el fundido enfriado se disuelve en H<sub>2</sub>O y la soln. se ajusta a pH de 5 a 6.5 con soln. de ácido cítrico (315gl<sup>-1</sup>) y se diluye a 50 ml. Una alícuota apropiada conteniendo 0.05 a 4.5 µg de F) es tratada potenciométricamente con soln. de La (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, usando un electrodo selectivo para F<sup>-</sup>.

J. W. PRICE

6B70. Medida por activación neutrónica del fluor contenido en uranio y plutonio. Melent'ev, V.I. y Ovechkin, V.V. Atomn. Energ; 1975, 38 (4), 263-264 (en Ruso).-- La muestra es sellada en una caja de polietileno rodeada por

una capa de cadmio de 0.3 de gruesa, se reduce el nivel de  $\beta$  y  $\gamma$  -radiación de los productos de fusión. Después de la irradiación con  $\approx 5$  MeV neutrones de la fuente de  $\text{Pu}^{238}\text{-Be}$ , la muestra se transfiere neumáticamente a un registrador  $\gamma$ -espectrómetro con un chispeador de NaI (Tl) para medir el  $\text{N}^{16}$ -formado de  $\text{F}^{19}$  (pico a  $\approx 6$  MeV). Los resultados son dados para la determinación de F en  $\text{UF}_4\text{-UO}_2$ , U-PTFE,  $\text{PuF}_3$ ,  $\text{PuO}_2\text{-Na}_2$   $\text{-Na}_2\text{PuF}_6$ ) y Pu-PTFE. Los límites más bajos de detección, para el aparato y las condiciones usadas, fueron  $2.5 \times 10^{-2}$  y  $4.8 \times 10^{-2}\%$  (w/w) para uranio y plutonio, respectivamente.

C.D. KOPKIN.

5B65. Métodos de prueba para criolita. British Standards Institution. (a Park St., London, W1A2BS). BS 5050; - 1974, 16pp.- Se dan métodos para la preparación y almacenaje de una muestra cruda y una muestra analítica, y para la determinación de  $\text{SiO}_2$  (espectrofotométricamente) reducido como molibdosilicato), F (por destilación de  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  y titulando con soln. de  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ), Fe (por espectrofotometría del complejo de  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-1,10-fen}$ antrolina), Na (por fotometría de flama) y Al (por cualquiera de los siguientes, gravimetría con 8-hidroxiquinolina, o por análisis de activación neutrónica). El método es aplicable a criolita natural o artificial teniendo un radio de NaF a  $\text{AlF}_3$  entre 1.7 y 3.

R. L. JORDAN

5J64. La aproximación no-lineal en espectrografía de rayos X. Plesch, R. (Siemens A. G., Bereich Mess. u. Prozesstech., Karlsruhe, W. Germany), Z. analyt. Chem, 1974, - 272 (1), 6-10 (en Alemán).- Se describe un procedimiento para la reducción, a una regresión lineal para dos constantes, de una aproximación hiperbólica para la relación entre intensidades y concentraciones del elemento. El método requiere solo un calculador no programable, es independiente de tiem-

pos muertos y dá buenos resultado para materiales de intensidad no conocida a fondo. La técnica es ejemplificada por referencia a la determinación de criolita, Fe y Cu en soln.-acuosa, S y P en petróleo, por ejemplo.

3B115. Respuesta cuantitativa para fluor-cloro en escudo de gas inerte. Grove, E.L. y Loseke, W.A. (Illinois - Inst. Technol. Res., Chicago, U.S.A.). Appl. Spectrosc., - - 1974, 28 (4), 373-374.- Se observaron líneas espectrales persistentes de F y Cl por un método del plato móvil cuando se conocía la concentración de los freones 11 y 14C (dicloro difluoro y tetrafluoro metano, respectivamente) en He, como fuente de F y Cl, fueron excitados en un marco escudado de tungsteno con He o mezclas de He-Ar (Loseke y Grove, Analyt. Abstr; 1973, 24, 2170). Las líneas más persistentes fueron para en Cl 8376.0 y 8586.0 A°, y para el F 6856.0 y 6902.5 - A°; estas líneas de cloro y la de F en 6856.0A° fueron también las más intensas. Para el trabajo cuantitativo, Ar fue usado como estándar interno. Se han preparado gráficas analíticas para F (radio de intensidad de la línea de 6856.0A° (o la línea de 7398.7) y una línea selecta de Ar contra la concentración del F (en p.p.m.) y para Cl el radio de intensidades de la línea de 8376.0A° y una línea selecta de Ar contra la concentración del Cl (en p.p.m.).

W.C.D.

6B178. Descomposición de muestras inorgánicas conteniendo F. Shiraishi, Naosuke; Hisayuki, Tsuneyoshi y Kodama, Kasunobu (Central Glass Co. Ltd., Taki-gun, Mie, Japan). Japan Analyst, 1974, 23 (5), 453-458 (en Japonés).- Métodos examinados para la descomposición de tales muestras para la determinación subsecuente de F fueron (i) fusión con un moderador (por ejemplo, 10 envolturas) y exceso de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , (ii) fusión con 20 envolturas o mayor cantidad de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , (iii) fu-

sión con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{SiO}_2$ , (iv) Destilación. Basado en el en-  
 cuentro del examen del fundido por difracción por rayos X -  
 y por análisis químicos, los métodos son recomendados para -  
 descomponer u analizar varios tipos de muestras. Fluorita y  
 hexafluorosilicato de sodio se pueden someter a destilación-  
 en un medio de  $\text{HClO}_4$  y la titulación de F se hace con soln.-  
 de Th. El método para criolita es similar pero con la desti-  
 lación de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Las rocas fosfóricas se pueden di-  
 solver con  $\text{HCl}$  diluido, el vidrio se puede fundir con  $\text{NaOH}$  y  
 agua, y se puede concentrar por evaporación, el  $\text{F}^-$  en cada -  
 caso se determinó con un electrodo selectivo para  $\text{F}^-$ . Mues-  
 tras de fluoruro de aluminio son fundidas totalmente con - -  
 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , el fundido se llevó a destilación en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; -  
 el  $\text{F}^-$  se tituló con soln. de Th.

From. AUTHORS' SUMMARY

## BIBLIOGRAFIA

- 1) Bargalló, M.  
Tratado de química inorgánica  
Primera Ed.  
Ed. Porrúa S.A.  
México D.F. (1962).
- 2) Cotton, F.A. y G. Wilkinson.  
Química inorgánica avanzada  
Segunda, Ed.  
Ed. Limusa-Wiley, S.A.  
México (1973)
- 3) Masceldine, R.N. y A.G. Sharpe  
Fluorine and its compounds  
Cap. I y II  
Methuen & Co. L.T.D.  
London (1947)
- 4) Partington, J.R.  
Testbook of inorganic chemistry  
Sexta Ed.  
Mc. Millan & Co.  
London (1950)
- 5) Simons, J.H.  
Fluorine chemistry  
Academic press inc. publishers  
N.Y. (1950)