

Zeitschrift:	Bulletin der Schweizerischen Akademie der Medizinischen Wissenschaften = Bulletin de l'Académie suisse des sciences médicales = Bollettino dell' Accademia svizzera delle scienze mediche
Herausgeber:	Schweizerische Akademie der Medizinischen Wissenschaften
Band:	10 (1954)
Heft:	3-4
Artikel:	Les diverses méthodes de dosage du fluor
Autor:	Epars, Liliane
DOI:	https://doi.org/10.5169/seals-307184

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 30.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Travail effectué pour le compte de la Commission pour les recherches sur le fluor,
à l'Ecole de Chimie de l'Université de Genève

Les diverses méthodes de dosage du fluor

Par Liliane Epars, Dr. chim., Genève

(Communication No 11 de la commission pour les recherches sur le fluor)

Le dosage du fluor se fait presque toujours en deux temps: I. libération du fluor; II. dosage proprement dit de cet anion.

I. Libération du fluor

Nous traiterons d'abord des méthodes de libération.

Toutes les méthodes de dosage du fluor, à l'exception de une ou deux, exigent une libération préalable de l'ion fluor, lorsqu'il se trouve dans un milieu inorganique ou organique concentré. Le procédé de libération le plus courant est la distillation.

La distillation était déjà utilisée par Carnot (1) qui entraînait le fluor sous forme de fluorure de silicium en attaquant la substance à analyser par l'acide sulfurique, en présence d'acide silicique. Vassilieff et Martianoff (2) apportèrent quelques modifications, mais ce procédé restait inapplicable à un microdosage. D'autres auteurs tels que Wöhler et Fresenius (3, 4) libéraient également le fluor sous forme de SiF_4 et吸收aient ce gaz sur de la pierre ponce humide. La teneur en fluor était déterminée par pesée. Brandl (5), Daniel (6) et Drawe (7) cherchèrent à augmenter la sensibilité et la précision de la méthode, mais, lorsque la teneur en fluor diminue, comme la quantité d'absorbant reste considérable, les erreurs deviennent très grandes.

Des méthodes plus récentes de libération de fluor nous citerons les principes fondamentaux.

1er principe

a) *Libération du fluor sous forme de SiF_4 transformé en H_2/SiF_6 ou en K_2/SiF_6 suivant le besoin du dosage (8, 9, 10, 11, 12, 13)*

Cette libération se fait le plus souvent par distillation, en milieu sulfurique, de la substance à analyser, sans calcination préalable. Par contre,

cette dernière est recommandée par *Wagner* et *Ross* pour les matières organiques.

Les différents auteurs ont apporté une modification à l'appareillage de Fresenius afin de diminuer les pertes en F' et d'augmenter la sensibilité de la méthode. *Armstrong* (14) réduit au maximum le volume de l'appareillage, mais le principe de la distillation reste le même, sans calcination préalable. Pour *Mayrhofer* et *Vasitzky* (15) cette calcination s'impose pour les matières organiques.

Par le procédé *Penfield*, selon *Traedwell* et *Koch*, le pourcentage d'erreur s'élève à 1% pour les macroquantités et à plusieurs pourcents pour les microquantités. Le procédé Armstrong permet, par contre, de doser 20–50 mg de F' avec moins de 0,25% d'erreur. Nous constatons que ces méthodes sont encore trop grossières pour permettre le dosage de γ de F' avec une précision acceptable.

Inconvénients de ces méthodes

Lors de la distillation, il y a passage de SO₃ dans le distillat, d'où formation de H₂SO₄, gênant de nombreux dosages. D'autre part, l'élimination de CO₂ et de SO₃, du distillat, par ébullition, provoque des pertes en fluor. Les Cl' et NO₃' libérés augmentent également l'acidité du distillat (16).

La calcination préalable, qui a pour but d'oxyder la matière organique, afin d'éviter une réduction de H₂SO₄ en SO₂ pendant la distillation, entraîne toujours des pertes en fluor. Pour y remédier, *Rosanow* (17) utilise du CrO₃ ou du K₂Cr₂O₇ qu'il ajoute à l'acide sulfurique au moment de la distillation (18).

Enfin, certaines formes de l'acide silicique provoquent des pertes en fluor par formation de SiO₂F, solide non volatil (19). Dans les cas de substances à haute teneur en silice, il est préférable de faire une désagrégation préalable afin d'éliminer la silice.

2e principe

b) *Méthode de Willard et Winter*, spécialement utilisée pour doser le fluor en présence de l'anion phosphorique. On attaque la substance par l'acide perchlorique en présence d'acide silicique. L'acide fluosilicique (H₂[SiF₆]) formé est entraîné par la vapeur d'eau (20).

Cette méthode, plus précise, selon les auteurs, que la précédente, présente cependant quelques désavantages. Généralement PO₄⁻³ est partiellement entraîné pendant la distillation et gêne presque toutes les méthodes de dosage. Il est donc nécessaire d'alcaliniser le distillat et de procéder à une seconde distillation.

La présence simultanée de matières organiques et d'acide perchlorique peut être la cause d'explosion si on élève trop brusquement la température.

Parmi les ions gênants, il faut citer Al^{+3} , BO_3^{-3} et certaines formes de l'acide silicique. En recueillant un plus grand volume de distillat, on élimine l'action de ce dernier (21).

Selon *Churchill* et ses collaborateurs, le seul moyen efficace d'éliminer l'ion PO_4^{-3} consiste à distiller une première fois la substance en milieu sulfurique et, après une neutralisation du distillat, une deuxième fois en milieu perchlorique. De cette façon, on élimine SO_3 et PO_4^{-3} (22). En présence de matières organiques, ces auteurs préfèrent la calcination préalable, puis la distillation en milieu perchlorique au-dessous de 135° C (23, 24).

Boruff et *Abbott* (25) libèrent le fluor contenu dans l'eau selon la méthode de *Willard* et *Winter*.

Modifications apportées à la précédente méthode

Ces modifications, apportées surtout à l'appareillage, ont pour but de régulariser la température de distillation en plaçant le ballon à distiller dans un thermostat, par exemple (26, 27), ou en utilisant un appareil dont toutes les parties soient également bonnes conductrices de la chaleur afin d'éviter de brusques variations de température (28, 29), ou encore en changeant le liquide utilisé dans la chambre de chauffe du ballon à distiller (30, 31, 32).

Smith et *Gardner* (33) effectuent, entre les deux distillations, une calcination du premier distillat évaporé à sec, en présence de CaO .

Dahle et *Wichmann* font une étude critique de ces méthodes de distillation et constatent que le rendement en fluor, par centimètre cube de distillat, diminue lorsque le volume à distiller augmente. Ce même rendement augmente avec un accroissement de la température de distillation. Enfin, la distillation en milieu sulfurique donne de meilleurs résultats qu'en milieu perchlorique ou phosphorique (34).

c) Tenant compte de ces remarques, *von Fellenberg* a mis au point un microdosage de fluor dans les denrées alimentaires. Il pratique une distillation en milieu sulfurique en présence de quartz pulvérisé et de charbon de sucre. Il établit un facteur de perte pendant la distillation en fonction de la teneur en fluor de la substance (35). On constate que, proportionnellement, cette perte augmente lorsque la teneur en fluor diminue. Si l'anion phosphorique est présent, l'auteur recommande une double distillation (36).

d) Méthodes de libération du fluor n'utilisant pas la distillation

Ces méthodes sont principalement basées sur la calcination.

Schlæmer évapore la substance en présence de sulfate de cuivre et de lait de chaux (pH 9-10), puis il calcine le résidu sec 10 minutes à 650° C. C'est sur les cendres qu'il effectue l'analyse (37).

Belcher détruit la matière organique par fusion en présence de sodium ou de potassium métallique, puis il libère le fluor par combustion dans une bombe de Ni (38).

Salsbury et ses collaborateurs traitent les composés organiques du fluor par une solution alcoolique de sodium métallique portée à ébullition. Le fluorure de sodium formé est extrait par l'eau. Si les composés organiques du fluor sont solubles dans l'eau, on peut en extraire le fluor par le métaiodate de potassium (39).

Plusieurs auteurs calcinent la substance dans un courant d'oxygène. L'analyse est effectuée sur le résidu de la combustion après une distillation (40) ou sans distillation (41), et sur les gaz recueillis pendant la combustion (42, 43, 44).

Enfin, on peut encore libérer le fluor en calcinant la substance dans une bombe sous 20 atm. de pression d'oxygène (45).

Pour ces méthodes, le moyen le plus sûr d'éviter des pertes en fluor est de faire l'analyse sur le résidu de la calcination d'une part, et sur les gaz recueillis pendant la combustion. D'autre part, si la combustion est totale, il semble bien que tout le fluor soit libéré, quelle que soit la forme sous laquelle il était fixé. On évite, ainsi, d'ajouter à la perte par calcination, une perte par distillation.

II. Dosage du fluor libéré

Ces méthodes seront groupées suivant le principe fondamental sur lequel elles sont basées.

1. Méthode utilisant comme réactif le zirconium

Dosage du fluor par formation d'une laque rouge-violet entre l'oxychlorure de zirconium et l'alizarine sulfonate de sodium. Cette laque est détruite en présence de l'ion F' par formation de $[ZrF_6]^{''}$ incolore.

C'est de *Bær* (1) qui a mis au point cette réaction qualitative pour le microdosage du fluor. Non seulement le fluor, mais d'autres complexes de cet anion, moins stables que celui de zirconium peuvent détruire la laque.

Cependant, le dosage indirect qu'il utilise, c'est-à-dire, la titration de solutions fluorées par la laque Zr-Alizarine, offre une moins grande précision que d'autres méthodes directes proposées ci-dessous. La méthode de *Thompson* et *Taylor*, utilisée pour le dosage du fluor dans l'eau de mer, consiste à additionner une solution de laque de concentration déterminée d'une quantité connue de la solution fluorée à analyser. Après 4 heures, cette solution est comparée à une solution étalon. Les ions Cl' et SO₄''

étant gênants, on les introduit en même concentration dans la solution étalon afin d'en éliminer les effets (2). On peut ainsi doser de 1–5 mg de F' avec une précision de $\pm 0,05$ mg. *Remarque:* La réaction de formation du $[ZrF_6]^{''}$ est facilitée par l'élévation de la température. Elle demande 36–48 heures pour être quantitative à 20° C.

Le procédé de *Sanchis* (3) applicable au dosage du fluor dans l'eau potable, n'apporte pas d'amélioration. Il constate que l'ion sulfurique précipité sous forme de sulfate de barium n'est pas recommandable et qu'il est préférable de l'introduire en quantité connue dans la solution étalon. Limite de sensibilité: 0,3 mg F'.

Harris et *Christiansen* arrivent à doser 0,003 % de fluor en comparant la solution à analyser avec une série de solutions étalons contenant de 0–300 γ de F'. L'écart entre deux solutions doit être au minimum de 10 γ pour provoquer une différence de coloration sensible (4).

Elvove constate qu'on augmente la sensibilité de la méthode en utilisant des solutions plus acides (5).

Selon *Nölke*, un dosage volumétrique peut donner d'excellents résultats, à condition que le point de virage soit très net. Il cherche donc à mettre en évidence l'apparition de l'alizarinesulfonate de sodium libéré en titrant en présence d'alcool amylique dans lequel il est soluble, la laque étant totalement insoluble dans ce milieu. La réaction n'étant pas absolument steuchiométrique, mais parfaitement reproductible, il faut établir une courbe d'étalonnage. On peut ainsi doser de 1–40 mg F' (6).

D'autres auteurs remplacent l'alizarine sulfonate de sodium par la chinalizarine (1,2,5,8-tétraoxyanthrachinone) qui permet de comparer avec la solution étalon 20 minutes après la mise en présence des réactifs (7).

Kolthoff et *Stansby* proposent la purpurine (1,2,4-trioxyanthraquinone). Ils titrent une solution contenant la substance à analyser, plus une quantité connue de purpurine, par une solution titrée de zirconium jusqu'à obtention d'une coloration égale à celle de la solution étalon. Cette méthode nécessite un essai à blanc. Le pH et la vitesse de titration jouent un rôle considérable. On peut obtenir une précision de +4 % à —1 % pour plus de 0,05 mg de fluor (8). En modifiant quelque peu la technique, ces auteurs peuvent doser de 0,01–0,05 mg de F' avec une précision de 10 % (9).

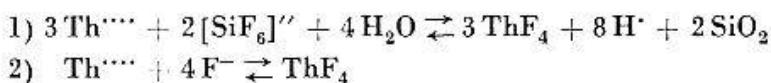
Ions gênant les méthodes précitées: $SO_4^{''}$, $PO_4^{'''}$, $Al^{'''}$, $Fe^{'''}$, tout ion coloré, auxquels il faut ajouter $(COO)_2^{''}$, NO_3' et $BO_3^{'''}$ pour le procédé de *Kolthoff* et *Stansby*.

La méthode la plus sensible est celle proposée par *Jackl*: elle permet de doser jusqu'à 1 γ F'. Il établit de façon tout à fait précise les conditions de colorimétrie, longueur d'onde des filtres et dimensions des cuves utilisées (10).

2. Méthodes utilisant comme réactif le thorium

Willard et Winter ont basé le dosage du fluor sur le principe suivant: La solution à analyser est titrée par une solution d'un sel de thorium en présence d'un indicateur, la laque Zr-ac. alizarine sulfonique. Le fluorure de thorium précipite car il est insoluble dans un milieu alcoolique à 50%. La fin de la réaction est marquée par l'apparition d'une coloration rouge-violet, due à la laque Th-ac. alizarine sulfonique. En tenant compte des pertes dues à la distillation, l'erreur s'élève à +0,4-2,3% pour 0,15 à 15 mg de fluor. Un essai à blanc est nécessaire; le virage n'est net que si la concentration en thorium n'est pas trop élevée. Tous les ions pouvant réagir, soit avec le fluor, soit avec le thorium, sont gênants (11).

Selon Frers et Lauckner, la titration du fluorure de sodium ou du silico-fluorure de sodium par le thorium est différente.



Ils constatent que le pH joue un rôle dans l'équilibre de la première réaction. Ils sont d'avis que la solution de thorium vérifiée au moyen de fluorure de sodium ne peut être utilisée sans erreur pour doser une solution de $[\text{SiF}_6]''$.

D'autre part, selon la réaction suivante:



l'augmentation de concentration de l'indicateur abaisse la demande en thorium, tandis que l'augmentation de la concentration en fluor et en ions H^+ déplace l'équilibre vers la gauche (12). Ils recommandent donc la titration à un pH très précis et constant.

Armstrong (13) renonce à la solution alcoolique, mais attire l'attention sur la nécessité de travailler en présence d'un tampon et d'utiliser une solution de référence. Les réactifs restent les mêmes, seul l'indicateur change: il utilise l'alizarine-sulfonate de sodium. Les ions Cl' sont éliminés par précipitation au moyen du perchlorate d'argent fraîchement préparé, et la solution de référence est composée d'une solution de nitrate de cobalt et de bichromate de sodium. Ici encore, un essai à blanc s'impose. Selon McClure, 5-10 γ constituent la limite de sensibilité de cette méthode, tandis que, selon l'auteur, on peut doser jusqu'à 0,5 γ F'.

Hoskins et Ferris (14) utilisent les mêmes réactifs, mais dans des conditions de pH très précises, en solution tampon et en présence d'une quantité connue et toujours constante d'indicateur. La précision est de +4-3 γ pour 60-760 γ dans un volume de 25 cm³. Les ions gênants sont $\text{SO}_4^{''}$, PO_4''' , Cl' et ClO_4' .

D'autres procédés proposés par *Geyer* (15), *Rowley* et *Churchill* (16) ou encore *Stevens* (17) n'apportent pas d'amélioration. Ils peuvent doser plus de 1 mg avec 1–2 % d'erreur.

Von Fellenberg, par contre, met au point un dosage, qui permet de déterminer quelques γ de F'. Le principe de base reste le même, mais tous ces dosages sont précédés d'un essai à blanc complet (distillation et dosage) et il titre avec une solution de thorium plus diluée, c'est-à-dire, 0,01 N. (18).

D'après *Clément*, la proportionnalité entre le nombre de cm³ de la solution de thorium et la concentration en fluor n'est vraie qu'entre 5 et 20 γ . Au moyen de courbes d'étalonnage, la méthode serait applicable entre 10 et 40 γ , avec une erreur de 3 %. Toujours sur le même principe de base, *Icken* et *Blank* (19) dosent colorimétriquement le fluor, au moyen d'un appareil *Beckmann*, d'où augmentation de la sensibilité et possibilité de doser de 0–100 γ F'.

Williams (20) change d'indicateur et utilise le 2,5-dinitrophénol et titre par une solution acide de thorium dont la ionisation est contrôlée par NaCl. Tandis que *Milton* (21) emploie, comme indicateur, le bleu brillant Solochrome BS ou acide sulfo-dichloroxy-diméthylfuchsine dicarbonique, dont le virage très net augmente la précision du dosage. Domaine d'application : de 3–100 γ avec une erreur de $\pm 0,5\%$ (22).

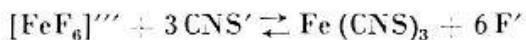
3. Dosage du fluor par les sels ferriques

Cette méthode de *Greef* (21) est basée sur la réaction suivante :



La solution de fluor est titrée par FeCl₃ en présence de KCNS et d'un mélange alcool-éther, couche non miscible à l'eau dans laquelle le rhodanate de fer seul est soluble et qui se colore en rose lorsque la réaction est terminée (23).

Traedwell et *Köhl* (23) déconseillent cette méthode pour des quantités de fluor inférieures à 20 mg, car les ions étrangers perturbent trop facilement la réaction. Elle n'est applicable valablement que sur des solutions aqueuses de fluor. La précision du résultat dépend de l'équilibre



La quantité de FeCl₃ à ajouter est donc fonction de la concentration de CNS', et en milieu fortement dilué, l'hydrolyse de Fe⁺³ gêne le virage (25, 26, 27).

Fairchild (28) modifie le procédé *Greef*, selon une méthode proposée par *Knobloch*: Il titre l'excès de FeCl₃ par iodométrie. Malheureusement,

elle est inutilisable pour l'eau dont les ions sulfates gênent la réaction entre Fe^{+++} et I' .

Forster (29) utilise, pour son dosage, la décoloration du rhodanate ferrique par le fluor, mais la diminution d'intensité de coloration n'est pas directement proportionnelle à la concentration du fluor. La présence de $\text{SO}_4^{''}$ est gênante, mais un excès de FeCl_3 peut y parer. On peut doser ainsi de 0,025–0,45 mg de F' avec une erreur de 10 à 20% suivant les quantités. PO_4''' , BO_3''' et surtout $\text{SO}_4^{''}$ et Cl' gênent.

La détermination potentiométrique de la fin de titration du fluor par le chlorure ferrique donne d'excellents résultats (30). Le Fe^{+++} en excès donne avec Fe^{++} présent dans la solution un couple oxydoréducteur $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$, d'où saut de potentiel très marqué. Par contre, les fluorures de silicium ne sont pas dosables par cette méthode.

Armstrong (31) utilise la décomposition de l'acétylacétonate ferrique coloré, par le fluor, et compare colorimétriquement les intensités de coloration de la solution inconnue et de la solution étalon. L'erreur est de 2% pour des quantités de fluor comprises entre 0,5 et 0,05 mg. Le NaCl et le Na_2SO_4 gênent, ainsi que les ions complexant le fluor et le fer ferrique.

Le dosage colorimétrique du fluor au moyen de l'acide 7-iodo-8-oxy-chinoléine-5-sulfonique et du fer ferrique est applicable à des solutions de fluor dont la concentration peut varier de 10 à 1 pour million avec une précision de +0,7 à –0,3% (32, 33). On peut diminuer l'erreur en utilisant un spectrophotomètre à cellules photoélectriques.

Le dosage colorimétrique au moyen du salicylate ferrique, basé sur la décomposition de ce complexe par le fluor, atteint le maximum de sensibilité lorsque la concentration du complexe et celle de l'acide salicylique sont équimoléculaires et minimums. Le pH doit être exactement déterminé. PO_4''' , $\text{SO}_4^{''}$, ainsi que tous les ions pouvant réagir avec le fluor, le fer ou l'acide salicylique gênent la réaction (34).

4. Méthode colorimétrique au peroxyulfate de titane

Steiger utilise, ici, la décoloration, par le fluor, du composé jaune: le peroxyulfate de titane. Cette méthode étudiée par plusieurs auteurs (35, 36, 37, 38) permet de doser de 10–150 γ de F' avec une précision de ±4 γ. Seuls les ions Al^{+++} et Fe^{+++} gênent et doivent être éliminés préalablement. Quant au PO_4''' , *Wenger, Monnier et Vaucher* (39) ont établi une méthode de dosage du fluor en présence de cet ion. Ils peuvent ainsi déterminer la teneur en fluor des dents sans distillation ou calcination préalable. Le pH joue un rôle des plus importants et doit être exactement fixé avant la mesure colorimétrique (40, 41, 42).

5. Dosage du fluor par les sels trivalents tels que les sels d'aluminium en solution neutre (43) ou en solution basique (44)

Ces dosages ne sont pas très sensibles et ne permettent pas de doser moins de 1 mg de F'.

Oschrowitch utilise une méthode basée sur la décoloration du complexe Al-aluminon par le fluor, tandis que *Saylor* et *Larkin* emploient le complexe Al-Eriochromcyanine (45, 46).

Enfin, il est encore possible de doser le fluor au moyen de sels d'aluminium par conductométrie: La conductibilité passe par un minimum au point de virage. On peut doser ainsi plus de 250 γ avec une erreur de $\pm 1\%$ et de 12–250 γ avec une erreur de $\pm 5\%$ (47).

A côté de ces méthodes chimiques classiques, nous signalerons des méthodes moins générales mais qui peuvent donner de bons résultats.

C'est le dosage du fluor par les sels de Ce III, qui forme avec F' un composé très peu soluble CeF_3 . La fin du dosage est déterminée potentiométriquement par une électrode au $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (48). On ne peut cependant pas doser moins de 0,1 mg de F' et tous les ions formant des composés stables avec Ce III gênent, ainsi qu'une trop grande concentration en autres sels, qui rendent alors les sauts de potentiel moins nets.

Le dosage potentiométrique du fluor par U^{+4} est rendu possible grâce à la formation d'un composé insoluble du type Me I (UF_5) avec U^{+4} , alors que U^{+6} ne donne ni sel insoluble ni complexe avec le fluor, d'où utilisation du potentiel oxydoréducteur du couple $\text{U}^{+4}/\text{U}^{+6}$ (49). Domaine d'application: 20–200 mg F' avec une erreur de $\pm 0,4\%$.

Langer propose un dosage polarographique du fluor par une solution de thorium. Il constate que de nombreux ions gênent, par contre, l'alcool précise le saut (50). Le dosage polarographique de *Mac Nulty* est basé sur la décomposition de la laque Al-Solochrome violet RS (sulfo-2-hydroxy- α -benzène-azo-2-naphtol) par le fluor (51), tandis que celui de *Willard* et *Dean* est basé sur la destruction de la laque Al-pontachrome violet SW (52). Ces méthodes très sensibles sont difficiles à appliquer à des solutions contenant de nombreux ions étrangers.

Le dosage ampérométrique de *Castor* et *Saylor* (53) est basé sur le comportement polarographique du pontachrome violet SW qui, en présence d'aluminium, forme un colorant. L'addition de fluor provoque la décomposition de ce complexe. Ce procédé est basé sur la diminution du courant de diffusion du complexe qui est proportionnel à la concentration de l'aluminium. En présence de fluor, il y a formation de fluorure d'aluminium très stable, d'où diminution de la concentration des ions

aluminium, décomposition du complexe et libération du colorant avec augmentation correspondante de son courant de diffusion.

Luzina dose ampérométriquement le fluor par une solution de Thorium (54), tandis que *Petrow* le dose sous forme de chlorofluorure de plomb (55).

Signalons aussi les méthodes spectrographiques :

Petrey propose un dosage spectrographique de F' sous forme de CaF₂. Dans l'étincelle ou l'arc électrique apparaît une bande à 5291 Å. On peut doser de 0,05–1,5 % de F' et au minimum 100 γ (56).

Paul fait un dosage indirect du fluor par les spectres d'émission de Si et peut doser par ce moyen 13 γ de F' avec une précision de 15–20 % (57), tandis que *Gatterer* pratique une évaporation et ionisation de la prise de fluor dans un champ magnétique à haute fréquence. L'ion fluor donne des bandes entre 2500 et 7000 Å. Pour 0,01 % de fluor, il constate une erreur de 10 % (58).

Willard et *Horton* (59, 60, 61) proposent également une méthode fluorimétrique pour le dosage du fluor par le thorium en présence d'un indicateur de fluorescence, la quercétine, ou encore en mesurant fluorimétriquement la diminution de fluorescence de l'oxinate d'aluminium due à la présence de fluor.

Notons, pour terminer, un procédé biologique proposé par *Stettler*, basé sur l'action perturbatrice du fluor sur la phosphatase de la pomme de terre. C'est la méthode de beaucoup la plus sensible, puisqu'elle permet de doser 0,05–1 γ de F' avec une précision de ±1 % (62).

Conclusion

Comme la teneur en fluor est très souvent inférieure à 0,100 mg dans les produits d'origine végétale ou animale, ce sont les microméthodes qui retiendront plus particulièrement notre attention.

La plupart des méthodes de dosage citées dans ce travail exigent une séparation préalable du fluor, car, en général, elles ne peuvent être appliquées en présence de ions tels que PO₄⁻³, SO₄⁻², Cl⁻, Fe⁺³, Al⁺³ etc., toujours présents dans les substances d'origine végétale ou animale. Par contre, le dosage du fluor par le peroxyulfate de titane n'est gêné que par le fer trivalent et l'aluminium, et peut être pratiqué directement sur l'eau, l'urine, les dents, sans calcination ou distillation préalable, d'où élimination d'une cause d'erreur. Il suffit de décolorer la substance à analyser, s'il y a lieu, et de la concentrer, d'où gain de temps, simplification des manipulations et bonne précision, l'erreur étant de 4 γ F' pour des quantités de fluor comprises entre 4 γ et 150 γ F'. D'autre part, les réactifs utilisés sont très stables et peuvent être conservés 6 mois sans

altération. Cette méthode rapide, spécialement recommandée dans les trois cas mentionnés ci-dessus, exige, par contre, un colorimètre sensible et précis à cellules photoélectriques.

S'il s'agit d'un liquide biologique tel que le sang, aucune méthode, à notre connaissance, n'est applicable directement, elles doivent toutes être précédées d'une destruction de la matière organique, au moins. On a alors, à notre disposition, la calcination et la distillation.

a) La calcination est plus délicate encore que la distillation. La majeure partie des pertes est due à un entraînement du fluor par les fumées (combustion trop rapide) et à une température trop élevée. Il convient donc, pour réduire cette erreur, de calciner la substance en enceinte fermée et de pratiquer le dosage sur le résidu et sur les gaz de combustion. Ce procédé n'élimine pas les ions PO_4^{-3} , SO_4^{-2} , Fe^{+3} , Al^{+3} etc. et ne permet pas l'application directe de la plupart des méthodes de dosage, à l'exception de celle utilisant le peroxyulfate de titane, par exemple.

b) La distillation permet d'obtenir une solution contenant, à côté du fluor, un minimum d'ions étrangers et pas d'ions gênants. Donc, dans ce cas, presque toutes les méthodes de dosage sont applicables. A condition de prendre les précautions signalées par plusieurs auteurs dont *Th. von Fellenberg*, ce procédé donne de bons résultats.

La libération du fluor, soit par calcination, soit par distillation, entraîne une erreur de quelques $\gamma \text{ F}'$, quelles que soient les précautions prises. D'autre part, le résultat de l'analyse n'est valable que si l'on a vérifié, par un essai à blanc, la teneur en fluor de tous les réactifs utilisés.

Pour la détermination du fluor dans le sang, nous avons obtenu de bons résultats, en calcinant la substance dans une bombe sous 20 atm. de pression d'oxygène et en dosant le résidu par le peroxyulfate de titane: erreur $\pm 6 \gamma \text{ F}'$ pour des quantités de fluor comprises entre 10 γ et 150 γ de F' .

Pour tous ces dosages, on aura avantage, chaque fois que c'est possible, à réduire le nombre de manipulations, car chacune d'elles entraîne une erreur de quelques $\gamma \text{ F}'$.

Schlußfolgerung

Da der Fluorgehalt in pflanzlichen und tierischen Produkten sehr oft weniger als 0,100 mg beträgt, richten wir unser Augenmerk besonders auf die Mikromethoden.

Bei den meisten in dieser Arbeit angegebenen Bestimmungsmethoden ist eine vorangehende Abtrennung des Fluors notwendig, da sie in Gegenwart von andern Ionen wie PO_4^{-3} , SO_4^{-2} , Cl^- , Fe^{+3} , Al^{+3} usw., die in pflanzlichen und tierischen Substanzen immer vorhanden sind, in der

Regel nicht angewendet werden können. Hingegen wirken bei der Fluorbestimmung mittels Titanperoxysulfat nur das dreiwertige Eisen und das Aluminium störend; diese Methode kann daher bei Wasser, im Urin, an den Zähnen direkt, d. h. ohne vorangehende Calcinierung oder Destillation ausgeführt werden. Damit ist eine Fehlerquelle ausgeschaltet. Es genügt, die zu analysierende Substanz zu entfärbten, so es angezeigt ist, und sie zu konzentrieren, wodurch ein Zeitgewinn, eine Vereinfachung des Arbeitsganges und eine gute Präzision erreicht werden. Bei Fluormengen von 4γ bis 150γ F' beträgt der Fehler nur 4γ F'. Anderseits sind die benötigten Reagentien sehr stabil und können sechs Monate aufbewahrt werden ohne Veränderungen zu erleiden. Bei dieser raschen Methode, welche in den drei oben erwähnten Fällen besonders zu empfehlen ist, wird hingegen ein sensibles, präzises und mit photoelektrischen Zellen versehenes Kolorimeter benötigt.

Bei einer biologischen Flüssigkeit wie beim Blut z. B. kann unseres Wissens keine Methode direkt angewendet werden; bei allen muß mindestens eine Zerstörung der organischen Substanz vorangehen, wofür uns die Calcinierung und die Destillation zur Verfügung stehen.

a) Die Calcinierung ist noch empfindlicher als die Destillation. Der größte Teil des Fluorverlustes ist auf das Mitgerissenwerden durch die Dämpfe (zu rasche Verbrennung) und auf zu hohe Wärmeentwicklung zurückzuführen. Um diesem Fehler zu begegnen, ist es angezeigt, die Substanz in einem geschlossenen Behälter zu verkalken und die Bestimmung am Rückstand und an den Verbrennungsgasen vorzunehmen. Durch dieses Vorgehen werden die $\text{PO}_4^{=3}$, $\text{SO}_4^{=2}$, Fe^{+3} , Al^{+3} usw. -Ionen nicht ausgeschieden. Eine direkte Anwendung der meisten Bestimmungsmethoden, außer z. B. derjenigen mit Verwendung von Titanperoxysulfat ist deshalb nicht möglich.

b) Durch die Destillation erhält man eine Lösung, die neben Fluor nur ein Minimum an fremden und keinerlei störende Ionen enthält. In diesem Falle sind daher fast alle Bestimmungsmethoden anwendbar. Wenn die von verschiedenen Autoren, z. B. von *Th. von Fellenberg*, erwähnten Vorsichtsmaßnahmen eingehalten werden, zeitigt dieses Vorgehen gute Resultate. Die Freisetzung des Fluors mittels Calcinierung oder Destillation bringt, gleichgültig, welches die vorgenommenen Vorsichtsmaßnahmen auch seien, einen Fehler von einigen γ F' mit sich. Anderseits ist das Resultat der Analyse nur brauchbar, wenn man durch einen Leerversuch den Fluorgehalt aller verwendeten Reagentien bestimmt hat.

Bei der Bestimmung des Fluorgehaltes im Blut ergab die Calcination der Substanz in einer Bombe unter 20 Atmosphären Sauerstoffdruck und die Bestimmung des Rückstandes mittels Titanperoxysulfat bei einem

Fehler von $\pm 6 \gamma F'$ für Fluormengen zwischen 10γ und $150 \gamma F'$ gute Resultate.

Bei all diesen Bestimmungen wird es von Vorteil sein, die Zahl der Arbeitsgänge wenn immer möglich herabzusetzen, denn ein jeder bringt eine Fehlerquelle von einigen $\gamma F'$ mit sich.

Conclusioni

Dato che il contenuto in fluoro nei prodotti di origine vegetale o animale, è spesso inferiore a $0,1 \text{ mg}$ noi ci occuperemo soprattutto delle microanalisi. La maggior parte dei metodi di dosaggio citati in questo lavoro esigono una separazione preliminare del fluoro, perché essi non possono generalmente essere applicati in presenza di ioni come PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- , Fe^{+3} , Al^{+3} ecc., che sono sempre presenti nelle sostanze di origine vegetale o animale. Il dosaggio del fluoro mediante perossisolfato di titanio invece non è disturbato che dal ferro trivale e l'alluminio, e può essere praticato direttamente, sull'acqua, l'orina, i denti, senza calcinazione o distillazione preliminare, per cui una causa di errore viene eliminata. Basta decolorare la sostanza da analizzare, se ce ne è bisogno, e di concentrarla, per cui ne risulta un certo guadagno di tempo, i metodi sono semplificati, si ottiene una buona precisione, l'errore essendo di $4 \gamma F'$ per delle quantità di fluoro varianti tra 4γ e $150 \gamma F'$. D'altra parte i reattivi utilizzati sono molto stabili e possono essere conservati 6 mesi senza che si alterino. Tale metodo rapido, specialmente raccomandato nei tre casi sopra citati, esige però un colorimetro sensibile e preciso a cellula fotoelettrica.

Se però si devono fare analisi nel sangue non esiste nessun metodo diretto; bisogna in ogni caso procedere prima alla distruzione delle sostanze organiche. Si deve in tale caso ricorrere alla calcinazione o alla distillazione.

a) La calcinazione è più delicata della distillazione. La maggioranza delle perdite è dovuta ad una dispersione del fluoro con il fumo (combustione rapidissima) e ad una temperatura troppo elevata. Conviene quindi per ridurre tale causa di errore, di calcinare la sostanza in ambiente chiuso e di praticare il dosaggio sul residuo e sui gas della combustione. Questo processo non elimina gli ioni PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Fe^{+3} , Al^{+3} ecc. e non permette nessun altro metodo di dosaggio all'infuori di quello basato sul perossisolfato di titanio.

b) La distillazione permette di ottenere una soluzione che contiene oltre al fluoro un minimo di ioni estranei dei quali nessuno che falsi i risultati. In tale caso dunque si può applicare qualsiasi metodo di dosaggio, a condizione però di prendere certe precauzioni segnalate da *Th. v. Fellenberg*.

La liberazione di fluoro, sia nella calcinazione come nella distillazione, implica un errore di qualche $\gamma F'$, qualunque siano le precauzioni prese.

D'altra parte é necessario prima di fare qualsiasi dosaggio di controllare il contenuto in fluoro dei reattivi impiegati.

Per il dosaggio del fluoro nel sangue noi abbiamo ottenuto dei buoni risultati calcinando la sostanza da esaminare in una bombola con una pressione di 20 atmosfere di O₂ e dosando il residuo con perossidato di titanio: errore $\pm 6 \gamma F'$ per le quantità di fluoro comprese tra 10 γ e 150 γ di F'. Per questi dosaggi si ha vantaggio di ridurre il numero delle manipolazioni al minimo, dato che ognuna di esse comporta una perdita di alcuni $\gamma F'$.

Summary

Since the fluorine content of products of animal and vegetable origin is very often less than 0.100 mg, it is mainly micro-methods which claim our attention.

The majority of the methods of estimation cited in this paper require a preliminary separation of fluorine, since generally speaking they cannot be applied in the presence of ions such as PO₄⁻³, SO₄⁻², Cl⁻, Fe⁺³, Al⁺³, etc., which are always present in substances of vegetable or animal origin. On the other hand, the estimation of fluorine by titanium peroxy-sulphate is only inhibited by trivalent iron and aluminium, and can be used directly for water, urine, teeth, without preliminary calcination or distillation, which eliminates one source of error. It is sufficient to decolorise the substance to be analysed, if possible, and to concentrate it, which saves time, simplifies the manipulations and increases accuracy, the error being 4 $\gamma F'$ for quantities of fluorine between 4 $\gamma F'$ and 150 $\gamma F'$. On the other hand, the reagents used are very stable and can be kept for 6 months without alteration. This rapid method, which is specially to be recommended for the 3 cases mentioned above, requires, however, a sensitive and exact colorimetry with photo-electric cells.

In the case of a biological liquid such as blood, no method is directly applicable, so far as we know. All methods must be preceded by destruction of the organic matter at least. There are, therefore, at our disposal the processes of calcination and distillation.

a) Calcination is still more delicate than distillation. The major part of the losses are due to the carrying away of fluorine in the fumes (very rapid combustion) and to too high temperatures. It is possible to reduce this error by calcinating the substance in a closed vessel and to apply the estimation to the residue and to the combustion gas. This procedure does not eliminate the ions PO₄⁻³, SO₄⁻², Fe⁺³, Al⁺³, etc., and does not permit direct application of the majority of the methods of estimation, with the exception of those using titanium peroxy-sulphate.

b) Distillation makes it possible to obtain a solution containing, besides fluorine, a minimum of foreign ions and no disturbing ions. Thus, in this case, almost all the methods of estimation are applicable. On condition that the precautions urged by numerous authors, such as *Th. v. Fellenberg*, are observed, this procedure gives good results.

The liberation of fluorine, whether by calcination or distillation, entails an error of some γ F', whatever the precautions taken. Furthermore, the results of analysis are only valid if the fluorine content of all the reagents used has been verified by a blank assay.

For the determination of fluorine in blood, we have obtained good results by calcinating the substance in a bomb under 20 atmospheres pressure of oxygen and estimating the residue by tetanium peroxysulphate, the error being $\pm 6 \gamma$ F' for quantities of fluorine between 10 γ F' and 150 γ F'.

In all these estimations, it is of advantage to reduce as much as possible the number of manipulations, since each entails an error of some γ F'.

1. Carnot, A.: C. R. Acad. Sci. **114**, 750 (1892). - 2. Wassilieff, A. A., et Marianoff, N. N.: Z. analyt. Chem. **103**, 103-107 (1935). - 3. Wöhler, F.: Pogg. Ann. **48**, 87 (1939).
- 4. Fresenius, C. R.: Z. analyt. Chem. **5**, 190 (1866). - 5. Brandl, J.: Justus Liebigs Ann. Chem. **213** (1882). - 6. Daniel, K.: Z. anorg. Chem. **38**, 260 (1904). - 7. Draize, P.: Angew. Chem. **25**, 1371 (1912). - 8. Penfield, S.: Z. analyt. Chem. **21**, 120 (1882). - 9. Traedwell, F. P., et Koch, A. A.: Z. analyt. Chem. **43**, 494 (1904). - 10. Wagner, C. R., et Ross, W. R.: Industr. Engng Chem. **9**, 1116 (1917). - 11. Fresenius, C. R., et Schröder, L. K.: Z. analyt. Chem. **73**, 66 (1928). - 12. Rosanow, S. N.: Z. analyt. Chem. **78**, 321 (1929). - 13. Hartmann, H., et Chytrek, E., et Ammon, R.: Hoppe-Seyl. Z. physiol. Chem. **265**, 52 (1940). - 14. Armstrong, W. D.: Industr. Engng Chem. **5**, 315 (1935). - 15. Mayrhofer, A., et Wasitzky, A.: Mikrochemie **20**, 29 (1936). - 16. Wagner, C. R., et Ross, W. H.: Industr. Engng Chem. **9**, 1116 (1917). - 17. Rosanow, S. N.: Z. analyt. Chem. **102**, 328 (1935). - 18. Kallauner, O.: Chem. Zbl. **106** II, 2865 (1935). - 19. Reynolds, Ds., et Jacob, K. D.: Industr. Engng Chem. **3**, 366 (1931); Daniel K.: voir réf. 6. - 20. Willard, H. H., et Winter, O. B.: Industr. Engng Chem. **5**, 7 (1933). - 21. Richter, F.: Z. analyt. Chem. **124**, 192 (1942). - 22. Churchill, H. V., Bridges, R. W., et Rowley, R. J.: Industr. Engng Chem. **9**, 222 (1937). - 23. Reynolds, D. S.: Chem. Zbl. **106**, 2413 et 2095 (1935). - 24. Jackl, F.: Mikrochemie **32**, 195 (1944). - 25. Boruff, C. S., et Abbott, G. B.: Industr. Engng Chem. **5**, 236 (1933). - 26. Gilkey, W. K., Rohs, H. L., et Hansen, H. V.: Industr. Engng Chem. **8**, 150 (1936). - 27. Reynolds, D. S., Kershaw, J. B., et Jacob, K. D.: J. Ass. offic. agric. chem. **19**, 156 (1936). - 28. Huckabay, W. B., Welch, E. T., et Metler, A. V.: Analyt. Chem. **19**, 154 (1947). - 29. Snowdon, J. J., et Petrillo, V. C.: Z. analyt. Chem. **138**, 3, 224 (1953). - 30. Churchill, H. V.: Industr. Engng Chem. **17**, 720 (1945). - 31. Ballcro, H., et Kaufmann, O.: Z. analyt. Chem. **136**, 213 (1952). - 32. Harris, S. E., et Christiansen, W. G.: J. Amer. pharm. Ass. **25**, 306 (1936). - 33. Smith, Fr. A., et Gardner, D. E.: J. dent. Res. **182**, 30 (1951). - 34. Dahle, D., et Wichmann, H. J.: J. Ass. offic. agric. chem. **19**, 319 (1936); **20**, 297 (1937). - 35. v. Fellenberg, Th.: Mitt. Lebensmitt. **28**, 150 (1937); **29**, 276 (1938). - 36. v. Fellenberg, Th.: Z. analyt. Chem. **136**, 49 (1952). - 37. Schloemer, A.: Mikrochemie **31**, 123 (1943). - 38. Belcher, R., Tatlow, J. C., Elving, P. J., et Ligett, W. B.: Z. analyt. Chem. **137**/I, 45 (1952). - 39. Salsbury, J. M., Cole, J. W., Overholser, L. G., Armstrong, A. R., et Joe, J. H.: Z. analyt. Chem. **134**, 386 (1952); Analyt. Chem. **23**, 603 (1951). - 40. Wulle, H.: Hoppe-Seyl. Z. physiol. Chem. **260**, 169 (1939). - 41. Clark, H. S.:

- Analyt. Chem. **23**, 659 (1951). — 42. Milner, O. J.: Z. analyt. Chem. **133**, 375 (1952). — 43. Richard, R. R., Ball, Fr. L., et Harris, W. W.: Analyt. Chem. **23**, 919 (1951). — 44. Richard, R. R., Ball, Fr. L., et Harris, W. W.: Analyt. Chem. **138/I**, 69 (1953). — 45. Epars, L.: Bull. Acad. Suisse Sciences méd. **8**, 360 (1952).

Dosage du fluor (2e partie):

1. de Boer, J.-M.: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 1071 (1925). — 2. Thompson, Th. G., et Taylor, H. J.: Industr. Engng Chem. **5**, 87 (1933). — 3. Sanchis, J. M.: Industr. Engng Chem. **6**, 134 (1934). — 4. Harris, S. E., et Christiansen, W. G.: J. Amer. pharm. Ass. **25**, 306 (1936). — 5. Elvolve, E.: Publ. Hlth. Rep. **48**, 1219 (1933). — 6. Nölke, F.: Z. analyt. Chem. **121**, 81 (1941). — 7. Smith, O. M., et Dutcher, H. A.: Industr. Engng Chem. **6**, 61 (1934). — 8/9. Kolthoff, I.-M., et Standsby, M. E.: Industr. Engng Chem. **6**, 118 (1934). — 10. Jackl, F.: Mikrochemie **32**, 195 (1944). — 11. Willard, H. H., et Winter, O. B.: Industr. Engng Chem. **5**, 7 (1933). — 12. Frers, I. N., et Lauckner, H.: Z. analyt. Chem. **110**, 251 (1937). — 13. Armstrong, W. D.: Industr. Engng Chem. **8**, 384 (1936); J. amer. Soc. **55**, 1741 (1933). — 14. Hoskins, W., et Ferris, C.: Industr. Engng Chem. **8**, 6 (1936). — 15. Geyer, R.: Z. anorg. Chem. **252**, 42 (1944). — 16. Rowley, R. J., et Churchill, H. V.: Industr. Engng Chem. **9**, 551 (1937). — 17. Stevens, J. A.: J. S. Afr. chem. Ind. NS **1**, 1 (1948). — 18. v. Fellenberg, Th.: Mitt. Lebensmitt. **28**, 150 (1937); **29**, 276 (1938). — 19. Icken, J. M., et Blank, B. M.: Analyt. Chem. **25**, 1741 (1953). — 20. Williams, H. A.: Analyst **71**, 175 (1946). — 21. Milton, R. F., Liddell, H. F., et Chivers, J. E.: Analyst **72**, 43 (1947). — 22. Willard, H. H., et Horton, C. A.: Analyt. Chem. **22**, 1190 (1950). — 23. Greeff, A.: Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 2511 (1913). — 24. Traedwell, W. D., et Köhl, A.: Helv. chim. Acta **8**, 500 (1925); **9**, 470 (1926). — 25. Smit, N. K.: Chem. Trade J. **71**, 325 (1922); C **93**, IV, 1158 (1922). — 26. Ubel, M.: Chemiker Ztg **49**, 701 (1925). — 27. Ingols, R. S., Shaw, E. H., Eberhardt, J. C., et Hildebrand: Analyst. Chem. **22**, 799 (1950). — 28. Fairchaield, J. G.: J. Washington Acad. Sciences **20**, 141 (1930). — 29. Forster, M. D.: J. amer. Soc. **54**, 4464 (1932); Industr. Engng Chem. **5**, 234 (1933). — 30. Traedicell, W. D., et Köhl, A.: Helv. chim. Acta **9**, 470 (1926). — 31. Armstrong, W. D.: Industr. Engng Chem. **5**, 300 (1933). — 32. Urech, P.: Helv. chim. Acta **25**, 1115 (1942); Lange, B.: Colorimetrische An. Berlin (1941). — 33. Fahey, J.: Industr. Engng Chem. **11**, 362 (1939). — 34. Körtum-Seiler, M.: Z. angew. Chem. A. **59**, 159 (1947). — 35. Steiger, G.: J. amer. Soc. **30**, 219 (1908). — 36. Steiger, G.: J. amer. Soc. **30**, 210 (1908); Amer. J. Sci. 4, **28**, 119 (1909); Z. analyt. Chem. **55**, 398 (1916). — 37. Hill, H. J., et Reynolds, Ch. A.: Analyst. Chem. **22**, 449 (1950). — 38. Wichtmann, H. J., et Dahle, D.: J. Ass. offic. agric. chem. **16**, 612, 619 (1933). — 39. Monnier, D., Vaucher, R., et Wenger, P. E.: Helv. chim. Acta **31**, 929 (1948); **33**, 1 (1950). — 40. Szego, L., et Cassoni, B.: Giorn. chim. ind. ed applic. **15**, 599 (1933). — 41. Hackl, O.: Z. analyt. Chem. **97**, 254 (1934); **116**, 92 (1939). — 42. Korenman, I. M.: Z. anorg. Chem. **216**, 35 (1933). — 43. Kurtenacher, A., et Jurenka, W.: Z. analyt. Chem. **82**, 210 (1930). — 44. Fuchs, P.: Chemiker-Ztg. **65**, 493 (1941). — 45. Oscherowitsch, R. J.: Betriebslab. **7**, 934 (1938). — 46. Saylor, J. H., et Larkin, M. E.: Analyst. Chem. **20**, 194 (1948). — 47. Harms, J., et Jander, G.: Z. elektr. Chem. **42**, 315 (1936). — 48. Allen, N., et Furman, N.: J. amer. Soc. **55**, 90 (1933). — 49. Flatt, R.: Helv. chim. Acta **20**, 894 (1937). — 50. Langer, A.: Industr. Engng Chem. **12**, 511 (1940). — 51. MacNulty, B. J., Reynolds, G. F., et Terry, E. A.: Nature (Lond.) **169**, 888 (1952). — 52. Willard, H. H., et Dean, J. A.: Analyst. Chem. **22**, 1264 (1950). — 53. Castar, C. R., et Saylor, J. H.: Analyst. Chem. **24**, 1369 (1952). — 54. Luzina: Analyst. Chem. **24**, 46 (1952). — 55. Petrow, H. G., et Nash, L. K.: Analyst. Chem. **22**, 1274 (1950). — 56. Petrey, A. W.: Industr. Engng Chem. **6**, 343 (1934). — 57. Paul, W.: Angew. Chem. **49**, 901 (1936). — 58. Gatterer, A.: Spectroch. Acta (Roma) **3**, 214 (1948). — 59. Willard, H. H., et Horton, C. A.: Analyst. Chem. **22**, 1194 (1950). — 60. Willard, H. H., et Horton, C. A.: Analyst. Chem. **24**, 862 (1952). — 61. Willard, H. H., et Horton, C. A.: Z. analyt. Chem. **139**, 439 (1953). — 62. Stettler, H.: Ber. dtsch. chem. Ges. **81**, 532 (1948).