

Schicht noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösungen wurden mit Salzsäure gewaschen und hierauf mit Soda und Lauge ausgezogen. Im Äther verblieben 1,5 g unverändertes 3-Brom-cumaron, das schmelzpunktsrein zurückerhalten wurde. Die Sodaauszüge gaben 28 mg Cumaron-3-carbonsäure (Smp. 160°, Mischprobe). Der alkalilösliche Teil war ein Öl, das im Vakuum bei 12 mm und ca. 98° farblos destillierte. Es zeigt den erwähnten Geruch. Ausbeute 0,5 g. 0,2 g davon wurden nach *Schotten-Baumann* ins p-Nitro-benzoat übergeführt. Der Ester krystallisierte als Rohprodukt sofort und zeigte den Smp. 100—106°. Er wurde aus Äther durch Einengen umkrystallisiert und mit einem Smp. 107—108° korr. erhalten. Weiteres Umkrystallisieren änderte ihn nicht weiter. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 80° getrocknet.

$C_{15}H_9O_4N$ Ber. C 67,39 H 3,40%
Gef. „ 67,24 „ 3,59%

Die Mikroanalyse wurde in der Mikroanalytischen Abteilung des Instituts (Leitung Dr. M. Furter) durchgeführt.

Laboratorium für organ. Chemie, Eidg. Techn.
Hochschule, Zürich.

113. Sur le dosage uranométrie de l'anion fluorure

par R. Flatt.

(6. VII. 37).

Dans une étude sur le fluorure d'uranium tétravalent UF_4 et ses dérivés, il a été constaté que les fluorures alcalins précipitent quantitativement le cation U^{4+} , en formant des fluorures doubles du type M^IUF_5 . Ces composés étant très peu solubles dans l'eau, on peut supposer qu'il doit être possible de doser l'anion fluorure par précipitation d'un fluorure double d'uranium tétravalent et de métal alcalin.

J'ai prié mon collaborateur M. W. Hess d'étudier ce problème. Un exposé détaillé de son travail a été donné dans sa thèse de doctorat « Contribution à la connaissance de l'Uranium »¹⁾. Je me borne à communiquer ci-après les points essentiels d'une nouvelle méthode potentiométrique, suivant laquelle on peut titrer l'anion fluorure par une solution de sulfate uraneux.

Jusqu'à présent, deux procédés potentiométriques pour le dosage de l'anion fluorure ont été publiés; *Treadwell* et *Köhl*²⁾ titrent

¹⁾ W. Hess, thèse, Paris (1936).

²⁾ Helv. 8, 500 (1925); 9, 470 (1926).

le fluorure par une solution de chlorure ferrique, *Allen et Furman*¹⁾ utilisent le nitrate céreux comme réactif réagissant sur le fluorure.

Principe de la méthode de Treadwell et Köhl:

*Greeff*²⁾ a montré que l'anion fluorure peut être titré par un sel ferrique, selon la réaction



Pour reconnaître le point d'équivalence de ce titrage, on ajoute comme indicateur du sulfocyanure de potassium, qui donne avec un faible excès de sel ferrique une coloration rose.

La même réaction peut servir au dosage potentiométrique du fluorure. *Treadwell et Köhl* titrent avec le chlorure ferrique en présence d'un peu de sel ferreux. Ils constatent un saut de potentiel net après l'addition de 1 Fe^{++} pour 6 F' .

Ce saut de potentiel provient du fait que, malgré l'addition de sel ferrique, la solution de fluorure garde un pouvoir oxydant très faible jusqu'au point d'équivalence, car les cations ferriques sont éliminés sous forme de complexe FeF_6''' . Le point d'équivalence atteint, une nouvelle addition de réactif fait apparaître, en grand nombre, dans la solution, les cations ferriques libres; la solution devient donc nettement oxydante, ce que l'on constate par une variation brusque du potentiel de l'électrode de platine.

La liaison entre le fer et le fluor dans l'anion FeF_6''' n'est cependant pas très solide, et la réaction de *Greeff* est sensiblement réversible. Le titrage potentiométrique donne de ce fait une courbe assez plate. Les auteurs ont montré qu'on peut améliorer l'allure de la courbe de titrage, en opérant en milieu alcoolique dilué et en présence de sels de sodium en fort excès pour éliminer une grande quantité de complexe FeF_6''' à l'état de sel $Na_3[FeF_6]$ peu soluble.

D'autre part, il est indispensable de maintenir l'acidité de la solution entre des limites assez étroites ($p_H = 5$ à 6). Si la solution est trop acide, le fluorure ne peut plus entrer en réaction avec les ions ferriques par suite de formation d'acide fluorhydrique non dissocié. Si, par contre, le p_H de la solution est trop élevé, il peut se former des complexes basiques du fer. *Treadwell et Köhl* obtiennent les meilleurs résultats en saturant la solution par l'acide carbonique.

Nous spécifions que, d'après cette méthode, le titrage potentiométrique n'est possible qu'en raison de l'absence de réaction entre l'anion fluorure et le cation ferreux.

Principe de la méthode d'Allen et Furman:

Allen et Furman titrent le fluorure par précipitation sous forme de fluorure céreux CeF_3 . Etant donné que les sels cériques préci-

¹⁾ Am. Soc. 55, 90 (1933).

²⁾ B. 46, 2511 (1913).

pitent aussi avec l'anion fluorure, on ne peut, pour le titrage potentiométrique, appliquer le principe préconisé par *Treadwell* et *Köhl*.

Pour observer le point d'équivalence, les auteurs ajoutent à la solution de fluorure une petite quantité de ferrocyanure de cérium et de potassium $\text{KCe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, sel extrêmement peu soluble dans l'eau, et un peu de ferricyanure de potassium.

Le potentiel que prend l'électrode indicatrice en platine, est fonction du rapport $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{''''} : [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{'''}$, l'anion ferrocyanure étant fourni par une petite quantité de ferrocyanure céropotassique passé en solution. Au point d'équivalence, l'addition d'un excès de sel céreux provoque une diminution de la solubilité du $\text{KCe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ par action de masse. A la diminution brusque de la concentration de l'anion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{'''}$ correspond une augmentation rapide du pouvoir oxydant de la solution, ce qui se traduit par un saut de potentiel.

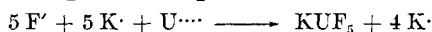
Principe d'une nouvelle méthode potentiométrique:

En ce qui concerne les réactions avec l'anion fluorure, la parenté entre le fer et l'uranium est évidente.

L'uranium hexavalent, qui, en solution, ne peut former que le cation uranyle UO_2^{+} , ne donne avec l'anion fluorure ni sel peu soluble, ni composé complexe. A ce point de vue, il est comparable au cation ferreux. Par contre, le cation uraneux forme des dérivés fluorés complexes et peu solubles; il présente donc sous ce rapport une analogie avec le cation ferrique.

Quand on titre une solution contenant du fluorure de potassium et un peu de sel d'uranyle avec une solution de sel uraneux, on observe, au début du titrage, un pouvoir oxydant de la solution relativement élevé; celui-ci, en effet, dépend du rapport $[\text{U}^{\text{IV}}] : [\text{U}^{\text{VI}}]$ et les cations U^{IV} introduits pendant le titrage s'éliminent par précipitation du complexe KUF_5 .

En dépassant le point d'équivalence de la réaction



l'excès de réactif augmentera subitement la concentration du cation U^{IV} et la solution deviendra très fortement réductrice. On doit, par conséquent, observer une variation brusque du potentiel de l'électrode indicatrice.

Etant donné que les fluorures uraneux complexes sont bien plus stables que les dérivés fluorés ferriques, nous étions en droit d'espérer obtenir, par titrage uranométrique, de meilleures courbes de potentiel que celles données par le titrage potentiométrique avec les sels ferriques.

Les recherches que *M. Hess* a effectuées dans le but de vérifier cette supposition pour titrer potentiométriquement l'anion fluorure, ont conduit aux constatations suivantes.

Le potentiel d'oxydation d'une solution contenant des sels uraneux et des sels d'uranyle dépend non seulement du rapport $[\text{UO}_2\cdot\cdot]:[\text{U}\cdots]$, mais il varie fortement aussi avec l'acidité de la solution. La formule de *Nernst* donne pour ce système:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{UO}_2\cdot\cdot][\text{H}\cdot]^4}{[\text{U}\cdots]}$$

Pour pouvoir observer la variation brusque du rapport $[\text{UO}_2\cdot\cdot]:[\text{U}\cdots]$, il est donc nécessaire de maintenir, pendant le titrage, le p_{H} à une valeur constante.

La solution de sulfate uraneux, qui sert au titrage, contient nécessairement de l'acide sulfurique libre. En absence d'acide libre, ce sel s'hydrolyserait très rapidement, en donnant des précipités basiques. Il est donc indispensable de titrer en présence d'un tampon.

Pour réussir le titrage, ce tampon doit répondre aux exigences suivantes:

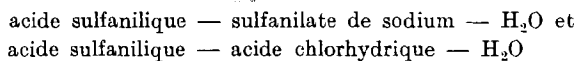
- 1° Il ne doit pas réagir avec les ions F' , $\text{U}\cdots$ et $\text{UO}_2\cdot\cdot$.
- 2° L'acidité doit être suffisante pour empêcher l'hydrolyse des sels uraneux, au moins aussi longtemps que le point d'équivalence n'est pas atteint.
- 3° Une trop forte acidité conduit à la formation d'acide fluorhydrique non dissocié, qui échappe au titrage.
- 4° La capacité du tampon doit être très grande, afin que le p_{H} reste constant pendant tout le titrage, malgré l'introduction de fortes quantités d'acide sulfurique.

Après de nombreux essais infructueux avec les tampons les plus variés, nous avons trouvé qu'une solution de sulfanilate de potassium saturée d'acide sulfanilique remplissait toutes les conditions formulées ci-dessus.

Lorsque l'on ajoute un acide fort à une telle solution tampon, il se forme de l'acide sulfanilique, qui s'élimine par cristallisation. Il résulte que, seule la concentration de l'anion sulfanilate varie, et, si celle-ci est élevée par rapport à la quantité d'acide introduit, le p_{H} de la solution ne subit pratiquement pas de changement.

Dans les titrages effectués d'après le mode opératoire de M. *Hess*, la variation du p_{H} , du commencement à la fin, ne dépasse pas 0,05.

Etant donné l'intérêt que présentent les sulfanilates alcalins pour le dosage du fluorure, M. *Pasquali*¹⁾ s'est chargé de la détermination du p_{H} dans les systèmes



à la température de 25°.

Les tableaux 1 et 2 et la figure 1 donnent les résultats.

¹⁾ Travail de diplôme, Mulhouse (1933).

Tableau 1.

Système acide sulfanilique — sulfanilate de sodium — eau à 25° d'après Pasquali.

Concentration de l'acide sulfanilique en mol.-gr./l	Concentration du sulfanilate de sodium				
	0,0 mol.-gr./l	0,025 mol.-gr./l	0,05 mol.-gr./l	0,2 mol.-gr./l	1,0 mol.-gr./l
	$P_H =$	$P_H =$	$P_H =$	$P_H =$	$P_H =$
0,0		6,794	7,285	7,268	
0,001	3,238				
0,002	3,046				
0,0025		3,800	4,104	4,713	
0,005	2,801				
0,010	2,623				
0,0125	2,564	3,123	3,444	4,036	
0,025	2,373	2,801	3,190	3,748	
0,050	2,248	2,530	2,835	3,444	
0,0759	2,079				
0,0762		2,429			
0,0802			2,666		
0,0812				3,190	
0,1058					3,86

Tableau 2.

Système acide sulfanilique — acide chlorhydrique — eau à 25° d'après Pasquali.

Concentration de l'acide sulfanilique en mol.-gr./l	Concentration de l'acide chlorhydrique		
	0 mol.-gr./l	0,01 mol.-gr./l	0,05 mol.-gr./l
0,0125	$P_H = 2,564$	$P_H = 1,980$	$P_H = 1,30$
0,025	2,373	1,960	1,28
0,05	2,248	1,920	1,26
0,0759	2,079		
0,0771		1,80	
0,0771			1,12

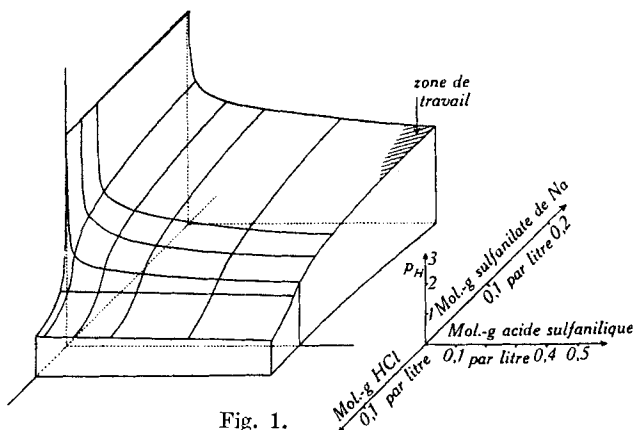


Fig. 1.

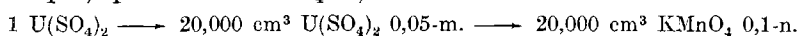
Préparation de la solution de sulfate uraneux 0,05-m.

Le sulfate uraneux $U(SO_4)_2$ est préparé par réduction électrolytique d'une solution sulfurique de sulfate d'uranyle, suivant la méthode décrite par Meyer et Nachod¹⁾.

La solution réduite est additionnée d'un volume égal d'alcool. On obtient un précipité de sulfate uraneux, qui est filtré et lavé par l'alcool et l'éther. Puis on sèche sous pression réduite jusqu'à élimination complète de toute trace d'alcool et d'éther.

On dissout environ 30 gr. de ce sel dans 1 l d'acide sulfurique 0,2-n. et l'on conserve cette solution sous hydrogène (voir fig. 2). Pour exclure la présence de sulfate d'uranium trivalent, il est recommandable d'ajouter un peu de sulfate d'uranyle.

Le titre de la solution est établi par titrage direct, en milieu sulfurique, par du $KMnO_4$ 0,1-n.



Il a été constaté que la présence des ions $Cd^{..}$ et $Zn^{..}$ est sans influence sur le titrage uranométrique du fluorure. On peut donc aussi préparer la solution de sulfate uraneux en dissolvant 0,05 mol.-gr. de sulfate d'uranyle dans 1 l d'acide sulfurique 0,4-n. et en réduisant cette solution par du cadmium ou du zinc dans le tube réducteur de Jones.

Pour la plupart des expériences, on s'est servi du potentiomètre de Berl, Herbert et Wahlig²⁾, qui a donné entière satisfaction.

Mode opératoire.

La solution contenant le fluorure à doser (env. 50 cm^3) est additionnée de 50 à 150 cm^3 de solution de sulfanilate de potassium 0,5-n. saturée d'acide sulfanilique. On ajoute 2 à 3 gr. d'acide sulfanilique cristallisé et l'on chasse l'air par du gaz carbonique. Puis, on titre lentement par la solution de sulfate uraneux 0,05-m.

Au voisinage du point d'équivalence, le potentiel d'équilibre ne s'établit que lentement. Il faut alors attendre, après chaque addition de réactif, jusqu'à ce que le potentiomètre indique un état stationnaire, ce qui peut durer quelques minutes.

Pour doser des quantités de fluorure dépassant 100 mgr. F' pour 200 à 250 cm^3 de solution, il est recommandable, au voisinage du point d'équivalence, d'ajouter le réactif en fractions de 0,2 cm^3 .

En opérant ainsi, on trouve facilement le point d'équivalence à une précision de $\pm 0,1 \text{ cm}^3$ de $U(SO_4)_2$ 0,05-m.

Quand il s'agit de doser des quantités plus faibles que 100 mgr. de fluorure, on réduit proportionnellement le volume de la solution à titrer.

¹⁾ A. 440, 186 (1924).

²⁾ Chem. Fabrik 46, 458 (1930).

Appareil de titrage.

L'appareil de titrage se compose des pièces suivantes (voir fig. 2):
 ballon à fond rond à 3 tubulures, capacité env. 500 cm³,
 agitateur en verre,
 électrode indicatrice en platine lisse,
 électrode de référence, p. ex. électrode à calomel.
 burette pour la solution de sulfate uraneux, avec dispositif de maintien du réactif
 sous atmosphère d'hydrogène,
 appareil de Kipp pour la production de CO₂,
 potentiomètre.

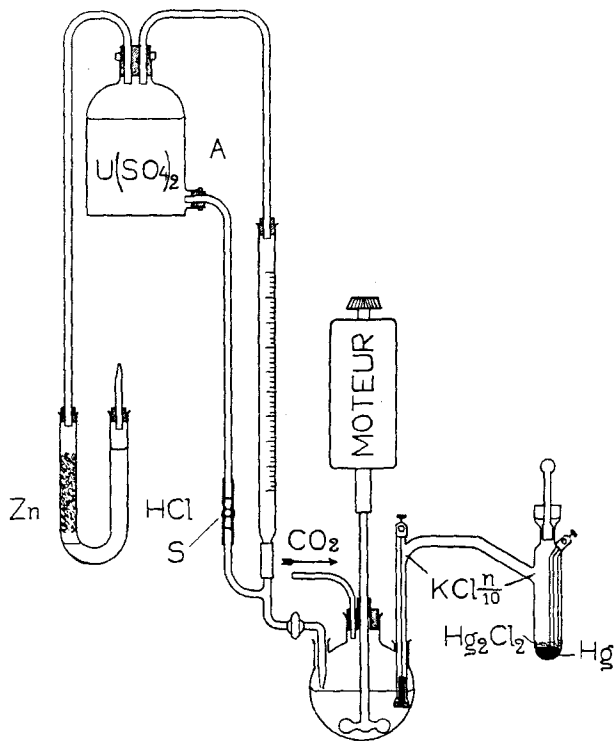


Fig. 2.

Exemples.

1) 5,00 cm³ de solution de KF 1,0-n. ($f = 1,022$) sont dilués à 100 cm³ et additionnés de 60 cm³ de solution de sulfanilate de potassium 0,5-n. et d'environ 3 gr. d'acide sulfanilique solide. Titrage par une solution de U(SO₄)₂ 0,05-m. ($f = 1,253$).

Au voisinage du point d'équivalence, l'instrument de mesure indique les déviations suivantes (voir fig. 3):

cm ³ U(SO ₄) ₂ 0,05-m.	16,00	16,10	16,20	16,30	16,40
déviations de l'aiguille	25,0	26,7	30,0	50,0	52,7
A	1,7	3,3	20,0	2,7	

Point d'équivalence observé: 16,25 cm³ = 96,71 mgr. F'
 „ „ théorique: 16,31 cm³ = 97,09 mgr. F'

2) 30 cm³ d'une solution aqueuse de KF, contenant 97,80 mgr. F', sont additionnés de 150 cm³ de sulfanilate de potassium 0,5-n. et de quelques grammes d'acide sulfanilique solide. Titrage par U(SO₄)₂ 0,05-m. (f = 1,182).

cm ³ U(SO ₄) ₂ 0,05-m.	17,00	17,20	17,40	17,60	17,80	18,00
déviaton de l'aiguille	5,0	6,9	11,1	41,5	44,5	46,0
Δ	1,9	4,2	30,4	3,0	1,5	

Point d'équivalence observé: 17,50 cm³ = 98,25 mgr. F'
 „ „ théorique: 17,42 cm³ = 97,80 mgr. F'

Le tableau 3 donne les résultats d'autres titrages exécutés d'après le mode opératoire ci-dessus.

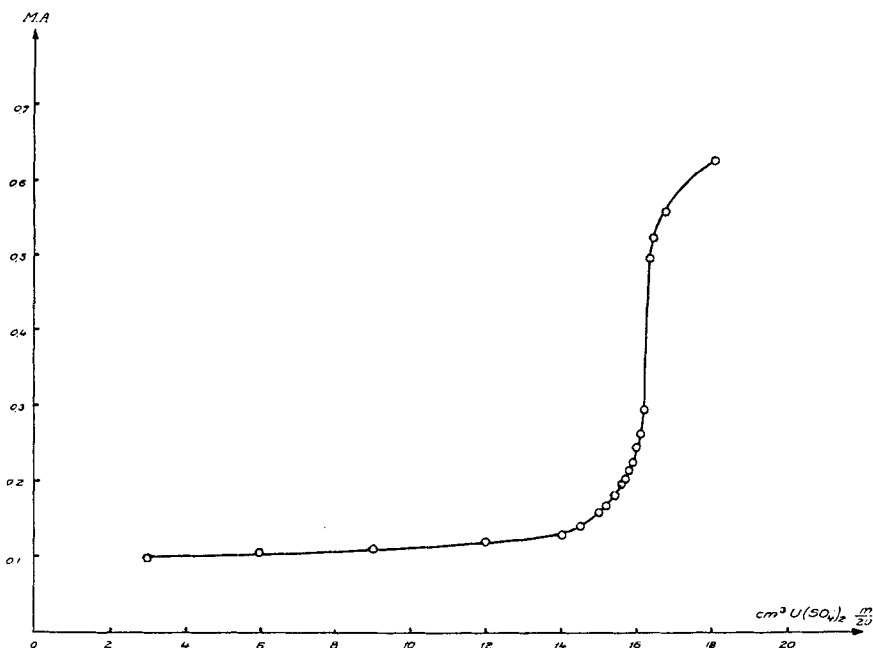


Fig. 3.

Tableau 3.

cm ³ KF 1,0-n. employés	cm ³ U(SO ₄) ₂ 0,05-m. théoriques	cm ³ U(SO ₄) ₂ 0,05-m. trouvés	mgr. F employés	mgr. F trouvés
1,022	4,088	4,069	19,42	19,33
4,088	16,35	16,35	77,67	77,67
5,110	20,44	20,36	97,09	96,71
5,110	20,44	20,42	97,09	96,99
5,147	20,59	20,69	97,80	98,28
10,22	40,88	40,91	194,2	194,3

Influence des ions étrangers.

Métaux alcalins.

Les cations K^+ , Na^+ et NH_4^+ , même en fort excès par rapport au fluorure, ne gênent nullement.

Zinc et Cadmium.

Ces deux cations sont aussi sans influence sur le titrage uranométrique du fluorure.

Fer.

Etant donné que les sels uraneux réduisent les sels ferriques en sels ferreux, il est évident qu'on ne peut pas titrer le fluorure à côté du cation ferrique.

Par contre, on ne rencontre aucune difficulté lorsque l'on titre le fluorure en présence de sels ferreux. Pour doser le fluorure à côté de sels de fer, on réduit les sels ferriques, en faisant passer la solution sulfurique par le tube réducteur de *Jones*. On la reçoit dans le ballon de titrage sous gaz carbonique, on ajoute du sulfanilate de potassium en excès, puis on titre comme d'habitude.

Aluminium.

On ne peut pas titrer le fluorure dans une solution contenant des sels d'aluminium.

Les essais, qui ont été faits pour éliminer les ions aluminium par précipitation, avant le titrage du fluorure, n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Les procédés suivants ont été examinés :

- 1° Précipitation de $Al(OH)_3$ par NH_3
- 2° „ „ „ $AlPO_4$ par $H_3PO_4 + NH_3$
- 3° „ „ du Al^{+++} par l'oxine.

Dans chaque cas, le précipité retient d'importantes proportions de fluor.

Le dosage des ions fluorure à côté des ions aluminium demande une séparation préliminaire de ces deux éléments par volatilisation du fluor sous forme de tétrafluorure de silicium, en chauffant, en présence de silice, avec l'acide sulfurique concentré (méthode de *Woehler-Fresenius* et ses variantes) ou avec l'acide perchlorique (méthode de *Willard* et *Winter*¹⁾).

Calcium.

Une solution de fluorure alcalin, additionnée d'un sel de calcium, ne peut pas être titrée par le sulfate uraneux.

Lorsque l'on veut doser le fluorure à côté des ions calcium, il faut aussi avoir recours à la volatilisation du fluor sous forme de tétrafluorure de silicium.

¹⁾ Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. 5, 7 (1933).

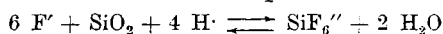
Phosphate.

Le phosphate uraneux étant très peu soluble, il n'est pas possible de titrer le fluorure à côté de phosphate.

Dans ce cas, on élimine le phosphate, en ajoutant du nitrate d'argent en excès et en neutralisant soigneusement par la potasse jusqu'à début de précipitation de l'oxyde d'argent. (On ajoute de la potasse jusqu'à coloration bleue du bleu de bromothymol employé comme indicateur.) Le phosphate triargentique formé est séparé par filtration, puis l'excès d'ions argent est précipité par du chlorure de potassium. On filtre et l'on titre comme d'habitude.

Dosage des ions fluorure à côté de la silice et dans les fluosilicates.

On sait que les solutions fortement acides de fluorure donnent avec la silice des fluosilicates. L'équilibre



est influencé par l'acidité. Les essais ont montré que, dans une solution de p_H 4, l'hydrolyse de l'anion fluosilicate est suffisamment avancée pour qu'il soit possible de titrer la totalité des ions fluorure par la méthode uranométrique.

Exemple.

Titrage d'une solution composée de

5 cm³ de KF 1,0-n. ($f = 1,030$),

25 cm³ d'eau contenant 0,311 gr. SiO₂ à l'état de silicate de sodium,

150 cm³ de sulfanilate de potassium 0,5-n.,

env. 3 gr. d'acide sulfanilique solide

par une solution de U(SO₄)₂ 0,05-m. ($f = 1,177$).

cm ³ U(SO ₄) ₂ 0,05-m.	16,80	17,00	17,20	17,40	17,60	17,80
déviations de l'aiguille	17,2	18,1	21,8	50,0	58,0	61,0
Δ	0,9	3,7	28,2	8,0	3,0	

Point d'équivalence observé: 17,30 cm³ = 96,72 mgr. F'

„ „ théorique: 17,50 cm³ = 97,85 mgr. F'

Pour l'analyse des fluosilicates, le mode opératoire suivant doit être appliqué.

La solution de fluosilicate est traitée par la potasse en excès, puis on chauffe pour décomposer l'anion SiF₆''. On ajoute la solution tampon de sulfanilate de potassium et quelques gr. d'acide sulfanilique cristallisé. Cette solution est titrée *lentement* par le sulfate uraneux.

Exemples.

	I	II	III
Employé			
gr. K ₂ SiF ₆	0,2086	0,1693	0,2351
contenant gr. F	0,1080	0,0876	0,1217
Trouvé			
gr. F	0,1058	0,0875	0,1203

Essais de dosage gravimétrique des ions fluorure.

Le sel KUF_5 étant très peu soluble dans l'eau, nous avons examiné la possibilité de doser gravimétriquement le fluorure, en le précipitant par le sulfate uraneux en excès, dans un milieu tamponné par le sulfanilate de potassium et l'acide sulfanilique.

Nos essais ont montré que l'acidité de cette solution n'est pas suffisante pour empêcher l'hydrolyse du sulfate uraneux en excès. Le précipité de KUF_5 contient par conséquent des sels basiques uraneux.

Lorsque l'on essaye d'éliminer ces derniers par lavage à l'acide acétique dilué, on dissout, en même temps, des quantités non négligeables de fluorure KUF_5 .

Par contre, il est possible de vérifier le résultat du titrage potentiométrique par pesée du KUF_5 précipité.

Si l'on entend faire ce contrôle, il est recommandable de ne pas saturer par l'acide sulfanilique la solution de fluorure et de sulfanilate. On arrête le titrage immédiatement après le point d'équivalence pour éviter la formation d'une quantité notable de sel basique précipité. La solution titrée est alors filtrée sur un creuset à fond poreux; on lave avec de petites quantités de solution saturée d'acide sulfanilique, ensuite à l'eau. Puis on déplace l'eau par lavage à l'alcool et à l'éther. On sèche à 130° et l'on pèse.

Le tableau 4 donne quelques exemples.

Tableau 4.

F' employé gr.	F' trouvé par potentiométrie gr.	Poids du KUF_5		F' trouvé par gravimétrie gr.
		trouvé gr.	théorie gr.	
0,0978	0,09825	0,3768	0,3833	0,0962
0,0978	—	0,3693	0,3833	0,0942
0,0978	0,09713	0,3837	0,3833	0,0979
0,0978	0,09937	0,3984	0,3833	0,1017

RÉSUMÉ.

1^o Les fluorures alcalins donnent avec les sels uraneux des fluorures doubles du type M^IUF_5 , sels très peu solubles dans l'eau.

2^o Cette réaction peut servir au titrage potentiométrique de l'anion fluorure. On titre par une solution de sulfate uraneux faiblement sulfurique, en présence d'un tampon composé de sulfanilate de potassium et d'acide sulfanilique.

3^o Le titrage n'est pas influencé par les ions Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+} ; mais la présence des ions Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} et PO_4^{3-} exige une séparation préliminaire du fluorure d'avec ces ions.

4^o La méthode est applicable au dosage du fluor dans les fluosilicates.

Mulhouse, Laboratoire de Chimie minérale de l'École supérieure de Chimie.