



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

QUIMICA ANALITICA  
DEL BROMO

405

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A  
**Aurora Sylvia Salas Moreno**  
MEXICO, D. F. 1976



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.

En la formación de todo hombre  
existen motivaciones, que se  
unen al conocimiento y mantie-  
nen viva la idea de superación.

Con cariño a la Universidad  
y a mis padres, que con su  
ejemplo me han permitido  
experimentar grandes sa-  
tisfacciones.

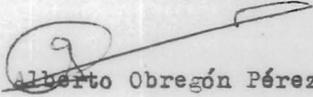
Jurado asignado original-  
mente según el tema

PRESIDENTE Carlos Kobeh Hedere  
VOCAL Alberto Obregón Pérez  
SECRETARIO Elvia Martínez  
1er.SUPLENTE Martha Rodríguez Pérez  
2do.SUPLENTE Irma Aguilera Ortiz

Sitio donde se desarrolló el tema: Bibliotecas de: Facultad de  
Geología de la U. N. A. M.,  
Torre de Ciencias Químicas,  
Facultad de Ciencias Químicas,  
Estudios Científicos Avanzados  
del I. P. N.

Nombre completo y firma del sustentante: Aurora Sylvia Salas Moreno.

*Aurora Sylvia Salas Moreno*

Nombre completo y firma del asesor del tema:  Alberto Obregón Pérez.

## INDICE

	Pag.
Introducción.	1
Tabla de constantes físicas y químicas del bromo.	2
Generalidades: Introducción.	4
Generalidades: bromo y compuestos de bromo.	5
Diagramas de Potencial de Oxidación.	60
Métodos analíticos para la determinación de bromo.	62
Indices cruzados.	64
Extractos.	88
Bibliografía.	128

## INTRODUCCION

### Química analítica del bromo.

Debido a la falta de recopilación bibliográfica y ordenación de la misma, se procedió a desarrollar este tipo de trabajo, que incluye generalidades y métodos de análisis del bromo en innumerables sustancias, en base a los datos ya existentes. Se emplean índices cruzados, en los cuales se relaciona cada sustancia con el método analítico correspondiente, seleccionando algunos extractos según su importancia, localizados mediante dichos índices.

CONSTANTES FISICAS Y QUIMICAS DEL BROMO.

Símbolo y fórmula	Br, Br <sub>2</sub>
Número atómico	35
Configuración electrónica	4S <sup>2</sup> , 4P <sup>5</sup>
Estado físico	líquido rojo
Peso atómico	79.916
Densidad gaseosa ( g/l. )	7.4 ( 228 <sup>o</sup> )
Peso específico ( líquidos )	3.188
Volúmen atómico ( sólidos, cm <sup>3</sup> /atg )	23.51
Punto de ebullición	58.80 <sup>o</sup> C
Punto de fusión	- 7.2 <sup>o</sup> C., 16.14 cal./g
Temperatura crítica	311 <sup>o</sup> C
Presión crítica	102 atm.
Electronegatividad ( escala de Pauling )	2.8
Potencial de electrodo ( en voltios; tipo 2F = F <sub>2</sub> + 2e )	+ 1.0652
Potencial de ionización ( 1 <sup>a</sup> ) ( en ev )	11.84
Afinidad electrónica ( e. v. )	3.55
Radio iónico ( en A )	1.95
Radio covalente ( en A )	1.14
Energía de enlace ( en K cal/mol )	46.1

Disociación térmica	50
( en % )	( 1300° )
Estados de oxidación	-1, +1, +5, +7
$d_4^{30}$	3.1193
$d_4^{25}$	3.1023
$n_D^{25}$	1.6475
Densidad de vapor a 15° C	5.515
Viscosidad a 20° C	0.99 centipoises
Tensión superficial a 20° C	41.5 dinas/cm.
Calor específico:	
cristales a -20.7° C	0.0898 cal./g
líquido a -57° C	0.1071 cal./g
vapor a 83-228° C	0.0553 cal./g
Calor de vaporización a 59° C	44.8 cal./g
Coefficiente de dilatación 20-30° C	0.0011 por °C
Coefficiente de compresibilidad,	
$\beta$ ( 0-100 megabares ), a 20° C	$62.5 \times 10^{-6}$
Resistividad eléctrica a 17° C	$7.8 \times 10^{12}$ ohmios/cm.
Constante dieléctrica a 23° C,	
( $10^8$ ciclos/ seg. )	3.2

## GENERALIDADES

### Introducción

El bromo,  $\text{Br}_2$ , peso mol. 159.83, es un elemento no metálico, el único que es líquido a la temperatura y la presión ordinarias. Tiene color rojo ambarino oscuro y olor intensamente irritante. El nombre se deriva del griego bromos que significa hedor. Hay dos isótopos estables,  $\text{Br}^{79}$  y  $\text{Br}^{81}$ , presentes en proporciones casi iguales, por lo que el peso atómico, 79.916, es casi el promedio de 79 y 81. El número atómico es 35. El líquido y el vapor son diatómicos ( $\text{Br}_2$ ) entre límites bastante extensos. Los estados de valencia más estables del bromo en sus sales son: -1 y +5, pero se conocen también valencias positivas de 1 y 3. El bromo está en el grupo VII y el período 3 del sistema periódico con propiedades intermedias entre las del cloro y el yodo. En algunos aspectos del bromo líquido se parece a un disolvente orgánico como el tetracloruro de carbono, pero es un oxidante muy fuerte, más potente que el yodo, aunque más débil que el cloro.

## GENERALIDADES

### Historia

El descubrimiento del bromo se atribuye, por lo general, a Antoine-Jérôme Balard, que lo obtuvo clorando salmueras concentradas de agua de mar y expulsando de ellas por destilación el bromo liberado. Dichas salmueras conocidas como alcavaran contienen bromuro de magnesio  $Mg Br_2$ . Sus resultados fueron publicados en 1826. Balard vivía en Montpellier, Francia, y cuando hizo sus históricas observaciones tenía sólo 23 años. La preparación del bromo por el procedimiento de Balard suministró casi todos los bromuros usados comercialmente en Europa hasta 1858, año en que se descubrieron las sales de Stassfurt. Carl Löwig obtuvo bromo en 1825, en Heidelberg, Alemania, independientemente de Balard, pero no demostró que fuera un nuevo elemento ni lo supo hasta que se publicó el descubrimiento de Balard. Löwig extrajo bromo de las aguas madres de las fuentes saladas de Kreuznach tratándolas con cloro y éter. Hizo un estudio minucioso de las propiedades químicas del elemento y sus compuestos y en 1829 publicó una monografía sobre el tema.

En los Estados Unidos, las salmueras naturales se utilizaron por primera vez como fuente de bromo en 1846, en Freeport, Pennsylvania. Entre 1870 y 1875 se obtuvo bromo en pequeña escala en los alrededores de Hartford y Mason, West Virginia, y Pomeroy, Ohio. Ohio y West Virginia han seguido siendo estados productores

activos. En 1897 Michigan se puso a la cabeza de los estados productores y conservó este puesto hasta 1937. En 1934 se comenzó a hacer la extracción comercial del bromo de las aguas de mar cerca de Wilmington, North Carolina. En California se habían utilizado ya como fuente de bromo las aguas madres obtenidas por evaporación solar del agua de mar.

El descubrimiento de la utilidad de los bromuros en fotografía estimuló la producción de bromo. También los usos medicinales adquirieron importancia a fines del siglo XIX. Sin embargo, la industria del bromo debe su desarrollo actual al descubrimiento por Midgely, en 1922, de la propiedad antidetonante del tetraetiluro de plomo en los combustibles para motores. Al quemarse un combustible que contiene plomo se necesita una sustancia que reaccione con el plomo y facilite su eliminación del cilindro. Se descubrió que el bromuro de etileno efectúa esta reacción. Por consiguiente, la producción rápidamente creciente de gasolina antidetonante creó una demanda paralela del bromo necesario para la fabricación del bromuro de etileno, y a esta demanda se debieron los esfuerzos afortunados para utilizar el agua de mar como fuente de bromo.

#### Estado natural

El bromo no se encuentra libre en la Naturaleza, sino formando bromuros alcalinos y alcalinotérreos, está muy difundido, pero en proporciones relativamente pequeñas. Se le encuentra generalmente junto al cloro, aunque en concentraciones mucho menores. En

la corteza terrestre, el cloro es aproximadamente 300 veces más abundante.

Los datos analíticos de suelos, rocas y plantas dan en promedio 1.6 partes de bromo por millón. Los únicos minerales naturales que contienen bromo como componente esencial son ciertos haluros de plata, que si no fuera por su contenido de este metal carecerían de importancia. Estos son la bromargirita o bromita,  $\text{AgBr}$ ; la embolita,  $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br})$ , denominándose a la primera, plata verde y a la segunda, plata córnea verde, la iodoembolita  $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ , y la yodobromita,  $2\text{AgCl} \cdot 2\text{AgBr} \cdot \text{AgI}$ . Estos minerales son frecuentes en las regiones argentíferas de México.

El bromo natural consiste de un 50.57 átomo % de  $^{79}\text{Br}$  y un 49.43 átomo % de  $^{81}\text{Br}$ . Ambos núcleos poseen spin nuclear y momentos cuadrupolares nucleares. Sin embargo, exceptuando algunos estudios de constantes de acoplamiento cuadrupolar, estas propiedades no han sido estudiadas con propósitos químicos.

El bromo se presenta en forma de bromuros en el mar, en las aguas de ciertos lagos salados y en las salmueras y yacimientos salinos resultando de la evaporación de esas aguas en el transcurso de las épocas geológicas. En los yacimientos salinos se concentra el bromo con los componentes más solubles, formando cristales mixtos de clorobromuro con carnalita,  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; taquihidrita,  $2\text{MgCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , y bischofita,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . En los Estados Unidos se conocen algunos yacimientos de sales, en particular en los es -

tados de Nueva York, Kansas, Texas y Nuevo México; pero el bromo se beneficia de los yacimientos de sal sódica solamente en Europa ( en Alsacia y en la región de Stassfurt ). Las salmueras se utilizan como fuentes industriales de bromo en Michigan, Ohio y West Virginia. Las de Michigan se presentan en estratos de arenisca en una extensa zona de la región de los Grandes Lagos a profundidades de 200 a 2400 metros. El contenido de bromo varía entre 0.05 y 0.30% y es, por lo general, mayor en las salmueras más profundas, que son también más ricas en cloruro de calcio.

Las aguas de los lagos salados explotadas para extraer el bromo como otros compuestos químicos, son las del lago Searles en el condado de San Benardino, California; las del Mar Muerto, en Palestina, y las del lago Sivash, cerca del mar Azof, en Crimea. El Mar Muerto es la fuente más rica, pues contiene 0.56% de bromo. La salmuera del lago Searles contiene 0.085% (26). Los análisis de las aguas de diversos lagos salados en regiones áridas de los Estados Unidos, Unión Soviética y Norte Africa dan contenidos de 0.005 a 0.08%.

El contenido medio de bromo de las aguas marinas es de 67 mg por litro o 65 p.p.m. en peso. Esto equivale a 67000 toneladas de bromo por kilómetro cúbico, o sea, una cantidad inconcebible en el volumen total de los océanos.

Se ha calculado que más del 99% de todo el bromo industrialmente obtenible está en el océano. Los bromuros ocupan el cuarto lugar en la lista de sustancias aniónicas en el agua de mar, precedidos por los cloruros, los sulfatos y los carbonatos y seguidos por los boratos. Sin embargo, al examinar la magnitud de los recursos marinos de bromo, no debe olvidarse que para obtener una tonelada de bromo hay que manejar casi 20000 toneladas de agua.

El bromo combinado es encontrado en animales y plantas marinas; el antiguo Tyrian púrpura, obtenido de conchas de pescado consiste de un dibromo índigo.

#### Propiedades Físicas y Químicas

En muchas determinaciones antiguas se obtuvieron resultados poco exactos porque las muestras empleadas contenían pequeñas cantidades de materia orgánica, cloro, ácido bromhídrico y hu-

medad. En realidad, los valores aceptados corresponden al bromo con unas cuantas centésimas por ciento de agua; Baker demostró que "secando intensamente" el bromo durante varios años sobre pentóxido de fósforo se obtiene un producto que se solidifica a  $-4.5^{\circ}$  C. y tiene un punto de ebullición anormalmente alto, atribuido a la asociación molecular (6).

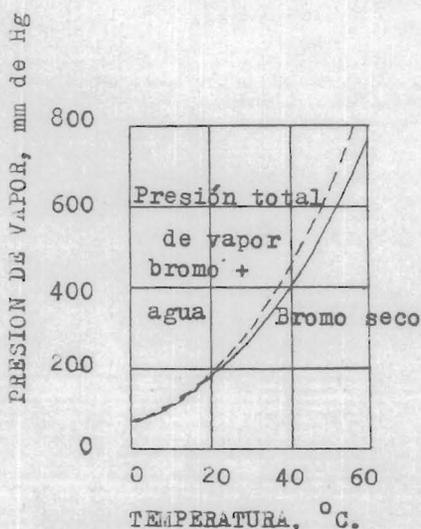


Fig. 1. Presión de vapor del bromo.

En la figura 1 (5) se han representado gráficamente los valores de la presión de vapor para diferentes temperaturas. La curva inferior se refiere al bromo seco; entre 700 y 800 mm la temperatura de ebullición varía con la presión a razón de  $0.041^{\circ}$  C. por mm. La curva superior de la presión total de vapor del sistema bromo-agua, según Rhodes y Bascom, la temperatura de ebullición de este sistema es  $53.6^{\circ}$  C. a 748.8 mm y el vapor emitido se compone de 98.85% de bromo en peso (25).

La presión parcial del bromo en solución acuosa disminuye en presencia de sales disueltas. Por ejemplo: las presiones parciales del bromo en soluciones acuosas de 0.10% y 0.27% exentas de otros solutos a la temperatura de  $20^{\circ}$  C. son, respectivamente, 5.4 y 14.8 mm. Si la solución es una salmuera con 10.1% de cloruro de sodio, 8.1% de cloruro de potasio, 8.1% de cloruro de magnesio y 6.2% de sulfato de magnesio, las presiones parciales a la misma temperatura son 2.5 y 6.0 mm (5). A  $50^{\circ}$  las presiones en esta salmuera se convierten en 8.7 y 22.7 mm; esto es: aproximadamente la mitad de las soluciones en agua pura.

A temperaturas próximas a la de congelación del agua, el bromo forma un hidrato de composición  $\text{Br}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  ó  $\text{Br}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , probablemente la primera. Por debajo del punto de transición,  $5.84^{\circ}\text{C}$ ., el bromo libre forma soluciones metastables; la fase estable es

el hidrato. En la tabla I se dan las solubilidades del bromo en agua a diversas temperaturas y a la presión atmosférica. La solución acuosa saturada a  $0^{\circ}\text{C}$ . , inestable, tiene una densidad de 1.028.

A temperatura ambiente, el bromo es un líquido denso, móvil, rojo oscuro, moderadamente soluble en agua ( 33.6 g/l a  $25^{\circ}\text{C}$  ) y miscible con solventes no polares como  $\text{CS}_2$  y  $\text{CCl}_4$ . Al igual que el  $\text{Cl}_2$  forma un hidrato cristalino, el cual sin embargo, es estructuralmente diferente.

La estabilidad de esta molécula de halógeno decrece al incrementar el peso atómico,  $\text{Br}_2$  0.3% se disocia a  $1000^{\circ}$  abs.

El bromo se combina directamente con muchos elementos formando bromuros. Las reacciones son usualmente más vigorosas que aquellas entre los mismos elementos y el cloro gaseoso, pero el bromo en estado líquido, es más altamente concentrado.

5 ml. de bromo son puestos en un vaso de prueba dentro de una campana de cristal sobre un resumidero en la mesa. La punta de la campana cubierta por un vidrio de reloj. Un pequeño pedazo de fósforo blanco puesto dentro del líquido causa una explosión y es proyectada desde el líquido. El fósforo rojo se incendia lentamente con una flama roja opaca formando vapores amarillos de pentabromuro  $\text{PBr}_5$ . El arsénico se incendia violentamente con una flama blanca-rojiza, formando vapores de  $\text{AsBr}_3$ .

Un pequeño pedazo de potasio se combina explosivamente formando  $\text{KBr}$ .

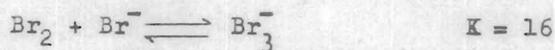
El sodio no se combina con bromo a menos que sea calentado a 200°C. en el vapor, o cuando se añade agua.

El vapor de bromo blanqueado al sol, humedece el papel tornasol, pero más lentamente que el cloro. La pasta de almidón es coloreada por el bromo a naranja-amarillo. En agua, 3.6 partes de bromo se disuelven en 100 a 20°C.; la solubilidad decrece con el aumento de la temperatura.

La solución roja de bromo se disipa en exposición al aire. El punto de congelación nos muestra que la molécula de bromo en solución es Br<sub>2</sub>. El agua de bromo es estable en la oscuridad, pero se descompone a la luz solar.  $2\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{HBr} + \text{O}_2$ .

Como anteriormente se mencionó el hidrato ( rojo ), de bromo, que se descompone a 6.2°C. en agua de bromo y bromo. Cloroformo, benceno y disulfuro de carbono extraen de ésta solución en agua, el bromo, formando líquidos naranja-rojizos.

La solubilidad del bromo en soluciones acuosas de bromuros o cloruros crece rápidamente a medida que aumenta la concentración total de sal; la causa es la formación de complejos. Jones y Baeckström han determinado las siguientes constantes de equilibrio para soluciones bastante diluídas de bromuro de potasio ( 0.01 a 1.0 ):



La tabla II da las solubilidades del bromo en diversas soluciones acuosas. A la temperatura ambiente, el bromo es completamente miscible con muchos de los disolventes orgánicos comunes, como el tetracloruro de carbono, el cloroformo, el sulfuro de carbono, el ácido acético, el benceno, el o-diclorobenceno ( en algunos de esos casos se produce una bromación lenta ). La miscibilidad también es completa con líquidos inorgánicos como el tetracloruro de titanio y el oxiclorigenato de fósforo. La solubilidad en ácido sulfúrico de 95% es pequeña, aproximadamente 0.75 g por 100g de solución a 25°C.; en ácido fosfórico de 85%, la solubilidad es aún menor.

TABLA I. Solubilidad del bromo en agua

Temperatura, °C.	Solubilidad g/100 g de soln.	Temperatura, °C.	Solubilidad g/100 g de soln.
0	2.31 (4.05 metastable)	20	3.41
3	3.08 (3.85 metastable)	25	3.35
5	3.54 (3.77 metastable)	40	3.33
10	3.60	53.6 (p.eb.)	3.50

Referencias; 5,25.

TABLA II. Solubilidad del bromo

en diversas soluciones acuosas a 25°C.

Soluto	Soluto, g/l. de soln.	Bromo, g/l. de soln.	Soluto	Soluto, g/l. de soln.	Bromo, g/l. de soln.
Ninguno	-	34.0	NaCl	58.5	55.9
KBr	11.9	49.3	NaCl <sup>a</sup>	118.0	86.4
KBr	59.5	119.0	KNO <sub>3</sub>	101.0	29.0
KBr	119.0	216.0	NaN <sub>3</sub>	85.1	28.0
KBr	360.8	632.0	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	91.2	24.8
NaBr	92.6	99.2	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	63.6	23.9
NaBr	206.0	248.0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	49.0	29.3
NaBr	320.0	546.0	HBr <sup>b</sup>	33.7	108.8
KCl	74.6	57.4	HCl <sup>b</sup>	39.0	79.2

<sup>a</sup> A 20.6°C.

<sup>b</sup> A 20.8°C.

Según Seidell, 1940, Vol. I. págs. 207-209

### Carácter electronegativo

Todos los halógenos tienen un electrón periférico menos que el átomo del gas noble más cercano, es decir, poseen 7 electrones en su último nivel o piso electrónico. Existen los halógenos como moléculas diatómicas en los tres estados, sólido, líquido y gaseoso, pues en su unión covalente cada átomo adquiere la configuración estable del octeto electrónico,  $\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{X} \\ \cdot\cdot \end{array} \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{X} \\ \cdot\cdot \end{array}$ , en donde X representa el kernel del halógeno.

De igual manera, los átomos de dichos elementos tienden a combinarse con los de elementos electropositivos, para ganar un electrón y convertirse en anión  $\text{X}^-$ . En consecuencia son fuertemente electronegativos, y este carácter va decreciendo con el aumento del número atómico, como puede comprobarse por la disminución en ese mismo sentido del potencial de primera ionización, o más aún por el aumento en la conductividad eléctrica al estado líquido.

Conductividad eléctrica en mhos:

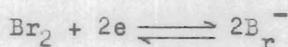
Bromo ...  $10^{-9}$

Estas propiedades las podemos relacionar con el aumento de los radios iónicos y covalente, asumiendo que los electrones periféricos de los halógenos en el orden F, Cl, Br, I y At van siendo retenidos con menor fuerza por el núcleo, permitiendo la disminución de la electronegatividad que conduce a la aparición de caracteres semi-metálicos en el yodo; o francamente metálicos en el astatino.

Debemos, sin embargo mencionar que por tener los iones halogenuro o los átomos normales, pares de electrones en su capa externa, pueden mediante dichos pares de electrones, combinarse por enlace coordinado con otros elementos. Con el oxígeno se unen de esta manera formando numerosos compuestos oxigenados.

### Reacciones

Las reacciones del bromo tienen carácter oxidante. En el sistema acuoso:

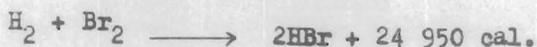


El potencial normal de oxidación según Jones y Baekström es -1.087 voltios. Tomando como cero el electrodo normal de hidrógeno, aquel es el potencial ( con el signo cambiado ) del electrodo de un metal noble sumergido en una solución acuosa de una actividad igual a la unidad con respecto a los iones bromo y bromuro a 25°C. Puesto que el potencial desarrollado depende de la actividad del ión bromuro, es posible aumentar la acción oxidante del bromo eliminando iones bromuro o disminuirla añadiéndole más. De la magnitud del potencial comparado con los potenciales de oxidación de otras reacciones electroquímicas, se deduce que el bromo es un oxidante más potente que el hierro férrico o el ácido nítrico diluido, pero más débil que el oxígeno o el sulfato cérico. En realidad hay que tener también en cuenta las velocidades de reacción. Las reacciones en que interviene el bromo son a menudo muy rápidas, y en dichas reacciones sucede que el bromo actúa como un agente oxidante

más eficaz que el oxígeno. Hay también casos en los que el bromo reacciona más intensamente que el cloro, como sucede en la halogenación de ciertos colorantes.

Las reacciones del bromo pueden clasificarse como sigue: 1) por adición o combinación directa con otro elemento o grupo; 2) por sustitución, en las cuales el bromo reemplaza a otro elemento en una molécula. Un tercer tipo, en el cual el bromo produce oxidación sin quedar en el producto oxidado, puede considerarse como el resultado de adición o sustitución de seguidas de hidrólisis o algún otro proceso secundario. Puede decirse que el comportamiento del bromo sigue de cerca al del cloro, si se tienen en cuenta las diferencias en los potenciales de oxidación y los volúmenes atómicos de los dos elementos. El efecto estereónico ( de agrupación de átomos en la molécula ) dificulta las reacciones del bromo , más que las del cloro. Se encuentran ejemplos en la halogenación de los compuestos etilénicos sustituidos, en los cuales entra el cloro más fácilmente que el bromo, y en la no existencia de compuestos de bromo correspondientes al pentacloruro de arsénico y el tetracloruro de azufre. Esos mismos factores contribuyen a la mayor facilidad con que puede reemplazarse el bromo en los compuestos orgánicos, lo cual le hace útil en las síntesis orgánicas.

Reacciones de adición. Por la influencia del calor, de catalizadores o de los efluvios eléctricos, el bromo en estado gaseoso se une directamente con el hidrógeno:



Esta reacción se produce explosivamente si los gases se mezclan en cantidades aproximadamente estequiométricas, pero puede hacerse que se produzca suavemente quemando un chorro de vapor de bromo en atmósfera de hidrógeno.

Entre el bromo y varios de los no metales se producen reacciones de adición. El azufre seco da monobromuro de azufre,  $\text{S}_2\text{Br}_2$ ; el selenio y el telurio dan cada uno dos productos:  $\text{Se}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{SeBr}_4$ ,  $\text{TeBr}_2$  ( inestable ) y  $\text{TeBr}_4$ . El bromo produce con el fósforo  $\text{PBr}_3$  y  $\text{PBr}_5$ , y con el arsénico  $\text{AsBr}_3$ , reacciones violentas que se atenuan haciendo pasar vapor de bromo por una solución del otro elemento en su tribromuro.

El bromo se une al óxido nítrico frío y forma bromuro de nitrosilo,  $\text{NOBr}$ , y tribromuro de nitrosilo,  $\text{NOBr}_3$ . El bromo no forma productos de adición con el monóxido de carbono ni con el anhídrido sulfuroso. El carbón activado adsorbe el bromo reversible, sin reacción cuando no hay humedad. En presencia de humedad, el carbono es especialmente oxidado y se forma ácido bromhídrico. Muchos metales se combinan directamente con el bromo. Según Trombe y Foex, el que se produzca o no una reacción en ausencia de agua depende en gran parte del " volúmen equivalente " del bromuro metálico por comparación con el del metal. Si la razón de los volúmenes equivalentes es mayor que la unidad y el bromuro metálico es insoluble en bromo, la reacción se produce muy lentamente o no se produce en absoluto, porque el metal es protegido por una pelícu-

la de bromuro. La tabla III muestra los valores de la razón de los volúmenes equivalentes para diversos elementos. Es probable que otros factores desempeñen papel importante en la determinación de la reactividad.

El plomo, el magnesio y el sodio no son atacados por el bromo seco. El sodio es estable a la temperatura de  $300^{\circ}$  C.; pero el vapor de sodio reacciona fácilmente con el bromo y arde con llama. Ootuka ha estudiado la cinética de la reacción. El platino casi no es atacado por el bromo en agua o en ácido clorhídrico. El tantalio es también muy resistente y se ha recomendado para usarlo en los condensadores de bromo. La plata reacciona con bastante lentitud, pero el índice de corrosión se considera demasiado grande para usar industrialmente la plata en los aparatos que se ponen en contacto con el bromo.

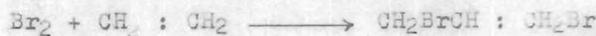
La acción del bromo sobre el aluminio es muy fuerte y se produce luz. El potasio reacciona con violencia explosiva. El mercurio es atacado y no puede usarse en los instrumentos que estén en contacto con el hidrógeno libre. Varios metales, como el hierro y el cinc, que apenas si reaccionan con el bromo seco, son atacados rápidamente en presencia de humedad. Estas últimas reacciones envuelven, probablemente, procesos secundarios más que adición directa.

Tabla III. Reactividad del bromo seco con metales

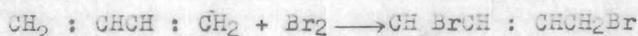
Metal	Razón de los volúmenes equivalentes, bromuro metálicos: metal	Reacción
Hierro	6.45	Lenta o ninguna
Cinc	6.00	" " "
Bismuto	3.76	" " "
Calcio	2.18	" " "
Litio	1.93	" " "
Sodio	1.36	" " "
Potasio	0.95 <sup>a</sup>	Muy rápida
Aluminio	Bromuro soluble en Br <sub>2</sub>	Rápida
Antimonio	Bromuro soluble en Br <sub>2</sub>	Rápida

<sup>a</sup> Dada como 0.59 en el artículo original.

En el campo orgánico el bromo se combina directamente con los alquenos y forma productos de adición: dibromuros. Esta reacción es importante en síntesis orgánica. La mayor cantidad de bromo producido actualmente se convierte en bromuro de etileno por reacción directa con el etileno.



Los alquenos que contienen enlaces dobles conjugados reaccionan ordinariamente por adición 1, 4:



El benceno se comporta de otro modo. Si se trata con bromo a la luz solar en ausencia de catalizador y de oxígeno forma por adición el hexabromuro, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>.

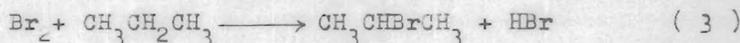
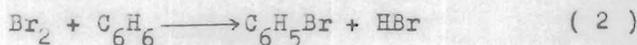
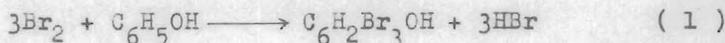
Reacciones de sustitución. Se utilizan en Química inorgánica, aparte algunos casos especiales mencionados adelante bajo el epígrafe de "Otras reacciones" y la reacción con los yoduros, empleada en determinación yodométrica del bromo libre y en otras aplicaciones

analíticas.



El yoduro tiene que estar presente en exceso; en caso contrario, una parte del yodo se transforma en yodato por oxidación.

Las reacciones de sustitución en el campo orgánico son más importantes. El bromo reemplaza al hidrógeno unido al carbono, rápidamente cuando el hidrógeno está en posición orto o para con respecto a un grupo polar en un compuesto aromático; menos rápidamente en los compuestos aromáticos y no polares, y con menos facilidad aún en los hidrocarburos alifáticos:



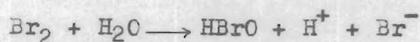
La reacción (1) se produce espontáneamente cuando se mezcla fenol y bromo; la bromación es rápida y cuantitativa aún en solución acuosa bastante diluida. Para efectuar una sustitución adicional (meta con respecto al grupo hidroxilo), es necesario utilizar un catalizador, como el bromuro aluminico anhidro, y operar a elevada temperatura o con presión alta. La reacción (2) exige calor y un catalizador, como el bromuro férrico. Prosiguiendo la bromación se obtienen o- y p-dibromobenzenos. La reacción (3) se produce bajo la influencia de la radiación ultravioleta o a u-

na temperatura más alta con un catalizador. Después de reemplazar un átomo de hidrógeno por bromo, resulta más fácil continuar la bromación; según la regla de Markovnikov, el átomo de carbono que soporta el menor número de átomos de hidrógeno es el que se halogena más fácilmente.

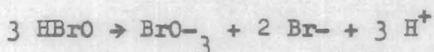
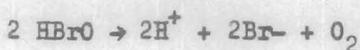
El bromo puede sustituir al hidrógeno en un átomo de nitrógeno, pero el compuesto resultante suele ser inestable y se descompone. La N-bromosuccinimida, agente útil de bromación, se prepara tratando succinimida con bromo en solución alcalina a la temperatura del baño de hielo ( 35 ). En la reacción de Hofmann para preparar aminas, se forma un derivado N-bromo, pero al calentarlo se transforma por reagrupación molecular y se hidroliza.

El bromo reemplaza a los grupos carboxilo y ácido sulfónico en posiciones activas con muy poca dificultad, más que al hidrógeno. Así, el ácido p-fenolsulfónico se convierte en tribromofenol, y el ácido antranílico en tribromoanilina por simple bromación en solución acuosa.

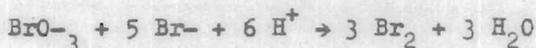
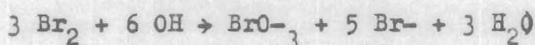
Otras reacciones. En solución acuosa el bromo se hidroliza:



La constante de equilibrio para esta reacción es de  $5.8 \times 10^9$  a  $25^\circ\text{C}$ . ( 20 ); aumenta rápidamente cuando se eleva la temperatura. La hidrólisis puede ser restringida por una pequeña cantidad de ácido, basta la concentración 0.002 N o fomentada por la adición de un álcali. El ácido hipobromoso y sus sales son inestables; se descomponen con desprendimiento de oxígeno por autooxidación y reducción.



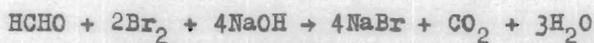
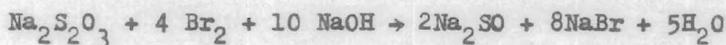
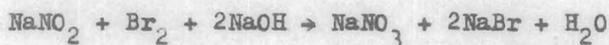
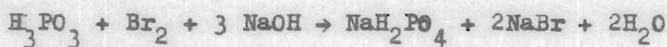
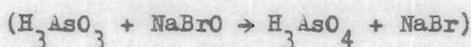
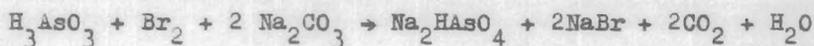
El desprendimiento de oxígeno se acelera por la luz, y se debe al oxígeno la acción blanqueadora del bromo. La formación de ácidos brómico y bromhídrico es muy pequeña en una solución acuosa de bromo, pero en solución alcalina las sales se forman fácilmente. Latimer (19) da los cambios de energía libre como sigue para las reacciones globales :



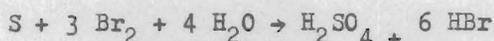
$$-\Delta F = 62\,400 \text{ cal.}$$

$$-\Delta F = 52\,200 \text{ cal.}$$

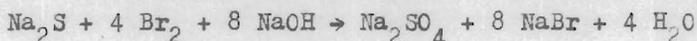
Muchas de las reacciones de oxidación del bromo se efectúan mejor en solución ligeramente alcalina y pueden considerarse como debidas a la formación intermedia de hipobromito:



Cuando se trata el ácido sulfhídrico con una cantidad limitada de bromo, se precipita azufre; pero si hay suficiente bromo para disolver el azufre, se forma bromuro de azufre y se hidroliza de modo que continúa la oxidación.

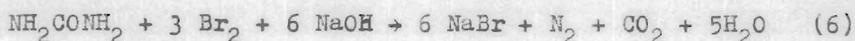
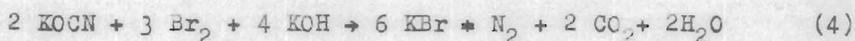
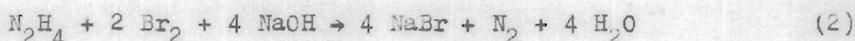
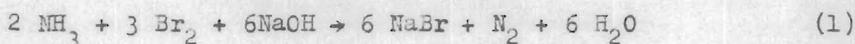


Los sulfuros se oxidan también directamente en solución alcalina:



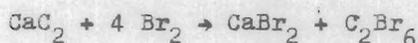
Los sulfitos se oxidan rápidamente en medio alcalino o ácido transformándose en sulfatos o ácido sulfúrico.

Los compuestos de nitrógeno trivalente dan por lo general nitrógeno libre. Si el nitrógeno está en forma de cianuro, puede formarse bromuro de cianógeno. Las reacciones de los compuestos orgánicos del nitrógeno es probable que se compliquen por la formación de derivados intermedios inestables y subproductos.



Las ecuaciones (4) y (6) no son cuantitativas.

El carburo de calcio reacciona muy lentamente con el bromo a la temperatura ambiente (7) y se forma hexabromoetano:



Calentando a 100° C. en un tubo cerrado bromo y carburo de calcio, se forman bromuro de calcio y carbono.

El agua de bromo oxida las aldosas convirtiéndolas en 8-lactonas, que después se hidrolizan y se convierten en ácidos aldónicos (14). En los estudios clásicos de E. Fischer y otros sobre la estructura de los azúcares se ha empleado mucho la oxidación con bromo.

Para las reacciones de bromación son disolventes útiles los siguientes: agua, cloroformo, tetracloruro de carbono, tetracloetano, bromuro de etileno, nitrobenzono, y en algunos casos especiales cloruro de sulfurilo, ácido clorosulfónico y ácido sulfúrico. Las soluciones acuosas o alcohólicas de ácido clorhídrico, ácido bromhídrico y bromuros alcalinos se emplean alguna que otra vez, y a veces alguno de los reactivos o de los productos de la reacción puede servir como disolvente. Algunas reacciones en escala de laboratorio se efectúan con vapor de bromo en corriente de dióxido de carbono en un aparato como el descrito por Shriner y Wolf (29). Thompson y Rutledge (31) han estudiado un aparato de vidrio para halogenaciones en escala mayor. (Véase Bromo, compuestos inorgánicos; Halogenación.)

Métodos analíticos. La determinación del bromo en salmueras y en el agua del mar se hace por una modificación del método de van der Meulen, el cual se funda en la oxidación de un bromuro a bromato con hipoclorito de sodio (22). El hipoclorito en exceso se descompone por ebullición con formiato de sodio; después

se agrgan yoduro potásico y ácido, y el yodo liberado se valora con solución de tiosulfato de sodio. Las diversas modificaciones del método consisten en la manera de ajustar el pH de la solución para que esté comprendido entre 5.5 y 7.0 durante la oxidación. Los amortiguadores, como el fosfato monosódico (5,18), que forman un precipitado con calcio o magnesio, son perjudiciales. Willard y Heyn ajustan el pH con acetato de sodio y ácido acético mediante un electrodo de vidrio, o bien agregan acetato de cinc y neutralizan hasta un punto muy próximo a la precipitación del hidróxido de cinc (33). Doering utiliza para la neutralización carbonato de calcio; su procedimiento, ligeramente modificado, tiene mucho uso en la industria (10). La solución tiene que hacerse ligeramente ácida después de la adición de hipoclorito; con carbonato cálcico precipitado (q.p.) se obtiene después el pH correcto por ebullición.

El manganeso, el hierro y el yodo estorban, pero su contenido en el agua de mar es muy pequeño y no causan dificultades. El manganeso puede separarse de las salmueras añadiendo hidróxido cálcico y filtrando. El hierro se hace inofensivo por adición de fluoruro antes de acidificar y valorar. Puede aplicarse una corrección por el yodo presente. (1.0 mg de yodo = 0.63 mg de bromo).

La determinación del cloro en los bromuros puede hacerse por el método de Andrews (2), que consiste en separar el bromo por ebullición con yodato y ácido nítrico, o por el McAlpine (21), en el cual se emplea permanganato. El cloruro en la solución final

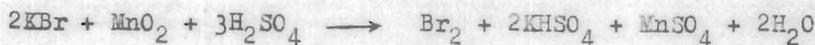
se valora con nitrato mercúrico (17). El cloro en el bromo líquido se determina por uno de los métodos anteriores después de la reducción con solución de bromuro de potasio o con solución de sulfito sódico. Otros métodos más rápidos para el cloro en el bromo utilizan la determinación de la densidad (1.3) o del calor de reacción con un bromuro (16).

El análisis del bromo líquido se realiza echando una muestra pesada en solución acidificada de yoduro potásico y valorando el yodo libre con tiosulfato de sodio. Se aplica una corrección por el cloro presente. El análisis de un bromato es semejante. Para los bromuros puede emplearse el método gravimétrico o volumétrico de precipitación con nitrato de plata.

La determinación de indicios de bromuros en alimentos (8,28) se hace por el procedimiento de Kolthoff y Yutzy (18). Hay también el método de la destilación del bromo con una solución de ácido crómico (11,12). Hahn ideó un ensayo colorimétrico muy sensible fundado en la reacción del bromo con fluoresceína (13).

### I Método de preparación de bromo en el laboratorio.

El bromo puede ser obtenido por calentamiento de bromuro de potasio con ácido sulfúrico diluido y dióxido de manganeso en un matraz.



2.5 g de KBr en polvo, mezclados con 7 g de  $\text{MnO}_2$ , son destilados en un matraz con 15 ml. de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mezclados con 90 ml. de agua. Los vapores de bromo rojo son condensados en un poco de agua en un recipiente. Se forma una solución roja de bromo (agua bromada), y un poco de líquido de bromo casi negro se libera. El vapor actúa vigorosamente en las membranas mucosas, así que los experimentos con bromo deben llevarse a cabo en lugares con buena corriente de aire. Corroe el corcho y tapón de goma. El líquido debe ser guardado en un frasco bien tapado. Corroe también la piel, la cual debe ser lavada en el momento con petróleo, si llega a estar en contacto con bromo. Los vapores atacan a los ojos fuertemente y es venenoso.

El bromo es preparado técnicamente de Stassfurt u otros bromuros por el paso de cloro y vapor dentro de la solución en una columna empacada con trozos de porcelana.

Fig. 172.- Preparación técnica de bromo.

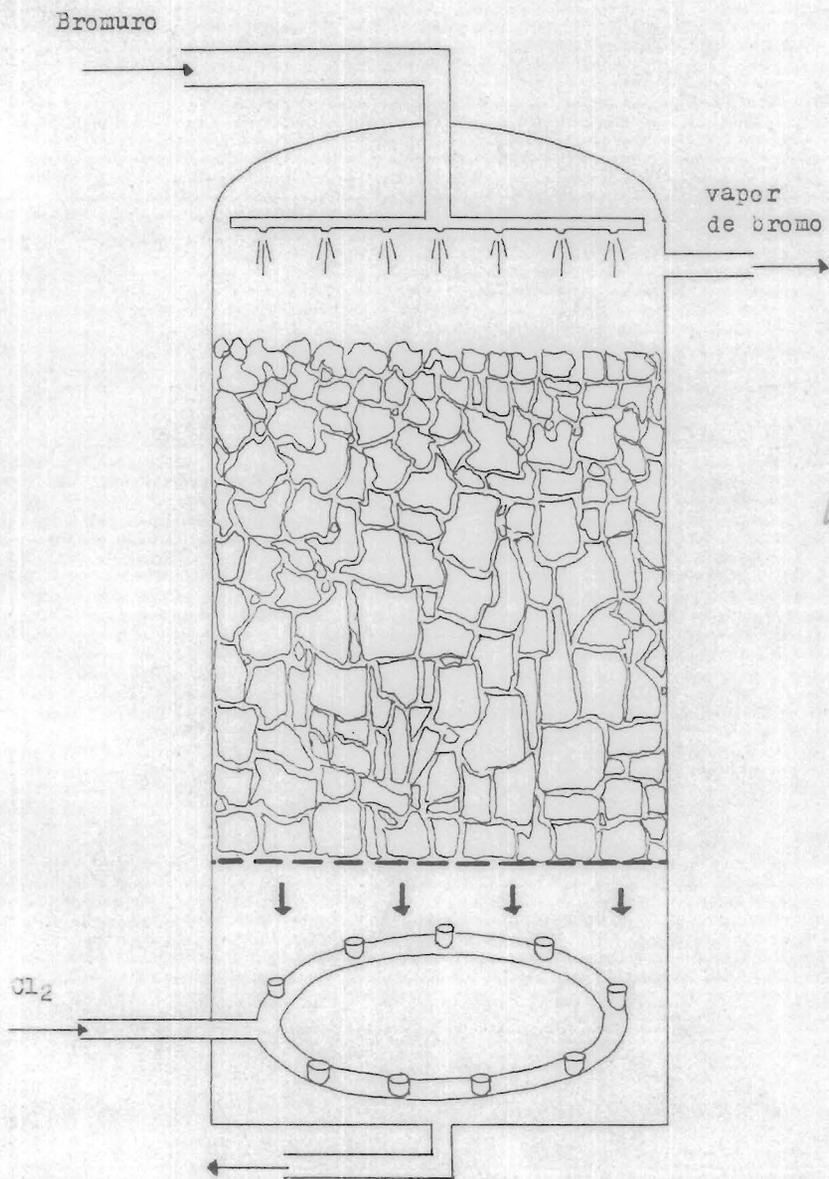
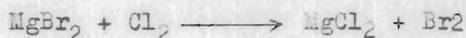


Fig. 172.- Preparación técnica de bromo.

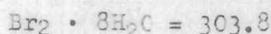


Los vapores de bromo son condensados por enfriamiento y cualquiera que pase se atrapa pasándole a través de limaduras de hierro húmedo, cuando una solución de bromuro de hierro se forma, se usa en la preparación de bromuro de potasio.

El bromo es extraído en América de el agua de mar, la cual es acidificada y clorada.

## II Método de preparación de bromo en el laboratorio

Bromo hidratado



Un 4% ( por peso ) de solución de  $\text{Br}_2$  en agua ( solución saturada a  $0^\circ\text{C}$ . ) se enfría a  $0^\circ\text{C}$ . Esto produce una pequeña cantidad de bromo hidratado ( acerca de 4% de la mezcla de  $\text{Br}_2\text{-H}_2\text{O}$  ) para separarlo. Usualmente, la solución debe ser enfriada por un corto tiempo a  $-5^\circ\text{C}$ . , después de lo cual la temperatura es restaurada a  $0^\circ\text{C}$ . El precipitado es filtrado en un embudo filtro de vidrio cubierto por una chaqueta que contiene hielo.

En orden a formar cristales grandes, el producto hidratado es sellado en un tubo junto con un gran exceso de agua de bromo al 4% y permanece durante cuatro semanas en hielo. El tubo es entibiado de 5 a  $6^\circ\text{C}$ . una vez cada día.

Propiedades: cristales rojo brillante, los cuales deben ser almacenados en un tubo sellado a temperatura bajo  $6.2^\circ\text{C}$ . Los cris-

les tiene composición teórica  $\text{Br}_2 \cdot 7 \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$ .

### III Método de preparación de bromo en el laboratorio

Hasta el más puro bromo comercial contiene aproximadamente 0.05% de  $\text{Cl}_2$ , así como huellas de yodo, pero puede ser posteriormente para usos especiales.

1.- Con el fin de remover casi toda la presencia de cloro el bromo puede ser guardado con KBr pulverizado por un tiempo considerable y después destilado al vacío en un recipiente frío por medio de una mezcla de hielo seco.

2.- El bromo puede ser preparado, según Hönigschmid y Baxter, en la siguiente manera: Una solución concentrada de  $\text{CaBr}_2$  o KBr se pone en un matraz de fondo redondo conectado con grandes juntas a un embudo de adición que contiene bromo y a un tubo de salida, doblado en ángulos rectos. El tubo pasa a través de un condensador en un recipiente que contiene hielo frío. ( El  $\text{CaBr}_2$ , es preparado mediante adición de bromo por goteo ajustado, él cual ha sido sujeto a purificación descrita anteriormente, a hidróxido de calcio amoniacal ). El bromo es adicionado desde el embudo al matraz y es entonces destilado fuera de la solución. Así el  $\text{Br}_2$  destila fuera, se adiciona más bromo debajo de la superficie de el  $\text{CaBr}_2$  ( o KBr ) desde el embudo de adición. El bromo destilado se reduce a KBr por adición de goteo ajustado a una solución caliente de recristalizado, oxalato de potasio libre-halógeno. La solución de KBr es evaporada. Durante la evaporación, pequeñas cantidades de  $\text{Br}_2$  son liberadas

frecuentemente por adición de solución de  $\text{KMnO}_4$  acidificada, la cual por medio de la evaporación también remueve algo de yodo ( $\text{I}_2$ ), que puede estar presente. Según Baxter, pequeñas cantidades de  $\text{Br}_2$  puro pueden dar el mismo resultado. En orden a la descomposición de huellas de materiales orgánicos, el  $\text{KBr}$  que cristaliza fuera es fundido en una cápsula de platino. Esto puede ser entonces considerado completamente libre de cloro y yodo.

El bromo es ahora liberado por tratamiento de  $\text{KBr}$  con  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Sin embargo la reacción con  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  no es completa, sino únicamente el 75% del  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  necesitado entra en la reacción, por lo que el  $\text{Br}_2$  sobrante debe ser destilado nuevamente de la solución de  $\text{KBr}$  formada. El producto de  $\text{Br}_2$  es lavado con agua para remover el  $\text{HBr}$ , separado del agua que entró, y entonces secado sobre  $\text{CaO}$  y  $\text{CaBr}_2$  o sobre  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Finalmente éste es liberado de esas sustancias por destilación al vacío.

Propiedades:

Peso molecular. 159.84

Líquido denso, café-rojizo.

p. f. -  $7.3^\circ\text{C}$ .

p. eb.  $58.8^\circ\text{C}$ .

d ( $0^\circ\text{C}$ .), 3.19.

Solubilidad en agua ( $20^\circ\text{C}$ .), 3.53g de bromo por 100g de agua.

I Método Industrial de Preparación del bromo .

→ hora 43

En la obtención del bromo de las salmueras y del agua del mar, hay que tener en cuenta cuatro pasos esenciales: 1) oxidación de los bromuros para convertirlos en bromo; 2) separación del vapor de bromo de la solución; 3) condensación del vapor, o fijación como sal o ácido; 4) purificación del producto.

El cloro es el único oxidante empleado hoy en el paso 1) de la industria del bromo, si bien se utilizaron algo en otra época métodos electrolíticos. La expulsión de los vapores de bromo se hace con una corriente de aire o de vapor de agua. El vapor es adecuado cuando la salmuera bruta es relativamente rica en bromo ( 0.1%, o más), pero el aire es más económico cuando la fuente de bromo es tan diluida como el agua de mar. Cuando se usa el vapor de agua, puede condensarse el bromo directamente; en otro caso, es necesario fijar el bromo en una solución alcalina o reductora. Siempre es necesario hacer una purificación para eliminar el cloro.

El método de la expulsión con vapor de agua se ha empleado mucho desde que los alemanes inventaron un procedimiento continuo, perfeccionando en 1906 por Kubierschky. El procedimiento alemán se aplica a las aguas madres ( hasta con 0.5% de bromo) que quedaban de la obtención de las sales potásicas de Stassfurt. En Palestina, donde se producen soluciones concentradas por evaporación

solar del agua del mar Muerto, se emplea un procedimiento semejante. En los Estados Unidos se usa el procedimiento Kubierschky modificado para recuperar el bromo de las soluciones de cloruro de potasio del lago Searles ( 4, 26, 41 ), de las aguas madres de las salinas de Carolina ( 27 ) y directamente de las salmueras. La modificación descrita más adelante se aplica a salmueras que contienen 0.13 a 0.25% de bromo en una instalación de The Dow Chemical Company, en Midland, Michigan.

H. H. Dow ideó en 1889, en los Estados Unidos, el procedimiento de expulsión con aire, en lugar de vapor. En 1933 se aplicó el procedimiento a la extracción del bromo del agua de mar ( 30 ) en una instalación que se hizo con ese fin al sur de Wilmington, North Carolina. Esta fábrica de la Ethyl-Dow Chemical Company, tenía al principio una capacidad de 12 250 kilogramos de bromuro de etileno por día. En 1937 y 1938 se aumentó la producción hasta 55 toneladas por día. Durante la Segunda Guerra Mundial se construyó una planta aún mayor en Freeport, Texas y en 1945 dejó de usarse la instalación de Wilmington.

#### Separación del bromo con vapor

En la figura 2 se da un esquema del procedimiento de expulsión del bromo con vapor. La salmuera bruta se calienta a la temperatura aproximada de 90°C. , en el cambiador de calor y después pasa a la torre de cloración, que contiene un relleno de anillos y está revestida de material resistente.

Por el fondo del clorador entra una parte del cloro total que se utilizará.

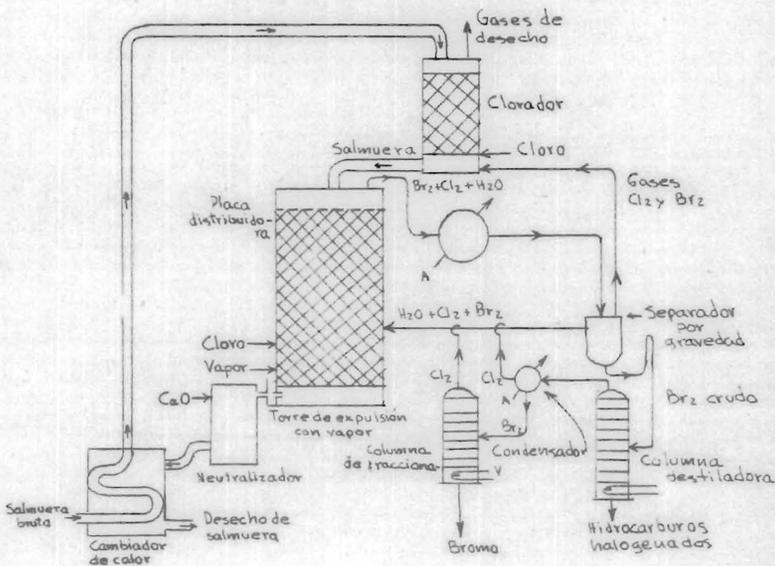


Fig. 2 Procedimiento para la separación del bromo con vapor de agua.

La salmuera circula por la torre de expulsión en lluvia mediante una placa distribuidora que la reparte uniformemente sobre el relleno. Por la parte inferior de esta torre se

inyecta vapor de agua, y el resto del cloro se introduce a una distancia suficiente por encima de la entrada del vapor para que no se arrastre nada de cloro en la salmuera saliente. Esta se neutraliza con cal en el neutralizador y finalmente se bombea y sale por el cambiador de calor.

Desde la parte superior de la torre de expulsión pasan los vapores cargados de halógenos a un condensador y después a un separador por gravedad. Los gases no condensables que contienen algo de cloro y bromo vuelven a la parte inferior de la torre de cloración para la recuperación de los halógenos; los gases escapan por una salida en la parte superior. La capa de agua procedente del separador, saturada de cloro y bromo, vuelve a la torre de expulsión. El bromo impuro se reúne en el fondo del separador y pasa a través de una trampa a la columna de destilación, en la cual se separan los hidrocarburos halogenados, que se condensan en el fondo de la columna, y los halógenos libres que se desprenden por la parte superior. Los vapores se enfrían en un condensador de reflujo, desde el cual el cloro vuelve a pasar a la torre de expulsión, y el bromo pasa a una columna fraccionadora para su purificación final.

Aunque la salmuera bruta es casi neutra, contiene pequeñas cantidades de sustancias reductoras, que reaccionan con el cloro y producen ácido clorhídrico. Esta acidez aminora la hidrólisis del bromo y aumenta la eficacia de la expulsión con vapor. El ácido tiene que neutralizarse después para evitar la corrosión excesiva

del cambiador de calor y de la bomba.

El proceso es controlado regulando las temperaturas y presiones en las torres, la temperatura, el pH y el contenido de halógenos de la salmuera saliente, y el potencial de oxidación de la

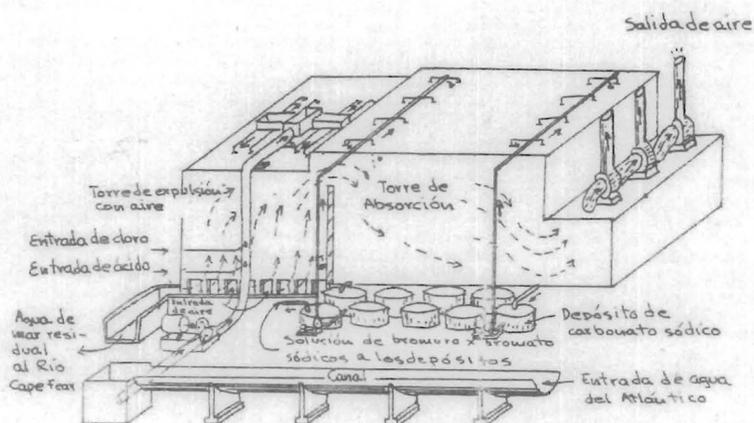


Fig. 3 Diagrama de una planta para la extracción del bromo (30).

mezcla de halógenos que sale de la torre de expulsión. Puesto que el cloro es un oxidante más potente que el bromo, el potencial de oxidación proporciona una buena medida del exceso de cloro. Si bien es necesario mantener un exceso moderado para el buen rendimiento, el desperdicio de cloro es pequeño, el sobrante se devuelve continuamente a las torres y la cantidad consumida es esencialmente la necesaria para reemplazar el bromo del bromuro y reaccionar con sustancias reductoras.

En general, las partes de la instalación que entran en contacto con halógenos húmedos son de material cerámico. Las tuberías de vidrio y de barro cocido se usan mucho, y también se usa algo el metal tantalio, en particular, para los condensadores. Los halógenos secos suelen manejarse en equipo de plomo o revestido de plomo. Para los tanques grandes u otros recipientes se emplea la construcción de ladrillo o de granito. La planta está construída de modo que no es necesario bombear los halógenos húmedos ni el bromo. Sin embargo el cloro entra a presión. El paso de cloro, vapor de agua y salmuera se mide con medidores de orificio y se registra automáticamente. Se recupera aproximadamente 95% del bromo de la salmuera bruta.

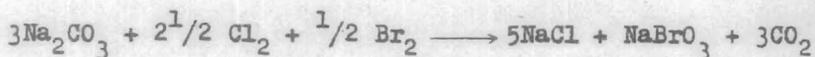
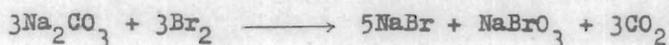
#### Separación del Bromo con Aire .

El procedimiento ilustrado en la figura 3 es el que se empleó en un principio para obtener directamente el bromo del agua del mar (30).

El agua del mar se bombea hasta la parte superior de una torre de ladrillo y hormigón, de unos 18 metros de altura, en la que se realiza la expulsión. Durante su ascenso a la torre se introducen en la tubería 1.3 kg de ácido sulfúrico de 10% por cada tonelada de agua y 15% de exceso de cloro sobre el necesario teóricamente. El

ácido sirve para neutralizar los bicarbonatos del agua, reduce el pH a 3.5 e impide las pérdidas de cloro y bromo por hidrólisis (37). La tubería por la cual asciende el agua está revestida interiormente con caucho, y también las tuberías para inyectar el ácido y el cloro.

En la parte superior de la torre hay una serie de cajas distribuidoras que dividen la solución en gran número de corrientes pequeñas. Estas descienden por cámaras paralelas que contienen un relleno de trozos de madera, y el bromo libre es cedido a una contracorriente de aire aspirado en la base de la torre. El aire saliente pasa por una torre de absorción en la cual son absorbidos los halógenos por una solución de carbonato de sodio:



Esta torre está dividida en nueve compartimientos verticalmente paralelos, cada uno con su sistema circulante propio para absorber líquido. El aire entra por sus compartimientos en el cual el líquido está casi agotado, luego pasa sucesivamente por los otros hasta que al final se lava con una solución fresca. Una pequeña cámara con relleno de trozos de madera sirve para eliminar del aire las gotitas de líquido que contiene antes de ser finalmente aspirado por los ventiladores.

Dentro de cada compartimiento, la solución de carbonato de sodio entra por cierto número de boquillas en la parte superior

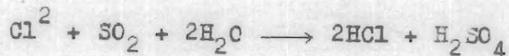
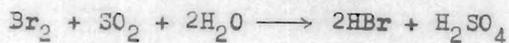
y cae por gravedad a un depósito que hay en el fondo, desde el cual en la parte superior se bombea de nuevo a las boquillas. Cuando la alcalinidad es demasiado baja, se traslada la solución a un tanque de almacenamiento y se trata con ácido sulfúrico para poner en libertad el bromo:



El bromo es expulsado con vapor y se condensa como se ha descrito anteriormente. Todo el producto se utiliza en la fabricación de bromuro de etileno; en las fábricas no se guarda nada de bromo almacenado.

La cantidad de cloro añadido al agua entrante se controla midiendo el potencial de oxidación con un electrodo de platino. El potencial se mantiene en 0.88-0.97 voltios con respecto a un electrodo saturado de calomel. Instrumentos automáticos, registradores y de control regulan la cantidad de ácido añadida. Por análisis químico se determina el contenido de bromo del agua que sale, que varía entre 5 y 15 mg de bromo por litro, según la temperatura y rapidez de bombeo.

Una modificación del procedimiento, introducida primero en Wilmington en 1937, incorporada después en la planta de Texas, consiste en reemplazar la solución con carbonato de sodio por una reducción de halógenos con anhídrido sulfuroso:



El aire procedente de la torre de expulsión del bromo es aspirado a una cámara mezcladora a la cual se añaden anhídrido sulfuroso y vapor de agua, ambos en ligero exceso. El aire con la mezcla de ácidos se traslada a una torre de expulsión con vapor en la cual el bromo del HBr es puesto en libertad con cloro. Se ahorran el carbonato de sodio y el ácido sulfúrico a expensas de cloro y anhídrido sulfuroso; además, hay que bombear menos líquido. La mezcla de ácido clorhídrico y sulfúrico producida se utiliza para la acidificación inicial del agua de mar.

En la planta de Freeport, Texas, el agua de mar, previamente calentada en condensadores en una fábrica próxima de productos químicos, entra por el canal que aparece en primer término y es suplementada con agua que entra directamente del mar. Las dos grandes construcciones de ladrillos son torres de expulsión, detrás de las cuales están las torres de absorción cilíndricas (rematadas por unidades más pequeñas para recoger el líquido pulverizado), en las cuales se separan los halógenos de la corriente de aire.

El agua saliente aparece por otro conducto y va por un canal que la devuelve al mar, lejos del punto en que se tomó.

Cuando se aplica el procedimiento de separación con aire a salmueras para fabricar bromuros y bromatos alcalinos o alcalinotérreos, conviene hacer algunas variaciones. La salmuera se calienta primero a  $32^{\circ}\text{C}$ . y se clora parcialmente de manera muy pare-

cida a como se hace en el método de expulsión con vapor. No es necesaria ninguna acidificación. El aire de la torre de expulsión es aspirado a través de una serie de cámaras por las cuales se hace circular una solución de bromuro. El cloro en la mezcla aire-halógeno es absorbido y libera una cantidad equivalente de bromo con el carbonato alcalino o hidróxido alcalinotérreo. El tratamiento subsiguiente depende de los compuestos que se desee obtener. El exceso de carbonato en el líquido del absorbedor puede eliminarse con bromuro de calcio y un poco de cal:



Los bromatos de sodio y potasio son menos solubles que los bromuros y pueden hacerse cristalizar de las mezclas por evaporación parcial seguida de enfriamiento. Las aguas madres, que contienen mucho bromuro y algo de bromato se calientan con chatarra para reducir el bromato; después se separa el óxido de hierro por filtración y se hace cristalizar los bromuros.

## II Método industrial para la preparación de bromo.

Se usan los líquidos residuales de la separación del cloruro de potasio de la carnalita. Estos líquidos contienen bromuro de magnesio proveniente de la bromocarnalita  $\text{KBrMgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  que acompaña como impureza a la carnalita en sus yacimientos. Esos líquidos se hacen reaccionar en contracorriente con gas cloro en una torre empacada con trozos de porcelana, con el objeto de desalojar al bromo que a la temperatura de la reacción se desprende

como gas y es condensado en serpentines de barro enfriados con agua:



El bromo no condensado se recoge sobre limaduras de hierro húmedas para formar bromuro ferroso y bromuro férrico. Esta mezcla se usa para obtener bromuro de potasio, mediante su reacción con carbonato de potasio.

← de di 33

### Aspectos económicos

La situación de las fábricas de bromo viene impuesta principalmente por la disponibilidad de salmueras o aguas madres que contengan cantidades suficientes de bromo. Las instalaciones que utilizan agua de mar pueden trabajar más económicamente en las regiones en las que la temperatura es elevada en el agua y el costo de la energía es bajo; un sitio propuesto para la fabricación de bromo debe estudiarse detenidamente en lo que respecta a las corrientes marinas y ríos, para asegurar un abastecimiento de agua de mar no diluida por agua dulce ni contaminada por agua efluente de otras plantas.

La inversión y los costos de mantenimiento son relativamente elevados en virtud del tipo de equipo necesario. El costo principal en materias primas es el del cloro, seguido por el del carbonato de sodio y el ácido o por el del anhídrido sulfuroso, según el procedimiento empleado. El principal gasto de operación es el bombeo en las plantas que utilizan agua de mar, y la mano de obra y el vapor en las plantas que utilizan salmuera.

Sé disponen de algunos datos sobre la producción anual en los Estados Unidos, tomados en gran parte de los informes de la Oficina de Minas. Las cifras incluyen el bromo en todos sus compuestos. Las importaciones no han sido un factor importante en el mercado desde 1939. Entre 1929 y 1938 se importó una cantidad considerable de dibromuro de etileno. Desde 1937, el precio del bromo líquido en grandes cantidades ha variado poco y ha sido aproxima-

damente de 46 centavos de dólar por kilogramo para el fabricante, o aproximadamente 66 centavos de dólar por kilogramo en el mercado de Nueva York.

El bromuro técnico se vende con una especificación nominal de 99.5% de pureza, pero generalmente excede esta cifra con un margen bastante amplio. Las impurezas probables son cloro e indicios de humedad y de hidrocarburos inferiores halogenados, como el cloroforno, el bromodiclorometano y el clorobromuro de etileno. La materia no volátil y el ácido bromhídrico son, por lo general, inferiores a 0.002%, y la proporción de yodo es inferior a una parte por millón, ya que se oxida y convierte en yodato en el proceso de cloración y permanece en la salmuera. Las especificaciones de los fabricantes para el bromo técnico permiten 0.3% de cloro; la densidad no debe ser inferior a  $3.1_{15}^{20}$ .

Las especificaciones de la Farmacopea de los Estados Unidos y del Comité de reactivos analíticos de la Sociedad Química Americana dan límites en el análisis para el bromo reactivo que permiten hasta 0.3% de cloro, 0.05% de yodo, 0.002% de azufre ( $0.006\% \text{SO}_4$ ) y no más materia orgánica en 1 ml. que la que sature 50ml de solución de hidróxido de sodio de 5%. Se dan pruebas cuantitativas para la materia no volátil en que se fija como límite 0.015%.

#### Transporte.

El bromo se menciona concretamente en las clasificaciones para el transporte por ferrocarril y necesita llevar una etiqueta

blanca para embarcarlo. Por lo general, las cantidades pequeñas se envían en cajas de madera que contienen nueve botellas de vidrio de 6.5 libras con casquetes de plomo, y las botellas estan rodeadas de mica abierta y extendida, tierra de diatomáceas u otro absorbente inerte. Las cantidades mayores se transportan en bidones de acero revestidos interiormente de plomo, de diez galones, a devolver, o en vagones cisternas especiales revestidos de níquel o de plomo, 105A300W, conforme a los requisitos que impone la sección 252 ( i ) de la I. C. C.

Datos de importación y exportación de bromo en México.

→ Para importación el precio del Kg.L. es de 9.75 pagando el 15% al valor. El bromo requiere de permiso de importación por parte de la S. I. C.

De acuerdo a la fracción arancelaria, que para bromo es; 28.01.A.003 se reportan los siguiente datos a partir de 1966 a 1975. ( para IMP. ) y 500.00.01 ( para EXP ).

País.	Unidad y cantidad. Kg.B.	Valor en pesos.
E. U. A.	36 362	256 403
República Federal Alemana	53	1 079
Total	36 415	257 482

IMPORTACION EN 1966  
DE BROMO  
NO EXPORTACION EN 1966

País.	Unidad y cantidad. Kg. B.	Valor en pesos.
E. U. A.	46 521	342 396
República Federal Alemana	95	1 997
Total	46 616	344 393

IMPORTACION DE BROMO EN 1967

Panamá	6	1 596
Total	6	1 596

EXPORTACION DE BROMO, FLUOR Y YODO EN 1967

E. U. A.	36 815	248 296
República Federal Alemana	81	1 350
Italia	40	1 656
Total	36 936	251 302

IMPORTACION DE BROMO EN 1968

E. U. A.	564	13 750
Total	564	13 750

EXPORTACION DE BROMO, FLUOR Y YODO EN 1968

E. U. A.	50 546	347 451
República Federal Alemana	173	2 883
Italia	25	609
Total	50 744	350 943

IMPORTACION DE BROMO EN 1969

País.	Unidad y cantidad. Kg. B.	Valor en pesos.
E. U. A.	100	7 404
Total	100	7 404

EXPORTACION DE BROMO, FLUOR Y YODO EN 1969

Alemania Federal	720	15 678
E. U.	67 232	461 860
Total	67 952	477 538

IMPORTACION DE BROMO EN 1970

NO EXPORTACION DE BROMO EN 1970

E. U.	75 853	535 194
Israel	4 794	27 088
Italia	12	728
Total	80 659	563 010

IMPORTACION DE BROMO EN 1971

NO EXPORTACION DE BROMO EN 1971

Alemania República Federal	318	7 793
E. U.	82 174	697 907
Israel	6 688	36 193
Italia		
Importación al Interior	63	2 386

Perímetros libres	102 561	405 000
Total	191 784	1 150 579

IMPORTACION DE BROMO EN 1972

NO EXPORTACION DE BROMO EN 1972

Alemania República Federal	0	45
Estados Unidos	107 987	988 306
Reino Unido	4 742	110 016
Impuesto al Interior	112 729	1 098 367
Perímetros libres	87 150	458 050
Total	199 879	1 556 417

IMPORTACION DE BROMO EN 1973

NO EXPORTACION DE BROMO EN 1973

Alemania República Federal	10	299
Estados Unidos	101 562	1 134 982
Impuestos al Interior	101 572	1 135 281
Perímetros libres	62 186	335 349
Total	163 758	1 470 630

IMPORTACION DE BROMO EN 1974

NO EXPORTACION DE BROMO EN 1974

NO EXPORTACION DE BROMO EN 1975 , POR TANTO

SE SIGUE IMPORTANDO.



## Factores sanitarios de higiene y seguridad

El bromo presenta serios peligros por contacto con el líquido y por inhalación del vapor. El líquido ataca rápidamente la piel y otros tejidos y produce irritación y necrosis. Concentraciones relativamente bajas de vapor son muy irritantes y dolorosas para los ojos y para todo el aparato respiratorio. La exposición excesiva a concentraciones bajas, no muy peligrosas, produce reacción inflamatoria en los ojos y las vías respiratorias. Concentraciones de vapor de 500-1000 p.p.m. ( en volumen ) son rápidamente mortales aunque la exposición sea corta; 40-60 p.p.m. son peligrosas para la vida con exposición de media a una hora. La concentración máxima no peligrosa en ocho horas es 1 p.p.m. En esta concentración puede conocerse la presencia del bromo por su olor; una concentración aproximadamente de 10 p.p.m. difícilmente puede tolerarse más de unos cuantos minutos.

Las plantas para la fabricación o el uso del bromo deben diseñarse con buenos medios de eliminación rápida del bromo líquido derramado y de ventilación adecuada de los vapores. Deben adoptarse todas las precauciones posibles para impedir el contacto del bromo con la piel y los ojos, y siempre debe tenerse a mano agua amoniacal para el tratamiento de emergencia de las quemaduras ocasionadas por el bromo.

### Aplicaciones

El principal uso del bromo es la fabricación del bromuro de etileno, que se agrega con el plomo tetraetilo a los combusti-

bles modernos de alto octano con el objeto de eliminar de los cilindros de los motores, los depósitos de plomo formados ( como bromuro de plomo que sale con los gases de combustión). La mayor parte del bromo restante se convierte en otros compuestos, orgánicos o inorgánicos. Existen pocas aplicaciones directas del bromo líquido. Este, que se vende por intermedio de las casas comerciales que suministran productos químicos, se usa principalmente como reactivo de laboratorio para fines analíticos y sintéticos.

El bromo es un buen agente de blanqueo y desinfección, pero para estos fines no puede competir con el cloro si su costo más elevado no está compensado por consideraciones de otra índole. Como desinfectante es el llamado "bromo sólido" ( en realidad es el kieselghur saturado de bromo ). Se emplea como agente oxidante. Es una materia prima de gran importancia para la fabricación de productos fotográficos, tinturas y productos farmacéuticos. El tratamiento del agua para las albercas de natación es eficaz con bromo que deje un contenido residual de 0.2 mg por litro. Un método para hacer que la lana no se encoja consiste en tratarla con bromo en cantidad que no produzca apreciable efecto perjudicial sobre la fibra. A menudo se ha propuesto el tratamiento de los minerales, pero hasta ahora sin ningún éxito. Se ha descrito un tratamiento del suelo para el cultivo de la piña, que consiste en aplicar una solución de 5% de bromo en tetracloruro de carbono o tetracloroetano. Es dudoso que ninguno de esos usos adquiera mucha importancia. ↙

## Bromo, compuestos.

El compuesto de bromo más importante es el bromuro de etileno, que absorbe 90%, aproximadamente, de la producción de bromo de los Estados Unidos. El resto se distribuye entre los principales compuestos inorgánicos ( que son los bromuros alcalinos, los bromatos alcalinos y el ácido bromhídrico ), varios bromuros inorgánicos de poca importancia, algunos productos orgánicos importantes ( bromuro de metilo y los colorantes de bromoíndigo ) y diversos compuestos orgánicos de menor importancia ( entre ellos medicamentos, colorantes, indicadores e intermedios de colorantes ).

### Compuestos de bromo inorgánicos

#### Bromaminas

Monobromamina,  $\text{NH}_2\text{Br}$ , dibromamina,  $\text{NHBr}_2$ , tribromuro de nitrógeno,  $\text{NBr}_3$ , cuyos pesos moleculares son: 95.94, 174.848 y 253.756 respectivamente.

#### Bromuros

Los bromuros alcalinos pueden prepararse directamente partiendo del bromo y de un carbonato alcalino, o algo más sencillamente tratando un hidróxido o un carbonato alcalino con ácido bromhídrico, o con bromo y un reductor como el amoniaco. ( 83 ). Los bromuros alcalinotérreos se preparan de manera análoga. Los bromuros de sodio, potasio, litio, amonio, calcio, estroncio y magnesio se usan como sedantes en el tratamiento de las enfermedades n

nerviosas. Se ha calculado que se incorporan bromuros en 10 a 16% de todas las prescripciones médicas ( 36 ). Los bromuros de sodio y potasio se usan en fotografía, para preparar emulsiones de bromuro de plata, y en litografía. Los bromuros de litio y calcio son desecantes y encuentran aplicación en el secado industrial del aire. El bromuro aluminico anhídrico, es un buen catalizador para algunos tipos de reacciones de bromación.

Bromuro de hidrógeno ( ácido bromhídrico ), HBr, peso mol. 80.924.

Es un gas incoloro, muy irritante, que despidе fuertes humos en el aire húmedo. P. f. ,  $-86.8^{\circ}\text{C}$ . ( 60 ); p. eb. ,  $-66.7^{\circ}\text{C}$ . ; calor específico: sólido a  $-91^{\circ}\text{C}$ . , 0.152 cal. /g; líquido, 0.176 cal. /g; vapor a  $27^{\circ}\text{C}$ . , 0.085 cal./g. Calor de fusión a la temperatura de fusión, 71.1 cal. /g; calor de vaporización a  $-66.7^{\circ}\text{C}$ . 52.0 cal. /g; temperatura crítica,  $89.8^{\circ}\text{C}$ .

Con el agua, el ácido bromhídrico forma mezclas azeotrópicas cuyas composiciones a diferentes presiones han sido estudiadas por Bonner, Bonner y Gurney ( 8 ). El ácido bromhídrico se parece al clorhídrico, pero es un disolvente más eficaz para los minerales por su temperatura de ebullición más elevada y su acción reductora más potente. Algunos óxidos superiores, como el óxido cérico, se disuelven fácilmente. En lo que respecta a la actividad del ión hidrógeno, el ácido bromhídrico es uno de los ácidos más potentes. Con los bromuros de varios metales forma complejos (  $\text{HFeBr}_4$ , ám-

bar;  $\text{HCuBr}_3$ , violeta; etc. ). El bromo es muy soluble en el ácido bromhídrico acuoso. El ácido de 48% caliente descompone los compuestos alcoxi y fenoxi casi con tanta rapidez como el ácido yodhídrico.

Algunos usos importantes del ácido bromhídrico son la fabricación de bromuros inorgánicos y de algunos bromuros de alquilos. Reacciona con ciertas clases de compuestos orgánicos para reemplazar un grupo hidroxilo con bromo o por hidrobromación directa de un enlace olefínico. En la industria del petróleo sirve como catalizador en la alquilación, y se usa como catalizador en la oxidación controlada de hidrocarburos alifáticos y alicíclicos para convertirlos en cetonas, ácidos y peróxidos ( 107-110 ). Algo de ácido bromhídrico encuentra empleo como reactivo en análisis.

#### Haluros de bromo

El bromo y el cloro se combinan con bastante facilidad en estado líquido para formar cloruro de bromo,  $\text{BrCl}$ . Según Beeson y Yost ( 4 ), el calor de reacción es aproximadamente -263 cal. por mol. de cloruro de bromo gaseoso formado, ( 69 ). Se forma un compuesto semejante, algo más estable, el bromuro de yodo,  $\text{IBr}$ , partiendo del bromo y del yodo; el calor de formación es aproximadamente -1 380 cal./mol. Hay también pruebas de la existencia de un tribromuro,  $\text{IBr}_3$ . Estos compuestos son solubles en

tetracloruro de carbono o ácido acético y son principalmente interesantes como agentes de halogenación para las sustancias orgánicas ( 42, 73 )

El flúor reacciona violentamente con el bromo formando diversos fluoruros (  $\text{BrF}$ ,  $\text{BrF}_3$  y  $\text{BrF}_5$  ) según las proporciones y otras circunstancias.

### Oxidos

Por su gran inestabilidad, los óxidos de bromo se consideraron durante largo tiempo como inexistentes. Sin embargo desde 1929 se han descrito por lo menos tres óxidos, juntamente con los métodos empleados para prepararlos y manejarlos a temperaturas bajas. Se descomponen antes de alcanzar las temperaturas ordinarias. El monóxido, de color pardo oscuro,  $\text{Br}_2\text{O}$  ( 57 ), se obtiene por la reacción  $\text{HgO} + 2\text{Br}_2 \longrightarrow \text{Br}_2\text{O} + \text{HgBr}_2$ , en solución en tetracloruro de carbono ( 9, 77 ). A temperaturas inferiores a  $-40^\circ\text{C}$ ., el monóxido de bromo es estable; de  $-17$  a  $-18^\circ\text{C}$ ., se funde en aire seco y se descompone. La solución en tetracloruro de carbono es de color verde, pero gradualmente cambia de color con formación de fosgeno, cloro y bromo. El dióxido de bromo es un sólido de color amarillo claro. Por la reacción fotoquímica del bromo y el ozono a  $-40^\circ\text{C}$ ., se obtiene un sólido blanco,  $\text{Br}_3\text{O}_8$  ó  $(\text{Br}_3\text{O}_8)_n$  ( 38, 44 ). Durante la descomposición térmica del dióxido de bromo ( 57 ) se forma un producto semejante,  $\text{Br}_2\text{O}_6$  ó  $\text{Br}_2\text{O}_7$ .

### Ácidos y sales

Los ácidos hipobromoso y brómico son inestables y existen solamente en solución acuosa ; son oxidantes potentes. Los hipobromitos, sales del ácido hipobromoso, son demasiado inestables para la producción industrial.

### Bromatos

A diferencia de los hipobromitos, los bromatos son estables en las condiciones ordinarias y tienen aplicaciones importantes. Los bromatos alcalinos se usan como oxidantes. Liberan oxígeno por el calor y liberan bromo cuando se tratan con un bromuro y un ácido. Ofrecen considerable peligro de incendio y debe evitarse su contacto con materias orgánicas.

Bromato de bario,  $Ba (BrO_3)_2 \cdot H_2O$ , peso mol. 411.21, bromato de potasio,  $KBrO_3$ , peso mol. 167.01, bromato de sodio,  $NaBrO_3$  peso mol. 150.91.

### Compuestos de bromo orgánicos

Los compuestos de bromo reaccionan más con los álcalis y los metales; los disolventes bromados deben mantenerse, por lo general, alejados del contacto con metales activos como el aluminio. Por otro lado ofrecen menos peligro de incendio. Examinaremos los que tienen alguna aplicación industrial, siguiendo el orden de su importancia comercial.

Bromuro de etileno ( dibromuro de etileno, 1, 2-dibromoetano, dibromuro de glicol,  $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$ , peso mol. 187.88, es un líquido claro, incoloro, de olor agradable característico. Es venenoso y debe evitarse respirar los vapores. Entre los compuestos orgánicos de bromo el bromuro de etileno es el más barato. Entre sus usos : la mayor parte se usa como ingrediente de los combustibles para automóviles y aeroplanos, con el fin de ayudar a expulsar el plomo de los cilindros del motor. Como disolvente no inflamable para celuloide y otras resinas, gomas y ceras, como intermedio en la síntesis de otros colorantes y productos medicinales. Una aplicación que promete es la adición a los fumigantes para granos con el fin de combatir los insectos ( lll ) y en los fumigantes para el suelo agrícola contra las larvas de Agriotes ( gusano alambre) y los nematodos.

Bromuro de metilo ( bromometano ),  $\text{CH}_3\text{Br}$ , peso mol. 94.95, es un líquido o un gas incoloro, inodoro. El uso más importante de dicho compuesto es la exterminación de insectos y roedores. El material es apropiado para fumigar productos alimenticios y los establecimientos en los cuales se fabrican o se almacenan y también para el tabaco y muchas clases de productos dietéticos infantiles. A veces se emplea como apagafuegos; sólo debe recomendarse cuando la toxicidad no es inconveniente. Para la protección de aeroplanos es una ventaja su rendimiento a base de peso. El bromuro de metilo se emplea en síntesis orgánicas, en particular como agente de metilación.

### Colorantes e indicadores

Entre los colorantes que contienen bromo, los que han tenido mayor demanda son del grupo del índigo. Se han encontrado especialmente útiles el dibromo- y el tetrabromoíndigo por ser de color más brillante que el índigo, tener mayor estabilidad a la luz y mayor potencia de cubrimiento. Un compuesto afín, el Ciba Bordeaux B, es un colorante rojo. La eosina ( tetrabromofluoresceína ) se utiliza como colorante y como indicador de adsorción. Algunas sustancias que ofrecen interés principalmente como indicadores de ácido-base son el azul de bromofenol, el verde de bromocresol, el rojo de bromofenol, el púrpura de bromocresol, el azul de bromotimol, y el azul de dibromoxilenol. La cloroimida de 2, 6-dibromoquinona es un reactivo colorimétrico para el fenol, y el 2, 6-dibromofenol-indofenol es un indicador de óxido-reducción. El bromuro de p-bromofenacilo, el bromuro de p-nitrobencilo y la p-bromoanilina, se emplean como reactivos en análisis orgánico cualitativo.

### Productos medicinales

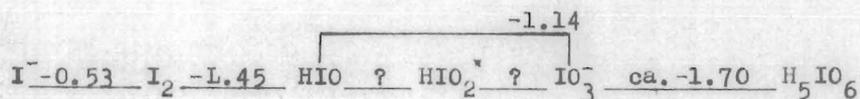
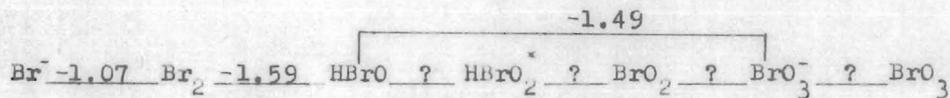
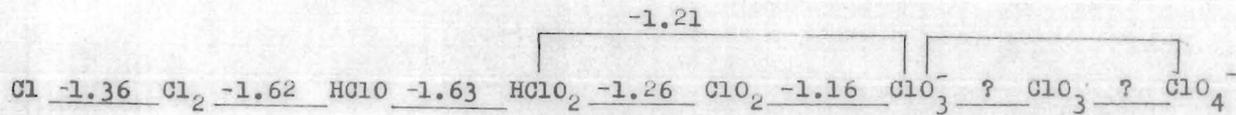
La acción medicinal de los productos que contienen bromo depende en algunos casos de la liberación de un bromuro inorgánico y en otros de las propiedades específicas del compuesto ( 17, 36, 37, 41, 63 ).

El bromoformo, se ha usado como antiespasmódico y sedante. La merbromina, se emplea como antiséptico local. El bromuro de etilo y tribromofenol se usan como anestésico local de superficie

y antiséptico respectivamente. Varias sustancias naturales se combinan con el bromo para dar productos que se usan en sustitución de los bromuros inorgánicos: la lecitina de bromolecitina; el producto derivado de albúmina se conoce con el nombre de bromigon; el derivado del aceite de sésamo se llama bromipina. La escopolamina y la homatropina, y también la quinina, pueden convertirse en hidrobromuros o bromhidratos solubles en agua, usados como medicamentos. El bromural se usa como sedante.

Tabla 14 - 7 Diagrama de Potencial de Oxidación Standard para los Halógenos.

Soluciones Acidas

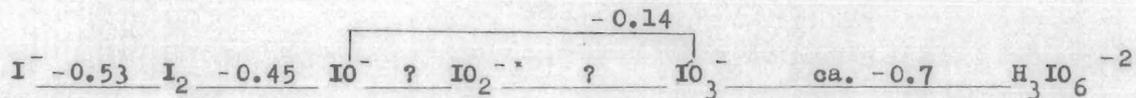
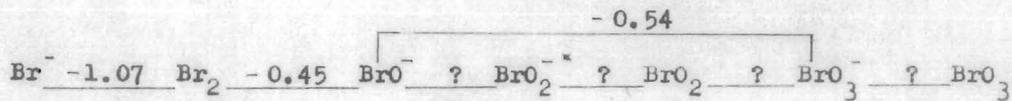
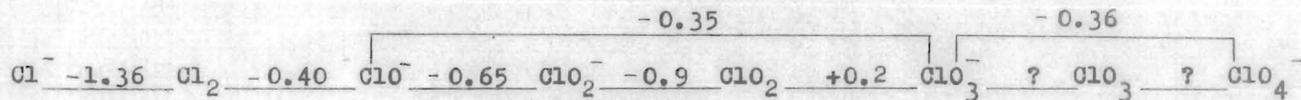


1  
8  
1

\* No se sabe que exista.

Tabla 14 - 7 Diagrama de Potencial de Oxidación Standard para los Halógenos.

Soluciones Básicas



\* No se sabe que exista.

|  
21  
|

Métodos analíticos para la determinación de bromo.

- 1.- Activación neutrónica.
- 2.- Activación fotónica.
- 3.- Activación protónica.
- 4.- Aparatos de combustión de flama.
- 5.- Cálculo de la composición en solución acuosa.
- 6.- Combustión.
- 7.- Combustión por chorro.
- 8.- Combustión por tubo.
- 9.- Combustión de Schonninger.
- 10.- Combustión en matraz de oxígeno.
- 11.- Comparación en un mediodo centelleo.
- 12.- Colorimetría.
- 13.- Conductimetría.
- 14.- Cromatografía de gases.
- 15.- Cromatografía en papel.
- 16.- Emisión fotométrica de rayos-X.
- 17.- Espectrofotometría.
- 18.- Espectrografía.
- 19.- Espectrofotometría de flama.
- 20.- Espectro de absorción en solución acuosa.
- 21.- Espectrografía automatizada de rayos-X.
- 22.- Espectrografía de rayos-X.
- 23.- Espectrografía indirecta de rayos-X.

- 24.- Espectrografía de rayos infrarrojo.
- 25.- Fluorometría.
- 26.- Gravimetría.
- 27.- Intercambio iónico.
- 28.- Iodometría.
- 29.- Mercurimetría.
- 30.- Micro-determinación automatizada.
- 31.- Determinación semi-automatizada.
- 32.- Método de conteo de Cerenkov.
- 33.- Método de extracción por solventes.
- 34.- Método de extracción por solvente, con tolueno.
- 35.- Método G. L. C. ( cromatografía gas-líquido).
- 36.- Método m. s.
- 37.- Pirohidrogenólisis.
- 38.- Polarografía.
- 39.- Potenciometría.
- 40.- Potenciometría con electrodo semi-conductor.
- 41.- Potenciometría con electrodo de ión sensitivo.
- 42.- Reacciones coloridas.
- 43.- Separación.
- 44.- Sistema continuo.
- 45.- Transiciones isoméricas.
- 46.- Volumetría.
- 47.- Volumetría automatizada.
- 48.-  $\gamma$ -activación.

Determinación de bromo.

Anal. Abs. 1966.

Material	Activación neutrónica	Combustión por chorro	Combustión por tubo	Gravimetría	Activación neutrónica
Determinación en:					
aire	5219				
Compuestos orgánicos		684	2988	189	
Rocas					1293 2949
	Cromatografía de gases	Espectrografía de gases	Volumetría automatizada	Activación neutrónica	
Simultáneo con:					
C, Cl y I	2398	1	685 2987		
Selenio semi-con- ductor					4808

Material	Espectrografía de rayos-X	Potenciometría	Espectrofotometría
Cloruro de vinil	2488		
Cloro		6201	6200

Determinación de bromo.

Anal. Abs. 1967.

Material	Espectrografía	Combustión en matraz de oxígeno	Activación neutrónica
Determinación en:			
Salmueras, en presencia de HBr	1967		
Compuestos orgánicos		190 4023	I S
Orina, simultáneo con:			I
I			4146

Determinación de bromo.

Anal. Abs. 1968.

Material	Espectro de absorción	Potenciometría	Espectrografía
Soluciones acuosas de bromo	7118 G		
Determinación en: compuestos orgánicos		221 1417 2668	7308

Determinación de bromo.

Anal. Abs. 1969.

Material	Espectrografía de rayos-X	Método de extracción por solvente	Volumetría automatizada	Volumetría	Espectrografía de rayos-X
Determinación en:					
salmuera	1213				
Fluido					1
cerebro-espinal		3621	3621		8
82 Br, en reacciones					1
inducidas				3486	
Impurezas					2099

Determinación de bromo.

Anal. Abs. 1970.

Material	Espectrografía de rayos-X	Activación neutrónica	Activación neutrónica	Activación fotónica
Determinación en:				
productos enriquecidos				
en minas de Cu y Mo	1632			
Alimento de pescado y				
compuestos orgánicos		604		
Tejidos de plantas			2570	
Agua de mar				2068
	Activación neutrónica	Espectrografía	Espectrografía	Activación neutrónica
Agua	1302	1618		
Detección			3029	
Determinación				2753

Determinación	Cromatografía en papel	Activación fotónica	Método m. s.	Activación neutrónica
	2753	2045		
Algas			4130	
Col				4096

	Activación neutrónica	Activación neutrónica	Potenciometría	Activación fotónica	Espectrografía	
Minerales y minas						-
de rocas	215					70
Plantas		446				-
Complejos de Os			1315			
Presencia de F, Cl, I				207		
Presencia de NOBr					2229	

	Activacion neutrónica	Espectrografía	Separación
Se	1017 3867		
Agua		3475	
84 Br			41

Determinación de bromo.

Anal. Abs. 1971.

Material	Cromatografía en papel	Espectrografía de rayos - x	Cromatografía en papel	Activación neutrónica	Activación neutrónica
Detección	1522	1522			
<sup>82</sup> Br en aceite			3972		
Determinación en : partículas de aire				1328 4412	- 72 -
Materiales biológicos					3136
	Volumetría	Volumetría	Activación neutrónica	Iodometría	Activación neutrónica
Deriv. de halogenacil piperazina	548				
Comps. inorgánicos		448 G			
Cloruro de polivinil			2923		
Agua				2767	
Capacidad total del cuerpo					4048

	Cromatografía de gases	Activación neutrónica	Espectrografía de rayos - x	Activación neutrónica	Espectrografía
Identificación y determinación	1653				
Determinación		864	3452		
Partículas de aire				3817	
Sangre y suero sanguíneo					3572
	Activación neutrónica	Combustión de Schonninger	Espectrografía	Volumetría	Método de con- teo de Gerenkov
Harina	3572				
Alimentos		591	591	591	
Compuestos orgánicos de bromo					1163

	Pirohidrogenólisis	Potenciometría	Combustión	Potenciometría	
Br y Cl en presencia de P	1161	1163			
Br, Cl o I			1159	1159	
	Método semi-automatizado	Combustión de Schonninger	Volumetría automatizada	Activación neutrónica	
Br, Cl o I	1159				
Br en presencia de Cu		1162	1162		74
Petróleo				1230	1
	Espectrografía automatizada de rayos - x	Espectrografía	Gravimetría		
Preparaciones farmacéuticas	1435				
Silicatos		1770			
Orina				1298	

Orina	Espectrofotometría de flama	Método G. L. C. ( cromato- grafía gas-líquido)	Cromatografía en papel
Alimentos	1298	2975	
Separación de diferentes estados de oxidación			861

Determinación de bromo.

Anal. Abs. 1972.

Material	Activación neutrónica	Volumetría automatizada	Fluorometría	Potenciometría	Espectrografía
Determinación en :					
Sistemas de fluidos no acuosos	3127	3127	1917	3132	2263
	Activación neutrónica	Activación neutrónica	Activación neutrónica	Combustión	Iodometría
Fluidos biológicos	2451				
Materiales biológicos		1699			
Cigarros			3308		
Compuestos orgánicos determinación de Br , Cl y I				4061	4061

	Método semi-automatizado	Activación neutrónica	Activación neutrónica	Espectrografía de rayos - x
Compuestos orgánicos determinación de Br,				
Cl y I	4061			
Minerales Sedimentarios		3129		
Textiles			917	
Orina y sangre				3325
	Colorimetría	Espectrografía de rayos - x	- Activación	Activación neutrónica
Agua	455	2844		
Determinación			2280	4447
	Potenciometría con electrodo semi-conductor	Activación neutrónica	Método m. s.	Espectrografía
Determinación	2943			
Materiales biológicos		1662		
Sangre			2608	
Cacao				3508

	Activación neutrónica	Activación neutrónica	Activación neutrónica	Método m. s.	Activación neutrónica
Café o té	1952				
Barniz dental		3304			
Aceites grasos			1972		
Extractos herbicidas del suelo				4985	
Pulpa de papel					1604
	Espectrografía	Activación neutrónica	Espectrografía	Método por extracción de solvente, con tolueno	78
Presencia de Cloro	4593				
Cloruro de vinil		3288			
Vino			1963		
Br				2996	

Determinación de bromo.

Anal. Abs. 1973.

Material	Activación protónica	Activación neutrónica	Espectrografía de rayos - x	Método automatizado
Determinación	1367			
Partículas de aire		490 3123	3124	495
Cebada o cerveza	453	Iodometría	Método G. L. C. (cromato- grafía gas-líquido)	Activación neutrónica
Sangre		980		Combustión
Inclusiones de fluorita				687
Compuestos orgánicos determinación de Br , Cl y I				

-  
79  
-

1607



	Mercurimetría	Potenciometría	Método G. L. C. (cromatografía gas-líquido )		
Compuestos orgánicos					
determinación de Br ,					
Cl y I	1607	1607			
Br o Cl			2208		
	Conductimetría	Combustión	Potenciometría con electrodo de ión sensitivo	Volumetría	
Br o Cl	2208	177	177	839	1 8
	Activación neutrónica	Activación neutrónica	Espectrografía	Activación neutrónica	Cálculo de la composición en solución acuosa
Preparaciones farmacéuticas	385				
Selenio		116	2170		
Br y Cl				1471	
Br					3672

	Espectrografía de rayos - x	Activación neutrónica	Iodometría	Sistema continuo	Activación neutrónica
Detección en :					
partículas de aire	2033				
Determinación en :					
sangre y suero		1711			
mezclas gaseosas			2942	2942	
Aceites marinos					1904
	Potenciometría	Espectrografía de rayos - x	Activación neutrónica	Activación neutrónica	Separación
Compuestos organo- metálicos	2100 G	891			
Silicón			2213		
Agua				3459	
Isótopos de corta vida en productos de fisión					3074
	Separación				
Mezclas explosivas con dimetil formamida					2938

Determinación de bromo.

Anal. abs. 1974.

Material	Espectrografía indirecta de rayos - x	Activación neutrónica	Activación fotónica	Espectrografía de rayos - x	
Determinación	1517				
Partículas de aire		2379 2381	1311	1800	
	Espectrografía de rayos - x	Activación neutrónica	Potenciometría	Activación neutrónica	Emisión foto- métrica de ra- yos - x
Materiales biológicos	281				-
Sangre		2762			82
Aguas de perforación			2710		-
Tejidos de pescado				2316	
Pelo					282

	Aparatos de combustión de flama	Combustión	Potenciometría con electrodo de ión sensitivo	
Compuestos orgánicos				
determinación de Br	175			
Br		2680	2680	
	Combustión	Potenciometría	Método automatizado	Activación neutrónica
Br	2679	2679	2679	
Pesticidas				3597 3776
	Activación neutrónica	Espectrografía auto- matizada de rayos- x	Espectrografía de rayos - x	Activación neutrónica
Cloruro de polivinil	262			
Suelo		3564		
Textiles			3330	
Determinación				2980

I  
3

I

	Activación neutrónica	Activación neutrónica	Activación neutrónica	Espectrografía	Espectrografía de rayos - x
Partículas de aire	1663 1704				
Tejidos biológicos		217 1496			
Plasma sanguíneo			1207 G		
Salmueras cloradas				2569	
Tejidos de pescado					3693
	Espectrografía	Activación neutrónica	Activación neutrónica	Conductimetría	Espectrografía
Mezclas gaseosas con Br, Cl y I	3250				1 34 1
Margarina		2878			
Minerales, minas o rocas			2591		
Compuestos orgánicos determinación de Br				3329	3329

Combustión en matraz  
de oxígeno

Volumetría

Br

719

719

Determinación de bromo.

Anal. Abs. 1975.

Material	Espectrografía	Activación neutrónica	Activación neutrónica	Espectrografía	Activación neutrónica
Determinación	63176				
Partículas de aire		2H5 5H4			
Materiales biológicos			6F1		1
Biología o materiales farmacéuticos				1E1	8 1
Carbón de hulla y Be					3B152

	Activación neutrónica	Espectrografía	Espectrografía de rayos - x	Activación neutrónica	Activación neutrónica
Minerales, minas o rocas	4B168				
Bebidas no alcohólicas		4F42			
Triticale			3G1		
Agua				3H15	
82 Br en plasma sanguíneo, suero sanguíneo u orina					6D7
					87
	Iodometría	Combustión en matraz de oxígeno	Espectrografía de rayos - x	Activación neutrónica	Espectro- grafía de rayos- x
Br	768	768			
Preparaciones farma- céuticas			3693		
Hojas de tabaco				1484	
Agua					2287

Extractos correspondientes a 1975

3GI Composición mineral de fracciones molidas de trical -  
les y tritical por fluorescencia de rayos-X y absorción atómica.  
Lorenz, K. ; Renter, F. W. ; y Sizer, C. ( Dept. Fd Sci and Nutr.,  
Colorado State Univ. , Fort Collins, U. S. A. ). Cereal Chem. ,  
1974, 51 ( 4 ), 534-542.- Un espectrómetro Finnigan Modelo 70 fue  
usado para la determinación de Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb y Sr en tri-  
ticales por fluorescencia de rayos-X ( trigo-centeno híbridos que  
son usados como relleno alimenticio animal ). El método de Geauque  
et al. ( *Analyt. Abstr.* , 1973, 25, 3558 ) fue usado por calibra-  
ción y para la determinación de contenidos minerales. Para Na, K,  
Mg, Ca, loscuales no podrían ser determinados por fluorescencia de  
rayos-X, las muestras fueron digeridas en  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ . Las  
digestiones fueron diluidas con agua, y los metales fueron determi-  
nados en la solución con el uso del espectrómetro de absorción-ató-  
mica, Modelo 303 de Perkin-Elmer.

R. F. Smith

6D7 Conteo de centelleo de líquidos de fuertes emisiones  
de radionucleones beta y gamma en muestras biológicas. Francois,  
B. ; y Ghizzo, M. ( *Clin. Nephrol.* , Hop. de l'Antiquaille, Lyon,  
France. ) *Int. J. nucl. Med. Biol.* , 1974, 1 ( 3 ), 147-152.- Una  
detallada valoración ha sido hecha en un medio de centelleo ( Pa-  
ckard Instrumental Co. ), Instagel ( Intertechnique ), Multisol y

P. C. S. ( Nuclear Chicago Inc. ) Quince radionucleones fueron estudiados, por ejemplo:  $^{42}\text{K}$ ,  $^{24}\text{Na}$ ,  $^{47}\text{Ca}$ ,  $^{198}\text{Au}$ ,  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{82}\text{Br}$ ,  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{58}\text{Co}$ ,  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{75}\text{Se}$ ,  $^{169}\text{Yb}$ , y  $^{99\text{m}}\text{Te}$  en plasma o suero y  $^{42}\text{K}$ ,  $^{24}\text{Na}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{82}\text{Br}$ , y  $^{59}\text{Fe}$  en orina, los sucesos radioactivos que muestran que muestran la actividad son en adiciones en minuto y volumen constante a las muestras. Porciones ( 2 ml ) de las muestras fueron adicionadas a un medio de centelleo ( 20 ml ) en redomillas plásticas y fueron contadas con un espectrómetro de centelleo de canal 3 ó 5 equipado con dos foto-tubos E MI 9635 Q B. En los diferentes centelleos se observó una ejecución similar. La comparación fue hecha tanto de conteo de centelleo líquido y espectrometría de rayos-X; la técnica anterior es recomendada para 2 ml o más de suero sanguíneo cargado con  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{24}\text{Na}$ ,  $^{42}\text{K}$  y/o  $^{131}\text{I}$  o para 4 ml de suero conteniendo  $^{42}\text{K}$ , o  $^{131}\text{I}$ .

A. B. Knight-Sweeney

4F42      Microdeterminación de bromuro y su aplicación en aceites vegetales brominados en bebidas no alcohólicas. Hils, Arno ( Schillerstr. 49, Vaihingen/ Eng 3, W Germany ). It. Libensmitt Rodsch. , 1974, 70 ( 8 ), 285-288 ( in German ).- Una muestra de jugo de fruta, limonada o lo correspondiente a un concentrado es clarificado con reactivo Carrez y el precipitado es colectado, lavado perfectamente y secado por aproximadamente 6 horas de  $105^{\circ}$ - $110^{\circ}\text{C}$ . El precipitado seco es extraído con éter etílico, es evaporado a sequedad y el residuo es saponificado con NaOH 1 N y calci-

nado a 470°C. El bromo en el calcinador es convertido por tratamiento con cloroamina T en Br elemental, lo cual es determinado por el uso de fluoresceína ( con método espectrofotométrico a 525 nm de la eosina formada) por un método basado en el de Hansen (Analyt. Abstr. 1955, 2, 190 ). La gráfica calibrada es rectilínea en el rango 3 a 10  $\mu$ g de Br por determinación.

R.F. Smith

35152      Exactitud en el análisis por activación neutrónica no destructiva de carbón de hulla y berilio para cantidades menores y huellas de elementos usando cobalto como un determinante de flujo. Tamiera, N. ( Atomic Energy Res. Inst., To Rai-mura, Ibaraki-keu, Japan.) Rodu-Chem. radioanalyt. Litt., 1974,18 (3), 135-142.- Muestras ( 0.1 a 5 g) fueron irradiados por 20 minutos en un reactor de tubo neumático proveyendo flujos termales y de prisa de aproximadamente  $5 \times 10^{13}$  y aproximadamente  $10^{12}$  neutrones/cm<sup>2</sup>/seg., respectivamente, con el uso de cobalto como determinante de flujo. Después decae por un poco de horas; las  $\gamma$ -actividades fueron moderadas con un detector Ge (Li) y un analizador de pulsaciones elevadas de canal 4096. Los nucleones moderados capturan secciones cruzadas e integras resonancias, energías de rayo-  $\gamma$  y los nucleones que interfieren son tabulados para la determinación de Na, Se, Cr, Fe, Co, As, Se, Br, Mo, Sb, La, W, Au y Hg. Los resultados obtenidos en una solución preparada conteniendo As, Sb, Se, y W en muestras standard de carbón de hulla y berilio, fueron sa-

tisfactoriamente, aquellas para el carbón de hulla y berilio siendo en general buenas concordancias con resultados obtenidos con métodos espectrofotométricos.

R. L. Jordan

1E1 Determinación de halógenos por espectrometría de emisión, aplicación a productos farmacéuticos y biológicos. Pitet, G. ; Hygounenc, O. ; g Triche, C. ( Fac. Pharm. , Univ. Toulouse III, France ). Análisis, 1973, 2 ( 8 ), 601-604 ( in French ).- Una válvula termoiónica, una batería de condensadores electrolíticos ( capacidad total 2mF ) y una descarga h.f ( aproximadamente 1000 ) por 350 $\mu$ seg., en combinación con un mechero de espreo mejorado y con uso de O o N como interna standard, permitió el espectro de Cl, Br, I y F presentes en huellas con el fin de ser obtenidos con mucho mejor resultado que cuando se usa el convencional principio de arco. Los resultados para la determinación de Cl, Br, y I en clorafenicol y dibromo y diyodo-tirosina, respectivamente, se observó la buena reproductibilidad y una precisión dentro de  $\pm$  5% , pero los resultados para el flúor en fluorocortisona fueron únicamente cualitativos. El límite de detección entre 0.1 y 0.01 ng es rígido por el yodo en, por ejemplo: solución acuosa de KI.

C. Harrington

6B176      Determinación de halógenos por significado de la emisión espectrográfica en aire con un principio pulsado. Influencia de polaridad. Heshmat-Chaaban, G. ; y Triche, C. ( Centre Spectrogr.-Metall. , Univ. P. Sabatier, Toulouse, France ). Z. Analyt. Chem. , 1974, 272 ( 2 ), 114-117 ( in French ).- Un alto poder del principio pulsado fue usado para la determinación de halógenos bajo las usuales condiciones de espectrografía de emisión. Las líneas espectrales de los halógenos, de O ( de aire o de la matriz ) y de N y Ar ( de aire ) son obtenidas en el aire a la presión atmosférica. Esta técnica fue propuesta para la determinación de F en sílica, nitrito de sodio y cloruro de sodio, de Cl y yodo; en sulfuro de silicón - ( 9:1 ), sílica, fluoruro de sodio y nitrito de sodio, y de Br en cloruro de potasio. La mejor sensibilidad fue obtenida cuando una muestra fue hecha anódica, lo cual da temperatura plasmática más alta. Los límites de detección son 5 a 10 p.p.m. para Cl, Br o I, y 400 p.p.m. para F.

R. Waspe

5H4      Determinación de partículas contaminantes en la ciudad de México usando análisis de activación. Navarrete, M. ; Gálvez, L. ; Tzontlneatzin, E. ; G, Aguilar, C. ( Centro de Estudios Nucleares, U. N. A. M. Circuito Exterior, C. U. México, D. F. ) Radiochem. radioanalyt. Litt. , 1974, 19 ( 3 ), 163-170.- Muestras de polvo, colectadas en un papel filtro de celulosa fueron irra-

diadas en un flujo de  $7 \times 10^{12}$  neutrones/cm<sup>2</sup>/seg. , y el espectro  $\gamma$ -resultante fue evaluado por el uso del analizador de canal 4096. Los elementos determinados fueron Al, As, Br, Ca, Cl, Cu, Mg, Hg, K, Na, Mn y V.

A. Townshend

Extractos correspondientes a 1974

2287      Determinación de Br en agua por espectrometría directa de rayos-X. Deutsch, Yoetz ( Geochem. Dept. , Geol. Survey of Israel, Jerusalem ). *Analyt. Chem.* , 1974, 46 ( 3 ), 437-440.- Este método de rutina rápido es usado basándose en la normalización de la intensidad de fondo de la muestra, que es de agua pura, el factor obtenido entonces es usado para normalizar la intensidad máxima de la muestra, la cual es convertida a concentrado por el uso de gráficas de calibración permanentemente normalizadas, ( de resultados en standard interna de KBr y  $\text{KBrO}_3$  en el rango 0 a 50 mg de Br por litro ). La muestra ( 8 ml ), contenidos en una taza recubierta de Lucita con un film Mylor, es expuesta a los rayos-X ( 50 K V, 50 mA ) de un blanco de tungsteno; el espectrómetro se mantiene de  $28^{\circ}$  C. y las medidas son llevadas a observación con el uso de un contador de centelleo de alta resolución ( para evitar el espectro de la línea de interferencia ) es necesario en la medida de la intensidad de la línea  $K\alpha$  del Br, a 150  $\mu$ m el colimador y usando cristal de Li F ( 220 ). Los resultados corresponden bastante bien con aquellos de los otros métodos.

W. C. D.

3693      Análisis en huellas de elementos de agua de agua de mar y muestras de pescado por espectroscopía de emisión de rayos-X

por protón inducido. Alexander, M. E. ; Biegert, E. K. ; Jones, J. K. ; Thurston, R. S. ; Valkovic, V. ; Wheeler, R. M. ; Wingate, C. A. ; y Zabel, T. ( T. W. Zouner Nucl. Lab. and Biol. Dept. Rice Univ. , Houston, Tex. m U. S. A. ). Int. J. appl. Radiat, Isotope, 1974, 25 ( 5 ), 229-233.- En ésta técnica ( cf. Valkovic et al. , Nucl. Instrum. Meth. , 1973, 243, 543 ) la muestra es bombardeada con protones, y los rayos-X emitidos son detectados con un detector Si ( Li ) eslabonado a un pulso alto de un convertidor digital interferido con un computador; en orden a calcular la concentración absoluta de huellas de elementos. Un elemento que no se presenta normalmente en la muestra es adicionado antes de la irradiación. Así el agua de mar es mezclada con solución de  $Y(NO_3)_3$  y carne de pescado que es homogenizada con solución de  $Y(NO_3)_3$  y agua, para dar la solución prueba. El blanco se obtiene por preparación de una porción de la solución prueba para secar en aluminizado Formvar extendido, en una fábrica de aluminio y es irradiado con protones 3-MeV ( corriente irradiada 300 nA ) por 500 seg. Los resultados son presentados por K, Ca, Fe, Cu, Br, y Sr en agua de mar y por K, Ca, Ti, Cu, Zn, Br, Sr y Rb en truchas. Esto concluye a que las huellas de elementos en dichas muestras pueden ser determinadas ( usualmente dentro de  $\pm 15\%$  ) a la concentración abajo de 1 p. p. m.

B. Harris

719 Estudio colaborador de microanálisis para la determinación de bromo y cloro por combustión en matraz de oxígeno. Lalancette, Roger A. ; y Steyermark, A. ( Dept. Chem. , Newark Coll Arts y Sci. , Rutgers Univ. , N. J. , U. S. A. ) . J. Ass. off analyt. Chem. , 1974, 57 ( 1 ), 26-28.- El método de la determinación de I en compuestos orgánicos (—cf. Lalancette et al. Ibid. , 1973, 56, 888 ), incluyendo la absorción en solución alcohólica de hidracina seguida de la titulación con  $Hg^{2+}$ , ha sido aplicada con éxito a Br y cloro. por ejemplo: 4-bromo y 4-cloro-acetanilida, respectivamente

D. I. Rees

2679 Potencial estático automatizado de micro-determinación de cloro, bromo y yodo en compuestos orgánicos. Scheidl, F. ; y Teome, V. ( Chem. Res. Dept. , Hoffmann-La Roche Inc. , Nutley, N. J. , U. S. A. ). Microchem. J. , 1973, 18 ( 1 ), 42-50.- El sistema de Kainz y Mueller ( Analyt. Abstr. , 1971, 21, 4139 ) ha sido modificado en varios caminos. Un programador de estado sólido, en el cual circuitos multi-vibradores monoestables son usados para generar varios tiempos demorados permitiendo la total determinación en menos de 4 min. La combustión tipo Ingram a  $1000^{\circ}C$ . es completada con o sin un catalizador ( consiste de un marcador de  $W_3-V_2O_5$  en lana de sílica ).

W. C. Johnson

3329 Determinación espectrofotométrica de bromo en compuestos orgánicos mediante el uso de ácido azul oxígeno ( U. I. Acid Blue 7 ). Fadeeva, V. P. ; Zaslavskaya, N. F. ; y Moryakina, F. M. ( Inst. Org. Chem. , Acad. Sci. U.S.S.R. , Siberian Branch, Novosibirsk ).- El método envuelve la combustión de la muestra ( 2 a 2.5 mg ) en un matraz llenado con oxígeno y la absorción de gases extraída en solución alcalina de  $H_2O_2$  ( 10 ml ); el  $Br^-$  formado y determinado espectrofotométricamente a pH 3.3-3.7 con el uso del ácido azul oxígeno como reactivo. La extinción moderada a 640 nm (  $E = 26, 400$  ). La ley de Beer es válida para 0.2 a 1.3  $\mu g$  de  $Br^-$  por ml y el límite más bajo de la determinación de 16.77 a 43.50% de Br en 14 compuestos orgánicos conteniendo Cl y F; los errores relativos fueron  $< \pm 2.2\%$ .

M. Polasek

2680 Micro-determinación de cloro y bromo en algunos compuestos orgánicos por medio de electrodos de ión selectivo. Hapson, Saad S. M. ( Res. Microanalyt. Lab. , Dept. Chem. , Ain Shams Univ. , Cairo, Egipto ). Z. analyt Chem. , 1973, 266 ( 4 ), 272-274.- Muestras ( 3 a 5 mg ) son introducidas en un matraz llenado de oxígeno y los productos de combustión son absorbidos en una solución de KOH 0.1 N ( 1 ml ) más una solución de  $H_2O_2$  al 5%, 10 ml. La solución resultante y el matraz lavador son neutralizados con una solución de  $HNO_3$  0.5 N de rojo de metilo, 1,4-diox-

no ( 50 ml ) es adicionado y el haluro es titulado con una solución de  $\text{Ag NO}_3$  0.02 N con el uso de un electrodo de Orion ( Modelo 94-17 A para  $\text{Cl}^-$  o Modelo 94-35 para  $\text{Br}^-$  ) contra un electrodo de calomel. Lo recuperado ( basado en el contenido de halógeno ) de varios organo-cloros y compuestos de bromo fue aproximadamente 100%, y la exactitud de la determinación fue dentro de  $\pm 0.3\%$ .

R. F. Smith

2710 Determinación potenciométrica de bromo en agua de perforación. Pazvantov, P. K. ( Khim. Lab. K T P ' Neft i gaz', Varna, Bulgaria ) . Khimiya Ind. , 1973, ( 8 ), 350-352 ( in Bulgarian ).- A 1 ml de muestra ( conteniendo 0.01 a 1 mg de  $\text{Br}^-$  ) adicionar 3 ml al 20% de una solución de  $\text{Na H}_2\text{PO}_4$ , 10 ml de una solución de  $\text{Ca ( ClO )}_2$  1 N y 25 ml de agua y mover la mezcla por 2 min., a la siguiente formación de  $\text{BrO}_3^-$ . Adicionar 100 ml de una solución de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0.1 N, insertar un electrodo indicador de platino-radio y un electrodo de calomel standard en la solución., y adicionar la solución de hidrato de hidracina standard para reducir el exceso de  $\text{Ca ( ClO )}_2$  ( el potencial de diferencia ajustado a cero ). Remover N por aspersion, adicionar 5 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 50% y 3 ml de solución de KI al 10% ( el potencial de diferencia aumenta de 400 a 500 ml ), y después de 1 min. la titulación de yodo liberado con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  5 m N. El error relativo es  $< \pm 1\%$  y el significado del error al cuadrado es  $< \pm 2.2\%$  ( cinco determinaciones).

C. D. Kopkin

1517 Determinación indirecta de elementos luminosos por análisis de fluorescencia de rayos-X. III. Cálculo de errores. S-tork, G. ( Gachher. Chem. , Univ. Marbury/Lahn, W. Germany). Z. analyt. Chem. , 1973, 266 ( 1 ) , 15-18 (in German ).- Un estudio teórico es hecho de el efecto en la desviación standard de numerosos razonamientos de errores envueltos en el conteo, en muestreo y en equipo. La determinación de Cl y Br por medida de Ag es descrita en el siguiente extracto que corresponde ( parte II Analyt. Abstr. , 1973, 24, 3334 )

P. N. R. Nichols

3334 Para la determinación simultánea de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$  , y también  $\text{I}^-$  usadas como standard interna y el  $\text{Ag NO}_3$  como el precipitante. De 40 a 140 mg de Be es determinado por precipitación como  $[\text{Co} (\text{NH}_3)_6]_2 [\text{Be}_4\text{O} (\text{CO}_3)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( cf. Pirtea and Mihail, Z. analyt. Chem. , 1958, 5, 2899; Pirtea y Constantinescu, Ibid. , 1959, 6, 3888 ) y medida de la intensidad de fluorescencia de Co.

G. Chinnic

Extractos correspondientes a 1973

2938 Dimetilformamida y bromo: en mezclas explosivas. Taim, H. A. , y Alesi, M. ( Dept. Chem. , American Univ. , Beirut, Lebanon ). Chenny Ind. , 1973 ( 8 ), 347.- Una reacción explosiva que ocurre entre Br y dimetilformamida fue estudiada por la adición lenta de Br ( 30 ml ) y goteando sobre la dimetilformamida ( 50 ml ). Esto conduce a la formación de un compuesto que destila abajo de los  $110^{\circ}\text{C}$ . , aproximadamente 18 mm Hg y solidifica a la temperatura ambiente como un sólido blanco para dar dimetilamina y un gas inflamable. La composición del producto es discutido.

E. J. H. Birch

891 Análisis por fluorescencia de rayos-X en compuestos organometálicos. Claus, K. H. ; y Krueger, C. ( Max Plank Inst. Koblenforsch. , Muelheim, W. Germany ) Z. analyt. Chem. , 1972, 262 ( 4 ), 257-262 ( in German ). La muestra es preparada por formación de una capa delgada homogénea en el centro de un vaso que contiene el poli ( tetrafluoroetileno ) o un papel filtro, controlando las condiciones bajo cuidado, si el papel filtro es usado un anillo de cera ( de 12 mm de diámetro ) es aplicado para limitar la difusión. Una solución de acetilacetato de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  en 1,4-dioxano es usada como interna standard estable para muchos elementos; para la determinación de Fe, Ni es usado acetil-acetonato. Las gráficas calibradas y otra información son dadas por P, Ti, Mn, Co, Ni, Cu y Br. El método puede ser automatizado y es recomendable para la determinación rutinaria de Mg, Al, Si, P, K, Ti,

V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Mo, Pd, Ba, Hf, Cl, Br y I, nunca en compuestos que son sensibles al aire, agua o calor. El dato espectrométrico es analizado por un computador de tiempo compartido sobre la línea, el programa del cual es brevemente diseñado.

S. M. Marsh

3672 Variaciones en la composición de agua de bromo durante reacciones de oxidación. Ziderman, I. ( Israel Fibre Inst. Jerusalem ). Israel J. Chem. , 1973 11 ( 1 ), 7-20.- Una ecuación es derivada, de la cual la composición inicial de una solución acuosa que contiene  $\text{Br}_2$  puede ser calculada en términos de  $\text{HBrO}$ ,  $\text{BrO}^-$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Br}_3^-$ , y  $\text{Br}^-$  como una función de pH, de la concentración inicial del oxidante y proporción de oxidante consumido. Los cálculos han sido hechos por medio de un computador para el rango de pH 0 a 14 y para la concentración inicial de  $\text{Br}_2$  de 0.1  $\mu\text{M}$  a 0.1 M. Las especies presentes en solución a varios valores de pH son discutidas.

B. Harris

2208 Pirólisis de alta temperatura, para la determinación de halógenos en sustancias orgánicas. II. Determinación cromatográfica de cloro o bromo. Chumachenko, M. N.; y Alekseeva, N. N. ( Inst. Chem. Natural. Products., Acad. Sci U. S. S. R., Moscú ). Zh. analit Khim. , 1971, 26 ( 9 ), 1805-1810 ( in Russian ).- Las mezclas ( i )  $\text{HCl}-\text{C}_2\text{N}_2$ , ( ii )  $\text{HC}-\text{H}_2\text{S}$ , ( iii )  $\text{C}_2\text{N}_2-$

HBr y ( iv )  $H_2S-HBr$ , las cuales son formadas en la pirólisis de compuestos halo, también contienen NOS, en una corriente de Ar por arriba de  $1150^{\circ}C$ . puede ser separado por el método de cromatografía de gas-líquido en columnas de ( i ) de emulsificador T al 5% en NaCl operado a  $65^{\circ}C$ .; ( ii ), ejemplo; de fosfato de tritolil al 5% o de fosfato de dioctil al 10% en Chromosorb W a  $30^{\circ}C$ .; ( iii ) de Emulsificador T al 0.25% en NaCl a  $85^{\circ}C$ .; y ( iv ) una de las fases anteriores estacionarias en NaCl. El  $H_2S$  o  $C_2N_2$  es eluido primero; el efluente en la columna es pasado entonces a través de una celda conductora que contiene solución de  $AgNO_3$  para la absorción y medida ( por medio de electrodos de platino ) de el HCl o HBr. Para la parte I el método es basado en la pirólisis de substancias con contenido halogénico en presencia de hidrocarburos saturados, ejemplo; hexadieno, como una fuente de origen de H atómico en un tubo de sílice cerrado. La substancia es introducida en el tubo a través de un capilar y antes de la pirólisis, una corriente de Ar es pasada a través de los aparatos. El halógeno es convertido en el haluro de hidrógeno correspondiente, el cual es colectado en agua y determinado por titulación mercurimétrica. Esto muestra que los productos de pirólisis son libres en vapor de agua.

N. Standen

1607 Determinación separada de cloro, bromo y yodo ( en compuestos inorgánicos ) en presencia de cada uno. Skorobogotova, V. I. ; Kravchenko, G. A. ; y Faershtein, Yu. M. ( Irkutsk Inst. Org. Chem. , Acad. Sci. U.S.S.R., Siberian Branch ). J. analyt. Chem. U. S. S. R., 1971, 26 ( 11 ( 2 ) ), 1967-1969; traducción al inglés de Zh. analit. Khim. , 1971, 26 ( 11 ), 2201-2204 ( in Russian ).- Durante la degradación en un matraz lleno de oxígeno , los compuestos orgánicos que contienen cloro se muestra la liberación del  $\text{Cl}^-$  , así como los compuestos que contienen  $\text{Br}^-$  y  $\text{I}^-$  , dan algo de bromo y yodo libre , así como  $\text{Br}^-$  y  $\text{I}^-$  respectivamente . La adición de sulfato de hidrazina directa a la muestra antes que la combustión asegure que los halógenos son liberados únicamente como los haluros, los cuales pueden ser entonces determinados por una titulación mercurimétrica o potenciométrica.

R. F. S.

980 Determinación por cromatografía de gas de grandes concentraciones de bromuros ( por ingestión de drogas o expuesta a vapor de bromo-metano ) en sangre. Archer, A. W. ( Res. Seet. , Div. Analyt. Lab. , Dept. Hith, Lidcombe, N. S. W. , Australia ). Analyt. , Lond. , 1972, 97, 428-432.- Adicionar 10 ml de solución de ácido tricloroacético al 20% a 2 ml de sangre mezclada con 2 ml de agua, filtrar y tratar 7 ml del filtrado con 2 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 N, 50 a 60 mg de  $\text{KMnO}_4$  que contenga 2 ml de ciclohexano, por 100 ml, 70 mg de 1, 6-dibromohexano y 2 ml deciclohexano. Agitar la mez-

cla vigorosamente por 30 seg. , añadir 120 mg de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , mezclado suavemente, entonces inyectar una alícuota de 2  $\mu\text{l}$  de la capa superior en una columna de acero inoxidable ( 2 metros X 2 mm ) que contiene 2.5% de OU-17 en cromatografía de gas Q. La temperatura programada a  $10^\circ\text{C}$ . por min. de  $70^\circ$  a  $170^\circ\text{C}$ ., y usado como flama de ionización como detección y N como gas acarreador. Determinar bromo como una medida de la razón de máximas alturas correspondiendo a 1, 2-dibromociclohexano y 1, 6-dibromohexano. Oxalato, F y heparina no interfieren; el rango del método así descrito es 10 a 100 mg de  $\text{Br}^-$  por 100 ml de sangre.

R. Waspe

453 Determinación total de bromo y bromato en cebada o cerveza. Brookes, P. A. ; y Martin, P. A. ( Albid Breweries Process Res. Dept. , Burton-upon-Trent, Staffs. , England ). J. Inst. Brew., 1972, 78 ( 2 ), 165-167.- Para determinar la totalidad de Br, la muestra envuelta en un papel filtro, se quema en un matraz de 5 litros lleno de oxígeno que contiene agua ( 20 ml ). El contenido del matraz es lavado fuera con agua, y la solución es tratada con solución buffer de  $\text{NaClO}$  con  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ( a oxidar el  $\text{Br}^-$  a  $\text{BrO}_3^-$  ). El  $\text{BrO}_5$  es determinado iodimétricamente después de la adición del Na formado y  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-KF}$  como reactivo. Para  $\text{BrO}_3^-$ , la muestra es homogenizada en agua, y el homogenado es clarificado con  $\text{Zn SO}_4\text{-NaOH}$  y ayuda filtro y filtrado.

El  $\text{BrO}_3^-$  en el filtrado es determinado iodimétricamente como se describe anteriormente. La desviación standard para las determinaciones duplicadas del bromo total ( 10 a 20 mg por Kg. ) fue  $\pm 1.9\text{mg}$  por Kg., lo cual para  $\text{BrO}_3^-$  ( 16 a 320 mg por Kg. ) fue  $\pm 5.1\text{ mg}$  por Kg.

R. F. Smith

Extractos correspondientes a 1972

4985        Determinación de fluoro y bromo en residuos herbicidas halogenados, en terrenos por espectroscopía de masa cuya fuente es la chispa. Tong. , S. C. ; Gutenmann, W. H. ; St. John, L. E. , jun. ; y Lisk, D. J. ( Res y Der. Lab. , Carning Glass Works, N. Y. , U. S. A. ). *Analyt Chem.* , 1972, 44 ( 6 ), 1069-1072.- Los residuos son extraídos del suelo, los extractos son mezclados con grafito y la mezcla seca es comprimida en las puntas de dos electrodos de grafito. Los electrodos están entonces haciendo chispas punta a punta uno frente al otro y el espectro es registrado. La **precisión** es aproximadamente de 15 a 25% del medio. Los extractos también puede ser evaporados sobre electrodos de alambre de oro , pero la precisión es más pobre ( 25 a 35% ). El método fue aplicado para la determinación de residuos de bromacil, bromoxinil y trifluoralin.

G. P. Cook

1963        Determinación de compuestos de bromo en alimentos con referencia especial a vinos alemanes. Wolhr, Richard. , (Trier, Germany ). *Chem. Untersmittel Rdsch .* , 1972, 68 ( 1 ), 1-5 ( in German ).- Para la determinación de bromo en vinos alemanes el método de Jaulmes et al. ( *Analyt. Abstr.* , 1963, 10, 2493 ) es usado con leves modificaciones. Los compuestos de Br son hidrolizados con NaOH, la solución alcalina es evaporada, el residuo es incine-

rado a 550°C., y el Br es usado para convertir fenol rojo a bromofenol azul, el cual es determinado espectrométricamente a 584nm. Los resultados indican que el contenido de Br del vino alemán normal no debe exceder 0.2 mg por litro y por lo tanto que el límite de 1 mg por litro propuesto por la Agencia Internacional Vinatera es también alto. ( 38 referencias ).

R. F. Smith

455 Indicadores ácidos y uso de sus soluciones acuosas en determinación de pH de papel en la superficie. Gargalló, A. ; y Ayala, E. Invest. Técnica Papel, 1971, 8, 47-67 ( in Spanish ).- El método descrito es basado en el uso de bromofenol azul, bromocresol verde, bromocresol púrpura, bromotimol azul o timol azul; se dan detalles para la preparación de soluciones. El efecto de el alcohol es desplazar el cambio del color del indicador a un pH alto; esto, por variación de contenido de alcohol, la solución puede ser obtenida con cambios de color dentro de un rango de pH de , ejemplo; 5.4 a 6.3, para bromocresol verde.

Abstr. Bull. Inst. Pop. Chem.

3325 Determinación de bromo en sangre y orina por espectroscopía fluorescente de rayos-X . Aplicación en la diagnóstico de intoxicación de bromuro. Boiteau, H. L. ; Gelot, S. ; y Robin, M. y Le Roy, M. ( Lab. De Toxicol. et d'Hyg. Ind. , Fac. Med. Pharmac. Nantes, France ). Annls Biol. chin. , 1971, 29 ( 2 ), 163-171

( in French ).- La muestra de sangre ( 3 ml ) es secada por refrigeración y el residuo total ( aproximadamente 450 mg ) es mezclado con celulosa en polvo ( 50 mg ). Orina ( 25 ml ) es evaporada a aproximadamente 5 ml bajo presión reducida, celulosa en polvo ( 300 mg ) es adicionada y la mezcla es secada y pulverizada. Los polvos son entonces comprimidos en píldoras. La fluorescencia de rayos-X de la línea  $K_{\alpha}$  del Br es medida; una rodela de molibdeno y un cristal de Li F son usados. Las condiciones y los cálculos necesarios son dados. El límite de detección del Br en sangre fue 10 p.p.m. y en orina fue 1.5 p.p.m. . El método no puede ser usado para muestras de orina que contengan azúcar o albúmina.

R. A. Handey

3132      Standarización de bromuro acuoso diluido; para reacciones cinéticas por incremento potenciométrico en la titulación con tiosulfato. Evans, R. E. ; y Marshall, D. R. ( Dept. of Chem. Univ. , Coll. of North Walen , Braugar ) . Analytical chim. acta, 1971, 56 ( 1 ), 117-125.- La reacción entre Br libre y  $S_2O_3^{2-}$  ( ineficiente para reaccionar con el Br presente ) fue estudiada y mostró ser estequiométricamente la concentración de Br abajo de  $\mu M$ . Para la determinación de Br, una solución standard de  $S_2O_3^{2-}$  es adicionada a la solución prueba y el resultado disminuye en el potencial de reducción y un electrodo indicador inerte es usado para calcular la concentración inicial de Br libre.

R. Waspe

3127 Micro-titulaciones automatizadas con ferrocianuro de potasio III. Determinación de cloro y bromo, ( y de ) hipoclorito, hipobromito, clorato y bromato. Kiss. Eross, K. ; Buzas, I. ; y Erdey, L. ( Dept. of Gen. and Analyt. Chem. , Tech. Univ. , Budapest Hungary ) Z. analyt. Chem. , 1971, 255 ( 4 ), 275-277.- La titulación de una solución 0.002 N de los halógenos libres y de  $\text{ClO}^-$  ,  $\text{BrO}^-$  ,  $\text{ClO}_3^-$  y  $\text{BrO}_3^-$  con  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  0.1 N es descrita. Las titulaciones son llevadas a cabo en el medio siguiente; solución de  $\text{NaHCO}_3$  al 0.005%;  $\text{H}_2\text{O}$  ( Br );  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.6 N (  $\text{ClO}^-$  ) ;  $\text{NaOH}$  0.4 N (  $\text{BrO}^-$  );  $\text{HCl}$  12 N (  $\text{ClO}_3^-$  ) ;  $\text{HCl}$  1 N (  $\text{BrO}_3^-$  ) .

D. G. Porter

2263 Determinación espectrográfica, por medio de descarga de presión atmosférica de un bajo-voltaje de batería de capacitores, de elementos que normalmente se dificulta excitar. Garday, H. ; Triche, H. ; y Triche, C. ( Inst. du genie chim. , Toulouse, France ). Meth phip. analys, 1971, 7 ( 2 ), 124-127 ( in French ).- Un alambre de " carbón " ( 0.5 mm de diámetro ) compuesto de fibras ultrafinas, impregnadas con agua, en solución prueba orgánica utilizada como electrodo superior y una corriente eléctrica alta fue pasada por descargas de una batería de capacitores; la cual liberada 1000 joules en 20 seg. Este arreglo operado en Ar a presión atmosférica, fue usado para estudiar el espectro del I, Br, Cl, y F en la región 250 a 880 nm. El espectro de

O y N fue estudiado en un sistema alternativo, en el cual la muestra ( ejemplo;  $\text{ZnO}_3$ -carbón en polvo ) fue introducida dentro de un cráter en el electrodo inferior.

R. Waspe

Extractos correspondientes a 1971

3972 Detección de iones libres en aceites marcados. M. Mikhailov y H. Sorantin ( Inst. f. chem. , Reaktorzentrum Sechersdorf, Wien, Austria ) . J. Chromat. , 1970, 50 ( 1 ), 103-111 ( in German ).- Cromatografía en papel, electroforésis en papel y cromatografía de capa delgada fueron usadas para determinaciones de radionucleones libres en aceites vegetales y minerales marcados. La electroforésis en papel dió mejores resultados para  $^{82}\text{Br}$  con aceites marcados y la cromatografía de capa delgada para  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{39}\text{Fe}$ , y  $^{65}\text{Zn}$  con aceites marcados. Los detalles del proceso de los solventes usados, junto con valores de Rf para la variedad de iones en aceites diferentes, son presentados.

G. Chinnick

1653 Detector específico para la identificación de bromo, después separación por cromatografía de gases. Brigitte Gutsche y Roland Herrmann ( Univ.- Haut klinik, Giessen, Germany ). Z. analyt. Chem. , 1970, 249 ( 3 ), 168-171 ( in German ).- El detector de flama- indio para el Cl previamente descrito ( Ibid., 1968, 241, 54 ) puede ser usado para determinación de Br a 372 nm. El espectro del In Br examinado y comparado con el del In Cl; se nota que no existe interferencia. Las huellas de la cromatografía de gas líquido de dibromometano en varias soluciones son comparadas con el uso de conductores de conductividad térmica y el detec-

tor de flama-indio. El último es más selectivo y da resultados mejores. El límite más bajo de detección ( tabulado para 11 compuestos orgánicos y Br ) depende de la unión química del Br y la temperatura de la cromatografía de gas-líquido, pero es generalmente abajo de 1 ng.

M. Korndorffer

591 Método de combustión-oxígeno para la determinación de Br en residuos alimenticios. Matthew L. Dow ( Nat. Center for Drug Anal. , Fd and Drug Admin. , St. Louis, Mo. , U. S. A. ). J. Ass. off. analyt. Chem. , 1970, 53 ( 5 ), 1040-1042.- Las muestras de trigo, harina en leche en polvo o nueces ( aproximadamente 1.5 a 3.4 g ) fueron puestas en 5 litros o 12 litros de oxígeno en el matraz de combustión de Schöniger modificado respectivamente ( cf. Gutenmann y Lisk, J. agric. Fd Chem. , 1960, 8, 306 ), y el bromo fue absorbido en agua ( 50 ml ) y determinado por titulación con solución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  o por espectrofotometría del yodo liberado. El resultado fue 90% al nivel de 100 p. p. m. ; el método es recomendable para alimentos que contienen arriba de 200 p. p. m. de Br.

D. I. Rees

1159 Determinación semi-automatizada simple de halógeno en pequeñas cantidades de sustancias orgánicas. W. Krijgsman, B. F. A. Griepeniek, J. F. Mansneld y W. J. van Oort ( Analyt.chem. Lab. , Univ. Utrecht, Netherlands. ).- Una revisión crítica es

presentada de los métodos para la determinación de halógeno con indicación eléctrica en el punto final. El método ( descrito con diagramas ) para la determinación de Cl, Br o I en 0.01 a 10 mg de sustancia orgánica incluye la combustión de la muestra en una corriente de oxígeno a 900° y a 1000°C. sobre paladio, cuarzo, y platino. Los productos de combustión son pasados a través de ácido acético saturado al 80% con el haluro de plata apropiado y conteniendo 1% de agua y 1% de hidracina, hidrato de hidrazina. Los iones haluro son automáticamente titulados con una solución de  $\text{AgNO}_3$  durante la absorción, con indicación del punto final por un electrodo de ión-específico ( cf. *Analyt. Abstr.* 1971, 20 1649 ). De 0.1 a 10  $\mu\text{equiv.}$  de halógeno puede ser determinado con una desviación standard de  $< \pm 0.35\%$ . Azufre, N, P y As no interfieren. El análisis lleva 3 a 6 min. ( 33 referencias ).

S. M. Marsh

1298 Determinación flama-fotométrica de bromo, ( y sus compuestos, formados por metabolismo de drogas ) en orina. Brigitte Gutsche y Roland Herrmann ( Dept. of Med. Phys., Univ. - Hantklinik, Gussen, Germany ). *Analyt. Lond.*, 1970, 95, 805-808. Después del cambio de catión el tratamiento de la muestra para convertir cationes a  $\text{NH}_4^+$ , 1 ml es introducido dentro de un carrete de platino incorporado a un mechero de aire - H. ( *Ibid.*, 1969, 94, 1033; cf. *Analyt. Abstr.*, 1968, 15, 1377 ) y la emisión de  $\text{In Br}$  es medida a 375.8 nm.

Algunos compuestos organo-bromo pueden también ser determinados después de una extracción preliminar con una lámpara de petróleo; el cambio de catión no es necesario en esta instancia. Abajo de 6 ng de Br por  $\mu$ l de solución final, puede ser detectada; grandes cantidades de Cl son toleradas.

L. A. B Neill

2975 Determinación selectiva de bromo ionizado y bromuros orgánicos, en relleno alimenticio por cromatografía de gas-líquido, con referencia especial a fumigar residuos. S. G. Henser y K. A. Scudamore ( Min. of Agric. , Fish y Fd, Pest Infestation Control Lab. , Slough, Bucks. , England ). Pesticide Sci. 1970, 1 ( 6 ), 244-249.- Los residuos de bromuro en varias formas de alimento fumigado ( cereales, garbanzos, nueces, fruta seca ) son cuantitativamente convertidos en 2-bromoetanol ( 1 ) por reacción con 0.66% ( v/v ) de epoxietano en acetonitrilo-isopropil éter- $H_2SO_4$  0.6 N ( 4: 1: 1 ), y en este proceso se extrae el producto y es determinado por cromatografía de gas-líquido. Algo de yodo ya presente es determinado por cromatografía de gas-líquido también después de la extracción sin adición de epoxietano. El bromoetano y 1, 2-dibromoetano presentes como residuos no reaccionan con epoxietano y son separados y determinados concurrentemente. Con el uso de alimentos que no contienen compuestos organo-bromados, un buen acuerdo fue obtenido para la determinación de  $Br^-$  por éste método en comparación con la determinación total de  $Br^-$

que incluye la digestión alcalina controlando la temperatura, extracción de cenizas y oxidación húmeda.

E. H. Ratcliffe

861 Separación de los estados de oxidación de algunos elementos con el uso de trimetil fosfato. Madhukar L. Thakur ( Med. Res. Council. Hammersmith Hosp. , London, England ). Sepu, Sci. , 1970, 5 ( 5 ) , 645-651.- Por el uso de cromatografía ascendiente en papel, con tributil fosfato-ácido acético 5 M-acetona ( 1: 1: 3 ) como solventes, los diferentes estados de oxidación de los siguientes elementos fueron separados; As, Cr, Fe, Hg, Mn, Tl, Sb, Cl, Br, y I. El ión en el estado más alto de oxidación tuvo el valor  $R_f$  más alto, excepto para los pares  $Mn^{II}-Mn^{III}$ ,  $Br^I-Br^V$ ,  $I^I-I^V$ ;  $Ce^{III}$ ,  $Ce^{IV}$ ,  $Cu^I$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Ti^{III}$  y  $Ti^{IV}$ , que no se movieron;  $Se^{IV}$  y  $Se^{VI}$ , tuvieron los mismos valores de  $R_f$ .

A. Townsheud

Extractos correspondientes a 1970

41 Métodos químicos para la separación de elementos de alta pureza en productos de fisión de vida corta. R. J. Bullock y N. R. Large K. atom. ( Chem. Div. , A. E. R. E. , Harwell, Berks. , England ). Rep. U. Energy Anth. , A E R E-M2135, 1969. 13 pp.- Rápidos procedimientos de separación, en ninguno de los cuales se toma más de dos veces la vida media de un isótopo concerniente, son descritos para  $^{84}\text{Br}$ ,  $^{86}\text{Rb}$ ,  $^{112}\text{Ag}$ ,  $^{138}\text{Cs}$ ,  $^{142}\text{La}$ , y  $^{146}\text{Pr}$ . Ellos están basados en procedimientos standard y en éstos para Ag, La y Pr el producto es obtenido por un precursos de ' milking '.

G. J. Hemter

2229 Determinación espectrofotométrica simultánea de bromuro de nitrosil y bromo. Chuja Eden Hans Feilchenfeld y Shalom Manor ( Dept. de Phys. Chem. , Hebrew Univ. , Jerusalem, Israel ). *analyt. Chem.* , 1969, 41 ( 8 ), 1150-1151.- El procedimiento permite la determinación simultánea de NOBr y Br en la presencia de NO ( de la disociación de NOBr ) sin disturbio en el equilibrio. Las extinciones son medidas sobre el rango 25° a 60° C. , a 338 nm ( para NOBr ) y 416 ( para Br ) por medio de aparatos descritos y mostrados en un diagrama. Los resultados para 10 mM a 30 mM de NOBr y 0.9 mM a 7.3 mM de Br son un buen acuerdo con los calculados de el equilibrio constante. ( cf. Blair et al. , *J. Am. Chem. Soc.* , 1934, 56, 1916 ).

W. J. Baker

1315 Determinación de bromo en compuestos de complejos estables ( de osmio ). W. Preetz y H. L. Pfeifer ( Inst. f. Analyt. Chem. U. Radiochem. , Univ. des Saarlandes, Saarbruecken, Germany ). Z. analyt. Chem. , 1969, 245 ( 5 ), 321-332 ( in German ). El bromo puede ser separado de  $\text{Os}_2 [\text{Os Br}_6]$  como  $\text{NH}_4\text{Br}$ , el cual sublima a aproximadamente  $540^\circ\text{C}$ . , por estar cubierto de pocos mg de complejo con 10 a 15 mg de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  en un tubo apropiado y transfiriendo el tubo a un horno a  $600^\circ\text{C}$ . El sublimado de  $\text{NH}_4\text{Br}$  es disuelto en agua y la solución es titulada potenciométricamente con  $\text{AgNO}_3$  0.01 N. Los resultados en el rango 1 a 5 mg de Br son abajo aproximadamente de 8  $\mu\text{g}$ .

R. Waspe

4130 Determinación polarográfica rápida de cloro, bromo y yodo, en algas. C. Calzolari, L. Favetto Gabrielli y G. Perte-de Marletta ( Inst. di Merciológica, Univ. , Trieste, Italy ). Analyst, London. , 1969, 94, 774-779.- A 5 g de muestra de la alga marina seca se le titula con 10 ml de solución de NaOH al 3%, calentada a  $470^\circ\text{C}$ . por 2 horas y extraída con 10 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  caliente, y la solución filtrada es diluida a 50 ml. El cloro es determinado en una alícuota que contenga de 1 a 5 milimoles de  $\text{Cl}^-$ , registrándose en el polarograma de -0.25 a + 0.40 V contra el electrodo saturado de calomel en una solución de KCl 0.1 M en un pH de 3 a 4 y el polarograma registrado del I es de - 0.45 a +0.70 V. El bromo es oxidado a  $\text{BrO}_3^-$  con  $\text{NaClO}$ , entonces el polarograma re-

gistrado es de  $-1.00$  a  $-1.90$  V.

R. Waspe

Extractos correspondientes a 1969

2099 Determinación de impurezas en bromo por métodos de espectrofotometría de infra-rojo. L. H. Hahn y L. E. Pauling (Michigan Chemical Corp. , 500 North Bankson, St. Louis, Mich. , U. S. A. ). *Analyt. Chem.* , 1968, 40 ( 8 ) , 1283-1285.- Con los aparatos y procedimientos descritos, el espectro infrarrojo de una muestra de bromo comercial es registrado entre 1 y 15  $\mu$  m; la sensibilidad es aproximadamente 1  $\mu$  g de impureza por ml. Las siguientes impurezas, cada una en concentración < 30  $\mu$  g por ml, pueden ser determinadas: H<sub>2</sub>O, HCl, HBr, CO<sub>2</sub>, NO, COBr<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, bromoetano, dibromobenceno, y bromotricloroetano. Cloro ( el cual no muestra absorción en el infrarrojo ) es determinado por reacción con HBr; la absorción en el infrarrojo de el HCl es medida a 3.6  $\mu$  m ( celda de silica ) por el método de base-línea. La desviación standard para 24 p. p. m. de Cl fue  $\pm$  0.8 p. p. m. ( 6 determinaciones ).

W. J. Baker

3621 Micro-determinación de bromo en fluido cerebro espinal. I. Yanagisawa y H. Yoshikawa ( Dept. of Biochem. , Tokio Univ. Med. Sch. , Japan ). *Clinica chim. Acta.* , 1968, 21 ( 2 ) , 217-224.- El método de Stoll y Brenken ( *Biochem. Z.* , 1934, 268, 229 ) es modificado. La pérdida de Br como un compuesto volátil es evitada por amenaza de la temperatura, la calcinación alcalin y extracción de Br con CCl<sub>4</sub> es facilitada por el uso de un aspi-

rador para remover la capa inferior en el matraz de titulación. La muestra ( 3 ml ), mezclada con solución standard de  $K_2CO_3$  ( 2.5 ml ), es secada y protegida por un crisol de níquel sobre un micro-meche-ro a  $< 80^\circ$  por 15 a 20 hr. , y es entonces calentada por 2 hr. a  $400^\circ C.$  y 1 hr. a  $508^\circ C.$  La mezcla enfriada es disuelta en  $H_2O$  ( 5 ml ), la solución es filtrada y el filtro es lavado con agua ( 3 X 2 ml ). El filtrado combinado es ajustado con  $H_2SO_4 \cdot 2 N$  para pH 5 a 6 y puesto en 30 ml de agua. Una alícuota ( 10 ml ) es mezclada con  $CCl_4$  ( 3 ml ),  $KMnO_4$  0.02 M ( 2 ml ) y  $H_2SO_4$  al 75% ( p/ v ) ( 1.4 ml ) y agitada. La capa de  $CCl_4$  es transferida a un matraz que contiene  $H_2O$  ( 20 ml ), solución de almidón al 5% ( unas pocas gotas ) y un poco de cristales de KI y la extracción es repetida tres veces. Las soluciones de  $CCl_4$  combinadas son removidas con solución acuosa y la mezcla es titulada con  $Na_2S_2O_3$  0.001 N. El método puede ser también aplicado a sangre, obteniéndose buenos resultados.

H. F. W. Kirkpatrick

Extractos correspondientes a 1968

221      Micro-determinación de cloro o bromo en compuestos altamente halogenados. W. I. Awad, Y. A. Gaworgius, S. S. M. Hassan y N. E. Milad ( Micro-analyt. Chem. Unit, Nat. Res. Centre, Dokki, Cairo, U. A. R. ). analytical Chim. Acta, 1966, 36 ( 3 ), 339-345.- Los varios métodos en los cuales se usó cualquier fusión con magnesio o combustión de Schöniger, se examinó críticamente, y los procedimientos mejorados son descritos. El método Schöniger es usado para compuestos aromáticos y alifáticos, incluyendo muestras líquidas, siendo ajustadas las condiciones en que los haluros liberados pueden ser titulados mercurimétricamente. Para el análisis de compuestos aromáticos la absorción media debe contener  $H_2O_2$  alcalino o  $NaNO_2$  ácido, los compuestos ácido-alifáticos deben ser mezclados con glucosa o ácido benzoico y los líquidos son sellados en una bolsa de celofán antes de la combustión. El procedimiento de fusión ha sido mejorado para que el análisis pueda ser terminado en aproximadamente 2.5 hrs. Los resultados obtenidos por cada método son listados para un amplio rango de compuestos.

W. J. Baker

2668      Ultra-micro y análisis de huellas de materiales orgánicos. VII. Determinación de contenido de bromo de 1 a 5 micro gramos de compuestos orgánicos no-volátiles. W. H. List y G.

Tölg ( Inst. f. Anorg. Chem. u. Kernchem. , Johannes Gutenberg Univ. , Mainz, Germany ). Z. analyt. Chem, 1967, 226 ( 1 ), 127-140 ( in German ).- La muestra es calentada a  $900^{\circ}\text{C}$ . en  $\text{H}_2$  ,  $\text{HBr}$  es desarrollado cuantitativamente y absorbido en ácido acético y determinado potenciométricamente. Los aparatos usados para la reacción y titulación son descritos. Para las determinaciones de 0.5 a 1.1  $\mu\text{g}$  de bromo, el coeficiente de variación es de 1.4%, o arriba del 3% en presencia de Cl, I o S.

M. J. Hill

1417      Micro-determinación de cloro, bromo y yodo en compuestos orgánicos. G. Rospanti ( Inst. f. Strahlenchem. Kernforschungs-zentrum, Karlsruhe, German ) Z. analyt. Chem. , 1967, 255 ( 1 ), 24-29 ( in German ).- El total de halógenos es determinado por combustión de la muestra ( 1 a 7 mg ) en  $\text{O}_2$  con el uso de un catalizador de Pt. Los halógenos son reducidos por absorción en una solución  $\text{NaAsO}_2 - \text{HClO}_4$  ( pH 8 ), y los haluros son titulados con una solución de  $\text{Hg} ( \text{ClO}_4 )_2$  ( difenilcarbazona como indicador ). Los procedimientos son descritos para la determinación de la separación de yodo y bromo ( con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ) en productos de combustión de compuestos que contienen dos o tres halógenos. Los errores son  $< \pm 0.3\%$  para el halógeno que contiene de 7 a 92%.

T. R. Andrew

Extractos correspondientes a 1967

1967      Determinación espectrofotométrica de bromo y ácido bromhídrico. E. G. Creitza ( Fire Res. Sta. , Nat. Bureau of Standards, Washington, D. C. , U. S. A. ). *Analyt. Chem.* , 1965, 37 ( 13 ), 1690-1692.- La determinación de Br y HBr en concentraciones abajo de 5  $\mu$ g de Br por ml de solución acuosa comprende dos procedimientos separados. Primero, el Br total es determinado por la reducción de HBrO con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  seguido de la adición de la solución de  $\text{AgNO}_3$  al 1% en  $\text{HNO}_3$  1N y medida turbidimétrica de la suspensión de AgBr a 500 nm. , segundo, el HBrO es determinado por oxidación de orto toluidina, la extinción del complejo amarillo resultante es medida a 432 nm. Un doble proceso de extrapolación para standarizar y correlacionar las dos determinaciones es descrito. La concentración de HBr es obtenida por diferencia. La sencillez del procedimiento colorimétrico es mucho más alta que la del procedimiento turbidimétrico, pero este es en parte compensado por una apropiada dilución de alícuotas. Sobre las condiciones operantes óptimas ( discutidas ), la reproductividad es aproximadamente  $\pm 0.07$  g por ml. Otros halógenos,  $\text{S}^{2-}$  y ciertos oxidantes o reductores interfieren.

W. J. Baker

190      Determinación micro-analítica de bromo, cloro y yodo por combustión en un matraz de oxígeno. A. Steyermark ( Hoffman-La Roche Inc. , N. , Nutley, N. J. , U. S. A. ). J. Ass. off. Agric. Chem. , 1965, 48 ( 4 ), 709-717.- Por el uso de procedimiento de combustión de Schöniger ( mikrochim. acta, 1956, 869 ) en trabajo colaborado, esto no ha sido observado con la titulación argentimétrica que da mejores resultados que la titulación yodométrica únicamente cuando se determina Br. Para yodo, el uso de solución de sulfato de hidrazina o  $H_2O_2$  como absorbente permite una gran precisión.

A. A. Eldrige

4023      Micro-determinación de cloro orgánico por combustión y titulación colorimétrica directa en una modificación del matraz lleno de oxígeno. D. F. Ketchum H. E. Progle Johnson ( Res. Lab. , 1966, ( 11 ) ( 1 ), 139-145.- La combustión en matraz y un titulador coulométrico de cloruro amónico-Coltove son modificados, así que la combustión y titulación pueden ser llevadas a cabo en el mismo matraz. El absorbente usado para Cl es 0.04% de NaOH ac. Cada cinco análisis de ácido clorobenzoico, ácido bromobenzoico y bromacetanilida dan desviaciones standard de  $\pm 0.21$ ,  $\pm 0.19$  y  $\pm 0.16\%$ , respectivamente.

J. C. B. Smith

Extractos correspondientes a 1966

6200 Determinación espectrofotométrica de pequeñas cantidades de cloro y bromo. Satori Utsumi, Shuensuke Ho, Wataru Machida y Tadao Okiutani ( Fac. of Sci. y Engng., Nippon Univ., Ka-  
kuda, Tokyo). Japan Analyst, 1965, 14 (1), 12-15.- El Br es reducido a  $\text{Br}^-$  con solución de NaOH y  $\text{H}_2\text{O}_2$  ac., entonces se reoxida y remueve por calentamiento con  $\text{HNO}_3$  y solución de  $\text{KMnO}_4$ . Cloro (0.01 a 0.2% contenidos en la solución ácida como  $\text{Cl}^-$ ). El procedimiento trata a la muestra (0.16 ml) con agua ( aproximadamente 40 ml) y  $\text{NaOH}_2\text{N}$  ( 4.2 ml), diluir a 50 ml, y tratar una alícuota ( 10 ml) con  $\text{H}_2\text{O}_2$  ac. (3%) (0.9 ml). Calentar la mezcla en un baño de agua caliente por 5' con solución de  $\text{Cu} (\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  al 0.1% (catálisis por descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no consumido) y entonces por 10' con  $\text{HNO}_3$  1.0N ( 1 ml) y  $\text{KMnO}_4$  0.1M ( 3 ml) con paso ocasional de aire. Adicionar  $\text{H}_2\text{O}_2$  ac. al 3% hasta que el precipitado de  $\text{MnO}_2$  se disuelve, enfriar, diluir a 15 ml y para alícuota de 10ml adicionar solución de  $\text{Fe} (\text{NO}_3)_3$  al 30% en  $\text{HNO}_3$  5N ( 2.0)ml y metanol 0.5%,  $\text{Hg} (\text{SCN})_2$  (1.5 ml). Después de 10'., medir la extinción a 460 mn.

K. Saito

684 Combustión en un mechero de chorro., un eficiente método de oxidación para determinar carbón, hidrógeno, cloro, bromo, y yodo, azufre, y fósforo en compuestos orgánicos. G. Kainz y

F. Scheidl ( Anal. Inst. , Univ. , Wieu, Austria ). Microchim. ich-  
noanalit. acta, 1964, ( 6 ), 998-1018 ( in German ) .- La introduc-  
ción de la muestra en una cámara de sílica prolonga el chorro, re-  
duce la temperatura necesaria para la oxidación de muestras en el  
método de tubo de vacío. Los productos de oxidación son determina-  
dos por micrométodos convencionales.

T. R. Andrew

189 Métodos iodo-gravimétricos en análisis orgánico ele-  
mental I. Uso de ioduro de plata para la transposición cuantitati-  
va de cloro ( o Br ) y iodo durante la combustión. E. kozlowski y  
E. Sienkouska-Zyskowska ( Tech. Hochsch. , Gdansk, Poland ). Bull.  
Acad. pol. Sci. , Sér. Sci. Chim. , 1964, 12 ( 9 ), 627-632 ( in  
German ) los resultados experimentales muestran que, cuando los  
productos de combustión contienen el halógeno ( parte o completa-  
mente) como haluros de hidrógeno, la determinación de Cl con el  
uso de AgI como un reactivo de transposición es inexacto ( errores  
arriba del 34% ), pero las determinaciones de Br son aún posibles  
( error < a 1% ). ( cf. Meier, Analyt. Abstr. , 1960, 7, 4312 )  
II. Nuevo reactivo para la transposición cuantitativa de cloro ( o  
bromo ) y iodo en el tubo de combustión. E. Kozlowsky, Bull. Acad.  
Pol. Sci. , Sér. Sci. Chim. , 1964, 12 ( 9 ), 6333-635 ( in German ).  
El producto de reacción de Ag<sub>2</sub>O y vapor de iodo ( preparación des-  
crita ) se considera como reactivo de transposición confiable para  
la determinación cuantitativa de cloro y bromo. Esto puede

ser usado en presencia de compuestos que contienen N. III Métodos semi-micro para la determinación de halógenos. E. Kozlowski. Ibid., 1964, 12 (9), 637-641 ( in German).- Cuando el reactivo  $Ag_2O$  (cf. Part. II arriba) es usado en la determinación de cloro o bromo en compuestos orgánicos que contienen C, hidrógeno, O y N, la desviación standard es 0.082% para Cl y 0.137% para Br. La presencia de este reactivo en el tubo de combustión no afecta la determinación de iodo. Los óxidos de S interfieren.

G. P. Mitchell

BIBLIOGRAFIA

- Analytical Abstracts  
1966-1975 .
- Anuario Estadístico de Comercio Exterior  
De Los Estados Unidos Mexicanos. S. I. C.  
1966-1975
- Bargalló, Modesto  
Tratado de Química Inorgánica Fundamental y Sistemática  
Ed. Porrúa, S. A.  
México ( 1962 )
- Brauer, Georg  
Handbook of Preparative Inorganic Chemistry  
Vol. 1  
2nd. Ed.  
Ed. Reverté  
( 1958 )
- Clifford, E. Allan  
Inorganic Chemistry of Qualitative Analysis  
Printice-Hall, Inc.  
Englewood Cliffs,  
N. J. U S A ( 1961 )

- Encyclopedic of Chem. Technology  
Ed. Kirk, R. E. and Othmer, D. F.  
U T E H A  
N. Y. Interscience encyclopedic  
N. Y. 1967
- F. A. Cotton y G. Wilkinson  
Química Inorgánica Avanzada  
Ed. Limusa-Wiley, S. A. -  
( 1973 )
- Gutmann  
Halogen Chemistry  
Vol. 1  
( 1967 )
- Hahn, Richard  
Inorganic Qualitative Analysis  
N. Y. ( 1963 )
- Partington, J. R.  
Textbook of Inorganic Chemistry  
6th Ed.  
Mc. Millan & Co.  
London ( 1950 )

BROMO

- ( 2 ) Andrews, L. W. , J. Am. Chem. Soc. , 29, 275 ( 1907 ).
- ( 8 ) Brodie, B. B. , y Friedman, M. M., J. Biol. Chem., 124, 511 ( 1938 ).
- ( 9 ) Butts, A. , y Giacobbe, J. , Chem. E. Met. Eng. , 48, N<sup>o</sup> 12, 76 ( 1941 ).
- ( 10 ) Doering, H. , Z. anal. Chem. , 108, 255 ( 1937 ).
- ( 11 ) Dudley, H. C. , Ind. Eng. Chem. , Anal. Ed. , 11, 259 (1939).
- ( 12 ) Geddes, W. F., y Lehberg, F. H. Cereal Chem. , 15, 49 (1938).
- ( 13 ) Hahn, F. L. , Compt. rend. , 197, 245 ( 1933 ).
- ( 14 ) Isbell, H. S. , Bur. Standards J. Research, 8, 615 ( 1932 ).
- ( 16 ) Kaplan, D. , Chemistry E. Industry, 1938, 1072.
- ( 17 ) Kolthoff, I. M. , y Yutsy, H. C. , Ind. Eng. Chem. , Anal. Ed. , 9, 75 ( 1937 ).
- ( 18 ) Kolthoff, I. M. , y Stenger, V. A. , Volumetric Analysis. Interscience, N. Y. , 1947, Vol. II, caps. 8 y 10.
- ( 19 ) Latimer, W. M. , The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions, Prentice-Hall, N. Y., 1938 , pág. 55.
- ( 20 ) Liebhafsky, H. A. , J. Am. Chem. Soc. , 56, 1500 ( 1934 ). 61, 3513 ( 1939 ).

BROMO

- ( 21 ) Mc Alpine. R. K. , J. Am. Chem. Soc. 51, 1065 ( 1929 ).
- ( 22 ) Meulen, J. H. van der, Chem. Weekblad, 28, 82 ( 1931 ).
- ( 23 ) Minerals Yearbook, U. S. Bur. Mines, 1945 ( y primeras ediciones )
- ( 28 ) Shrader, S. A. , Beshgetoor, A. W. , y Stenger, V. A. , Ind. Eng. Chem. , Anal. Ed. , 14, 1 ( 1942 ).
- ( 29 ) Shriner, R. L. , y Wolf. F. J. , Org. Syntheses, 23, 74 ( 1943 ).
- ( 31 ) Thompson, T. J. ; y Rutledge, C. , Jr. , Ind. Eng. Chem. , 33, 156 ( 1941 ).
- ( 33 ) Willard, H. H. , y Heyn, A. H. A. , Ind. Eng. Chem. , Anal. Ed. 15, 321 ( 1943 ).
- ( 34 ) Winkler, L. W. , Chem- Abt. , 23, 687 ( 1899 ).
- ( 35 ) Ziegler, K. , y col. , Ann. , 551, 80 ( 1942 ).
- ( 36 ) Brit. Pat. 523,607 ( julio 18, 1940 ), W. J. Tennant ( para Dow Chemical Co. ).
- ( 38 ) U. S. Pat. 1, 944, 738 ( ene. 23, 1934 ), J. J. Grebe y R. H. Boundy ( para The Dow Chemical Co. ).
- ( 41 ) U. S. Pat. 2, 251, 353 ( ago. 5, 1941 ), W. A. Gale y E. P. Pearson ( para American Potash and Chemical Corp. ).

- ( 37 ) Lesser, M. A. Drug E. Cosmetic Ind. , 49, 637 ( 1941 )
- ( 38 ) Lewis, B. , Chem. Revs. , 10, 72 ( 1932 ).
- ( 41 ) May, P. , y Dyson, G. M. , May's Chemistry of Synthetic  
Drugs, 4<sup>a</sup> ed. , Longmans, Green, P. Londres, 1939.
- ( 42 ) Miltzer, W. , J. Am. Chem. Soc. , 60, 256 ( 1938 ).
- ( 57 ) Schwarz, R. , y Wiele, H. , Naturwissenschaften, 26, 742  
( 1938 ); J. prakt. Chem. , 152, 157 ( 1939 ).
- ( 63 ) Stewart, L. C. , Chem. Industries, 41, 15 ( 1937 ).
- ( 69 ) Vesper, H. G. , y Rollefson. G. K. , J. Am. Chem. Soc. ,  
56, 620 ( 1934 ).
- ( 73 ) White, E. P. , Robertson, P. W. , Chem. Soc. , 142, 1509  
( 1939 ).
- ( 77 ) Zintl, E. , y Rienäker, G. , Ber. , B 63, 1098 ( 1930 ).
- ( 83 ) U. S. Pat. 1, 775 598 ( sept. 8 de 1930 ), J. H. van de  
Meulen.
- ( 107 ) U. S. Pat. 2, 369, 182 ( febr. 13. 1945 ), F. F. Rust. y  
W. E. Vaughan ( para Shell Development Co. ).
- ( 108 ) U. S. Pat. 2, 380, 675 ( jul. 31, 1945 ), F.F. Rust y E.  
R. Bell ( para Shell Development Co. ).
- ( 109 ) U. S. Pat. 2, 383, 919 ( ago. 28, 1945), F. F. Rust ( pa-  
ra Shell Development Co.).
- ( 110 ) U. S. Pat. 2, 391, 740 ( dic. 25, 1945), J. H. Raley Y  
F. F. Rust ( para Shell Development Co. ).

BROMO

- ( 4 ) anon. , Chem. E. Met. Eng. , 52, N<sup>o</sup> 10, 134 ( 1945 ).
- ( 5 ) d'Ans, J. , y Höfer, P. , Angew. Chem. , 47, 71 (1934).
- ( 25 ) Rhodes, F. H. , y Bascon, C. H. , Ind. Eng. Chem. , Ind. Ed. , 19, 480 ( 1927 ).
- ( 26 ) Robertson, G. R. , Ind. Eng. Chem. , 34, 133 ( 1942 ).
- ( 27 ) Seaton, M. Y. , Chem. E. Met. Eng. , 38, N<sup>o</sup> 11, 638 ( 1931 ).
- ( 30 ) Stewart, L. C. , Ind. Eng. Chem. , Ind. Ed. , 26, 361 ( 1934 ).
- ( 37 ) U. S. Pat. 1, 917, 762 ( julio 11, 1933 ), J. J. Grebe, R. H. Boundy, y L. C. Chamberlain ( para The Dow Chemical Co. ).
- ( 41 ) U. S. Pat. 2, 251, 353 ( ago. 5, 1941 ), W. A. Gale y E. P. Pearson ( para American Potash and Chemical Corp. ).

V. A. Stenger

COMPUESTOS DE BROMO

- ( 8 ) Bonner, W. D. , Bonner, L. C. , y Gurney, F. J. , J. Am. Chem. Soc. , 55, 1406 ( 1933 ).
- ( 9 ) Brenschede, W. , y Schumacher, H. J. , Z. Physik. Chem. B29, 356 ( 1935 ); Z. anorg. u. allgem. Chem. , 226, 370 ( 1936 ).
- ( 36 ) Lesser, M. A. , Mfg. Chemist, 9, N<sup>o</sup> 12, 381 ( 1938 ).