

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA

QUIMICA ANALITICA DE ZIRCONIO Y HAFNIO

M O N O G R A F I A  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A

SILVIA HERNANDEZ ANGELES



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
FACULTAD DE QUÍMICA

Tesis 1977  
DE M-204  
NCHA  
PROB  
S

QUÍMICA ANALÍTICA DE ZIRCONIO Y HAFNIO



QUÍMICA

M O N O G R A F Í A  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICO

SR. JUAN HERNÁNDEZ ANGULO

1977

México, D. F.

A MIS PADRES

Con profundo agradecimiento

A MIS HERMANOS



A Mario

A Mario Luis

AL ING. ALBERTO OBREGON  
Por su valiosa ayuda

Jurado asignado originalmente

Presidente	PROFR. CARLOS KOBEH KEDERE
Vocal	PROFRA. ALICIA BENITEZ DE ALTAMIRANO
Secretario	PROFR. ALBERTO OBREGON PEREZ
1er. Suplente	PROFRA. MARTHA RODRIGUEZ PEREZ
2do. Suplente	PROFRA. ELVIA MARTINEZ IZAGUIRRE

Sitios donde se desarrolló el tema:

BIBLIOTECA DEL INSTITUTO DE GEOLOGIA  
BIBLIOTECA DEL INSTITUTO DE QUIMICA

Sustentante: SILVIA HERNANDEZ ANGELES

Asesor del tema: ING. ALBERTO OBREGON PEREZ

## C O N T E N I D O

### INTRODUCCION

- 1.- GENERALIDADES
- 2.- TABLAS DE REFERENCIAS DE METODOS DE ANALISIS
- 3.- EXTRACTOS DE METODOS DE ANALISIS
- 4.- RESUMEN DE METODOS DE SEPARACION
- 5.- TABLA DE REFERENCIA DE METODOS DE SE PARACION
- 6.- EXTRACTOS DE METODOS DE SEPARACION

### BIBLIOGRAFIA

## INTRODUCCION

El presente trabajo es parte de una colección de monografías sobre análisis de metales raros, realizadas en la Facultad de Química.

Para este caso se seleccionaron el zirconio y el hafnio y se presentan en un solo trabajo porque además de que siempre se encuentran juntos en la naturaleza, son casi idénticos desde el punto de vista químico.

El trabajo comprende una revisión de los métodos de separación y determinación de los 2 metales en el Analytical Abstracts para el período de 1962 a 1974, que fue el último índice disponible en el momento de realizar la revisión.

Se presenta primero un resumen de las generalidades de los 2 metales, luego tablas año por año, en las que se ordenan las referencias de los métodos de análisis para diversos materiales, después algunos extractos seleccionados de métodos de análisis, presentados también año por año, se incluye un resumen de los métodos de separación que pueden ser más útiles y al final una tabla con las referencias de los métodos de separación de los 2 metales uno de otro, encontrados en el Analytical Abstracts, para el mismo período.



GENERALIDADES

## Z I R C O N I O

### Generalidades

El zirconio está ampliamente distribuido en la naturaleza; se encuentra como dióxido y como óxido de zirconio, principalmente como  $ZrO_2 \cdot SiO_2$ , compuesto que se conoce desde hace muchos años. Se mencionaba ya en los libros del Viejo Testamento, pero fue hasta 1789 que Klaproth descubrió un nuevo óxido metálico en el zircón y demostró que tal óxido con tiene zirconio.

El elemento zirconio es difícil de aislar, se logró obtener libre en 1824 por J.J. Berzelius quien lo reportó como un polvo negro que no podía ser comprimido como cualquier metal; más tarde Weiss y Newman demostraron que el producto de Berzelius contenía solo 93.7 % de zirconio.

El zirconio con 100% de pureza fue obtenido en 1914 por Lely y Hanburgen por medio de una reducción de  $Zr Cl_4$  con Na. - El producto podía ser prensado y pulido, la preparación práctica del metal se perfeccionó más tarde por Arkel y Boer - quienes volatilizaron el tetrayoduro de zirconio e hicieron que los vapores chocaran sobre un filamento de tungsteno caliente, la producción de zirconio por este método da un contenido de oxígeno menor de 0.01 %.

### Propiedades

El elemento zirconio tiene un número atómico de 40 y 91.22 de peso atómico. Se encuentran en la naturaleza los siguientes isótopos:  $^{90}\text{Zr}$ ,  $^{91}\text{Zr}$ ,  $^{92}\text{Zr}$ ,  $^{94}\text{Zr}$ ,  $^{96}\text{Zr}$ , tiene elevado punto de fusión ( $1850^{\circ}\text{C}$ ) y un punto de ebullición alrededor de  $3650^{\circ}\text{C}$ .

El zirconio puro es un metal plateado, lustroso y bastante dúctil, su densidad es de  $6.49\text{ g/cm}^3$  a  $20^{\circ}\text{C}$ ., abajo de  $862^{\circ}\text{C}$  cristaliza en hexágonos y arriba de  $862^{\circ}\text{C}$  su estructura cristalina es cúbica. El radio metálico con número de coordinación 12 es de  $1.602\text{ \AA}$ , predomina el estado de oxidación +4 con el que forma compuestos más estables, existen pocos compuestos con estado de oxidación de +2. En algunos compuestos como el  $\text{ZrO}_2$  de alto punto de fusión sus enlaces son iónicos, mientras que en otros compuestos los enlaces son parcialmente covalentes como en los haluros, de relativamente bajo punto de fusión.

El  $\text{Zr}^{+4}$  no existe en solución acuosa por su carga altamente positiva y poco radio iónico, se combina con iones negativos para formar iones como el zirconilo  $\text{ZrO}^{++}$  hidrolizándose.

La formación de una fina película de óxido sobre el metal impide que reaccione con soluciones acuosas, para que se combine totalmente con el oxígeno se debe pulverizar y someter a incandescencia.

El zirconio puede absorber rápidamente grandes cantidades de gases como  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  para formar soluciones sólidas. El

hidrógeno es absorbido rápidamente por el zirconio a temperaturas de  $300^{\circ}\text{C}$ - $1000^{\circ}\text{C}$ , a medida que se va absorbiendo el  $\text{H}_2$  por el metal este se vuelve quebradizo por lo que se puede pulverizar. Se pueden eliminar el oxígeno y el nitrógeno fácilmente del zirconio, pero el hidrógeno solo se puede hacer por medio de un calentamiento al vacío.

Para reducir los compuestos del zirconio se deben usar condiciones fuertemente reductoras y muy controladas para obtener el metal puro y evitar la retención de oxígeno y nitrógeno en solución; algunos agentes reductores como el aluminio pueden formar compuestos intermetálicos con el zirconio.

El tetrafluoruro de zirconio es menos susceptible a la hidrólisis y a la contaminación con oxígeno y otros haluros de zirconio, además el metal que resulta de su reducción tiene las propiedades citadas.

Se ha reducido sulfuro de zirconio con sodio o litio a  $800^{\circ}\text{C}$ - $1100^{\circ}\text{C}$  en atmósfera inerte, otras reducciones de haluros de zirconio y de óxidos de zirconio se logran con carburo de calcio, hidruro de calcio y con calcio metálico. Los cloruros, bromuros, yoduros de zirconio se pueden descomponer por pirólisis.

Una superficie de zirconio recientemente formada adquiere una película protectora cuando se expone a la atmósfera, esta película se puede eliminar por inmersión en fluoruro de hidrógeno y potasio a  $300^{\circ}\text{C}$ . El metal de diferente fuente

y proceso variará bastante en cuanto a la reactividad de su superficie.

El zirconio masivo se inflama combinándose con oxígeno a  $1000^{\circ}\text{C}$  con luz blanca brillante, el zirconio en polvo se inflama a temperatura mucho menor y se debe manejar con precauciones extremas, el zirconio se oxida con dióxido de carbono, dióxido de azufre, nitritos y nitratos alcalinos.

Se considera al zirconio muy resistente a la corrosión, se puede generalizar que el zirconio no es atacado por solventes orgánicos, soluciones acuosas de sales que no sean de haluros y por soluciones diluidas de ácidos excepto fluorhídrico, es resistente al agua a temperaturas ordinarias, pero su resistencia al agua caliente y vapor es inadecuada para una planta nuclear, por lo que se usa en aleaciones. Es resistente al ácido sulfúrico con una concentración de hasta 70%. Si se agrega ácido bórico al vapor a presiones elevadas y a  $500^{\circ}\text{C}$  se inhibe la corrosión, pero no la oxidación atmosférica.

El zirconio es atacado por metales fundidos como el plomo, litio y el sodio, el grafito se disuelve en zirconio fundido. Hay bastante información de sistemas y aleaciones de zirconio con otros metales. En general forma compuestos intermetálicos con metales polivalentes, pero no con los alcalinos y alcalinotérreos, plata o plomo.

El zirconio agregado en pequeñas cantidades a metales como aluminio, magnesio y aceros aumenta su resistencia mecánica.

Los metales del grupo del platino tienen gran afinidad para el zirconio. Si se calienta carburo de zirconio con estos metales se forman compuestos intermetales de zirconio y platino con liberación de carbono. En estos compuestos hay gran número de electrones en los enlaces.

Las aleaciones más importantes del zirconio son: el zircaloy 2 que contiene: estaño, fierro, cromo y níquel; y el zircaloy 4 que contiene todos los anteriores excepto níquel.

#### Usos

La mayor parte del zirconio consumido es en forma de compuestos; se usa en cerámica y refractarios, en estos últimos por su gran resistencia a las altas temperaturas. El zirconio metálico se usa en reactores nucleares por su excelente resistencia a la corrosión, así como a su baja absorción de neutrones.

Se usa como revestimiento metálico para la coraza de reactores, o para formar aleaciones con el uranio; en la industria en general se usa el zirconio metálico para la fabricación de crisoles, utilizándolos en laboratorio analítico, para fulminantes explosivos por la baja temperatura de combustión del polvo de zirconio y su gran calor de oxidación, en la fabricación de polvo o laminillas para instalaciones de luz, para cambiadores de calor en aleaciones con titanio, en material pirotécnico porque emite una intensa luz blanca, en superconductores (en aleaciones con niobio) para soldaduras.

Se han demostrado los siguientes usos, aunque en la industria no se aceptan completamente: catalizadores en algunos sistemas químicos, metal de acuñación, relleno en resinas epoxi, para mejorar su estabilidad.

#### Obtención

La materia prima usada para obtener zirconio son las arenas de las playas de Oregón, California, Australia y la India; estas arenas tienen alto contenido en zirconio, se usan también arenas del Brasil que contienen badeyelita que es otro óxido de zirconio.

Las arenas son concentradas por gravimetría (se usan concentradores en espiral) el limpiado final se realiza con separadores electrostáticos y magnéticos. El concentrado de zirconio se calienta en hornos de arco con carbono para formar carbonitruro de zirconio; cuando lo anterior es calenta do en presencia de cloro se forma el cloruro de zirconio.

La reducción de los óxidos o de los haluros de zirconio se puede lograr por los siguientes métodos:

- 1.- Reducción de óxido de zirconio.- puede ser con calcio o con hidruro de calcio a  $800^{\circ}\text{C} - 1200^{\circ}\text{C}$  dando un metal de buen grado de pureza. El zirconio de menor grado de pureza se puede preparar por reducción de óxido de zirconio con carburo de zirconio.
- 2.- Reducción de haluros de zirconio.- los fluoruros,

bromuros y yoduros no ofrecen grandes ventajas por su alto costo y las dificultades en la preparación. No ocurre lo mismo con el cloruro de zirconio que puede ser reducido con cualquier metal alcalino o alcalinotérreo, pero la reducción con magnesio o sodio son económicamente más aceptables.

Reducción con magnesio.- (proceso Kroll). Este proceso es el más usado porque se obtiene un metal de alta pureza y puede realizarse a gran escala.

Reducción con sodio.- La ventaja que tiene este proceso es que su punto de fusión es bajo ( $97.5^{\circ}\text{C}$ ), ésto hace posible que pueda ser manejado en forma líquida.

El producto de la reacción entre el zirconio y el cloruro de sodio puede lavarse con agua y ácidos débiles, ésto debe hacerse con muchas precauciones.

Las desventajas de usar sodio son:

Se debe usar sodio en doble cantidad, (ya que éste es monovalente) por peso de zirconio; comparado con el magnesio (es mejor usar este último pues es divalente.) Por esto mismo hay mayor cantidad de cloruro como subproducto que hay que eliminar, además por la gran reactividad del sodio se deben tomar muchas precauciones.



- 3.- Reducción con hidrógeno.- Se han efectuado investigaciones de esta reducción a temperaturas elevadas y se ha obtenido un producto finamente dividido.
- 4.- Electrodeposición de zirconio.- No ofrece muchas ventajas por la complejidad de las celdas que se utilizan y además el producto obtenido es pulverulento.

#### Analisis

En ausencia de elementos metálicos excepto los alcalinos, el dióxido de zirconio puro puede precipitarse cuantitativamente con hidróxido de amonio agregado a soluciones acuosas de compuestos de zirconio, después de lavar, secar y calentar a  $100^{\circ}\text{C}$  se obtiene un residuo de óxido de zirconio.

El ácido fosfórico precipita difosfato ácido de zirconio cuantitativamente en una solución de ácido sulfúrico al 20%, el precipitado puede calcinarse, para formar pirofosfato de zirconio.

El ácido mandélico precipita mandelato de zirconio en solución de ácido clorhídrico y da un compuesto de zirconio en presencia de muchas impurezas, la calcinación del precipitado da un óxido de zirconio muy puro.

El zirconio también se ha precipitado cuantitativamente para determinaciones con arseniatos, yodatos y fluoruros (como fluorzirconato de bario), bajo condiciones específicas

se pueden usar los siguientes agentes orgánicos:

ácido -hidroxibencilfosfónico	flavazina I
ácido -hidroxicarboxílicos	ácido flaviánico
ácidos arsénicos y arsónicos	flavonas
ácido bencensulfónico	ácidos hidroxinaftóicos
cumarina	ácidos nitroftálicos
cupferrón	ácidos fenilacéticos
2,5-dihidroxi-p-benzoquinona	púrpura de galeina
ácido etilendiamino tetracético	colorantes sulfonados
ácidos sulfónicos	
ácido tánico	
tartrazina	
ácido tioglicólico	
ácido tiomálico	

Se hacen determinaciones colorimétricas y espectrográficas sobre ácido fosfomolibdico y sobre los formados con los siguientes colorantes o grupos de colorantes:

ácido negro cromo	cromotropo 2C
alizarina s	eriocromo negro T
sulfonatos de alizarina	eriocromo ciamina
anabasina	flavonas
ácido antranílico	fluoronas
arsenazo	galleina
ácido aurin tricarboxílico	galociamina MS
colorantes azo	azul de metil timol
violeta de pirocatecol	purpurín sulfonato
nitrosulfofenol s	solocromo violeta R
omega cromo negro azul 6	stilbazo

naranja II

picramina CA

picramina R

naranja de xilenol

rojo de glicerincresol

El zirconio puede ser extraído y determinado por técnicas de cromatografía, fluorescencia y luminiscencia, a la flama, polarografía, radiometría y espectroscopía.

Las determinaciones volumétricas de zirconio se llevan a cabo agregando un exceso de EDTA y retitulando con solución tipo de bismuto por formación de un compuesto oxidable de zirconio como el tetramandelato y titulando con permanganato de potasio, también por formación de  $(ZrO)_3^-(HIO_4)_2$  y determinado por iodometría.

## H A F N I O

Aunque el hafnio no fue descubierto sino hasta 1925 hubo evidencias de su existencia años antes. En 1911 Urbain que trabaja con las fracciones más solubles de una solución de nitrato de iterbio, aisló un material que tenía diferentes propiedades, por lo que supuso que el material contenía un nuevo elemento perteneciente al grupo de las tierras raras.

Coste y Von Hevesy en 1923 examinando el espectro de rayos x de varios concentrados de zirconio encontraron líneas en las posiciones y con intensidades relativas predecidas por la teoría de Bohr. Esta teoría predecía además que el elemento 72 debería ser cuadrivalente y además trivalente y homólogo del zirconio y del torio y no miembro de las tierras raras.

El hafnio se encuentra en la naturaleza en pequeñas cantidades, asociado siempre al zirconio en todos los tipos de minerales de este elemento, no se ha encontrado hafnio o zirconio libre uno del otro.

## Propiedades

El hafnio es un metal duro, brillante, dúctil y de color parecido al del acero inoxidable, aunque el color del hafnio en esponja es gris sin brillo. El hafnio tiene número atómico 72 está en el grupo IV y período 6 de la tabla periódica entre las tierras raras y el tántalo, el hafnio está en

el mismo subgrupo del zirconio con el que siempre está asociado en la naturaleza y cuyas propiedades son parecidas, esta similitud en el comportamiento químico está relacionada a la configuración de la capa de electrones de valencia:  $4d^25s^2$  para el zirconio y  $5d^26s^2$  para el hafnio, el radio iónico del  $Zr^{+4}$  es  $0.74 \text{ \AA}$  y el del  $Hf^{+4}$  es  $0.75 \text{ \AA}$ ; esta similitud, aunque el núcleo del zirconio contenga 30 protones menos que el núcleo del hafnio, es consecuencia de la contracción lantánida.

La valencia principal del hafnio es de 4+, tiene una gran facilidad de hidrolizarse y puede formar polímeros y iones complejos.

Por su escasez la investigación acerca de las propiedades químicas del hafnio se han limitado a la determinación de las propiedades de los compuestos puros y a la comparación de estos compuestos con los correspondientes del zirconio.

En soluciones acuosas el hafnio se encuentra en estado tetravalente, en soluciones arriba de 1.0 M de ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido perclórico los iones hafnio se polimerizan como tetrámeros, abajo de esta acidez el grado de polimerización y de hidrólisis se incrementa.

El hafnio en forma masiva es inerte a la mayoría de los reactivos a temperatura ambiente, el agua regia y el ácido sulfúrico concentrado reaccionan lentamente con el hafnio a temperaturas abajo de  $60^{\circ}\text{C}$ , en agua a presión y a temperatura arriba de  $360^{\circ}\text{C}$  se forma una película protectora sobre la superficie del hafnio.

El hafnio en esponja o polvo se inflama en el aire con solo una chispa. En forma masiva la velocidad de oxidación es suficientemente baja para que se forjen o laminen lingotes de hafnio en caliente.

El hafnio reacciona con el cloro, particularmente si la reacción excede de  $317^{\circ}\text{C}$  que es la temperatura de sublimación del tetracloruro de hafnio, el bromo también ataca al hafnio vigorosamente mientras que el yodo es reactivo solo a temperaturas elevadas.

El fluor reacciona con el hafnio a bajas temperaturas, pero la formación de un recubrimiento no volátil limita la reacción. El hafnio absorbe hidrógeno a temperaturas arriba de  $250^{\circ}\text{C}$ ; la absorción es reversible, se puede eliminar el hidrógeno a temperaturas elevadas y al vacío. El hafnio y sus compuestos no son tóxicos y no requieren precauciones especiales.

#### Usos

Tiene pocos usos comerciales por su limitada fuente de obtención y su alto costo que se debe a la dificultad de su separación del zirconio.

Sus aplicaciones principales son dos:

- 1.- Como absorbedor de neutrones en reactores nucleares, esta es su mayor aplicación debido a su alta resistencia a la corrosión con agua caliente, buena ductibilidad y manejo, además tiene gran sección de absorción de neutrones, teniendo ventajas

sobre otros absorbentes como el boro porque su gran sección no disminuye después de períodos de irradiación, esto se debe a la existencia de varios isótopos sucesivos de hafnio con gran sección, lo que permite que al absorber neutrones se forme otro isótopo, el cual también tiene una sección grande.

- 2.- Como aditivo en algunas aleaciones refractarias para aumentar su resistencia, en aleaciones de niobio, tántalo, molibdeno o tungsteno se agregan pequeñas cantidades de hafnio o hafnio y carbono para formar una segunda fase, dando como resultado aleaciones de mayor resistencia a temperaturas altas; el zirconio con punto de fusión menor no es tan efectivo.

Otras aplicaciones del hafnio; como filamento en lámparas incandescentes, como cátodos en tubos de rayos X, como electrodos (en aleaciones con tungsteno y molibdeno) en tubos de descarga de alta presión.

El hafnio en polvo se usa con óxido de bario o estroncio en cátodos para tubo de descarga al alto vacío; se usa también el hafnio para la fabricación de vidrios especiales.

#### Preparación

El hafnio y zirconio se extraen juntos y su separación es una etapa importante en la producción de zirconio grado

reactivo.

Las arenas de zircón que contienen hafnio se obtienen como subproducto de la explotación o dragado para recuperar ilmenita y rutilo de depósitos aluviales. Los minerales pesados se concentran por diferencia de densidades en concentradores en espiral, canales o cribas. Del concentrado de arenas negras se eliminan materiales orgánicos, luego los minerales son separados por separadores electrostáticos o magnéticos, en algunos casos se usan técnicas de flotación. El zircón así separado se descompone por alguno de los siguientes métodos:

- 1.- Conversión de zirconio y hafnio a carburos o carbonitrilos seguidos por clorinación.- esta reacción se realiza en horno de arco eléctrico donde se mezcla el zircón y coque; el lingote de carburo obtenido se tritura, ya triturado se alimenta en un horno vertical donde reacciona con el cloro para formar el tetracloruro de hafnio y el tetracloruro de zirconio.
- 2.- Fusión con alcalis.- Se realiza con sosa cáustica formándose silicato de sodio, zirconato de sodio y algo de silicozirconato de sodio; al lavar con agua el producto de fusión pulverizado se elimina el sodio y la sílica y queda un hidróxido de zirconio que es soluble en ácidos.
- 3.- Fusión con fluosilicato de potasio.- Esta fusión se usa en Rusia para la producción de materia pri-



ma, para la separación de hafnio del zirconio por cristalización fraccionada de los fluoruros dobles.

Producción de hafnio metálico: Proceso Kroll.

La técnica y el equipo son exactamente los mismos que los usados para el zirconio, las modificaciones se reducen a cambio de carácter parcial en equipos, procesamiento y materiales ocasionados por la mayor sensibilidad del tetracloruro de hafnio a la humedad atmosférica.

#### Análisis

Antes de cualquier análisis de minerales para determinar su contenido en hafnio se debe hacer la separación química de los óxidos de hafnio y zirconio combinados; esto se logra por fusión de la muestra con sosa cáustica o bisulfato de sodio, separación de la sílica y precipitación con ácido mandélico de una solución diluida de ácido clorhídrico. El precipitado se analiza por espectroscopía de rayos X, para determinar la proporción relativa de cada óxido.

Para determinar la pureza del hafnio se analizan sus impurezas, usando las mismas técnicas químicas y espectroscópicas que se usan para el zirconio, si las impurezas son del zirconio y sobrepasan el 0.1 % se determinan por espectroscopía de rayos X, si son menores de 0.1% se usa espectroscopía óptica.

TABLAS DE REFERENCIAS DE METODOS DE  
ANALISIS

CLAVE	METODO DE ANALISIS
1	Absorción atómica
2	Acción catalítica
3	Activación
3a	Activación de fotones
3b	Activación gamma
3c	Activación de neutrones
3d	Activación de protones
4	Amperometría
5	Colorimetría
6	Complejometría
7	Conductimetría
8	Cromatografía
9	Detección
10	Dilución isotópica
11	Electroforesis
12	Espectrofotometría
13	Espectroscopía de emisión
14	Espectroscopía de masas
15	Espectrografía de rayos X
16	Fluorescencia de rayos X
17	Quimioluminiscencia
18	Gravimetría
19	Método cinético
20	Polarografía
21	Potenciometría
22	Técnica de la chispa en aerosol
23	Termogravimetría
24	Volumetría

1962 (VOL. 9)

METODOS ANALITICOS											
Material analizado	3c	6	5	12	13	3b	17	18	20	15	24
No especificado		3147	83 3649	3650 3146 1855			1010	86 1421 5117	<u>5119</u>	2593	4130
Aleaciones de Al				5 1352							
Aleaciones de Fe y Na					3718						
Aleaciones de Mg				4133 1352							
Arena						4076					
Concentrados de Zr								5118			
Magnesio				1854							
Hafnio				622							
Meteoritos	<u>5209</u>										
En presencia de metales				1009							2262
Rocas				623							
Silicatos				621							
Uranio				1887							
Zirconio										4131	
Zircón	4136 <sup>+</sup>			<u>4134</u>							
Zirconio metálico											84

- Zr
- + Hf
- Zr y Hf







1966 (VOL. 13)

METODOS ANALITICOS													
Material analizado	3	3c	4	6	8	12	13	18	20	15	24	9	23
No especificado	5490	2922	2299 6169	2926+ <u>5377</u>	1160	<u>2297</u> 6809	2207	5488 2300 <u>3391</u> 4105	1737		2920 110	<u>1160</u> 6808	<u>109</u>
Acero						6220 6221+							
Acero y U										2279			
Aleaciones						1229							
Aleaciones de Al						6129							
Aleaciones de Mo				<u>1756</u>									
Aleaciones de Zr-Al				2921									
Aleaciones de Zr-Cu						2302							
Aluminio		566+											
Diboruro de Zr								2304					
Granito						2303							
Meteoritos		1738					1738						
Minerales		<u>3512</u>		5491 6167									
Mezclas de ZrO y ZrO <sub>2</sub>				1230									
Molibdeno <sup>2</sup>							4637						
Niobio						3529							
En presencia de Hf										601+			
En presencia de metales				600 6168				1736					
En presencia de U											111		
En presencia de Zr											601+		
Plutonio								1722					
Silicatos						3493							
Zr de alta pureza		6060											
ZrO <sub>2</sub>		4776+											
Zirconio								5489					



1967 (VOL. 14)

METODOS ANALITICOS									
Material analizado	3c	3b	4	6	8	12	13	18	20
No especificado			3924 3925		1932	655 659+ 6756	370	2512 5359	3123+
Acero							<u>163</u>		
Aleaciones						6756			
Aleaciones de Mg						2446			
Arena							3923		
Concentrados de Zr							3121		
Hafnio			3930+						
MgO ó MgCO <sub>3</sub>	4744								
En presencia de Hf					<u>657</u>				
En presencia de F <sup>-</sup>						1933			
En presencia de La								5266	
En presencia de metales						106		7434	
En presencia de U y Th						1280			
Zirconio metálico	3928+							6755	
Zirconio de alta pureza							107		

1968 (VOL. 15)

MÉTODOS ANALÍTICOS

Material analizado	1	3c	4	6	10	12	18	20	17	15	23
No especificado	7223	1345		3780		5935 <u>6592</u>			1950		<u>3279</u>
				5934 7222 <u>1344</u>	2576	3780	1846 3278	3284+			
Acero						6667					
Aluminio							<u>88</u> 6591+				
Arena										7225	
Compuestos orgánicos			3390								
Minerales						3282				4639	
En presencia de Nb y Ta						3300					
En presencia de Ta						6556					



1969 (VOL. 17)

## METODOS ANALITICOS

Material analizado	1	3b	4	10	12	15	18
No especificado	1896		3396		1896		1972+
Muestras binarias			3307				
Minerales		2061					
Minerales De Ti-Zr		2062					
En presencia de Zr				2682			
Uranio					2657		
Zirconio						<u>2681</u>	







1971 (VOL. 21)

METODOS ANALITICOS													
Material analizado	1	3b	3c	4	6	9	10	12	13	17	18	21	22
No especificado	753 4519+			3339 864+4049+			3339+	1712 1024+			31 3338 3337	3223+	
Acero							2510	1780				4094	
Agua		2406							1539				
Aleaciones refractarias													2508
Aleaciones de Uranio								1758					
Guero					1412								
Escandio		99+ 2468+											
Minerales		1007+											
En presencia de cromo					1912								
En presencia de ión. que-- lante					4048								
En presencia de Li	3227												
En presencia de Mo				3371									
En presencia de Zr										1025			
Titanato de Zr					138								
Vidrio									2611				
Zircaloy									137				
Zirconio							2510+						



1972 (VOL. 22)

METODOS ANALITICOS

Material analizado	1	3b	3c	5	6	8	9	12	13	14	15	17	18	20	
No especificado			2228 <sup>1</sup>		3084		1439 2068	1434					101	102 1527	1529
Acero						1580 2292									
Agua											613				
Aleaciones de Al											2144				
Aleaciones					3086+										
Aleaciones de Cu														3861	
Aleaciones de Ru					3086+										
Aleaciones de Ti											2224				
Aleaciones de U-Al										89+					
Combustibles Nucleares											2894				
Material Biológico									4190+						
Magnesio									48						
Minerales		4044							3841						
En presencia de Ge								3950							
En presencia de metales							3685								
En presencia de Mo												728			
Silicatos											3948				
Vidrio													1002		
Zircón					2323				3085						

1972 (VOL. 23)

Material analizado	METODOS ANALITICOS															
	1	3b	3c	4	5	6	8	12	13	14	15	18	20	22		
No especificado	1255 202+			1376			2408+	207 3689							2404	
								2227+	2286							
Acero			3862+					282 1452			4604					
Aleaciones de Al			1492+					3044 3762								
Material Biológico	486															
Minerales	2162		3100+ 1411+					1383			2498					
Muestras geológicas								1382								
Niobio			3123+						3831				206			
Oxido de Y								3773								
En presencia de Al													3095			
En presencia de Hf		2410						4571								
En presencia Lantánidos								3812								
En presencia de metales								3685								
En presencia de Mo					51											
Productos de Fisión										4556						
Silicatos													1365			
Silicón			1361													
Sílico - zircón													206			
Uranio								1353	174							
V-Zr											209					

1973 (VOL. 24)

METODOS ANALITICOS										
Material analizado	1	3d	8	9	12	13	15	16	17	24
No especificado		1369			6	2158 1434 2767 3319		745+		
Agua							3825			
Aire							3124			
Aleaciones de Mo						124				
Aleaciones refractarias						2158+ 3437				
Desechos de Caolín						575				
Hierro					3469					
Minerales								2827		
Muestras lunares	2198									
Oxido de Zr	2148+									
En presencia de Hf					1528					
En presencia de Ti					742					2770+
Selenio						117				
Talio			3441							

1973 (VOL. 25)

METODOS ANALITICOS											
Material analizado	1	8	12	13	15	17	5	18	21	24	
No especificado						1381					
						130					
						789					
Acero				194							
				846	3801						
Acido Telúrico				1549							
Aleaciones de Cu				1459							
Aleaciones de Ni				867							
				3105							
Gerámica					220						
Compuestos organometálicos	2225					891					
Concentrados de cionita				3031							
Cuero							1702				
Minerales	883+										
En presencia de Hf			3037								
			1528	129							
En presencia de Nb						37+					
En presencia de Zr		1528+	3037+				1529+				
Zircón								788			
Zirconio			128	1543					131		
			3763		2792				3036	3693	

1974 (VOL. 26)

MÉTODOS ANALÍTICOS

Material analizado	1	3b	3c	11	12	13	14	15	16	17	18	19
No especificado	3101	2609	1207+	1473	817					<u>94</u> 2044+		
Acero			808			3243						
Aire		1311	2379+	2381+								
Aleaciones de Hf					819+							
Lana	2719											
Oxido de zirconio									93+			
Minerales		2671	<u>3268</u>				<u>92</u>		3267			
En presencia de Ga e In.											814	
Minerales de Sn			<u>808</u>									
En presencia de Nb y Ti												717
En presencia de Ti y Zr										818+		
En presencia de Zr										2045+		
Uranio						1472						
Zirconio						<u>3037</u>						

1974 (VOL. 27)

METODOS ANALITICOS

Material analizado	3c	4	6	10	12	13	14	15	16	17	18
No especificado		<u>2527</u>			1898	16 3768+				3202+	
Acero					1352						
Aleaciones					113						
Aleaciones de cromo					1920						
Aleaciones de níquel					1920						
Aleaciones de Zr-Al			2528								
Germanio						1892					
Material Ferroso		<u>4c</u>				1349					
Minerales	<u>2594</u>			668		3056		3310	3311 3267		
Rutilo					113						
En presencia de Zr					670+						1900+
Vidrio							2597+				
Y y óxido de Y				650		650 85					

EXTRACTOS DE METODOS DE ANALISIS

1 9 6 2

84 (9) Determinación de zirconio por titulación. T. Boehlin et al, Chem., Tech. Berlín, 1961, 13 (5) 305-307.

Procedimiento.- Para determinar la pureza del zirconio metálico se disuelven 100 mg de la muestra en polvo en 10 ml de  $H_2SO_4$  conc. y caliente. Esta solución se diluye con 50 ml de agua fría, se agrega  $NH_3$  acuoso diluido, hasta alcanzar un pH de 10-11 para que precipite el Zr como  $Zr(OH)_4$  (I); el p.p. se lava para eliminar el  $SO_4^{2-}$  y se disuelve en  $HNO_3$  (1:6), esta solución se neutraliza con KOH, usando púrpura de bromocresol (II) como indicador, se evita así la reprecipitación de I, luego se lleva hasta 220 ml con agua. Una alícuota de 20 ml se neutraliza con KOH 0.1 N ó  $HNO_3$  - (tomando como indicador II en solución al 0.04%). Se agrega una mezcla de KF N y 30 ml de  $HNO_3$  0.1 N, se deja reaccionar durante 3 minutos para formar  $K_2(ZrF_6)$ . Para la determinación de Zr en silicatos se debe eliminar  $SiO_2$  por fusión de la muestra con  $Na_2CO_3$ , el producto de la fusión se trata con  $HNO_3$  (1:1) antes de precipitar I.

1352 (9) Uso analítico del arsenazo III.- Determinación de torio, zirconio, uranio y algunos elementos de las tierras raras. S. B. Savvin. Talanta, 1961, 8 (9), 673-685.

El arsenazo III [ácido 3,6, di-(2 arsenofenilazo) 4,5-dihidroxinaftaleno 2,7, -disulfónico] puede usarse para la determinación de Th, Zr, Hf y U en solución fuertemente ácida. - Pueden determinarse algunos otros elementos a pH entre 2 y



3. El método es muy sensible (0.02  $\mu$ g por ml) y es selectivo para el Th, Zr y  $U^{IV}$ . Es específico para Th en presencia de ácido oxálico. Se dan detalles para alcanzar óptimas condiciones para 15 elementos y también se incluyen sugestiones para aumentar la selectividad por medio de agentes enmascarantes y extracción de solventes.

86 (9) Uso del ácido bencilfosfónico como reactivo analítico para el zirconio y el torio. I.P. Alimarin y V.I. Fadeva. *vestn. Moscov. Univ. Ser Khim.* 1961, No. 4, 49-54.

En solución fuertemente ácida el Th y el Zr forman un precipitado blanco con el ácido bencilfosfónico de fórmula - - -  $Th(C_6H_5CH_2PO_3)_2 \cdot 2H_2O$  y  $Zr(OH)_2(C_6H_5CH_2PO_3H)_2 \cdot 2H_2O$  respectivamente. No interfieren pequeñas cantidades de Fe, Al y Ti, - para evitar interferencias de cantidades mayores de Fe y Al se hace una fusión preliminar de la muestra con  $Na_2CO_3$ . La adición de  $H_2O_2$  a la solución antes de la precipitación evita cualquier influencia debida a cantidades considerables de Ti. Los precipitados se calcinan hasta peso constante y se pesan como  $ZrO_2$  y  $ThO_2$ .

1421 (9) Determinación de zirconio por medio del ácido o-mercaptobenzoico. I. Dena. *Rev. Chim. Bucharet*, 1961, 12 (4), 231-232.

Procedimiento.- Se diluye la solución muestra (50-100 ml) -- hasta 0.01% en  $HNO_3$ , se calienta entre  $70^\circ$  y  $80^\circ$  y se agrega un exceso del reactivo (ácido o-mercaptobenzoico etanólico al 4%) con agitación continua. Se deja hervir la mezcla durante 5 min, el precipitado blanco se deja reposar por 30 min más,

luego se filtra y se lava con agua caliente que contiene una a dos gotas de  $\text{HNO}_3$  2N, se seca, se calcina y se determina como  $\text{ZrO}_2$ . No interfieren los siguientes iones: - - - - -  $\text{UO}_2^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Sc}^{+3}$ ,  $\text{Y}^{+3}$ ,  $\text{La}^{+3}$ ,  $\text{Ce}^{+2}$ ,  $\text{Pr}^{+3}$ ,  $\text{Sm}^{+3}$ ,  $\text{Be}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Ti}^{+3}$ ,  $\text{PtCl}_6^{-2}$ ,  $\text{VO}_3^{-1}$ ,  $\text{MoO}_4^{-2}$  y  $\text{WO}_4^{-2}$ , pero si interfieren los iones  $\text{Th}^{+4}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Bi}^{+3}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$ ,  $\text{Pd}^{+2}$  y  $\text{Ag}^{+1}$ . No interfieren los ácidos tartárico y cítrico, los iones  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  y  $\text{I}^-$ , pero deben estar ausentes  $\text{H}_2\text{SO}_4$  libre y  $\text{SO}_4^{-2}$  en presencia de  $\text{HCl}$  ó  $\text{HNO}_3$  libres. El error en la determinación de 6 a 61 mg de Zr es de 0.1 mg.

5118 (9) Determinación gravimétrica de zirconio en concentrados de zirconio. G. Popa et al, Anal Chim Acta. 1962, 26 (5) 434-438.

La acción de dos nuevos precipitantes es comparable a la del ácido mandélico.

Procedimiento con tartrazina.- Se mezcla la muestra en polvo con  $\text{HF}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y se evapora casi hasta sequedad. Después de extraer el residuo con  $\text{HCl}$  (1:5) y unas gotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , se lava con  $\text{HCl}$  caliente (1:9) luego se funde con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (4:1). Se disuelve el sólido fundido y frío con  $\text{HCl}$  6N, se calienta entre 60 y 80° y se ajusta el pH de 0.5 a 1, se agrega tartrazina acuosa al 1% hasta precipitación completa. El precipitado recogido se lava con agua caliente y se calcina hasta peso constante.

Procedimiento con flavazina.— Se usa un procedimiento similar, pero la precipitación se hace con flavazina (solución acuosa al 0.5%). Se lleva a cabo la precipitación a temperatura ambiente y el precipitado se lava con agua caliente. — Los resultados son ligeramente mayores que los obtenidos con ácido mandélico. La mayor diferencia es de 0.5 mg por 43.8 mg de Zr. Los nuevos reactivos son más sensibles y el precipitado se asienta rápidamente.

83 (9) Comparación de reactivos para la determinación colorimétrica del zirconio. A.K. Babko y V. T. Vasilenko. Ukr, Khim. Zhur. 1960 26 (4) 514-518. Ref. Zhur Khim. 1961 (11) — Abs. No. D29.

Se estudian los espectros de absorción de 16 reactivos y sus complejos con  $Zr^{+4}$ . Una tabla da el color de los compuestos, el mínimo detectable, las posiciones de los máximos de absorción y el coeficiente de extinción molar de los colorantes - ( $E_{HF}$ ) y de los complejos del zirconio ( $E_{MR}$ ) y también los valores relativos de las bandas de absorción integral. Se consideran, el significado de estas características para la evaluación y la elección del reactivo. En la formación de todos los complejos se observa una cierta desviación del máximo de absorción hacia longitudes de onda mayores y los valores de E se incrementan en la mayoría de los casos. La mayor diferencia absoluta ( $E_{MR} - E_{HR}$ ) se encuentra con el stilbazo, pero es menos apropiado para el análisis fotométrico por la superposición de la absorción debida a exceso de reactivo. La característica más importante para la sensibilidad de un análisis fotométrico es la relación  $E_{MR}/E_{HR}$  (la pendiente de la curva de calibración en condiciones óptimas). De acuerdo a

este criterio, el mejor reactivo para la determinación del Zr es el naranja de zilenol y el azul de metiltimol, seguido por el p-nitrofenilazocatecol y la fenilfluorona.

2262 (9) Uso del ácido 4 hidroxí-3 nitrofenilfosfínico en el análisis del zirconio. M.I. Mikhailenko. Zhur, Vses. -- Khim. Obschchim. D. I. Mendeleeva, 1961, 6 (E), 232-233 Ref. Zhur. KHim. 1961, (20) Abst. No. 20D88.

En medio ácido el  $Zr^{IV}$  forma una sal poco soluble con el ácido 4-hidroxí-3-nitrofenilfosfínico (I). Esta es la base del procedimiento para la determinación bromatómetrica y fotométrica del Zr.

Método Bromatómetrico.- Se disuelve la muestra (0.01 a -- 0.04 g de Zr) en 10 a 40 ml de  $HNO_3$  2N, se agregan 2 a 5 ml de solución al 10% de I y se calienta a baño maría por 5 ó 7 min. Se centrifuga el precipitado, se agregan 5 ó 6 ml de etanol con HCl (1 ml de HCl conc., por 100 ml de etanol) y se centrifuga otra vez; repetir ésto 4 ó 5 veces. En lugar de etanol se puede usar HCl ó  $HNO_3$  para lavar, se disuelve el precipitado en 10 ml de  $NH_3$ , calentando a baño María durante 3 ó 5 minutos, para precipitar el  $Zr(OH)_4$ , agregar 50 ml de HCl 2 N y 0.5 g de KBr, luego  $KBrO_3$  0.1N hasta que la solución esté amarilla, agitar y dejar reposar por 3 minutos. Agregar ácido arsenioso 0.1N hasta que el color amarillo desaparezca, luego 1 ml de indigo carmin al 1%, calentar entre 60 y 70° y titular con  $KBrO_3$  0.1 N hasta que el color cambie de azul a amarillo verdoso: 1 ml de  $KBrO_3$  0.1 N 0.0014 g de Zr. En presencia de Ti, agregar 1 ml de  $H_2O_2$  a la solución testi-

go antes de agregar I. No interfieren Li, Cu, Ag, Be, Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba, Hg, Al, Pb y Bi, Cr, Mn, Fe, Co y Ni en concentraciones de 0.1 M.

Método Fotométrico.- Precipitar el Zr de 1 a 5 ml de solución testigo (0.85 mg de Zr por ml) con 3 ml de solución de I al 2.5%, disolver el precipitado en 10 ml de solución de ácido oxálico al 20%, agregar 20 ml de NaOH 4N, filtrar en un recipiente de 250 ml, medir la extinción en una celda de 5 mm con un filtro azul, la solución alcalina de I obedece la ley de Beer. El color amarillo es estable por 4 meses.

1009 (9) Química analítica del zirconio VIII. Colorantes azo como reactivos para la determinación espectrofotométrica del zirconio en cantidades de microgramos. J. Korkisch. Z. Anal., Chem. 1961, 182 (4), 253-259.

Se investigaron 3 colorantes como reactivos para el zirconio en solución de HCl - metanol:

Solocromo negro RN (negro mordente C.I. 15)

Solocromo azul oscuro B (negro mordente C.I. 17)

Solocromo negro AS (negro mordente C.I. 1). Se estudian en este trabajo la influencia de la acidez, concentración del colorante, tiempo y temperatura. Interfieren Ti,  $Fe^{+3}$ ,  $Cu^{+2}$ , Mo, V, Sn, Nb, Ta,  $SO_4^{-2}$  y  $PO_4^{-3}$  que se eliminaron por intercambio iónico.

Procedimiento.- Se evapora la solución muestra en  $H_2SO_4$  y se calcina, luego se evapora con HF conc. y se disuelve el residuo en HCl N (2ml), se transfiere con 1 ml de  $AlCl_3$  y -

3 ml de metanol y un frasco de 10 ml, agregar 8 ml de solución del colorante en metanol al 0.1 % y diluir hasta completar el volumen con metanol. Medir la extinción a 560  $m\mu$  y a 620  $m\mu$  contra un testigo. Se cumple la ley de Beer para 0 - 20  $\mu g$ , 0 - 15  $\mu g$  y 40 - 80  $\mu g$  de Zr por 10 ml para los 3 reactivos respectivamente.

622 (9) Determinación fotométrica de Zr en Hf con arsenazo III. S. V. Elinson y N.A. Mirzoyan. Zavod. Lab., 1961, 27 (7), 798-801.

Una muestra del Hf metálico (10 a 20 mg) se disuelve en 50 ml de agua y 1 ml de HF, se evapora la solución con 1 ml de  $H_2SO_4$  y después de agregar 2 a 3 ml de agua, evaporar otra vez. El residuo se disuelve en HCl 4N y la solución se diluye a 500 ml con HCl 4N. Una alícuota con más de 50  $\mu g$  de Hf se diluye a 25 ó 35 ml con HCl 4N. Se mide la extinción después de 30 min con un filtro rojo. Los metales que interfieren son Th,  $U^{++}$ ,  $Ti^{+4}$  y  $Fe^{+3}$ ; la interferencia debida al  $Fe^{+3}$  puede evitarse por reducción con ácido ascórbico. Si están presentes W y Mo, la solución obtenida se trata con 10 ó 15 ml de agua y luego con  $NH_3$  acuoso, se filtra el precipitado y se disuelve en HCl 4N, el Zr en la solución se determina como se describe.

1854 (9) Determinación fotométrica de Zr en aleaciones especiales de magnesio, con morin. H. Tuma y V Kabkchy. Talanta, 1961, 8 (10) 749-753.

La reacción entre Zr y morin no se ve afectada por el Mg, Zn, Ce, Fe, Ni, Co, Cr, Mn,  $Cl^-$ ,  $ClO_4^-$  ó  $SO_4^{-2}$ ; el  $F^-$  interfiere

cuando hay exceso de  $\text{Al } \text{ó} \text{ PO}_4^{-3}$ . El Ti reacciona cuantitativamente, por lo que se puede hacer una corrección.

Procedimiento.- Disolver 1 a 3 g de la aleación en 60 ml de HCl (1:1) y filtrar, quemar el papel filtro y calcinar el residuo con  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , extraer con sol. de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 5% y agregar al filtrado. Diluir a 250 ml con HCl 0.6 N. A 10 ml de esta solución, agregar solución de ácido ascórbico (5 ml) y diluir a 100 ml con HCl 0.6N. A una alícuota de 10 ml, agregar 5 ml de metanol o etanol y 1 ml de solución de morin al 0.2% (en etanol o metanol), dejar reposar durante 20 a 60 min a  $20^\circ$  y medir la extinción a 436 m $\mu$ .

4133 (9) Determinación de Zr soluble e insoluble en aleaciones de magnesio; R.H.A. Crawley. Anal Chim. Acta., 1962, 26 (3), 281-284.

La disolución de aleaciones de magnesio - zirconio (0.5%) en ácidos diluidos es generalmente completa, pero cuando las aleaciones contienen hidrógeno aparece un residuo insoluble, principalmente de hidruro de zirconio. El HF completa la disolución. Para determinar el Zr, después de la extracción con óxido de trioctilfosfina II, se usa el 1-(2 piridilazo) -2-naftol (I).

Procedimiento.- Para zirconio total. Disolver 0.2 g de la aleación en 4 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  y 2 ml de HCl, calentar 5 min, enfriar, agregar 2 gotas de HF al 5% y diluir a 100 ml. A una alícuota de 10 ml agregar 15 ml de HCl, 1 g de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  y 0.5 g de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , luego 5 ml de la solución de II al 4% en hexanona y agitar durante 2 min, desechar la capa acuosa y a 3 ml de la

capa orgánica, agregar 10 ml de metanol y 2 ml de solución metanólica al 0.05 % de I, mezclar, agregar 2 ml de anilina y diluir a 25 ml con metanol. Medir la extinción a 550 m $\mu$ , después de 15 min. Para Zr soluble, proceder del mismo modo pero omitir el HF. No hay interferencia de Al, Zn, Ce o Fe en cantidades menores del 2% ni de HF al 5% en menos de 1 ml.

1887 (9) Determinación espectrofotométrica de zirconio en uranio. Masayoshi Canno y Sanyz Kolubo. J. Japan Inst. Metals, Senda., 1961, 25 (2), 128-131.

Después de la oxidación de  $U^{+4}$  a  $UO_2^{+2}$  con  $H_2O_2$  en solución de ácido clorhídrico se determina Zr en aleaciones de U-Zr - con alizarín 3-sulfonato de sodio (I) en presencia de U. No interfieren cantidades pequeñas de Zn, Mg, Na, K, Fe y Al.

Procedimiento.- Disolver la muestra (0.2 g con 0.05 a 2% de Zr) en HCl (más de 30 ml), hervir con solución de  $H_2O_2$  (0.35%) (10 ml) y evaporar hasta 1 ml. Diluir a 50 ml, tomar una alícuota con 0.2 a 0.4 mg de Zr y diluir a 50 ml con HCl 0.2 N. Agregar solución de I 0.05% (10 ml). Llevar a 100 ml con --- HCl 0.2N y medir la extinción a 520 m $\mu$  después de 60 minutos.

1010 (9) Determinación fluorimétrica de zirconio con quercitina. Separación de interferencias por extracción con TTA -- (2-tenoyl trifluoroacetona). D.M. Hercules. Talanta, 1961, 8 (7), 485-491. Se recristalizó la quercitina 2 veces de etanol absoluto. 35 ml del reactivo purificado se disolvió en 100 ml de etanol absoluto.



Procedimiento.- Disolver la muestra que contenga menos de 75  $\mu$ g de Zr en 10 ml de HCl 2N, agitar durante 10 min con solución al 9% de 2-tenoyltrifluoroacetona en 10 ml de xileno. Separar y diluir la capa de HCl, agregar 1 ml de quercitina y diluir a 25 ml con etanol absoluto. Después de 20 min transferir a un espectrofluorímetro y medir la fluorescencia a 505 m $\mu$  (longitud de onda de la extinción; 440 m $\mu$ ). Usar un testigo para compensar la fluorescencia del reactivo. La reproductibilidad es de aproximadamente 4% y el límite de detección es aprox. 0.05 mg de Zr en 25 ml. Pueden evitarse interferencias debidas a cantidades mayores de 2 mg de Ti, agregando solución al 3% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10 ml) en la solución de la extracción inicial.

1 9 6 3

2656 (10) Determinación volumétrica de hafnio y zirconio en mezclas. F. Matthes, et al, Chem. Tech., Berlín, 1962 14 - (9), 550-552.

Procedimiento.- Se toma una alícuota de 25 ml de la solución que contiene Hf y Zr como nitratos (Aprox. 1.4 g en  $\text{HNO}_3$  0.2 M) y se diluye a 500 ml; 100 ml de esta solución se hierven con 50 ml de  $\text{HNO}_3$  conc. y 5 ml de solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30%, luego se evapora a sequedad a baño María o baño de arena. El residuo (mezcla de nitratos) se disuelve en agua y la solución se hierve un poco y luego se filtra, se precipita la mezcla de hidróxidos en el filtrado por adición de  $\text{NH}_3$  acuoso a pH de 10 a 11 en frío. Se lava el precipitado con agua, luego con etanol y otra vez con agua, se disuelve en  $\text{HNO}_3$  (1:6) a 75° aprox., la solución ya fría se diluye a 250 ml con agua (solución A). Para la determinación gravimétrica de Zr más Hf se evaporan lentamente 50 ml de la solución A en un crisol de platino pesado previamente. El residuo se calienta de 800 a 900° durante una hora y se pesa la mezcla de óxidos resultante. Para la determinación volumétrica de Zr, se diluye una parte de la solución A a 250 ml, una porción de 20 ml se neutraliza (al púrpura de bromocresol al 0.04%) y se agregan 40 ml de  $\text{HNO}_3$  0.1 y 2.8 ml de HF 1N. Después de 5 min se agrega más solución de indicador y el exceso de ácido se titula con KOH 0.05 N, para dar el contenido de Zr.

580 (10) Determinación gravimétrica de zirconio con ácido fenilfosfónico. I.P. Alimarin y V.I. Padeeva. Zhur. Anal. Khim.

1962, 17 (3), 385-387.

El Zr y el ácido fenilfosfónico reaccionan para formar un -- precipitado de  $ZrO(C_6H_5PO_3H)_2 \cdot 2H_2O$ , que puede transformarse en  $ZrP_2O_7$  por calentamiento a 900 ó 1000°.

Procedimiento.- Agregar con agitación continua un exceso de ácido fenilfosfónico acuoso al 5% a gotas, a una solución de 100 ml de la sal de Zr en HCl 1-9N ó en  $H_2SO_4$  1-6N a 70 ú 80°, calentar la mezcla a baño María por 30 min. Filtrar el precipitado, lavarlo, con HCl acuosa al 1% y caliente, fundir a 900° ó 1000° hasta peso constante. El contenido de Zr se encuentra multiplicando el peso del precipitado por el factor - empírico 0.321. Se pueden evitar interferencias debidas a Nb, Ta y Ti, agregando  $H_2O_2$ . No interfieren el ácido tartárico - o cítrico.

3170 (10) Determinación gravimétrica de zirconio con flavazina L. (5-hidroxy-3-metil-4-fenilazo-1-p-sulfofenil pirasol) G. Popa et al, Acad. R.P.R., Stud Cercet. Chim., 1961, 9 (4) - - 625-628.

El reactivo en solución acuosa al 0.5% se agrega a la solución muestra ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  en HCl al 1% conteniendo 4 ml de Zr por ml) a pH 0.5 a 1, después de 15 min se filtra el precipitado y se funde para dar  $ZrO_2$ . Para el rango de 10-60 mg de Zr interfieren el oxalato, tartrato,  $F^-$  y  $SO_4^{-2}$ .

3648 (10) Determinación gravimétrica de zirconio (IV) con -- ácido 5-(p-nitroso fenilazo) salicílico. G. Popa et al, Rev. Chim., Acad. R.P.R., 1962 7 (1) 375-380.

El Zr en solución a pH de 1 a 1.5 reacciona con una solución etanólica al 0.5% de este reactivo para dar un precipitado - naranja amarillento que puede ser pesado directamente o después de calentarse a  $110^{\circ}$  para formar  $ZrO_2$ . Por este método puede determinarse el  $Zr^{IV}$  en presencia de un exceso de  $Al^{IV}$ . Los resultados son comparables a los obtenidos con tartrazina, flavazina L y ácido mandélico.

4114 (10) Determinación de zirconio en presencia de grandes cantidades de molibdeno y tungsteno. A. Ya. Sheskol' Skaya. Zhur. Anal. Khim. 1962, 12 (8), 949-951.

Se disuelve la muestra por tratamiento con  $HF$ ,  $HNO_3$  y  $H_2SO_4$ , luego se agrega ácido oxálico y, o, tartárico, el pH de la mezcla se ajusta a 6.8 con  $NH_3$  acuoso (usando púrpura de bromocresol) luego se agrega una solución de cupferrón, se filtra el precipitado y se funde a  $1000^{\circ}$  y se pesa como  $ZrO_2$ . Cuando se determinan 4 a 40 mg de Zr en presencia de cantidades mayores de 550 mg de W y mayores de 54 mg de Mo, el error en la determinación es  $\pm 0.2$  mg.

581 (10) Determinación de zirconio y niobio en sus aleaciones binarias por medio de cupferrón. A., Ya Sheskol' Skaya, Zhur. Anal. Khim., 1962, 17 (3) 327-329.

Se trata la aleación sucesivamente con  $HF$ ,  $HNO_3$  y  $H_2SO_4$  luego se agrega solución de ácido tartárico y  $NH_4F$  y se hace la mezcla débilmente amoniacal. Se precipita el Zr con solución acuosa al 6% de cupferrón a temperatura ambiente y se deja reposar toda la noche esta mezcla, se filtra el precipitado y se lava con agua, se funde y se pesa. Al filtrado se

agrega solución al 2% de  $H_3BO_3$  y HCl, luego se determina el Nb con cupferrón en la misma forma.

5116 (10) Determinación de zirconio y hafnio con naranja de xilenol y azul de metiltimol. K.L. Cheng., Anal. Chim. Acta, 1963, 28 (1), 41-53.

Procedimiento.- Con azul de metiltimol.- i) A una solución de Zr  $10^{-4}M$  (1 a 5 ml) agregar 5 ml de  $HClO_4$  5 N y 1 ml de azul de metiltimol  $10^{-3}M$ , diluir a 25 ml y después de 45 min medir la extinción a 580 m $\mu$  contra un testigo.

ii) A una solución de Hf  $10^{-4}M$  (1 a 5 ml) agregar 1 ml de ácido fórmico (1:1) y 1 ml de azul de metiltimol  $10^{-4}M$ , diluir a 15 ml, ajustar el pH a 3.0 con HCl dil. o  $NH_3$  acuoso, diluir a 25 ml y después de 5 min, medir la extinción a 570 m $\mu$  con un testigo. Determinar Zr y Hf comparando con las curvas de calibración.

El procedimiento con naranja de xilenol se ha descrito (Anal. Abst. 1959, 6, 4716., 1960, 7, 2677). El citrato, EDTA,  $PO_4^{-3}$  y  $F^-$  decoloran los complejos formados por el Zr y Hf con los dos colorantes. El Hf se determina con naranja de xilenol en presencia de Zr enmascarando el Zr con  $H_2O_2$  sobre el Hf. Procedimiento.- A la solución problema que contenga 0.5 milimoles de Hf y algo de Zr agregar 1 ml de  $HClO_4$  5N, 5 ml de  $H_2O_2$  al 30%, una milimol de  $Na_2SO_4$  y 2 ml de naranja de xilenol  $10^{-3}M$ , diluir a 25 ml y medir la extinción a 530 m $\mu$ .

2288 (10) Determinación de zirconio en hierro fundido - - - (0.005 - 0.1 %) H. Green. B. C. I.R.A. Journal, 1962, 10 (5),

586-591.

Después de que el fierro y metales pesados han sido separados por electrólisis en un cátodo de Hg y por cambio de iones, la solución muestra se diluye a 100 ml. A cada una de 3 alícuotas de esta solución (10 ml) se agregan 1 ml de ácido mercaptoacético acuoso al 4% y 5 ml de gelatina acuosa al 0.25%. A una de estas soluciones (A) se agregan 10 ml de -- violeta de catecol al 0.1% (I) y 15 ml de acetato de sodio -- 2 M (II). A otra solución (B) se agregan 3.5 ml de  $H_2SO_4$  al 10%, 10 ml de la solución I y 15 ml de la solución II; a la tercera solución (C) se agregan 10 ml de I, 15 ml de II y 5 ml de NaF acuoso al 0.2%. Cada mezcla se diluye luego a 50 ml y se mide su extinción a 650 m $\mu$  en celdas de 2 cm, antes de medir la extinción de la mezcla derivada de B se agita -- con 1 g de EDTA y se deja reposar durante 15 min. Las extinciones de las soluciones obtenidas de A, B y C son proporcionales a la concentración de (I) Zr +V +Ti, (II) Ti y (III) V. La extinción para el Zr se calcula de estas lecturas y se refieren a la gráfica de calibración. El orden de adición de los reactivos es importante y el pH debe ser menor de 3 cuando se agrega la solución I.

4164 (10) Determinación fotométrica de zirconio en acero, -- con naranja de xilenol. K. Rericha y V. Mayer., Hutn, Listy 1962, **17** (12) 883-884.

Disolver la muestra (0.5 g) en 10 ml de  $H_2SO_4$  2.5 N y 40 ml de  $H_2O$  calentando suavemente. Agregar gota a gota una solu-- ción al 15% de  $H_2O_2$  y descomponer cualquier exceso calentando

a ebullición. Enfriar, diluir la solución con agua hasta - 80 ml. Transferir a una celda electrolítica y separar el - Fe y Cr con un cátodo de Hg (0.25 amp por cm). Agregar 15 ml de  $H_2SO_4$  2.5 N y diluir a 100 ml con agua, mezclar y filtrar. Descargar la primera parte del filtrado y a los si-- guientes 20 ml, agregar 5 ml de ácido ascórbico al 5% y 2 - ml de naranja de xilenol (0.05% en HCl 0.01 N). Diluir a - 50 ml con agua y después de 10 a 30 min medir la extinción a 540 m $\mu$ , referir los resultados a una curva de calibra-- ción. Interfieren los agentes oxidantes;  $F^-$ , oxalato, fosfato, citrato y tartrato. Este método da buenos resultados para aceros que contienen aproximadamente 0.1% de zirconio.

583 (10) Determinación de bajas concentraciones de zirco-- nio en minerales naturales. I.A. Tser Rovnitskaya y N.S. - Borovaya. Westn. Laningr. Univ. 1962, No. 16.

Se sugiere una modificación para la extracción por el método del ácido mandélico.

Procedimiento.- Tratar 1 g de mineral con HCl caliente (2:3) por 20 min para disolver el Fe, filtrar, lavar el residuo -- con agua fría, luego tratarlo con una mezcla de HF y  $H_2SO_4$  - para eliminar el ácido silísico. Fundir el residuo con - --  $K_2S_2O_7$  y disolver el producto de la fusión con HCl (1:3), -- precipitar los hidróxidos metálicos con  $NH_3$  acuoso al 5%, -- filtrar, lavar el precipitado con solución de  $NH_4NO_3$  al 2%, luego disolver en 10 ml de HCl 6N caliente y diluir la solu-- ción hasta que sea 2N, precipitar el Zr con 5 ml de ácido -- mandélico al 16% calentando a 85° por 20 a 25 min (para mine-- rales que contengan menos de 0.2% de Zr, calentar durante --

1 h, ajustar el volumen a 20 ó 25 ml y extraer el mandelato de Zr con alcohol isobutílico (20 a 25 ml), agitar por 5 -- min, descargar la capa acuosa y reextraer el Zr con 25 ml - de  $\text{NH}_3$  al 5%. Agregar el extracto 1 a 1.5 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 3% para descomponer el complejo  $\text{NH}_3$ - ácido mandélico y hervir la solución por 5 ó 10 min, para descomponer el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , el --  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  así obtenido contiene poco Fe para interferir en la determinación fotométrica. Lavar el precipitado de  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  con  $\text{NaNO}_3$  al 2% y caliente, se disuelve luego con 25 ml de  $\text{HNO}_3$  6N. Diluir la solución a 100 ml y tomar una alícuota de 5 a 20 ml suficiente para dar 60 mg de Zr en 100 ml de solución final, esta solución debe equivaler a  $\text{HNO}_3$ N, luego agregar solución de gelatina al 0.5% y solución al 0.02% de arsenazo I y diluir a 100 ml. Después de 15 min examinar la solución fotométricamente. No interfieren Ti, Th, Fe, Ca y -- Mg.

3168 (10) Determinación de zirconio en aleaciones de tita--nio, con alizarina roja, S.D. F. Wood y R.H. Mc Kenna, Ana--lyst, 1962, **87**, 880-883.

Se disuelven 2 g de la muestra en 45 ml de HCl caliente, luego se oxida la solución con 3 gotas de  $\text{HNO}_3$  y se calienta -- por 10 min, sin hervir. La solución ya fría se diluye primero a 55 ml con HCl y luego a 100 ml con agua. A una alícuota de 5 ml se agregan 10 ml de alizarina roja (solución de - 1.5 g disuelta en 300 ml de agua caliente, enfriada, filtrada y diluida de 1 l) y 8 ml de agua, se sumerge el recipiente en baño María por 5 min a 70 ú 80°. Cuando la solución - ha estado a temperatura ambiente durante 20 min se mide la - extinción a 560 m $\mu$  y se refiere a una gráfica de calibración



preparada por adición de porciones de 1 a 5 ml de solución tipo de Zr a cantidades de 0.2 g de Ti puro y disolviendo la mezcla en HCl como se describe para la muestra. El método es aplicable para la determinación de Zr de 0.5 a 6% en aleaciones de Ti incluyendo las que contienen Al (5%), Cu (5%), Fe (2%), Si (0.25%) o Sn (12%).

Las soluciones tipo de Zr se preparan disolviendo 9.3 g de  $Zr(NO_3)_4$  en 1 l de HCl y regularizándolo por el método del fosfato.

4614 (10) Determinación espectroquímica de 0.5 a 90% de Hf en aleaciones de zirconio-hafnio y de zirconio-titanio-hafnio. A. A. fedorov et al, Chern., Metallurg., 1962 (24), - 188-190.

Para determinar Hf en aleaciones de Zr-Hf, se preparan tipos en 3 muestras paralelas. Tratar 0.5 g de la aleación (de -- contenido conocido en Hf) en una cápsula de platino con 15 a 20 ml de agua y 2 ó 3 ml de  $HNO_3$ , agregar cuidadosamente HF al 40% hasta que se disuelva la muestra completamente, en--- friar, agregar 10 ml de  $H_2SO_4$  y calentar hasta humos, a la -- solución fría agregar solución de  $Hf(SO_4)_2$  que contenga ---- 0.002 g de Hf por mililitro. Para determinar Hf en aleaciones de Zr-Ti-Hf, a cada solución tipo agregar 10 ml de solución de  $Ti_2(SO_4)_3$  que contenga 0.003 g de Ti por ml, agregar  $NH_3$  acuoso, recoger el precipitado, lavar el filtro con solución de  $NH_3$  caliente (1:200) secar, fundir a  $900^\circ$  y pulverizar los óxidos resultantes en un mortero. Las muestras industriales se preparan análogamente. El análisis se hace en un espectrógrafo de cuarzo. Se coloca la muestra en la cavidad

(diámetro de 3 mm y 6 mm de profundo) en electrodos de carbón; el electrodo superior es parecido a un cono con un diámetro de 3 mm en la base. Las curvas de calibración se construyen graficando  $\Delta S$  vs  $\log C$  de las líneas del Hf - - - 2861.70 Å y Zr 2856.06 Å para 5 a 10 % de Hf o Zr 2810.91 Å para 10 a 90% de Hf. El error está dentro del 10%.

1758 (10) Determinación espectroquímica de zirconio y lantano de arenas de río. I. Rubeuka. Chem. Anal. Warsaw, 1962 7 (2), 405-408.

Este método simple se desarrolló para la determinación de zircón y monazita en arenas de río. La sensibilidad requerida (30 ppm  $ZrO_2$ ) evita el uso de una solución reguladora y el tipo interno (1% de Nb); una solución del complejo formado con ácido tartárico y  $NbO_2$  se agrega a la muestra hecha polvo para formar una pasta, que se seca a  $105^\circ$ . La muestra se volatiliza en electrodos de carbón por un arco de a.c. de 18 amp., durante 2 min. Se saca el espectro con un espectrógrafo con prisma de vidrio resultando una dispersión de 7 Å por mm y las líneas del Zr 4241 Å, La 4333 Å y Nb 4252 Å se miden directamente con una escala de densidad Seidel, debido a la ausencia de solución reguladora, el coeficiente de variación para la determinación simple es más alta. (14.7% para Zr y 16.6 % para La), pero no hay errores apreciables debido a la forma de adicionar el patrón interno.

4224 (10) El ión vanadilo como retrotitulante para titulaciones amperométricas con ácido etilen dinitrilo tetraacético (EDTA). Aplicaciones a la determinación de Al (III), Zr (IV) y To (IV) en materiales que contengan fluoruro. G. ---

Goldstein et al, Anal Chem., 1963 35 (1), 17-21.

En el procedimiento descrito, la solución de EDTA se agrega a la solución muestra y el exceso se titula amperométricamente a pH 4 (con solución reguladora de acetato) con solución de  $\text{VO}_4$ . Se detecta el punto final con un electrodo de Pt mantenido a 0.6 V contra un E.S.C., a este potencial el ión  $\text{VO}^{+2}$  se oxida, por lo que un exceso de titulante da un incremento lineal en la corriente. La desviación estándar relativa es de 1%, el método se aplica a cualquier catión que forme con el EDTA un complejo que tiene una constante de estabilidad menor de  $10^{16}$ . Se discute la selectividad incrementada obtenida en presencia de enmascarantes como el  $\text{F}^-$  y  $\text{PO}_4^-$ . Los procedimientos son descritos para 1-2 % de Al, Th y Zr en solución o sales fundidas que contengan  $\text{F}^-$ .

1 9 6 4

1972 (11) Uso de formazans en química analítica. III. 3--  
ciano-1,5 bis-(2-hidroxy-5-sulfofenil). formazan. Un ---  
reactivo para la determinación del zirconio. N.L. Vasil'-  
eva y M.I. Ermakova. Zhur. Anal, Khim., 1963, 18 (4), ---  
545-547.

El reactivo (I), forma un complejo 1:1 azul o violeta en -  
medio ácido. Este complejo tiene máximo de extinción cuan-  
do el Zr está presente en un exceso de 10 veces más de I;  
coeficiente de extinción molar es de 9600.

Procedimiento.- Agregar HCl 0.2 M a 1 ó 5 ml de solución  
muestra (que contenga menos de 22.5  $\mu$ g de Zr) hasta que la  
concentración final sea aprox. de 0.1 en HCl, luego agregar  
0.5 ml de I 0.0025 M y diluir a 25 ml con agua. Mezclar --  
cuidadosamente, dejar **reposar** toda la noche a temperatura --  
ambiente y medir la extinción (filtro rojo) en una celda de  
2 cm contra un blanco (25 ml de HCl 0.1 M y 0.5 ml de I ---  
0.0025 M); Determinar Zr en una curva de calibración. La -  
sensibilidad es de 0.1  $\mu$ g de Zr por ml. Interfieren, en --  
ciertas circunstancias; el Hf, Nb, Sn, Fe, Ti, F<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub>, ---  
PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>, tartrato, oxalato y citrato.

3606 (11) Estimación espectrofotométrica de zirconio como  
ácido molibdosulfatozircónico reducido. G. C. Dehne y M.G.  
Mellon. Anal Chem. 1963, 35 (10), 1382-1386.

Pueden determinarse de 8 a 25 ppm de Zr midiendo la extin--

ción del molibdosulfatozirconato reducido de color azul a - 750 m $\mu$  en una celda de 1 cm a 25 $^{\circ}$ , contra agua. La ley de Beer se cumple solamente en este rango. La solución muestra, libre de iones que interfieren (enlistados) se concentra a 25 ml. Se agrega solución tipo de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hasta que la cantidad de iones SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> sea de  $\approx$  90 mg y el pH sea mayor de 3.5. Después de la adición de solución de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> al 10% y de ajustar el pH a 1.0 (con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dil.) se calienta la mezcla a 100 $^{\circ}$  y se deja reposar durante 15 min a esta temperatura. El complejo Mo-Zr se reduce con solución de SnCl<sub>2</sub> al 0.1% en HCl fresca y la determinación espectrofotométrica se hace en menos de 15 min. después de la reducción. Se discuten los factores que afectan al color.

131 (11) Determinación espectrofotométrica de zirconio y -- hafnio con 8-hidroxiquinoleina y su uso para el análisis de uranio metálico. Kenji Motojima, et al, Japan, Analyst, --- 1962, 11 (6), 659-663.

Los complejos de la 8-hidroxiquinoleina con el Zr (de 3 a 60  $\mu$ g) y del Hf (de 6 a 120  $\mu$ g), se extraen con CHCl<sub>3</sub> de una solución acuosa de pH entre 4.5 a 11.3. La capa de CHCl<sub>3</sub> tiene un máximo de absorción a 385 m $\mu$ . La extracción no se ve afectada por aniones y la curva de trabajo es lineal. Para aplicaciones al análisis de uranio metálico, el complejo de Zr-I se extrae a pH de 4.8 a 5.3 y se mide la extinción a 385 y a 470 m $\mu$ . Pueden determinarse el Zr y el Fe (30 ppm).

Procedimiento.- Calentar la muestra, (por ejem: uranio metálico) (1 g) con HNO<sub>3</sub>, HF(50%) (1 ml) y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 ml), hasta -

humos blancos, enfriar, agregar NaF (15 mg de  $F^-$ ) (para enmascarar al Al), ácido acético (1 ml) (para enmascarar al U), -- sulfato de hidroxiamonio 1 M (5 ml) y solución de I (en ácido acético anhidro al 1%) (3 ml), ajustar el pH de 4.8 a 5.3, -- extraer el complejo de Zr-I con  $CHCl_3$  (10 ml), lavar la capa orgánica con carbonato de amonio 0.2 M, que contenga KCN --- 0.05 M (para eliminar Cu y Ni) y medir la extinción.

3609 (11) Determinación amperométrica de  $Zr^{IV}$ , con flavazina L (como ácido libre). G. Popa, et al, An Univ. Bucuresti, -- Ser. Stiint. Nat., Chim., 1962, 11 (35), 87-89.

Procedimiento.- Titular una solución que contenga de 0.5 a 2 mg de Zr a pH de 1.5 y -0.9V, con flavazina acuosa al 0.1% -- (amarillo ácido C.I. II); usar un polarógrafo LP55 del tipo - Heyrowsky. Eliminar el O con una corriente de metano, el --- error es de aprox. 2.5 %.

3611 (11) Determinación amperométrica de Hf (IV) por medio de tartrazina y flavazina L (ácido libre). G. Popa et al, Rev. Chim., Acad. R.P.R. 1963, 8 (2) 287-289.

Una solución de  $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$  (conteniendo 0.1% de Hf) fue diluida a 10 ó 15 veces con agua a pH de 1 a 1.5, el O fue -- eliminado con una corriente de metano, durante 10 min. Se -- agregaron a intervalos de 2 min soluciones al 0.1% de tartrazina y flavazina L. Se hizo la titulación a -1.8V. Se usó un polarógrafo del tipo Heyrovski LP55, con un electrodo de referencia del tipo Neuberger. Se estableció que los com-- puestos se forman en las relaciones del Hf a tartrazina de

1:1 y de Hf a flavazina de 1:2. Los errores estuvieron alrededor de 2% para 0.3 a 2 mg de Hf.

1 9 6 5

5728 (12) Determinación de zirconio en aleaciones, usando el ácido N-fenilbenzohidroxámico. U.F. Luk'yanov y E.M. --- Knyazeva. Zhur. Anal. Khim., 1964, 19 (7), 899-902.

Disolver de 0.5 a 1 g de la muestra en HF, agregar 10 a 15 ml de  $H_2SO_4$  (1:1) y evaporar la solución a sequedad. Agregar 5 g de  $K_2S_2O_7$ , fundir la mezcla en mufla a  $700-800^\circ$ . Disolver el producto de la fusión ya frío en  $H_2SO_4$  0.5 N. Calentar una alícuota de esta solución, equivalente a 10 ó 30 mg de Zr en baño María, durante 10 ó 15 min, agregar 10 ó 12 ml del reactivo etanólico al 4%. Calentar por 30 ó 40 min más. Enfriar a temperatura ambiente, filtrar el precipitado, lavarlo 5 ó 6 veces con agua caliente, secar hasta peso constante a  $110^\circ$  ó  $120^\circ$ , el rango de los tres resultados paralelos fue mayor de 0.3%, para aleaciones que contengan de 40 a 50% de Zr. El método es apropiado para muestras que contengan U, Cu y Al, pero interfieren Nb, Ta, Ti, Sn, Se, W y Mo.

4486 (12) Determinación gravimétrica de zirconio y hafnio, con ácidos carboxílicos aromáticos. Anil K. Mukherji, Anal. Chem., 1964, 36 (6), 1064-1066.

Fueden determinarse gravimétricamente de 5 a 100 ng de Zr o Hf en medio de HCl 0.5 N a 0.8 N, con una solución al 2% de ácido trimésico, trimelítico o priromelítico (I). El precipitado tiene una relación; metal:ligando de 1:1 y se forma rápidamente a  $20^\circ$  con I. Pero lentamente y solo a  $80$  ó  $90^\circ$  con los otros ácidos. El precipitado ya lavado se seca y se calcina hasta  $ZrO_2$  ó  $HfO_2$ . La aproximación es más o menos



la misma para los 3 reactivos; aprox. 0.3 mg para 17 a 20 mg de  $ZrO_2$  o  $HfO_2$ . Es necesario eliminar  $Bi^{+3}$  y  $Ce^{+4}$ .

1740 (12) Determinación absorciométrica de zirconio en aluminio y en fierro-aluminio. U.K.A.E.A. Report. P.G546 (S), 1964.

Se disuelve 1 g de muestra en HCl dil., se agrega  $HNO_3$  para oxidar el Fe y se evapora la solución hasta ligera cristalización. Se agrega agua. Se precipita el Zr como fosfato. Se filtra el precipitado y se calcina, se funde el residuo con  $Na_2CO_3$ , el producto de la fusión ya frío se extrae con agua caliente y el residuo se filtra, luego se evapora a sequedad con  $H_2SO_4$  y  $HNO_3$ , se agregan  $HNO_3$  y  $HClO_4$  y se calienta la mezcla hasta humos, luego se agrega HCl. El Zr en la solución resultante se determina absorciométricamente con alizarina roja S (Mordente rojo 3), se mide la extinción a 560 m $\mu$ . Se dan amplios detalles para el procedimiento, el cual es aplicable a aleaciones que contengan 0.1 a 0.45% de Zr.

6393 (12) Determinación de zirconio en bronce no tipos y en aleaciones a base de cobre, con arsenazo III. L. B. Pisarenko e I.A. Bondarenko., Mashino-stroenie. Inform. Nauchno-Tekh. Sb, 1964, 2 (26) 77-80.

Disolver 0.1 g de bronce (con 0.1 a 0.5% de Zr) con calentamiento moderado en 10 ml de agua regia; agregar 7 ml de  $H_2SO_4$  1:1, evaporar la solución hasta sequedad, disolver el residuo, por calentamiento con 30 ml de HCl2N y diluir a 100 ml con el mismo ácido (si se forma un precipitado, eli-

minarlo y lavarlo con HCl2N). A 5 ml de la solución del bronce o a 10 ml de la solución de la aleación de cobre, agregar 10 ml de HCl 2N, hervir durante 1 min, enfriar y agregar 1 ml de solución al 0.1 % de arsenazo III, diluir a 50 ml con HCl2N, dejar reposar por 5 min y medir la extinción en una celda de 2 cm con filtro rojo, usar una solución de comparación de la muestra, que contenga 1 ml de EDTA 0.05 M (para enmascarar al Zr). Encontrar el contenido de Zr en una gráfica de calibración, construida con una solución de todos los componentes del bronce.

3844 (12) Determinación fotométrica de zirconio en niobio y otros metales (con naranja de xilenol). S. V. Elinson y T.I. Nezhnova., Zavod. Lab., 1964, 30 (4) 396-399.

Para niobio u otras aleaciones basadas en niobio, la muestra (100 a 300 mg) se disuelve calentando con 0.3 a 1 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y 3 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  luego se trata con solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30% (0.1 a 0.3 ml por 100 mg de muestra). La solución ya fría se diluye a 100 ml con agua. 2 alícuotas similares que contengan menos de 50  $\mu\text{g}$  de Zr se diluyen cada una a aprox. 20 ml con  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{N}$ , una de estas soluciones se trata con 0.2 ml de EDTA 0.05 M (para evitar la reacción entre el naranja de xilenol y el zirconio), luego cada una se trata con 1 ml de naranja de xilenol al 0.1 % y se diluye a 50 ml. Se mide la extinción a 536  $\text{m}\mu$ , después de 15 ó 20 min, con una solución de referencia que contenga EDTA.

Para U y aleaciones basadas en U.- 100 g de la muestra se disuelven en 5 a 8 ml de  $\text{HNO}_3$  y 1 ml de HCl, se evapora la solución hasta sequedad, el residuo se calienta hasta que se di--

suelva con 0.3 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y 3 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , luego esta solución se diluye a aprox. 20 ml y se calienta hasta humos, el residuo se diluye a 100 ó 200 ml y se toman alícuotas como se describe antes. Este método es aplicable a contenidos de Zr menores de 0.02 %.

3194 (12) Determinación espectrográfica simultánea de zirconio y hafnio en minerales de Zr, To y Ti. T.M. Moroshkina y M.N. Smirnova. Zhur, Anal. Khim., 1964, 19 (3), 325-327.

La muestra pulverizada (20 mg) conteniendo adiciones conocidas de los elementos que van a ser determinados, se calcina en mufla, la mezcla resultante de óxidos se excita por medio de una descarga de 15 amp en electrodos de carbón. El fierro presente en la muestra, sirve como patrón interno. El método fue probado en silicatos y minerales de Ta-Nb de composición química variada, pero puede ser apropiado también para análisis de otros minerales.

3823 (12) Determinación de hafnio y relación de Hf/Zr en zircón, con un espectrómetro de emisión, de lectura directa. C.L. Waring, U.S. Geol. Surv., Profess. Papers, 501-B, 1964, 146-147.

1 mg de muestra se mezcla con 5 mg de grafito y se excita en un arco de corriente directa de 20 amp. (el potencial del circuito es de 250 V) durante 3 min, junto con estándares apropiados, en una atmósfera controlada de 80% de Ar y 20% de O. Los patrones consisten en mezclas apropiadas de óxidos puros de Zr, Hf y Si. La rejilla de entrada se coloca a 2681.7 Å para el Zr y a 2738.7 Å para el Hf. Se usa un fil-

tro de transmitancia ultravioleta Corning No. 9863.

5855 (12) Determinación amperométrica simultánea de zirconio y azufre en compuestos orgánicos. E. A. Terent'eva y M. V. Bernatskaya. Zhur. Anal. Khim., 1963 **19** (17), 876-880.

5 a 10 mg de la muestra se funden con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , el producto de la fusión frío se disuelve en HCl más  $\text{H}_2\text{O}$  y el S, si está -- presente se oxida a  $\text{SO}_4^{-2}$ , con  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En una alícuota de la solución, se determina el Zr por titulación amperométrica -- directa (en un electrodo de Pt rotante) con EDTA 0.002 M, a un potencial aplicado de + 0.9 V, con HCl como electrolito -- base (pH 3). En una segunda alícuota, se enmascara el Zr, -- por adición de la misma cantidad de solución de EDTA que se usó para determinar Zr, luego el  $\text{SO}_4^{-2}$  se precipita agregando solución de  $\text{BaCl}_2$  en exceso, el  $\text{BaCl}_2$  sin combinar se titula amperométricamente con solución de EDTA. El error es -- aprox. de 0.5 % (absoluto) para cada elemento.

616 (12) Determinación espectrográfica de fluorescencia de rayos X de zirconio y molibdeno, en presencia de uranio. E. A. Hakila, et al, U.S. Atomic Energy Comm., Rep. CONF-285-3 1963.

El Zr y el Mo en carburos de U, Zr y Mo se determinan sin se paración química por este método. La muestra se disuelve en  $\text{HNO}_3\text{-HF}$ , se agrega Nb como patrón interno (y la solución se irradia usando un tubo de rayos X con fuente de tungsteno. -- Las relaciones de las intensidades de las líneas K para el Zr y Nb y las líneas K para el Mo y Nb son medidas. Las co rrecciones que se encuentran en función rectilínea de la con

centración de U, para 30 a 100 % de U se aplican a cada relación de intensidades. El procedimiento se aplica a la determinación de 5 a 50 % de Zr o Mo, con un coeficiente de variación de 1 a 2 %. Interfieren elementos de alto coeficiente de absorción de masa, cuando se encuentran en concentraciones mayores al 10% para la determinación de Mo y de 20% para la determinación de Zr.

6768 (12) Determinación de zirconio en agua de mar. Tsunenobu Shigematsu et al. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Secto, 1964, **85** (8), 490-493.

El Zr (de 0.01 a 0.04  $\mu$ g por l) en agua de mar se precipita con  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (de 100 a 200 mg de Al por 20 l) a pH de 8. El precipitado se evapora a sequedad con HCl 3N y el residuo se disuelve en 10 ml de HCl 2N y se extrae con 10 ml de 2-tenoyltrifluoroacetona 2M en benceno. La capa orgánica se evapora y el residuo se calienta con  $\text{HClO}_4$ . El residuo se disuelve luego en HCl 1.8N y la solución se completa a 25 ml, con morin etanólico al 0.02% (0.5 ml) y HCl (de concentración final 1.8N) y se somete a fluorimetría. La recuperación es de menos de 95% y el error es de  $\pm$  3%. Para animales marinos y para plantas; las cenizas (0.2 a 0.5 g) se funden con  $\text{KHSO}_4$  y se trata de manera similar.

1 9 6 6

2920 (13) Determinación de zirconio con peryodato de potasio, A. Verdizade, Referat, Zh., Khim, 1965, (19). Abstr. No. 19471.

Agregar  $\text{HNO}_3$  conc. y solución de  $\text{KIO}_4$  al 0.5 % a la muestra (de 0.036 a 2 mg de Zr); la acidez final debe ser 3.5 M y el volumen final 150 ml con menos de 0.5 mg de Zr, el volumen final debe ser de 10 ml. Calentar la mezcla de 80 a 90° durante 30 a 40 min, filtrar el precipitado blanco resultante, de  $(\text{ZrO})_3(\text{H}_2\text{IO}_6)_2$ , lavarlo con agua fría y disolverlo en 30 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  N caliente. Enfriar, agregar 0.5 g de  $\text{NaHCO}_3$  de 20 a 25 ml de benceno y 0.5 ml de KI 1N, después de 5 ó 10 seg, titular el  $\text{I}_2$  liberado con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.02 N hasta que la capa orgánica se decolore. No hay interferencia por Al, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Mo, Cu o Cd. Se han probado dos métodos en materiales naturales.

4105 (13) Precipitación de zirconio, con el ácido  $\alpha$ -metoxifenil acético. Shu-Chuan Liang y Shun-Jung Wang. Acta Chim. sin., 1965, 31 (2) 174-178.

El Zr puede precipitarse cuantitativamente con el ácido  $\alpha$ -metoxifenil acético (I) en medio ácido, que contenga  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . El precipitado resultante, tiene una relación molar de  $\text{ZrO}_2$  a I de 1:1 y es estable sobre 110°. No interfiere:  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{La}^{\text{III}}$  y  $\text{Th}^{\text{IV}}$ , pero sí interfieren el  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  y el  $\text{SO}_4^{-2}$ .

Procedimiento.- A la solución muestra que contiene Zr ( $\approx 20$  mg) se agregan 5g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 30 ml de I al 1.5 % y agua, has-

ta hacer 80 ml. Ajustar el pH de 0.8 a 1.4 y calentar la solución a baño María durante 2 horas, enfriar, filtrar en papel Whatman No. 42 y lavarlo con solución de I al 0.1% en HCl 0.1N. Calcinar el precipitado a 800° ó a 850°, hasta peso constante, pesarlo como  $ZrO_2$ .

2303 (13) Determinación de zirconio en granito de Sudáfrica. G. E. G. Schutte. Jls. Afr. Chem. Inst., 1965, 18 (1), 13-20.

Una muestra de 0.5 g se funde a 850° con 6 g de  $Na_2CO_3$ . Como el Zr no se precipita completamente con el  $Na_2CO_3$  en una solución del producto de la fusión, es necesario agregar  $FeCl_3$  acuoso y  $TiCl_4$  acuoso, para proporcionar un precipitante combinado acarreador del Zr que permanezca en la solución. Después de la adición de una solución de ácido mercaptoacético, para reducir el  $Fe^{+3}$  a  $Fe^{+2}$  se ajusta la solución que contiene el Zr a pH de 0.7 y se mezcla con una solución de alizarina roja S (Cl. mordente rojo 3) en HCl acuoso a pH de 0.7. El color se mide a 540 m $\mu$ . Se evita la interferencia de otros metales escogiendo el pH adecuado. La gráfica de calibración para 0.2 a 10 ppm de  $ZrO_2$  es rectilínea y pasa por el origen.

6220 (13) Análisis de acero con arsenazo III. I.- Determinación espectrofotométrica de zirconio en solución de ácido nítrico. Chiko, Kammori, et al. Japan Analyst, 1965, 14 (2), 106-110.

Con el uso del  $HNO_3$  en lugar de HCl, la dependencia de la extinción con la concentración del ácido se minimiza y la adición de gelatina es innecesaria. El fierro (sobre 15 mg

por 100 ml de solución final) no interfiere. El error es menor de  $\pm 0.005\%$  para 0.1 a 0.5 % de Zr y la determinación se lleva 30 min. Cuando se elimina el Fe por electrólisis -- con un cátodo de Hf, el límite de determinación disminuye a 0.0005 %.

Procedimiento.- Disolver la muestra (0.1 g) en  $\text{HNO}_3$  (1:1) -- (10 ml), calentar hasta humos blancos con  $\text{HClO}_4$  (60%) (10 ml) y HF (46 %) (5 ml), disolver el residuo en  $\text{HNO}_3$  (4:1) -- (25 ml) y diluir la solución a 100 ml, las sales insolubles deben ser descompuestas con  $\text{H}_2\text{O}_2$  acuosa. A una alícuota de 10 ml, agregar solución de urea (10 %) (5 ml),  $\text{HNO}_3$  (d=1.38) (50 ml) y después de pocos minutos, solución de arsenazo -- III (I) (0.1%) (10 ml), diluir a 100 ml y medir la extinción a 665  $\mu$ .

III.- Determinación espectrofotométrica de hafnio. Ohiko - Kamori, et al. Japan, Analyst, 1965, 14 (3), 249-252.

El método descrito en la parte I es también aplicable al Hf; el coeficiente de extinción molar del complejo es  $1.4 \times 10^5$  a 220  $\mu$ . El error es el mismo para el Zr. No hay interferencia de más de 40 mg de Fe por 100 ml de solución final.



1 9 6 7

2512 (14) Determinación gravimétrica de zirconio con un -- nuevo derivado de la azopirazolona, G. Popa, et al. Analytica Chim. Acta., 1966, 34 (1), 78-82.

Este reactivo que es menos selectivo que el ácido G (ácido 7-hidroxinaftalen-1,3-disulfónico), pero que da un precipitado de composición definida es la sal disódica del ácido -7-(3-metil-5-oxo-1 fenil 1,2-pirazolin-4-ylazo) naftalen -1,3 disulfónico. La solución muestra; ( $\approx$  50 ml; 2.5 a 20 ng de  $Zr^{+4}$ ) se calienta a  $60^{\circ}$ , el pH se ajusta a 1.2 y se agrega un exceso del reactivo al 1%. El precipitado se pesa directamente o después de lavar con acetona y eter etílico y de secar al vacío o después de lavar con agua y secar a  $105^{\circ}$ . Hay pocas interferencias; el método es más rápido y más simple que los del ácido mandélico o sus derivados.

5359 (14) Uso del ácido o-nitrobenzoico para la determinación gravimétrica del zirconio o hafnio. V.N. Kuleva y A. N. Popuva., Zh. Analit. Khim., 1966, 21 (1), 46-52.

Hacer la solución problema 2M en HCl, calentar hasta ebullición y agregar 5 g de  $NH_4Cl$  ó  $NH_4NO_3$  por 100 ml de solución (como coagulante). Luego agregar a gotas y con agitación ácido o-nitrobenzoico al 1.5% caliente y un exceso de 10 ó 100 veces, para Zr o Hf respectivamente y calentar -- a baño María hasta que la coagulación del precipitado sea -- completa. Filtrar el precipitado y conservar la mezcla caliente durante la precipitación, para evitar la cristaliza-

ción del exceso de precipitante; secar el precipitado al aire, humedecerlo con 2 ó 3 gotas de  $H_2SO_4$  o  $HNO_3$  concentrado y cubrirlo con una capa delgada de ácido oxálico y calcinarlo en mufla a  $1000^\circ$ . Pesar el residuo frío como  $ZrO_2$  o  $HfO_2$ . Cuando se determinó de 4 a 150 ng de  $ZrO_2$  ó de 4 a 35 ng de  $HfO_2$  el error absoluto fue de  $\pm 0.2$  ng. Deben estar ausentes: Ti, Sn (IV), Sn (II),  $SO_4^{-2}$ , oxalato, tartrato, citrato, EDTA y  $H_2O_2$ . Si están presentes: Th, Fe (II) o Cr (III) es necesaria una doble precipitación.

6756 (14) Reactivos orgánicos en la química analítica del zirconio y el hafnio, I. alberón como reactivo para el zirconio, I. S. Mustafin y V. S. Shchunkina. Zh. Analit. Khim., — 1966, 21 (3), 309-313.

Con el alberón (C.I. mordente azul 29) el Zr forma un complejo 1:2; el coeficiente de extinción molar es  $\approx 4.1 \times 10^4$  (a 560 nm).

Procedimiento para la determinación de Zr en aleaciones de cobre.— Disolver  $\approx 0.1$  g de la muestra en 25 ml de  $HNO_3$  (1:1), calentar, para eliminar óxido de nitrógeno, luego diluir a 250 ml con agua a una alícuota de esta solución (con menos de 20  $\mu$ g de zirconio) agregar 1 ml de alberón mM, luego diluir a 10 ml con solución reguladora de cloruro, se prepara disolviendo 3.7 g de KCl en agua, luego se agrega 4.5 ml de HCl (1:1) y se diluye con agua a 1 l. Se mide la extinción (con filtro verde; celda de 1 ó 2 cm) contra un testigo. Para una aleación que contenga  $\approx 3\%$  de Zr, la desviación estandar (para 10 determinaciones) fue de  $\pm 0.22\%$ . Interfieren: sulfatos, Be, Ti, y Th (cada uno en un exceso 10 veces mayor que el Zr), —

también interfieren grandes cantidades de Mo, Sn y Bi. Se describe un procedimiento para la determinación de Zr en -- aleaciones de Al.

2446 (14) Determinación fotométrica de zirconio en aleaciones de magnesio con stilbazogal II, Yu. V. Pushinov y A.I. Cherkesov, Zav. Lab., 1966, 32 (1), 22-23.

Se disuelve la muestra (0.1 a 0.2 g) en 30 ml de HCl (1:1); si la solución no es clara, se agregan 0.5 ml de  $H_2O_2$ . Se evapora luego la solución a sequedad, el residuo se disuelve en HCl 2N, la solución se lleva a 100 ml con este ácido. Una alícuota de 2 a 4 ml se trata con 1 ml de stilbazogal II nM ácido 4,4-bis-(6-carboxi-2,3,4-trihidroxi fenilazo) estilbeno-2-2 -disulfónico y se diluye a 10 ml, se mide la extinción (con filtro verde) contra un testigo que contenga los reactivos. No interfieren grandes cantidades de Mg y Al, moderadas cantidades de Cu, Ni, Co, Zn, Th, Mn, Cd y  $UO_2^{+2}$ , -- cantidades equimolares de  $SO_4^{-2}$ , citrato, oxalato y tartrato y  $Fe^{+3}$  (menos de 33% de la cantidad total de zirconio). Los resultados son satisfactorios para muestras que contengan de 0.5 a 1 % de Zr.

3923 (14) Determinación espectrográfica de zirconio en las soluciones de sus silicatos y en arena. S Szwaja. Chemia -- analit., 1966, 11 (2), 411-416.

La muestra de arena con contenido de Zr o de silicato de Zr (0.5 g) se funde con 3 g de  $Na_2B_4O_7-Na_2CO_3$  (2:1) durante 2 a 2.5 h, el producto de la fusión se disuelve en 70 ml de --

$H_2SO_4$  (1:6) y la solución se diluye a 500 ml con  $H_2O$ . Una alícuota de 80 ml se mezcla con 10 ml de  $CoSO_4$  al 25% y se diluye a 100 ml con agua. Esta solución (2 gotas) se aplica a la superficie de electrodos de carbón impregnados con solución de cloruro de vinilo en acetato de etilo o con goma vegetal. Los electrodos se secan a  $200^\circ$  durante 30 min y se lleva a cabo la espectrografía, por excitación en un arco de ca. con cobalto como patrón interno. El par de líneas usadas fueron Zr 2571.39-Co 2585.34 y Zr 3273.04-Co 2989.59 Å. El método permite la determinación de 0.25 a 5.0 ng de Zr (como  $ZrO_2$ ) por ml de solución. El coeficiente de variación es de 4.66%.

3924 (14) Titulación amperométrica de zirconio con cupferrón y el uso de la corriente que resulta de la reducción catalítica del peróxido de hidrógeno, R. K. Sharipov, Referat. Zh., Khim, 1966, (18) Abst. No. 18376.

Se estudia la determinación amperométrica de Zr por medio de su precipitación con cupferrón (I). Se usa la corriente debida a la reducción catalítica del agua oxigenada, en un electrodo de goteo de Hg, con un potencial positivo (contra un electrodo de referencia de yoduro de Hf). En una solución basal de  $H_2SO_4$  2M, el Zr reacciona con I para dar un precipitado de  $ZrX_4$  (donde X es el anión de I). El potencial de reducción del agua oxigenada es +0.4V. La potencia de la corriente es proporcional a la concentración de Zr y no hay oxidación de I. La corriente debida a la reducción del oxígeno disuelto es pequeña bajo estas condiciones y la eliminación del oxígeno no es necesaria. Para la titulación, la concentración óptima de  $H_2O_2$  es de 25 mM y la de la gelatina es de

0.01 %. Al principio de la titulación no hay precipitado y hay un incremento en la corriente catalítica debido en parte a la formación de ZrX soluble en agua; después de alcanzar un máximo, la curva amperométrica tiene una forma normal de V. Este método puede usarse para determinar de 0.5 a 2 mg de Zr, con un error promedio de  $\pm$  0.05 mg en ausencia de iones precipitados por I en  $H_2SO_4 2M$  o reducidos por  $H_2O_2$ .

1 9 6 8

3278 (15) Aplicación del ácido tioláctico (2-mercaptopropiónico) y su p-fenetiduro en la determinación gravimétrica de zirconio. A. Nacu y R. Mucanu. Anal. stiint. Univ. Al.-I. Guza. Seit. 1, 1967, 13 (1), 41-44.

Experiencias preliminares mostraron la precipitación cuantitativa de Zr con el ácido 2-mercaptopropiónico (I) a pH de 3.7 a 4.5, no fue posible la precipitación cuantitativa del Zr por el p-fenetiduro de I. En la determinación gravimétrica del Zr con I no interfieren Mg, Be, Al, Ce (IV), tierras raras, Cr (III), Fe (III), V (IV) y U (VI), pero forman precipitados el Sn (II), Hg (II), Zn, Cd, Ti (IV), Th, Cu (VI), Pb (II), Ni (II) y Co (II). Los resultados de la determinación de 14 a 345 mg de Zr con I concuerdan bien con los obtenidos con el ácido mercaptoacético o m-nitrobenzoico.

Procedimiento.- La solución muestra se diluye a 100 ó a 120 ml y se agregan 10 ó 15 ml de solución acuosa al 5% de I y se ajusta el pH a 4.5, después de 1 h se filtra el precipitado, se lava con  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  al 5%, se calcina y se pesa como  $\text{ZrO}_2$ .

3282 (15) Determinación absorciométrica de zirconio en minerales. M. Abdurakhmonov et al, Referat, Zh., Khim., 19GD, - 1967, (20), Abstr. No. 20G84.

En medio ácido (pH de 0-3.5) el N-metilanabasin- $\alpha'$ -azo- $\beta$ -naftol { 1[3 - 1-metil-2-piperidil -2-piridil azo] -2 naftol } (I)

forma con el Zr un complejo colorido 4:1 apropiado para la -  
determinación absorciométrica. El coeficiente de extinción  
molar del complejo es  $\approx 5000$  y la ley de Beer se cumple de -  
10 a 50  $\mu$ g de Zr en 25 ml.

Procedimiento.- A la solución de Zr (como sulfato) agregar  
1 ml de solución de gelatina al 1%, 10 ml de solución regu-  
ladora de pH (HCl 0.2N KCl 0.2N) y 5 ml de I etanólico al  
0.2%, diluir la mezcla a 25 ml y medir la extinción a 562 -  
nm, no hay interferencia de los siguientes elementos (las -  
cantidades tolerables relativas al Zr se dan en los paréntesis); Al, Mg, Cd, Mn,  $UO_2^{+2}$ , Th, Be, Zn, Sr, Ca, Hg (20 a -  
300); Ce y Fe (10), Ni (5), W (2) y Cr (VI) (6); el Cu se -  
enmascara con tiourea y el  $Fe^{+3}$  se reduce con ácido ascórbico.  
El complejo de Zr-I es estable en una solución 0.6N en  
HCl, mientras que el complejo de Hf-I se descompone. Esto  
se usó para la determinación de Zr en presencia de Hf (para  
la relación Zr a Hf de 1:2) el método fue probado en aleacio-  
nes de Zr-Mg y Zr-Al y también en minerales.

7222 (15) Determinación complejométrica directa del zirco-  
nio (IV). Evitando la polimerización. B.C. Sinha y S. Das.-  
Gupta. Analyst. Lond., 1967, **92**, 558-564.

Los resultados no satisfactorios para la titulación de Zr --  
con EDTA son atribuidos a la polimerización del  $ZrO^{+2}$ . Los  
factores que afectan la polimerización y depolimerización de  
estas especies se estudiaron, incluyendo los efectos de la --  
concentración de ácidos, la ebullición y el envejecimiento.  
De los resultados, se desarrolló un método para la determina-  
ción de Zr.

Procedimiento.- A una alícuota de la solución muestra (menos de 91 mg de Zr) agregar suficiente  $\text{HNO}_3$  8N y agua para hacer la concentración ácida 3N en un volumen de 40 a 60 ml. La solución se hierve 5 min, luego se diluye (de 100 a 200 ml) con cantidades calculadas de  $\text{HNO}_3$  4N y agua para obtener una concentración de acidez 1N. La solución se calienta a ebullición, se agregan 0.4 ml de naranja de xilenol al 0.2% como indicador y el líquido se titula a una gota por segundo con EDTA 0.5 M, la temperatura se mantiene a más de  $90^\circ$ . Aún trazas de  $\text{F}^-$  y  $\text{PO}_4^{-3}$  interfieren, pero el Fe y Ti (sobre 181 a 155 mg respectivamente) no tienen efecto. El Bi (sobre 62 mg) interfiere. Para analizar el zircón o dióxido de Zr, se funde la muestra (0.5 g) al rojo con 5 g de  $\text{Na}_2\text{O}_2$  en un crisol de Ni previamente marcado con 2 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fundido. El producto de la fusión ya frío se calienta con agua sobre vapor de agua durante 10 min y la mezcla se filtra. El residuo del hidróxido de Zr se lava con  $\text{NaOH}$  al 5% y luego 2 veces con agua caliente, se disuelve luego con 75 ml de  $\text{HNO}_3$  4N caliente y la solución fría se diluye a 250 ml. La determinación se termina como se indica. Para muestras que contengan de 2 a 91 mg de Zr el error está dentro de  $\pm 0.36$  ng.



QUÍMICA



1 9 6 9

2682 (17) Determinación de hafnio en zirconio por métodos radioquímicos. I. V.I. Shamaev. Radiokhimiya, 1968, **10** (4), 475-479. Referat. Zh., Khim., 1969, (5) Abstr. No. -- 5G133.

Uno de los métodos está basado en la separación parcial de hafnio y zirconio por extracción de una solución de di-isocamil fosfato en o-xileno del 10 al 20%. El contenido de Hf y Zr se calcula del contenido total de Hf y Zr en la capa acuosa, antes y después de la extracción (determinados espectrofotométricamente con violeta de catecol) y los coeficientes de distribución para el Hf y el Zr que se miden en 2 alícuotas separadas de la muestra, una con zirconio marcado como  $^{95}\text{Zr}$  y otra como  $^{181}\text{Hf}$ . Este método puede usarse para determinar Hf y Zr, si el contenido relativo de uno de los componentes es por lo menos de 7 a 10 %.

Un segundo método está basado en la dilución de isótopos; una cantidad conocida de  $^{181}\text{Hf}$  se agrega a una solución de la muestra, el Zr y parte del Hf se extraen de  $\text{HNO}_3$  6 a 6.6N con fosfato de tributilo al 60%, en benceno o eter butílico, se mide la radioactividad de la capa acuosa y el Hf que queda en la capa acuosa se mide espectrofotométricamente. Este método se puede usar para determinar alrededor de 1% de Hf en zirconio.

2963 (16) Reactivos orgánicos en química analítica del zirconio y hafnio. II. Determinación fotométrica de zirconio

con gallocianina MS (C.I. mordente azul 10). I. S. Mustafin y V. S. Shchukina. Zh. analit. Khim., 1967, **22** (8) - - - - - 1338-1344..

Este colorante forma complejos coloridos en la relación 1:1 con Zr o Hf soluble en agua. El coeficiente de extinción molar para el complejo con Zr es  $\approx 24,000$  a 620 nm.

Determinación de Zr en aleaciones de níquel y bronce.- Disolver la muestra ( $\approx 0.5$  g) en 20 ml de  $\text{HNO}_3$  (1:1), hervir para expulsar óxidos de nitrógeno y diluir con agua a un volumen conocido. A una alícuota apropiada de la solución resultante, agregar 0.5 ml con  $\text{HCl}$  1 M y medir la extinción a 610 nm. Interfieren  $\text{F}^-$ , oxalato, V y Nb; la interferencia por  $\text{Fe}^{+3}$  puede evitarse con ácido ascórbico (parte I. Analyt Abstr., 1967, **14**, 6756).

1828 (16) Determinación de hafnio en presencia de grandes cantidades de molibdeno. Z. F. Shakhova, et al. Vest. mosk. gos. Univ., Ser Khim., 1968, (1) 121-123.

El Hf y el Mo fueron determinados fotométricamente en mezclas preparadas, sin separación preliminar con arsenazo III en solución de  $\text{HCl}$  1N, para el Hf, en otra alícuota de la solución con  $\text{SCN}^-$  y  $\text{SnCl}_2$  para Mo. Se efectuó una determinación satisfactoria para el Hf en presencia de un exceso 24 veces mayor de Mo.

Para la determinación de Hf y Mo, por ejemplo en heteropoliaídos: a una alícuota de la solución muestra agregar solución de  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  y precipitar Hf y Al como hidróxi-

dos con  $\text{NH}_3$  acuoso, filtrar y lavar el precipitado con --  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  al 1%, luego disolverlo con  $\text{HCl}$  caliente y determinar  $\text{Hf}$  fotométricamente con arsenazo III. Determinar  $\text{Mo}$  en una alícuota del filtrado por reacción con  $\text{SCN}^-$ .

2965 (16) Estimación polarimétrica de zirconio. O.N. Porti e I. Pakash, Indian J. appl. Chem., 1967, 30 (144-146).

En el desarrollo del método se agregó gota a gota solución al 5% de oxalato de amonio a una solución de  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  hasta que el precipitado de oxalato de zirconio se disolvió, se agregó luego solución al 5% de cinchonina para precipitar el  $\text{Zr}$  completamente. Después de 20 min la solución fue --- enfriada en hielo y se filtró el precipitado, se lavó y se disolvió en piridina-agua (7:3), se llevó la solución a 50 ml. La rotación óptica de esta solución (directamente proporcional a la concentración de zirconio), se midió en un tubo de 20 cm. Para 3 a 25 mg de  $\text{Zr}$  el resultado coincidió con los obtenidos gravimétricamente con ácido mandélico.

1 9 7 0

165 (19) Determinación bromato-yodométrica indirecta de zirconio en concentraciones elevadas. Augustyn Jeczalik y Teresa Morawska. *Chemia analiy.*, 1969, 14 (2), 363-367.

Fundir la muestra (aprox. 0.2 g) con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2.5 g),  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (2.5 g) y  $\text{CaCO}_3$  (0.1 g) en cápsula de Pt, enfriar y extraer el producto de la fusión con agua hirviente, filtrar el residuo insoluble, lavarlo con agua caliente, disolverlo en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 10% (50 ml) más 5 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30% a  $70^\circ$ ; agregar a la solución  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  al 10%, calentar a  $80^\circ$  y dejar reposar por 20 h, filtrar el precipitado, lavarlo con  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  al 5%, luego disolverlo en ácido oxálico al 10% caliente y diluir a 100 ml con ácido oxálico. Diluir 10 ml de esta solución con  $\text{H}_2\text{O}$  (40 ml), agregar solución de hidroxiquinolina al 3% en 3 ml de ácido acético y  $\text{NH}_3$  conc., para ajustar el pH de 9 a 12 (aprox. 5 ml), calentar a  $70^\circ$ , enfriar, filtrar el precipitado y lavarlo con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  al 5%, luego disolverlo en 10 ml de  $\text{HCl}$  al 20% y diluir la solución a 50 ml con  $\text{H}_2\text{O}$ . A la solución agregar 2g de  $\text{KBr}$  y 2 gotas de solución de rojo de metilo al 0.1%. Titular con  $\text{NaBrO}_3$  0.05 N hasta que la solución cambie a color amarillo, agregar 2 ml más de  $\text{NaBrO}_3$ . Luego agregar 5 ml de  $\text{KI}$  al 20% y solución de almidón (5 ml) y titular con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.05N. El método es 4 veces más rápido que los basados en la determinación gravimétrica del Zr como fosfato. Para 2 muestras que contienen aprox. 2.4 ng de Zr la desviación estandar es de  $\pm 0.9\mu\text{g}$ .

1299 (19) Determinación separada y simultánea de zirconio y hafnio en aleaciones de níquel con naranja de xilenol. H.J. G. Challia. Analyst. Lond., 1969, **94**, 94-104.

Para la determinación separada de Zr ó Hf; a cada una de 2 - alícuotas de 5 ml de la solución de la muestra (0.5 g) en -- HCl se agrega suficiente HCl, para dar una concentración de 0.8N cuando se diluye la solución a 25 ml. Durante la dilución de una alícuota se incluyen 2 ml de solución de naranja de xilenol al 0.01%. Se miden las extinciones a 535 nm contra agua y se refieren a una curva de calibración.

Para la determinación simultánea de Zr y Hf se disuelve 1 g de la muestra en  $H_2SO_4$ , se elimina el Fe y Cr por electrólisis y se precipitan los hidróxidos de Zr y Hf con  $NH_3$  acuoso, el precipitado se filtra, se agrega  $H_2SO_4$  y se calcina hasta que cesen humos. El residuo se disuelve en HCl y se diluye a 100 ml, 3 alícuotas de 5 ml se acidifican con cantidades - suficientes para dar 0.35 N, 1.12 N y 2 N respectivamente - cuando se diluyan a 25 ml. Cada solución se trata con naranja de xilenol y se diluye a 25 ml, las extinciones a 535 nm se refieren a gráficas de calibración para Zr y Hf preparadas con una acidez de 0.35 N y 2 N. La extinción con acidez de 0.35 N menos la medida a acidez de 11 N se refieren a una gráfica de calibración construida con las diferencias de --- extinción a las diferentes acideces contra diferentes cantidades de Hf.

2181 (19) Determinación espectroquímica de zirconio y hafnio por medio de un sistema de extracción en 3 fases. V.P. - - - Zhivopistsev, et al. Zav. Lab., 1969, **35** (8) 902-903.

El método de extracción en 3 fases (Zhivopistsev et al., -- *Analyt. Abstr.*, 1965, 12, 533) se aplica a la determinación de Hf y Zr en aleaciones de Al y Mg, La, Ce y otros metales raros. La muestra (0.5 a 1 g conteniendo de 5 a 30  $\mu$ g de Zr ó de 9 a 600  $\mu$ g de Hf) se disuelve en  $\text{HNO}_3$  y la solución se trata con 2 ml de  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  0.5 nM (el Th se extrae subsecuentemente con el Zr y Hf y sirve como elemento de referencia en la determinación espectrográfica), luego se diluye de 15 a 20 ml en presencia de  $\text{HNO}_3$  para dar concentración ácida de 6N. Luego se agregan 10 ml de una solución de 0.4 g de diantipirinil metano en  $\text{CHCl}_3$ -benceno (3:7) y se agita la mezcla durante 20 a 25 min. La tercera fase, un líquido viscoso, sin color, con un volumen equivalente a 15 ó 20 gotas que contienen todo el Zr y Hf, se gotea directamente sin secar ni calcinar, en una superficie plana, sobre un electrodo de carbón y se fotografía el espectro, excitado por chispa del residuo seco.

1181 (19) Determinación por fluorescencia de rayos X de pequeñas cantidades de Hf en aleaciones de zirconio. Katsumi Ohno y Nobuhisa Matano. *Japan Analyst*, 18 (2) 213-219.

Para la determinación de 50 a 500 ppm de Hf en aleaciones de Zr, la muestra se convierte primero al óxido, disolviéndola en  $\text{HNO}_3$  y HF y precipitándola con  $\text{NH}_3$  acuoso, luego se irradia con rayos X primarios (placa de oro). La interferencia de la línea  $K_{\beta}$  de Zr con la línea analítica  $L_{\beta}$  del Hf puede eliminarse usando un filtro de vidrio (0.02 g de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  por  $\text{cm}^2$ ) y un analizador de pulso alto. La desviación estandar es de 2.5 a 4.9 ppm para 454 a 55 ppm de Hf.

1180 (19) Determinación por fluorescencia de rayos X del zirconio y hafnio. N.P. Il'in y M.M. Kakhana. Zh. analit. Lhim., 1969, 24 (2) 199-204.

El método intentado para aplicación a muestras geológicas ricas en Zr y pobres en Hf, comprenden la separación de las líneas sobrepuestas, usando un sistema de registro diferencial electrónico. La determinación se basa en la línea  $L_{\beta}$  del Hf y en la línea  $K_{\beta 2,4}$  de Zr y el tamaño óptimo de la muestra es de 15 mg. La sensibilidad es 0.01% para el Hf y 0.001% para el Zr. Para muestras que contengan  $\approx 45\%$  de Zr y  $\approx 1\%$  de Hf la reproductibilidad está dentro del  $\pm 4\%$ , para cada elemento.

2183 (19) Determinación espectrofotométrica de hafnio como ácido molibdosulfato háfnico reducido. G. C. Clowers, jun., y J.C. Guyon, Analyt. Chem. 1969, 41 (8), 1140-1142.

El método consta de la reacción del Hf (IV) con el  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  (en exceso) a pH de 1.3 en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  acuoso al 10%; seguida por reducción del ácido molibdosulfato háfnico a un complejo azul pálido, con  $\text{SnCl}_2$  0.025 M en presencia de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  menos de 2N. La extinción de la solución azul se mide a 755 nm después de 20 min. El rango de trabajo es de 8 a 50 ppm de Hf. Se enlistan concentraciones permisibles de las especies: Cu (II), Fe (II) y Fe (III), W (VI), Zr,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Po}_4^{-3}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ , oxalato, tartrato, citrato,  $\text{VO}_3^-$  y  $\text{HSO}_4^-$  deben estar ausentes.

2334 (18) Determinación espectrofotométrica de zirconio en aleaciones por medio del picraminazocromo ácido (3-2-hidroxi-

3,5-dinitro-fenilazo) cromotrópico. E.A. Zadumina y A. I. -  
Cherkesov. Zav. Lab., 1969, 35 (1).

Este reactivo (I) es más selectivo para el Zr que el naranja de xilenol o el arsenazo III, para determinar Zr en aleaciones de Al, Ni o Mg. La muestra (0.5 a 1 g para contenidos - en Zr de 0.1 a 0.9 % ó 0.1 a 0.2 para contenidos de aproximadamente 3%) se disuelve en 30 ml de HCl (1:1) se evapora la solución a sequedad y el residuo se disuelve en HCl2N (hasta 100 ml). A una alícuota que contenga de 10 a 100 g de Zr se agregan 3 ml de I acuoso mM. La acidez se ajusta a 1N en -- HCl y la mezcla se calienta hasta que aparezcan las primeras burbujas.

La extinción de la solución (20 ml) se mide a 597 nm. El color del complejo se desarrolla inmediatamente a 40 ó 50° y es estable por varios días. Si se encuentra Al, la solución para la calibración debe contener Al en la misma concentración que la solución problema. No interfieren grandes cantidades de Th, U (VI) y tierras raras.

1611 (18) Determinación complejométrica de zirconio y hafnio en aleaciones de niobio, con separación por cambio iónico. -- V.E. Dukhtiarov. Zav. Lab., 1968, 34 (11) 1297-1298.

La muestra (0.1 g para contenidos en Zr ó Hf de 5% cada uno). Se calienta con 5 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 2 g de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hasta que cesen los humos. El residuo se disuelve en 20 ml de solución de -- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 5% y 10 ml de HCl6N. La solución fría se diluye a -- 100 ml, se pasa a través de una columna (25 cm x 2.5 cm) de resina cambiadora de cationes KU-2 (en la forma H<sup>+</sup>) a 1 ml. --



por min. Para absorber el Zr y Hf con algo de Nb, el Nb se eluye con 400 ml de solución de  $H_2O_2$  al 1% en HClM, la columna se lava con 200 ml de  $H_2O$  y el Zr solo se eluye con ácido cítrico 0.05 M en HClM (10 x 100 ml). Una alícuota de 100 ml de Zr eluido se mezcla con 10 ml de HCl conc. y se trata a 50 ó 60° con solución de  $KMnO_4$  al 4% hasta que se forme un precipitado. Se hierve la solución durante 1 ó 2 min y se agrega cloruro de hidroxilamonio al 10%, a gotas, para disolver el precipitado. El Zr se titula con EDTA 0.01 M en presencia de 5 gotas de naranja de xilenol al 0.05%, para la transición del rojo al amarillo. El Hf se eluye de la columna con 100 ml de ácido oxálico 0.33 M en HCl 1.5 M. El eluido a 50 ó 60° se trata con  $KMnO_4$  al 4%, se describe el proceso para la determinación del Zr.

688 (18) Titulación de zirconio con cupferrón. Yu. K. Tselinskii. Ukr. Khim. Zh., 1968, 34 (10), 1059-1062.

El Zr forma un complejo 1:4 con cupferrón a pH 1.4 a 2.2 y temperatura menor de 20°. El complejo en solución en una mezcla 3:1 de disolventes orgánicos con agua.

Procedimiento.- Diluir de 10 a 20 ml de Zr 0.033 M en HClM, a 25 ml con agua y agregar 50 a 70 ml de un disolvente orgánico miscible con agua, por ejemplo: acetona, dioxano, metanol o etanol. Ajustar el pH a 1.5 ó 2.2 y titular con solución tipo de cupferrón con naranja de xilenol o azul de metiltímol como indicador. No interfieren As (III), Sb (V), Cr (III), Mn (I), Ni, Co, Ag, Tl, Pb, Zn, Cd, metales alcalinos y de tierras raras,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$  y  $SO_4^{2-}$  en exceso 100 veces mayor. Pero sí interfieren el Fe (III), Ti, Nb, Cu y  $SCN^-$ .

3070 (18) Determinación selectiva de zirconio o hafnio con el uso de diantipirinilmetano. V.P. Zhivopistsev. y B.I. Petrov. Zh. analit. Khim. 1968, 23 (11), 1934-1939.

Se demuestra que el Zr ó Hf pueden ser extraídos de un medio de  $\text{HNO}_3$  por una solución de diantipirinilmetano en  $\text{CHCl}_3$  ó 1,2-dicloroetano, se discute la composición de las especies extraídas. Basados en este trabajo se describe un método para determinar Zr ó Hf en muestras que contengan metales raros: Sc, Th, U, Ti, Mo, Fe, Pb, Co, Ni, Hg ó In. El procedimiento comprende la extracción del complejo de Zr ó Hf, re-trotitulación del elemento en solución de EDTA en presencia de  $\text{HNO}_3$ , titulación (a pH 2) del EDTA que no reaccionó con solución de Bi (III). Se describe un método similar para la determinación de Zr y Th en una muestra. Este método comprende el uso de una mezcla de diantipirinilmetano y 1,1-diantipiriniletano como extrayente.

1 9 7 1

3337 (21) Precipitación del tetramandelato de zirconio de una solución homogénea. Harbir Singh y N.K. Mathur. Indian J. Chem., 1970, 8 (12), 1143-1144.

La precipitación se efectúa con el ácido mandélico que se genera in situ por hidrólisis del ácido acetilmandélico (I) — (se describe la preparación).

Procedimiento.— Diluir a 100 ml una solución que contenga — arriba de 100 ng de  $ZrM$ , agregar HCl conc. suficiente para dar una solución final de 4M a 6M. Agregar 60 ml de I etanólico al 2% y calentar la solución a baño María por 3 h. Recoger el precipitado en crisol, lavarlo con solución de tetramandelato de Zr acuosa saturada seguido por 25 ml de etanol, secarlo a  $110^{\circ}$  y pesarlo. El precipitado formado por este método es duro y tiene composición definida tal que no se requiere calcinación. Los resultados están de acuerdo — con los obtenidos por procedimientos convencionales y el método propuesto no se afecta con la presencia de  $\sim$  30 ng de — Al, Fe (III) o Th.

3339 (21) Uso del ácido N-fenilfurohidroxámico para la titulación amperométrica de zirconio. Z.A. Gallai., et al. Vest. mosk. gos. Univ. Ser. Khim., 1971, 12 (1), 94-97.

Este reactivo (I) reacciona con  $Zr^{+4}$  en relación 4:1 en un medio de  $H_2SO_4$  0.1N, o una solución reguladora con pH de 2 a 2.2; en solución más ácida, la precipitación ocurre solamen-

te con exceso de I yapH mayor el Zr se hidroliza. La reacción puede usarse para la titulación amperométrica de Zr -- con I acuoso etanólico usando un electrodo indicador de grafito.

Determinación de Zr en aleaciones.- Disolver  $\simeq$  1 g de la muestra en HCl (1:1) en baño de arena, evaporar la solución hasta tener un volumen pequeño y calentar hasta humos con un poco de  $H_2SO_4$ . Diluir el residuo a 25 ml con  $H_2SO_4$  2N. -- Agregar 2 ml de la solución a 10 ml de la solución base de pH 2.2 y titular 10 ml de esta solución amperométricamente con I 0.01N en etanol al 50%. Pueden titularse de 0.5 a -- 3.5 mg de Zr en 10 ml de solución con un error menor de --- 0.07 mg. No hay interferencia por cantidades 500 veces mayores de Co, Mn (II), Zn, Mg, Cu, Cd, Al ó Cr (III). El método fue probado en aleaciones conteniendo de 0.8 a 82% de Zr. El error relativo fue menor de 1.2%.

4048 (21) Método complejométrico directo para la determinación de zirconio. B. C. Sinha. Indian J. Chem., y Das Gupta (Analyt. Abstr., 1968, 15, 7222).

La titulación directa de Zr (IV) con EDTA se ve seriamente -- afectada por la presencia de aniones quelantes. El procedi--- miento presentado no se afecta por la presencia de tales --- aniones y se elimina también la interferencia de otros metales.

Procedimiento.- La despolimerización necesaria de las espe--- cies de Zr se lleva a cabo hirviendo la solución muestra con  $HNO_3$  3N. A una alícuota que contenga alrededor de 136 mg de

Zr con una acidez equivalente de 1N a 1.25 N se agrega exceso de solución de EDTA. La mezcla se hierve para evitar la --- interferencia de  $PO_4^{-3}$  y  $AsO_3^{-3}$ . La interferencia del Fe --- (III) se evita hirviendo con ácido ascórbico y la de Hg por adición de HCl (1:1). La solución se diluye para ser 0.2N a 0.25N en  $HNO_3$ , para evitar interferencia por Al, Ti (IV), Th y Ni. La solución se enfría y el EDTA sin consumir se titula con  $Bi(NO_3)_3$  0.05N (usando naranja de xilenol como indicador). Si hay Ni (II) presente, se requiere llevar a cabo la titulación a  $50^\circ$  a  $60^\circ$ . El fluoruro debe eliminarse hirviendo la solución con  $HClO_4$ .

1912 (21) Determinación complejométrica de zirconio en sólidos, soluciones y pieles curtidas, ambos en presencia o ausencia de cromo. K.C. Montgomery y J.G. Scroggie. J. Soc. Leath. Trades Chem. 1970, 54 (10) 361-364.

Se hierve primero la muestra con  $H_2SO_4$  10N, para despolimerizar cualquier especie polinuclear de Zr presente (cf. Pilkington y Wilson. Analyt. Abstr., 1967, 14, 1932) Se descompone luego cualquier material orgánico presente, por oxidación con  $HNO_3$ . Después que el  $HNO_3$  sin reaccionar se ha eliminado, se calienta la solución y se titula con solución de EDTA, con naranja de xilenol como indicador hasta un color naranja pálido. Se agrega solución de amoníaco 7N, se hierve para eliminar el exceso de amoníaco y se continúa la titulación hasta color amarillo limón. El Cr trivalente no interfiere en la determinación del Zr y puede ser determinado subsecuentemente en la misma solución. El Cr se oxida por ebullición con  $H_2SO_4-HClO_4-HNO_3$  hasta Cr (IV), el cual puede titularse con  $Na_2S_2O_3$  (SLTC. Métodos oficiales de análisis; SL C8, 1966). El método es rápido, confiable y más conve---

niente que los procedimientos gravimétricos alternativos.

1758 (21) Determinación espectrofotométrica y radioquímica de zirconio por extracción selectiva con ácido N-fenil-benzohidroxámico. Robert Villarreal, et al. *Analyt. Chem.*, -- 1970, **42** (12), 1419-1423.

Se extrae el Zr cuantitativamente como su complejo con este reactivo (solución al 2% en etanol), en benceno de un medio acuoso que contenga carbonato de amonio como solución reguladora y  $\text{CN}^-$ , citrato, agua y ácido mercaptoacético como enmascarantes, ajustar el pH de 7.8 a 8.0. El Zr se reextrae luego en  $\text{HCl}$  0.1M- $\text{HBF}_4$  0.03M y se convierte al complejo de 8-hidroxiquinoleína que es extraído a pH 9 en xileno, para medir la extinción a 390 nm contra un testigo. El rango óptimo de trabajo es de 8 a 55  $\mu\text{g}$  de Zr por 10 ml de xileno. El coeficiente de variación fue de  $\pm$  1.3% para 0.05% de Zr en aleaciones de uranio (20 determinaciones). De 60 metales probados solamente el  $\text{Hf}^{+4}$  interfiere seriamente y no puede enmascarse. En cantidades de miligramos los aniones comunes no interfieren, pero el EDTA enmascara al Zr. El método es aplicable a combustible irradiado, a desechos radioactivos y a aleaciones estructurales. Se describe un procedimiento rápido para la determinación química de  $^{95}\text{Zr}$ . El rendimiento químico es de 98 a 100%.

2399 (20) Determinación fotométrica de zirconio con N-metilnabasina - $\alpha$ '-azo-3,4-dimetilfenol {2-[3-(1-metilpiperidin-2-yl)-2piridilazo]-3,4-xileno}. K. Rakhmatullaer, et al. -- Referat. Zh., Khim., 19GD 1970, (15) Abtrs. No. 15G128.

Se forma un color rojo-violeta inmediatamente por la interacción del  $ZrO^{+2}$  con el agente titulante (I) en medio débilmente ácido y es apropiado para la determinación de Zr, a un pH óptimo de 1 a 1.5 y con exceso 4 veces mayor de I, el color es estable por lo menos durante 3 días. El máximo de absorción del complejo es de 400 nm; la relación de Zr a I en el complejo es de 1:2 y el coeficiente de extinción molar es 12,500. La ley de Beer se cumple para concentraciones de Zr de 0.2 a 4  $\mu$ g por ml; el error fue de 3 a 4%.

Procedimiento.- A la solución problema se agrega 1 ml de I etanólico al 5mM y se diluye la solución a 25 ml con  $H_2SO_4$  y se mide la extinción contra un testigo. No interfieren en la determinación del Zr los siguientes elementos: 400 a 500 veces más de Zn, Mg, Ce (III), Cr (III), Cd, o Th; 100 a 200 veces mayor cantidad de Al, Mn U (IV), Hg (II), - In ó Tl (en presencia de HCl); 20 a 30 veces mayor cantidad de Ni, Mo (VI), Ga, Sn (IV), Be o Ge; 10 veces más de Sb (III), Nb (V) o Ti o metales alcalinos.

El Cu, Bi Pb (alrededor de 1 mg) pueden enmascararse con 3 a 10 ml de tiourea al 5%. El Fe (III) (25 mg) con el ácido ascórbico y Hf (35 mg) con 0.5 ml de ácido cítrico al 1%. - los precipitados obtenidos en presencia de Ba, Ca, Sr o Pb se filtran y lavan con  $H_2SO_4$  0.1N. El método es apropiado para análisis de minerales y aleaciones.

1 9 7 2

3095 (23) Uso del ácido N-fenilcinamohidroxiamínico en química analítica II.- Precipitación del zirconio y su separación del fierro, aluminio y cromo. Ostrounov. E. A. y Kulombegashvili, V. A. Zh, analit. Khim., 1971, 26 (6), - - - - - 1111-1116.

A 100 ml de la solución problema ( $\approx$  1N en  $H_2SO_4$  y contenido de Zr menor de 50 mg como  $ZrO_2$ ) agregar 10 g de  $(NH_4)_2SO_4$  -- (para mejorar la separación del fierro) y tratar la solución con  $Na_2S_2O_3$  en pequeñas porciones hasta que el Fe esté completamente reducido. Calentar la solución a  $70^\circ$  u  $80^\circ$ , agregar una solución etanólica al 0.95% del reactivo titulante, a gotas, con agitación (10 ml más del reactivo por 10 mg de --  $ZrO_2$ ), enfriar a temperatura ambiente y filtrar, lavar el precipitado con  $H_2SO_4$  N que contenga un poco de  $Na_2S_2O_4$  y luego -- agua, calcinar el residuo y pesar como  $ZrO_2$ .

206 (23) Determinación gravimétrica de zirconio en concentrados de zirconio y "sílico - zirconio", con ácido mandélico. - Silaeva, E. V. et al. Referat. Zh., Khim., 19GD, 1971 (14). Abstr. No. 14G176.

Se descompone 0.1 g de la muestra del concentrado por fusión con  $Na_2B_4O_7 - Na_2CO_3$  (2:1) a  $1000^\circ$  y la solución final se -- prepara en HCl 4N. Esta solución se calienta a  $80^\circ$ , luego -- se trata con ácido mandélico al 15% y se deja toda la noche. El precipitado de mandelato de zirconio se filtra, lava y -- calcina a  $1100^\circ$  y se pesa como  $ZrO_2$ .



Para sílico-zircón, la muestra se descompone con - - - - -  
 $H_2SO_4$ -HF- $HNO_3$ , se evapora la solución para eliminar el - -  
 $H_2SO_4$ , el residuo se diluye con HCl y el Zr se precipita -  
como se describe.

486 (23) Determinación de zirconio en materia biológica,  
por espectrometría de absorción atómica. Grossman, V. B.  
Inglis, A. S., *Anal. Chem.*, 1971, 43 (13). 1903-2905.

En este método de determinación de Zr, se mejora la sensi-  
bilidad en presencia de Hf y  $FeCl_3$ . Esto fue aplicado a -  
la determinación de Zr en pieles curtidas. La muestra ---  
(20 ng) se disuelve en 4 ml de solución de  $FeCl_3$  al 3% en  
HF al 4% y luego se diluye a 5 ml con la misma solución.  
El Zr se determina bajo condiciones similares a las usadas  
por Amos y Willis (*Analyt. Abstr.* 1967, 14, 7284). Los re-  
sultados en una variedad de muestras están de acuerdo con -  
los valores esperados.

1383 (23) Determinación fotométrica de zirconio en muestras  
naturales (minerales) con picramina-épsilon. Dedkov, Yu, M.  
et al., *Zav. Lab.*, 1971, 37 (12), 1411-1412.

En HCl M, el Zr forma un complejo 1:2 con este reactivo [ácido  
8-hidroxi-7-(2-hidroxi-3,5-dinitrofenilazo)-naftalen-1,6-di-  
sulfónico] (I), con máximo de absorción a 540 nm (la absor-  
ción del reactivo es a 496 nm). Exceso de 100 veces mayor de  
los elementos que interfieren comúnmente, excepto el Hf y Nb  
pueden enmascararse con tiourea, hidroxilamina, ácido tartári  
co y ácido ascórbico.

Procedimiento.- La muestra (0.1 a 0.3 g) se funde con 3.5 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  más 2 g de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , el producto de la fusión se calienta con agua, la solución se filtra y la materia insoluble se lava con  $\text{NaCl}$  acuosa al 2% y se disuelve en  $\text{HCl}$  (1:1) más agua para producir una solución de  $\text{HCl}$  1M. Una alícuota que contenga de 0.3 a 50  $\mu\text{g}$  de Zr se trata con  $\text{HCl}$  6M (suficiente para producir una concentración de ácido 1M después de las adiciones subsecuentes y de las diluciones), 150 a 200 mg de ácido ascórbico (para reducir el  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ), 3 ml de ácido tartárico acuoso al 15% y 1.5 g de cloruro de hidroxilamonio (para enmascarar el V) 10 ml de tiourea al 10% (para enmascarar al Cu, Mo ó Cr) y después de 10 min 1 ml de I al 0.1%. Se diluye la solución a 25 ml y se mide la extinción a 575 nm contra un blanco.

282 (23) Determinación espectrofotométrica de Zr y Ti en aceros, con arsenazo III. Pakalns, P. Analytica, Chim. Acta, 1971, 57 (1), 51-57.

Las muestras (0.5 g) se disuelven en  $\text{HCl-HNO}_3$  dil. y se separa al Zr de la mayoría de los metales que interfieren en una solución diluida de  $\text{HClO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ , con cupferrón. Algo de Fe se precipita también y éste sirve como colector para el Zr, la recuperación del cual es de 97%. El precipitado se calcina, primero solo y luego con  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . El producto de la fusión se hierve con agua, el precipitado separado se hierve con  $\text{HCl}$  8M y se filtra la mezcla. Una alícuota del filtrado ácido que contenga 15 a 25  $\mu\text{g}$  y menos de 2.5 mg de Ti, se diluye y ajusta a 8M en  $\text{HCl}$  y se determina el Zr espectrofotométricamente a 665 nm con arsenazo III. La  $\epsilon$  del complejo es 141,000. El Ti en grandes cantidades interfiere pero con una muestra de 0.5 g se pueden determinar 2 ppm de Zr en presen--

cia de 1% de Ti y 5 ppm en presencia de 2.5% de Ti. Se describe un método para corregir la presencia poco probable de Th. El Zr se determinó en varios aceros tipo. El Ti puede ser precipitado con cupferrón para separarlo de los elementos aleantes en aceros inoxidable, como paso preliminar a esta determinación, como peróxido complejo.

1452 (23) Determinación de zirconio en acero. Ratcliffe. D. B. y Byford, C. S. Analytica chim. Acta, 1972, 58 (1), - - - 223-227.

Disolver 1 g del acero en 15 ml de agua regia, agregar 5 ml de  $\text{HClO}_4$  conc. y calentar, luego enfriar, diluir y filtrar. Lavar el residuo y combinar el filtrado y los lavados, diluir a 100 ml (sol. A). Calcinar el residuo a  $800^\circ$ , enfriar, agregar 2 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. y 5 ml de HF al 40%, calentar a sequedad y fundir con 2 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Disolver el producto en 100 ml de  $\text{HNO}_3$  (7:3) y extraer 10 ml de esta solución y 10 ml de solución A (después de agregar 1 ml de  $\text{NaNO}_3$  al 40% y 4 ml de  $\text{HNO}_3$ , para evitar la interferencia debida a  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  y  $\text{Mn}^{\text{VII}}$ ) durante 5 min, con 5 ml de óxido de trioctilfosfina - 0.1M en ciclohexano. Agitar la fase orgánica separada con 25 ml de  $\text{HNO}_3$  7M para eliminar Ti y Mo y agregar 10 ml de alcohol isopropílico, 5 ml de violeta de catecol al 0.015% en alcohol isopropílico y 5 ml de piridina a 1 ml de esta fase. Diluir la solución a 25 ml con alcohol isopropílico y después de 15 min, medir la extinción a 655 nm. La gráfica de calibración es rectilínea, para un rango de 0 a 25  $\mu\text{g}$  de Zr en 2 ml de solución final. De 40 elementos probados, solo el Au, Th, U y Hf interfieren. Para un acero estandar conteniendo 0.094% de Zr, el coeficiente de variación fue de  $\pm$  ---

1.68%; se obtuvo un valor medio de 0.95%.

1365 (23) Estudio polarográfico de azul de metiltimol y sus complejos con zirconio: Determinación de zirconio en rocas de silicato, usando un electrodo de platino rotante. --- Tserkovnitskaya, I.A. y Borovaya N.S., Referat. Zh., Khim., 19GD, 1971, (17), Abstr. No. 17G85.

Se muestra que a pH de 1 a 3 y con KCl 0.1M como electrolito base, el  $E_{1/2}$  para el azul de metiltimol (I) permanece casi constante. ( $\approx 0.90V$ ). En la oxidación del complejo Zr-I en el electrodo, en presencia de I en exceso, se observan 2 curvas, una para el complejo y una para I. El  $E_{1/2}$  para el complejo, aumenta (por ejemplo de 0.67 a 0.80 V a pH 1) con la concentración de Zr; la relación entre la corriente de difusión máxima para el complejo y la concentración de Zr se ha aplicado a la determinación de Zr en rocas de silicato. La muestra (0.5 a 1.0 g) se descompone con  $HF-H_2SO_4$ , se evapora la solución a sequedad, se funde el residuo con  $K_2S_2O_7$ , el producto de la fusión se lava con HCl (1:1) y el Zr se precipita de la solución como su bencenarzonato. El precipitado se convierte a un hidróxido y éste se disuelve en HCl 5N. -- Una alícuota de esta solución se trata con solución de I y solución de KCl y se diluye apropiadamente para la polarografía.

1527 (22) Morin como precipitante. Determinación de zirconio. Bosch Reig, F y Burriel Marti. F. Infcción Quim, analit pura apl. Ind. 1971, 25 (3) 86-90.

El Zr (IV) fue precipitado con morin en  $H_2SO_4$  y el precipitado se lavó, calcinó a  $900^\circ$  y pesó como  $ZrO_2$ . Se encontraron las condiciones óptimas: concentración de  $H_2SO_4$  2M, relación de morin a  $ZrO_2$  de más de 11.7, lavar el precipitado con  $H_2SO_4$  0.1M conteniendo 20% de etanol. Las interferencias causadas por Ti, cuando la relación de  $TiO_2$  a  $ZrO_2$  es mayor de 1:2 pueden evitarse por una segunda precipitación después de redissolver el precipitado inicial en amoníaco dil.

1602 (22) Determinación de zirconio en vidrios, cerámica y refractarios con ácido 4-bromomandélico. Su, Yau-Sin y Campbell, D. E. Analytica, chim., Acta. 1971, 55 (1), 265-268.

Descomponer la muestra total (5 a 50 mg de  $ZrO_2$ ) por calentamiento con  $H_2SO_4$ -HF y evaporar a sequedad en una placa caliente. Agregar 6 ml de  $H_2SO_4$  9M y otra vez evaporar a sequedad. Si la muestra contiene sulfatos insolubles, calentar el residuo con  $H_2SO_4$  9M ( $\approx$  9 ml durante 5 a 10 min, agregar 100 ml de agua, digerir sobre vapor de agua, filtrar los sulfatos insolubles y evaporar el filtrado a sequedad. Calcinar este o el residuo original con un soplete y luego fundirlo con 10 a 15 veces su peso de  $Na_2CO_3$ - $Na_2B_4O_7$  (2:1). Disolver el producto de fusión en 40 ó 50 ml de HCl 6M, diluir la solución a 80 ml, agregar ácido 4-bromomandélico 0.1M (20 ml + 4 ml para cada 10 mg de  $ZrO_2$ , en exceso de 50 mg) y digerir la mezcla a  $90^\circ$  durante 20 min, enfriar a temperatura ambiente, filtrar el precipitado, lavarlo con agua fría, calcinarlo a  $1000^\circ$  y pesarlo como  $ZrO_2$ , los fosfatos deben ser eliminados por extracción del producto de la fusión de  $Na_2CO_3$ - $Na_2B_4O_7$  con agua. El residuo sólido se funde otra vez con  $Na_2CO_3$ - $Na_2B_4O_7$  (2:1). Las muestras de bajo

contenido en  $\text{SiO}_2$  pueden descomponerse directamente por fusión con la misma mezcla; cantidades menores de  $\text{SiO}_2$  pueden eliminarse por tratamiento con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -HF después de la calcinación del precipitado del 4-bromo mandelato de zirconio. Se muestra la separación efectiva del Zr en una amplia gama de otros elementos, por un examen espectrográfico del  $\text{ZrO}_2$  aislado finalmente. Los resultados en 11 tipos de vidrio, cerámica y refractarios coinciden con los valores obtenidos por otros métodos.

1580 (22) Determinación espectrofotométrica de zirconio en aceros de bajo contenido en carbón. Mather, D.M. et al. --- Analust, Lond., 1971, 9, 393-397.

Después de un procedimiento en el cual el material insoluble en  $\text{HNO}_3$ -HCl se trata con HF, se funde con  $\text{KHSO}_4$  y se agrega a la solución principal, el Zr se precipita con ácido bencenarsonico. El precipitado se calcina, el óxido crudo producido se funde con  $\text{KHSO}_4$  y el producto de la fusión se disuelve en 10 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4.5M y se diluye a 50 ml. A una alícuota de 2 ml de la solución se agregan 4 ml de ácido mercaptoacético al 2%, luego se agrega 5 ml de eriocromo cianina R al 0.13% (mordente azul C.I. 3) Después de 5 min se agregan 5 ml de solución reguladora [ 1% de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 0.75% de cetamina policíclica (Anchem Products INC., Ambler, Pa., U.S.A.) y 25.5% de acetato de amonio, el pH ajustado a 7.4 con  $\text{NH}_3$  acuoso o ácido acético . La solución se diluye a 50 ml y después de 15 min se mide la extinción a 590 nm. La interferencia por 0.2% de Ti se supera parcialmente por separaciones repetidas con ácido bencenarsonico. El método se aplica a contenidos de Zr de 0.001 a 0.1 %. La precisión es de 0.003%.

102 (22) Determinación polarográfica de zirconio (IV) como su 8-hidroxi-7-nitroquinolina sulfonato., S.L. Gupta y P.S. Raghavan. Indian. J. Chem, 1970, 8 (11), 1033-1034.

La solución prueba conteniendo de 0.25 mM a 1mM en  $ZrOCl_2$  y 0.4M en HCl se mezcla con solución reguladora de HCl-KCl --- (pH de 1.5) y se agrega solución de ácido 7-nitroquinolina-6-sulfónico (I) hasta precipitación completa del Zr. La mezcla se guarda por 1 h a 50<sup>0</sup>, luego se filtra y se lava el precipitado con solución reguladora. Se disuelve el precipitado en el mínimo volumen de solución de NaOH 0.1N. Se ajusta el pH a 8.5 con  $H_3BO_3$  y se ajusta el volumen hasta que la concentración de I sea menor de 1.1 mM. Después de desoxigenar la solución se somete a polarografía de 0 a 1.0V contra un E.S.C., para determinar I asociado con el Zr tomando en cuenta la reducción de la curva del grupo nitro. El precipitado tiene la composición ZrI. No hay interferencia por U (VI), Al, Pr, - Sm, La, Lu, Yb, Er, Gd, Nd y Th, aún en cantidades 20 veces - mayores que la del Zr. Hay interferencia por Ba, Ca, Sr, --- Mn (II), Cd, Zn, Co, Ni y Cu (II) en concentraciones mayores al 2% de la del Zr, el error es menor de 2%.

3861 (22) Determinación polarográfica indirecta de zirconio (por medio del ácido fumárico: aplicación a aleaciones de cobre)., Tserkovnitskaya. I.A., et al., Vest. Leningr. gos. --- Univ., 1971, (16), Fiz. Khim., (3), 152-154.

El Zr se separa de la mayoría de los otros metales por precipitación con ácido fumárico en un medio de HCl 0.25N. El precipitado ya lavado se disuelve en HCl 10N y el ácido fumárico se determina por la altura de una curva polarográfica ( $E_{1/2} = -0.4$  a  $-0.65$  V contra un E.S.C.), dependiendo de la concentra-

ción del ácido; en  $H_2SO_4$  ó  $HCl$  de 1N a 4N.

Procedimiento.- Para Zr en aleaciones de Cu.- La muestra se descompone con  $HNO_3$  (1:1) y la solución se filtra. El material insoluble se calcina y se funde con  $NaOH$  más  $KNO_3$ , el producto de la fusión se disuelve en  $HNO_3$  dil. y esta solución se agrega a la solución principal. Se ajusta la acidez 0.3N ó 0.4N por adición de  $NH_3$  acuoso y la solución hirviente se trata con 50 ml de ácido fumárico al 2%. El precipitado se filtra de la solución fría y se lava con agua para eliminar el ácido fumárico, luego se disuelve en  $H_2SO_4$  10N caliente, se diluye la solución a 50 ml con  $H_2SO_4$  10N, una alícuota (de 1 a 10 ml) se diluye a 25 ml hasta que la concentración final del ácido sea de 1N a 4N, se desoxigena y se somete a polarografía.

3084 (22) Determinación fluorimétrica de trazas de Zr con quercitina sobre papel filtro., Desai, S. R. y Sudhalatha, K. *Analytica chim. Acta*, 1971 **55** (2), 395-399.

Se determinó el Zr esparciendo 5 ml de solución sobre papel filtro junto con 10 ml de quercitina al 0.03%. Se lavan los puntos 4 veces con 20 ml de  $HCl$  0.02N, se seca en estufa y se mide la fluorescencia de los puntos centrales. El método se usó para contenidos de Zr de 0.05 a 0.25  $\mu$ g. De las principales interferencias todas menos el Mo, W, V, Nb y Sb fueron eliminados de las manchas en la estufa. El complejo quercitina-Zr tiene máximo de excitación y emisión a 435 nm y a 485 nm respectivamente. Se describen procedimientos para muestras de rocas y monazita.



1 9 7 3

744 (24) Estudio de la extracción y fotometría de la reacción del Zr con magnesón IRBA., Abasov, G. A. y Gasanov D.G., Referat. Zh., Khim., 19GD, 1972, (11). Abstr. No. 11G90.

Con este reactivo [ácido 5- cloro- 2 hidroxil- 3 (2 hidroxil-naftilazo) bencensulfónico] (I). El Zr a pH de 0 a 6 forma un complejo colorido que puede extraerse en butanol y es apropiado para la determinación fotométrica del Zr. El máximo de absorción del complejo es a 520 nm y el del reactivo I es a 500 nm, se hace la medición a 570 nm. La ley de Beer es obedecida para 9 a 90  $\mu$ g de Zr en 10 ml de extracto. No interfieren el Al, Ge, Pb, Cd y U (V). El Cu (II), Co, Fe (III), Th, Ga, W (VI), Hf y F sí interfieren, pero el Cu y el Fe pueden enmascararse con ácido mercaptoacético y con hidrazina, respectivamente.

2767 (24) Determinación fotométrica de Zr con colorantes orgánicos, Solokova, L.S. y Shchemeleva, G.G., Referat. Zh., Khim., 19 GD, 1972, (15) Abstr. No. 15G80.

El violeta de cromo ácido K (mordente C.I. 5)(I) se propone como reactivo para el Zr con el que forma un complejo 1:1 en medio de HCl 0.5N. El valor E es 5500 y la ley de Beer es obedecida con 5 a 40  $\mu$ g de Zr en 25 ml.

Procedimiento.- A la solución prueba agregar HCl 2N para dar una acidez total de 0.5N, luego agregar 1 ml de solución de I al 0.03% en agua-acetona (1:1) y diluir la solución a 25 ml con agua. Medir la extinción a 560 nm contra un blanco. Son toleradas cantidades más o menos grandes de Re, Sc, Pb, Cd, Th, Cu, Zn, Ge y Ni. Una comparación de I con el violeta de catecol, picramina R y clorosulfofenol S (II) muestran

que la reacción de Zr con II es la más sensible y que la -- reacción con I es la más selectiva.

742 (24) Determinación espectrofotométrica directa de Zr en productos de Ti, con galocianina MS (azul mordente C.I. 10), Pal'nikova, T.I. et al., Referat. Zh., Khim., 19GD, 1972, -- (10). Abstr. No. 10G141.

La muestra (0.1 g de la aleación de Ti-Zr) se disuelve en 20 ml de HCl ( $d=1.09$ ), se agregan 5 ml de cloruro de hidroxilamina al 5% y se diluye la solución a 50 ml con HCl. A una alícuota de 2 a 10 ml se agregan 25 ml de HCl 6N y 5 ml de Galocianina MS al 25%, se diluye la solución a 50 ml con --- HCl 6N y se mide la extinción a 610 nm (con celda de 0.5 cm) contra un blanco que contenga 0.5 mg de Zr. No hay interferencia por exceso de 300 veces la cantidad de Ti, 50 veces - exceso de Fe (III) ó V (V) ó 25 veces exceso de Mo (V).

789 (25) Determinación fluorescente del zirconio con 4 sali sildenamino antipirina. Tlipov. Sh. T., et al., Referat. Zh, Khim., 19GD, 1972, (21) Abst. No. 21G74.

Se describe un método para determinar Zr en concentraciones de 0.3 a 10  $\mu$ g por ml, por fluorimetría del complejo formado con este reactivo. La solución problema (arriba de 10 ml) se mezcla con 1 ml del reactivo mM, el pH de la mezcla se ajusta a 1.5 con HCl, la solución se diluye a 25 ml y se mide la --- fluorescencia a 554 nm (excitación a 366 nm). Siempre que se use una solución enmascarante que contenga EDTA, NaF, tartrato y  $Na_2S_2O_3$ , los siguientes elementos no interfieren (la relación del elemento al Zr se muestra en el paréntesis). Co ó

Fe (150); Ni, Pb ó Th (50); Ti, Mo ó W (10); Hf (1). Se ---  
probó el método para mezclas que contienen 0.5 a 3.5 % de Zr,  
0.5 % de Hf y de 5 a 58 % de W, Ti, Mo, Fe, Sn, Pb, Bi, Cr, -  
Tl, ó Mg.

788 (25) Aspectos analíticos de ácidos orgánicos. VIII. De-  
terminación gravimétrica de zirconio con el ácido 1-naftilacé-  
tico. Pande. C.S. y Misra, G. N., Z. analyt. chem., 1972, ---  
262 (5), 365.

Calentar a ebullición la solución muestra conteniendo 0.01 g  
de Zr por ml, agregar 5 g de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  por 100 ml de solución; -  
ajustar la acidez a 0.3N en HCl, agregar lentamente 1-naftil  
acetato de potasio al 2% y calentar lentamente a baño María  
durante 30 min, filtrar en papel filtro No. 42, lavar el pre-  
cipitado con solución de 1-naftilacetato de potasio al 1%, -  
secar, calcinar y pesar el  $\text{ZrO}_2$ , hay interferencia por  $\text{Sn}^{+2}$ ,  
 $\text{Ti}^{+4}$  y  $\text{Be}^{+2}$ , el  $\text{VO}_2^{+2}$  y el  $\text{Co}^{+3}$  pueden eliminarse por preci-  
pitación doble.

3763 (25) Determinación espectrofotométrica de zirconio con  
solocromo azurina BS (mordente C.I. azul 1). Tandon, S.N. -  
et al. Zh. analit. Khim., 1973, 28 (2), 382-385.

Este reactivo forma un complejo (ligando metálico) 1:2 con  
el Zr (IV) en solución reguladora de acetato a pH de 4.5 a -  
5.5, el complejo tiene un máximo de absorción a 545 nm - - -  
( $\xi = 10,900$ ); el color es estable durante 4 h y la ley de ---  
Beer se cumple para 1 a 4.4  $\mu\text{g}$  de Zr (IV) por ml. No inter-  
fieren 20 veces exceso de  $\text{Ag}^{\text{I}}$ ,  $\text{Hg}^{\text{II}}$ , Zn, Cd, Ni,  $\text{As}^{\text{III}}$ , - -  
 $\text{Sb}^{\text{III}}$ , La,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CrO}_4$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$  ó

salisilato. El  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ ,  $\text{V}^{\text{IV}}$ ,  $\text{U}^{\text{VI}}$  y  $\text{Mo}^{\text{V}}$  pueden enmascarar se con cloruro de hidroxilamonio,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y  $\text{Cr}^{\text{III}}$  con  $\text{Cn}^-$  y el Al y  $\text{Bi}^{\text{III}}$  con salisilato. Interfieren también trazas de  $\text{Th}^{\text{IV}}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_4^{-3}$ . Los errores relativos para la determinación de  $\text{Zr}^{\text{IV}}$  se dan en un rango de concentraciones menores de 1%.

129 (25) Aplicaciones analíticas del compuesto iónico formado entre el complejo de Zr con el ácido benzoico y la rodamina B (violeta básica C.I. 10). Bel tykova. S. V. et al. -- Zh. analit. Khim., 1972, 27 (1), 191-194.

Procedimiento.- A una solución de los óxidos mezclados (1 mg por ml) con 5 ml de  $\text{HCl}2\text{M}$ (5ml), agregar 0.3 ml de solución de hexamina al 40%, 0.15 ml de ácido benzoico etanólico al 20%, 0.5 ml de  $\text{NaF}$  acuoso al 0.04% y 0.2 ml de rodamina B al 0.5 %. Diluir la mezcla con solución reguladora de glicina (pH3) a 5 ml, extraer con 5 ml de benceno y después de 1 h, medir la extinción del extracto a 553 nm y compararlo con la del testigo. Determinar el contenido de Zr en una gráfica de calibración. La mayoría de los metales son tolerados, pero el  $\text{U}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ,  $\text{W}^{\text{VI}}$ , y  $\text{Fe}$  causan considerable interferencia. La sensibilidad es 0.3% de  $\text{ZrO}_2$  en una mezcla de los óxidos.

1543 (25) Determinación de Hf por espectrografía de emisión en dióxido de zirconio. Stemplel, G. D. Appl. Spectrosc., 1973, 27 (2), 129-132.

El Zr se convierte a sus óxidos por calcinación a  $900^\circ$ . El

óxido (9 partes) se mezcla con polvo de grafito (4 partes) y con 0.7 g de la muestra se forma una píldora y se coloca en la cavidad de un electrodo de grafito (El electrodo contrario tiene forma cónica) y se excita por medio de una descarga de c.a. durante 30 seg. El espectro se toma fotográficamente. La relación de intensidades de las líneas de Hf a  $2641.41 \text{ \AA}$  y Zr  $2653.18 \text{ \AA}$ , se usa para calcular el contenido de Hf de la muestra por comparación con las relaciones de intensidades obtenidas con píldoras que contienen cantidades conocidas de  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{HfO}_2$ , el coeficiente de variación es de 9.7 %.

3105 (25) Determinación espectrofotométrica de zirconio en aleaciones de níquel (conteniendo también tungsteno, niobio y titanio). Il'ina, L.I., Lab., 1973, 39 (4), 410.

La muestra (0.25 a 1 g) se disuelve en 60 ml de HCl 1:1 con adición a gotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  acuosa al 30%, luego se diluye la solución con 100 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ , se trata después con 15 a 20 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30%. Después en presencia del precipitado de hidróxidos de W y Nb, se precipita el Zr con 20 a 25 ml de ácido bencenarsónico al 5% (I) (calentando previamente a  $60^\circ$ ) y pulpa de papel, se calienta a baño María por 3 h. La mezcla de precipitados se filtra y lava con HCl al 1% que contenga I al 0.1% luego se calcina y funde con 1 g de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  y 5 a 6 gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . El producto de fusión ya frío se disuelve en 3 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y se diluye a 100 ml con agua más 2 a 3 gotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30%. Una de 2 alícuotas iguales (conteniendo 50  $\mu\text{g}$  de Zr y diluidos si es necesario a 20 ml con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M), se trata con 0.2 ml de EDTA 0.05M. Para enmascarar al Zr y para servir como solución de refe--

rencia. Cada alícuota se trata luego con 1 ml de naranja de xilenol al 0.1%, y se diluye con agua a 50 ml (cada solución debe ser 0.2M en  $H_2SO_4$ ). Después de 15 ó 20 min se mide la extinción a 535 nm.

131 (25) Determinación potenciométrica de zirconio con cupferrón. Ivanova, Z.I. y Rivina, V. Ya. Zh. analit. Khim., - 1972, 27 (1), 189-191.

El método se basa en la titulación de una solución de - - -  $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2O$  en solución con  $H_2SO_4$  dil., con cupferrón --- 0.1M. Se usa un electrodo de oro como indicador y un E.S.C. Bajo estas condiciones queda suprimida la hidrólisis y el Zr se encuentra como Zr (IV). Se investigan los efectos de acidez del medio y la presencia de iones extraños sobre la exactitud de los resultados. Se obtienen los mejores resultados para la titulación de  $\approx 2$  mg de Zr en 25 ml a 50 ml de - - -  $H_2SO_4$  M (con un error relativo de 1.5%). No interfieren --- exceso en 4 partes de Sn (II) ó Fe (III) y exceso de 10 partes de Ni ó Cr (III). El método se usa para analizar una -- mezcla de composición similar a la del zircaloy.

1 9 7 4

817 (26) El reactivo 2,6,7-trihidroxi-9-(2-quinolil)xanten-3-1 (2 quinolilfluorona) y sus aplicaciones en la determinación espectrofotométrica del zirconio. Asmus, E., y Klank. W., Z. Analyt. Chem., 1963m 265 (4), 260-266.

Se describen la preparación y propiedades del reactivo (I) y se dan los espectros de absorción (400-600 nm) para I y sus complejos con Mo y con Zr en medio acuoso metanólico. Para la determinación de Mo, es menos apropiado I que la metil -- fluorona. Pero el complejo Zr-I 1:4 es útil para la determi nación espectrofotométrica del Zr.

Procedimiento.-- A la solución problema (2 a 10 nmoles de Zr por ml) en 15 ml de HCl N agregar 5 ml de acetato de sodio - 2M seguido por 5 ml de Luviskol K90 al 30%, diluir a 35 ml, agregar 5 ml de I mM y diluir a 50 ml. Después de 60 min, -- medir la extinción con iluminación de vapor de Hg y un fil-- tro de Hg 546. Para el rango de 0.4 a 2 nmoles por ml, se -- usan 14 ml de solución prueba. El acetato de sodio se reem-- plaza con metanol y 5 ml de I mM es reemplazado por 10 ml de I 0.1 mM. Hay interferencia por presencia de Mo, Sb, Sn y -- Ge. Los coeficientes de variación van de 0.5 a 2.8%.

91 (26) Extracción y determinación espectrográfica de zirco nio, usando el 1,1- diantipirininheptano. Petrov, B.I. et al. Zh. Analit. Khim., 1973 28 (3), 505-509.

El zirconio (más de 2  $\mu$ g por g de muestra) puede extraerse -

cuantitativamente de un medio de HCl de 8 a 9 M con exceso - 10 veces mayor del reactivo en  $\text{CHCl}_3$  ó dicloroetano. No interfieren el torio, Sc, Y, Ti<sup>III</sup>, V<sup>IV</sup>, Cr<sup>III</sup>, Ni, Be, Mg, Al y lantanoídes. El Sn, Cd, Ga, In, Tl, Sn, Bi, U y Fe pueden extraerse antes y ser separados en un medio de HCl - 2M. Para el análisis el  $\text{CHCl}_3$  se extrae con petróleo ligero y este extracto se aplica directamente a un electrodo de carbón sin mineralización previa; se usa el Tl como patrón interno. Se determinó Zr (aprox. 5 ppm) en 10 diferentes metales. con un coeficiente de variación de 14.3%.

94 (26) Estudio de los complejos fluorescentes de Hf con quercitina en soluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y HCl. Pilipenko A.T. et al. Zh. Analit. Khim., 1973, 28 (3) 510-515.

Se encontraron condiciones óptimas para la determinación fluorimétrica del Hf<sup>IV</sup> con quercitina, para la formación del complejo con el reactivo 60  $\mu$ M en un medio de HCl 7M metanol al 3% y para la medición de la fluorescencia a 501 nm (extinción a 436 nm). La sensibilidad del método es de 0.05  $\mu$ g de Hf (IV) en 5 ml de solución final, la gráfica de calibración es rectilínea para 0.6  $\mu$ g de Hf (IV) en los 5 ml. Un exceso 2 veces mayor de Zr (IV) no interfiere.

92 (26) Medición de la relación zirconio a hafnio en muestras geológicas por espectrometría de masa de impacto electrónico. Learly, J.J. et al., Analyt. Chem., 1973, 45 (1) - 1269-1271.

Después de fundir la muestra con  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  y de la disolución del producto de fusión se elimina el  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  y los -



iones de Zr y Hf con una columna corta de resina AG50W-X8 (100 a 200 mallas de la cual el Zr y el Hf son eluidos con HCl 5M. Los dos metales en este eluido fueron convertidos a sus quelatos volátiles con el anión (I) de 6,6,7,7,8,8,8 heptafluoro-2,2-dimetiloctano-3,5 diona por el procedimiento descrito por Tsuge et al. (Analyt Abstr., 1973, 25, 1527). Las mediciones por espectroscopía de masa se hacen con un instrumento de doble foco equipado con analizador de inserción directa y un interruptor de pico; la temperatura de la cámara de iones fue de 225° y los voltajes de aceleración de electrones y de iones fueron de 70V y de 6kV, respectivamente; por la integración computada de los picos para <sup>90</sup>Zr, la relación de Zr a Hf fue determinada con un coeficiente de variación de aproximadamente 2%.

1900 (27) Determinación de Hf en presencia de Zr, con cupferrón, ácido mandélico o ácido sulfosalicílico. Karlysheva, K.F. et al. Ukr. Khim. Zh., 1974, 40 (2), 193-196.

Se describen 3 métodos rápidos (2 a 4 h) de moderada aproximación, apropiados para su uso en un control continuo en plantas de separación de Hf. 1) A una solución que contenga una cantidad conocida de óxidos en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M se agrega cupferrón 0.1M en exceso. El cupferrón se consume en la solución filtrada se precipita con FeCl<sub>3</sub> 0.01M en HNO<sub>3</sub> 0.1M y el precipitado se extrae con CHCl<sub>3</sub>. La extinción del cupferrato de hierro en el extracto se mide a 415 nm (celda de 1 mm), se calcula la equivalencia de cupferrón al Hf y Zr y el valor se substituye en una ecuación para encontrar de HfO<sub>2</sub>. 2) A una solución que contenga una cantidad conocida de óxidos en

$\text{HClO}_4$  M se agrega ácido mandélico 0.2M en exceso, a la solución filtrada se agrega  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  0.08M en  $\text{HClO}_4$  2.6M y se mide la extinción del mandelato de fierro en la solución a 334 nm (celda de 10 mm). El ácido mandélico equivale al Hf y Zr calculado y substituido en una ecuación dada para encontrar el contenido de  $\text{HfO}_2$ . 3) A una solución de los óxidos en HCl 0.5M se agrega ácido sulfosalicílico 0.3 a 0.4 M, se filtra el precipitado, se seca a  $80^\circ$  y se pesa como sulfosalicilatos, luego se calcina a  $900^\circ$  y se pesan como óxidos. - Ambos valores se substituyen en una ecuación para encontrar el  $\text{HfO}_2$ .

2528 (27) Determinación complejométrica secuencial de Zr y Al en aleaciones binarias. Tramm. R. S. et al. Referat. -- Zh., Khim. 19GD, (18), Abstr. No. 18G146.

Se disuelve 0.1 g de la aleación en 2.5 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. y 100 ml de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  al 2%, la mezcla se hierve durante 3 min. Se agrega naranja de xilenol (0.1 a 0.15 mg de una mezcla del colorante con  $\text{KNO}_3$  (1:100) y el Zr se titula con EDTA 0.5 M -- hasta cambio de color del carmesí brillante al amarillo, se enfría la solución, se ajusta el pH a 4 con  $\text{NH}_3$  acuoso (usando el indicador universal), se agregan 5 ml de ácido acético N, 1 g de hexamina y un exceso conocido de EDTA 0.05M. Se hierve la mezcla durante 5 min, se agrega otra pequeña cantidad de naranja de xilenol a la solución ya fría y se titula el EDTA sin reaccionar con  $\text{ZnCl}_2$  0.05M hasta cambio de color de amarillo a rojo. El coeficiente de variación para 15% de Al no excede a 0.5%, para 85% de Zr, su valor es de 1.5%.

1352 (27) Procedimiento altamente selectivo para la determinación de Zr en aceros, arsenazo III, usando una técnica de digestión a presión para la solución de la muestra. Ashton, A. et al., *Analyst.*, Lond., 1974, 99, 108-113.

Tratar la muestra (0.05 a 0.1 g de acuerdo con el contenido esperado de Zr) con 20 ml de  $\text{HNO}_3\text{-HCl}$  en la línea PTFE de un recipiente de digestión a presión, agregar después de que ha cesado el desprendimiento de hidrógeno, 5 ml de HF al 40%. -- Sellar el delineador del recipiente a presión y dejarlo durante la noche a  $200^\circ$ , enfriar y transferir el contenido a un recipiente PTFE con 25 ml de  $\text{HClO}_4$  7.5 M, evaporar hasta que el volumen sea menor de 10 ml, agregar 25 ml de  $\text{HClO}_4$  7.5M, calentar si es necesario, disolver los cristales y diluir a 50 ml con  $\text{HClO}_4$  7.5. A una alícuota de la solución -- agregar 1 g de ácido ascórbico, diluir a 30 ml con  $\text{HClO}_4$  7.5M, agregar 1 ml de arsenazo III al 0.1%, diluir a 50 ml con  $\text{HClO}_4$  7.5M y después de 15 min, medir la extinción a 664 nm. Se reportan los resultados para 6 aceros estandar. Solo interfiere el Ti (si está presente en un exceso de más de 30 veces en peso)

113 (27) Determinación espectrofotométrica de zirconio con picramina épsilon en productos metalúrgicos (por ejem: ferrotitanio y acero). Dymova, S. S. *Ital. Zav. Lab.*, 1973, 39 -- (11) 1307-1310.

Se sabe que con la picramina épsilon, [ácido 8-hidroxy-7-(2hidroxy-3,5-dinitrofenilazo) naftaleno-1,6-disulfónico] (I) -- (cf. Dedkov, et al., *Analyt. Abstr.*, 1972, 23, 1382-1283), como reactivo en un medio de HCl 0.8N no hay interferencia en --

la determinación de 10  $\mu$ g de Zr en 25 ml debido a la presencia de 10 mg de Co ó a 15 mg de W, el Ti interfiere, a menos que la concentración del ácido se incremente a 2N.

Procedimiento.- a) para ferrotitanio.- 0.5 g. de la muestra se disuelven en 25 ó 30 ml de agua, 1 a 2 ml de Hf y 3 a 5 ml de  $\text{HNO}_3$ . Se evapora la solución hasta humos con 10 ml. de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , el residuo se disuelve en 20 ml de HCl (1:1) caliente y la solución se calienta a  $70^\circ$  a  $80^\circ$  con 15 ml de HCl conc., luego se enfría y diluye a 100 ml con agua. Se trata una alícuota de 20 ml a  $70^\circ$  u  $80^\circ$  con 1 ml de ácido ascórbico acuoso al 10%, 2 ml de ácido tartárico acuoso al 25%, 1 ml de I acuoso al 0.1% y después de 10 ó 15 min, 5 ml de HCl conc. Se diluye la mezcla a 50 ml con  $\text{H}_2\text{O}$  y se mide la extinción a 570 nm contra una alícuota tratada similarmente pero con EDTA, para enmascarar al Zr. b) Para aceros o aleaciones de Co y W.- 0.1 g de la muestra se disuelve el residuo en 70 ml de HCl (1:1). Si la muestra contiene más del 5% de W, la solución de la aleación se diluye a 100 ó 150 ml con  $\text{H}_2\text{O}$ , se agrega 1 ml de solución de  $\text{FeCl}_3$  al 0.5% y se precipitan los hidróxidos con  $\text{NH}_3$  acuoso; el precipitado se filtra, se lava y se disuelve en 70 ml de HCl (1:1). La solución resultante se diluye a 100 ml con  $\text{H}_2\text{O}$  y se trata una alícuota de 5 ml de solución acuosa de I al 0.1% y  $\text{H}_2\text{O}$  para dar 25 ml totales. Se mide la extinción contra otra alícuota con EDTA.

1920 (27) Determinación de 0.05 a 1% de zirconio en aleaciones de cromo o níquel. Zarubina, Yo S. y Pimenova, NL., Referat. Zh., Khim., 19 GD, 1973, (15), Abstr. No. 15G 143.

Para aleaciones de Cr, disolver 0.25 g de la muestra en 35 ó 40 ml de HCl (1:1) con calentamiento, agregar 5 ml de HNO<sub>3</sub>, hervir por 1 min., agregar 15 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) y calentar la mezcla hasta aparición de humos de SO<sub>3</sub>; repetir el calentamiento, luego enfriar la solución, diluir a 250 ml y dejar reposar por 10 ó 12 h. Para aleaciones de Ni, calentar la muestra (0.25 g) en 35 ó 40 ml de HCl durante 5 min., luego agregar 5 ml de HNO<sub>3</sub> y calentar hasta disolución completa. Agregar a la solución 15 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) y continuar como se describe. De cualquier solución así obtenido tomar 2 alícuotas (de 20 ml para muestras con 0.05 a 0.2% de Zr, de 10 ml para muestras con 0.2 a 0.5% de Zr o de 25 ml para muestras con 0.5 a 1% de Zr) y diluir cada alícuota a 20 ml con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>N. A una de las soluciones agregar 0.2 ml de EDTA al 10% (para enmascarar al Zr) luego a cada solución agregar 1 ml de naranja de xilenol al 0.1%, diluir a 20 ml y después de 20 min medir la extinción de la solución que no tiene EDTA a 530 nm contra la que contiene EDTA. No hay interferencia de los siguientes elementos en las cantidades señaladas ( en mg) Mo, 5; Co, 2.5; V, 1.5; Ti ó Nb, 1; Fe ó Y, 0.5; Ce ó B, 0.01; se discute la interferencia causada por el Nb.

3202 (27) Efecto del titanio y hafnio sobre la reacción catalítica quimioluminiscente del luminol. Dubovenko, L.I., y Bilochenko, V. A. Ukr, Khim, Zh., 1974, 40 (4), 423-427.

Se desarrolló un método quimioluminiscente para la determinación de Ti<sup>IV</sup> y Hf<sup>IV</sup>.

Procedimiento.- En una serie de celdas, cada una con 0.1 ml de luminol mM., 1 ml de CuSO<sub>4</sub> 2mM y 0.2 ml de KOH 10 mM, colocar varias cantidades (de 0.02 a 0.4 ml) de TiCl<sub>4</sub> 10 M ó de --

$\text{HgOCl}_2$  (libre de Zr), colocar las celdas en una placa fotográfica en un cuarto oscuro y agregar 0.5 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  0.1 mM a el cada una., exponer durante 10 min y comparar la luminiscencia de cada una. Pueden hacerse las mediciones fotoeléctricas alternativamente. El rango óptimo de pH es de 9 a 11. Se estudieron diferentes comportamientos de diferentes catalizadores. No hay interferencia, por  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{NO}_3^-$  y iones acetato, - pero deben estar ausentes el Co, Mn, Hg, Fe, V, Zr, Th, Ce.

1901 (27) Determinación de Hf en Zr por métodos radioquímicos. III Método de las curvas calibradas usando extracción -- con fosfato de tributilo. Shamaev, V.I. y Garbaskas, G. R. - *Soviet Radiochem.*, 1973, **15** (1), 133-135.

El método está basado en la extracción preferencial de los -- complejos del Hf (marcado con  $^{181}\text{Hf}$ ) con iones  $\text{SCN}^-$  en soluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con fosfato de tributilo (I). Una solución de I en eter etílico o heptano, el cual ha sido previamente saturado con HSCN, se usó como extrayente. Las condiciones óptimas para el análisis fueron soluciones de 20 a 50% de I, en -- fase orgánica y en fase acuosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 2 a 3N. Se usó -- una gráfica de calibración de la relación de las actividades específicas de la fase orgánica y la fase acuosa contra el el contenido en Hf de la muestra. Para el análisis de aleaciones Zr-Hf, con un contenido en Hf mayor del 1%, el error relativo es menor del 6%.

RESUMEN DE METODOS DE SEPARACION

## SEPARACION DE ZIRCONIO Y HAFNIO.

Cuando se descubrió el hafnio en 1923 se mostró que este elemento tiene propiedades químicas muy similares a las del zirconio, con el cual se encuentra invariablemente asociado en la naturaleza, pero no se desarrollaron trabajos para la separación de estos dos elementos. En años recientes se ha descubierto que la presencia de hafnio tiene efectos no deseados en la aplicación nuclear del zirconio, por lo cual se han desarrollado muchos métodos para la separación de los dos metales, estos métodos incluyen: cristalización fraccionada, precipitación fraccionada, destilación fraccionada, sublimación, extracción con disolventes y procesos electrolíticos. En general parecen ser más aceptados los métodos basados en extracción de disolventes, cambio iónico y absorción, por lo que se resumen:

### Extracción por disolventes.

A.- La separación de los tiocianatos de Zr y Hf entre agua y éter da como resultado un enriquecimiento del hafnio, por lo que es posible producir hafnio de alta pureza - por este método.

Un material que contenga 0.5% de  $\text{HfO}_2$  cuando se somete a partición fraccionada de 6 a 8 veces, da un producto de 70 a 90% en pureza y con más de 8 particiones da un producto de 95% o más de pureza. Bajo condiciones óptimas puede obtenerse hasta un 99.6% en pureza.

B.- Separación con tenciltrifluoroacetona.

E.H. Huffman y L.J. Beaufait determinaron la relación -



de distribución para el zirconio y el hafnio entre -- ácido perclórico 2M y tenoiltrifluoroacetona en va--- rias concentraciones:

Las extracciones con este disolvente al 0.25 M de una solución que contenga 59% tanto de zirconio como de hafnio dan 27% del hafnio original, con un contenido menor de 1.2% en zirconio. 3 extracciones con tenoil trifluoroacetona al 0.02 M de una solución que contenga 5% de zirconio dan un producto de 50% en hafnio -- con 0.4% de zirconio.

#### C.-- Separación con tributilfosfato.

Se ha empleado el tri-n-butilfosfato para la separa--- ción de zirconio y hafnio. Este disolvente se diluye con éter butílico, heptano o sustancias similares. -- Una solución acidificada con ácido nítrico elimina al hafnio de la fase orgánica y se extrae al zirconio de la fase acuosa en un disolvente orgánico. Se obtiene zirconio purificado con menos de 50 ppm de hafnio que puede recuperarse como una mezcla cloruro-nitrato por extracción con agua destilada y el disolvente. Se recuperó el concentrado de hafnio con un contenido de -- 65% con hafnio, si se emplean etapas adicionales puede obtenerse zirconio hasta de 99%.

#### Separación por cambio iónico

Es uno de los métodos que puede usarse a gran escala para la -- producción de zirconio libre de hafnio, que se requiere para -- propósitos nucleares.

El siguiente experimento sirve para ilustrar la utilidad de la técnica:

Una mezcla de 35 mg. de óxido de zirconio y 15 mg de óxido de hafnio se disuelven en ácido sulfúrico y ácido fluorhídrico, se agrega hafnio y zirconio metálico y la mezcla se evapora hasta sequedad. El residuo se disuelve en ácido clorhídrico y se precipitan los hidratos con amoníaco, se lava y se disuelve en el ácido y se cristaliza el oxiclورو por evaporación. Se suspende en 30 cm<sup>3</sup> de ácido perclórico 2M 1cm<sup>3</sup> de resina -dowex 50 de 250 a 500 mallas y se agregan los oxiclورuros poco a poco y con agitación. La mezcla se coloca en una columna de cambio iónico de 1cm<sup>2</sup> de area y 30 cm de longitud que ha sido empacada con la misma resina, lavada con ácido clorhídrico 2M. En la elución con HCl6M se observaron 2 picos, el primero de 60 ml debido al hafnio, seguido por un pico de zirconio alrededor de 100 ml, se recuperan aproximadamente 66% del óxido de hafnio empezando con un contenido de 0.1% de óxido de zirconio.

Puede usarse otra resina, por ejemplo amberlita IRA-400 en la cual quedan los iones absorbidos de una solución de ácido fluorhídrico y luego se eluyen lentamente las sales con ácido clorhídrico 0.2 M y 0.1 M. Con el método de cambio iónico, el zirconio queda preferentemente en la columna. Se obtiene zirconio casi puro en una de las porciones, mientras que en la otra se obtiene hafnio con 0.02% en zirconio.

En estos métodos en general el hafnio se eluye primero, pero B.A.J. Lister aclara que por razones de economía, para la purificación de zirconio es mejor eluir el zirconio que está generalmente en grandes cantidades y retener en la columna al hafnio que se encuentra en cantidades menores. Estas operaciones se llevan a cabo en mezclas zirconio-hafnio como se encuentran en la naturaleza, esto es, alrededor de 2% en hafnio. En al-

gunos de los procesos se usó Dowex 50, pero últimamente ha sido reemplazada por Zeokab 225 que parece ser muy parecida en capacidad y en comportamiento.

La curva de elución se determina con el uso de marcadores y el análisis espectrográfico se realiza en los óxidos.

Se usaron 3 columnas: 1).- de 60 cm de largo por 0.8 cm de diámetro con cerca de 20 g de Dowex 50. 2).- de 60 cm de largo por 1 cm de diámetro con 30 g de dowex 50, para cantidades mayores. 3).- De 120 cm de largo por 2.5 cm de diámetro con 350 g de resina con tamaño de partícula de 0.5 mm de diámetro. Con ácido oxálico como eluyente el hafnio queda más fuertemente soportado en la columna, pero la separación es menor que el que se obtiene usando HCl. La elución con ácido sulfúrico es la más simple y la más satisfactoria y puede usarse en la purificación del zirconio o del hafnio en materiales de cualquier composición.

Lister propuso un método en el que se evita la etapa de impregnación, en este método usó una columna con 350 g de resina y una solución con 2.5 g de nitrato de zirconilo por litro de ácido sulfúrico N, alimentado continuamente a la columna a una velocidad de 200 ml de esta solución por hora. Se colectan las fracciones y se precipitan los hidróxidos, se calcinan y los óxidos se examinan espectrográficamente para el hafnio.

## METODOS DE ABSORCION.

A).- En columna de sílica gel.

R.S. Hansen et al opinan también que es mejor eluir el zirconio que se encuentra en mayor cantidad y retener el hafnio que se encuentra en menor cantidad. Ellos encontraron que la sílica gel absorbe al hafnio preferentemente de una solución en metanol de los tetracloruros de zirconio y hafnio. Esta preferencia es tal que los dos metales pueden separarse en una columna. Las condiciones de operación son:

Se carga una columna con sílica gel activada, la cual se ha mezclado con metanol, se alimenta con una solución de metanol que contenga los tetracloruros de zirconio y hafnio en la proporción de 1 gramo de cloruros por 5 ml del disolvente y se colectan los eluidos. El zirconio puede recuperarse por destilación del metanol, disolución del residuo en agua y separación por medio de cristalización del oxiclорuro de impurezas tales como Fe, Ti y Al. Para obtener óptimas condiciones se encontró que:

- 1.- La sílica gel (de 28 a 200 mallas ) debe estar activada.
- 2.- El metanol debe estar completamente seco.
- 3.- Las concentraciones de los tetracloruros deben ser de 15 a 25%.
- 4.- La velocidad de flujo debe ser del orden de 20% por hora.

La carga de sílica gel está relacionada al hafnio que va a ser absorbido; si el material alimentado tiene una relación de hafnio a zirconio de 0.02:1 y el producto que se deba obtener será espectroscópicamente libre de hafnio, la cantidad no debe ser mayor de una libra de dióxido de hafnio por una libra

de gel. La gel se lava primero con metanol y luego con cloro de hidrógeno anhidro 2M en metanol. Se puede recuperar el 90% del hafnio absorbido como óxido. La limpieza final de la sílica gel se logra lavando con ácido sulfúrico 7N y se reactiva durante dos horas a 300°.

B).- Columna de Celulosa.

La separación cromatográfica de zirconio y hafnio con tiras de papel fue investigada por W.F. Kember y R.A. Wells. El método no es apropiado para recuperar los elementos separados, sino como base de un análisis cuantitativo de mezclas.

La sal se prepara en forma de nitratos de zirconilo y hafnilo. El disolvente se prepara, agregando lentamente 30 ml de ácido nítrico concentrado a 70 ml de diclorotrieten glicol. La separación se lleva a cabo por retrodifusión en cámara de cromatografía.

Las mejores separaciones se obtienen con un total de 150 mg de los óxidos cuando se usa una tira de 3 cm de ancho de papel whatman No. 1 ó de un total de 300 mg sobre un papel whatman No. 3. La solución (0.02 para el papel No. 1 y 0.05 ml para el papel No. 3) se pipetea sobre el papel, el cual sin secar se transfiere inmediatamente al recipiente de extracción. Se desarrolla del cromatograma por 18 horas, mayor tiempo da mejor separación pero aparecen bandas difusas. Después de sacar las tiras del recipiente se rocían con una solución saturada de alizarina en alcohol etílico que contenga 5% en volumen de ácido clorhídrico 2N. Se calienta ligeramente la tira y aparecen manchas rojas de zirconio y hafnio sobre el fondo amarillo del reactivo, por este método es posible detectar 2mg de cada metal.

TABLA DE REFERENCIA DE METODOS  
DE SEPARACION

MÉTODOS DIVERSOS DE SEPARACION PARA EL ZIRCONIO  
Y HAFNIO

1962	1350 (9) 2263 (9)	4570 (9) 624 (9)	2263 (9) 625 (9)	4134 (9)	1011 (9)
1963	4537 (10)	4612 (10)	3072 (10)	4116 (10)	
1964	2125 (11)	4797 (11)			
1965	3824 (12)	2669 (12)			
1966	2924 (13)	1756 (13)			
1967	5360 (14) 4647 (14)	6759 (14) 110 (14)	109 (14) 259 (14)	1439 (14)	658 (14)
1968	732 (15)	7226 (15)			
1969	2681 (17)	120 (17)	2680 (17)		
1970	1611 (18) 3071 (18)	2338 (18)	871 (18)	3884 (18)	1586 (18)
1971	3340 (21) 136 (21)	1029 (21)	1049 (21)	957 (20)	1023 (21)
1972	610 (22) 3837 (22)	3685 (23) 2085 (22)	103 (22) 2192 (22)	15 (22)	1057 (23)
1973	131 (25)	1427 (24)	1528 (25)	132 (25)	7461 (24)
1974	2999 (26)	899 (27)	1225 (27)		

EXTRACTOS DE METODOS DE SEPARACION



1 9 6 2

2263 (9) Estudio de la separación de zirconio y hafnio con resinas cambiadoras de aniones., G. A. Yagodin y K.V. Oilov., Referat. Zhur., Khim., 1961, (21), Abstr. No. 21D36.

Se hace un estudio de la separación de Zr y Hf como  $K_2ZrF_6$  y  $K_2HfF_6$ , sobre columnas (de 1 cm x 4.5 cm ó de 2.5 cm x 1.7 - m) que contienen las resinas HO, EDE-10P, MMG-I ó TN (con tamaño de partícula de 0.15 a 0.35 mm). El aumento relativo de estas resinas es de 19,75, 16, 11, 62 y 18% respectivamente y la capacidad cambiadora total (en gramos de  $ZrO_2$  por gramo de resina seca al aire en la forma de  $SO_4^{-2}$ ) es de 0.142, --- 0.262, 0.093, 0.074, 0.260, 0.193. La capacidad de la resina es constante, cuando la concentración del  $K_2ZrF_6$  no varía. Si hay KCl, en solución, la capacidad cambiadora disminuye; esto se atribuye a la competencia por el ión  $Cl^-$  o al cambio en la composición de los fluoruros complejos de Zr y Hf. El orden de elución cambia en presencia de KCl. Para la separación, se pasa la solución (que contiene 18.4 g de  $K_2ZrF_6$  por litro, con un contenido total en Hf de 4%) a una velocidad de 1 ml - por  $cm^2$  por min., luego se lava la columna con agua, hasta --- que el pH del eluido sea de 4.5. El concentrado de Hf se encuentra en la primera fracción, la mejor (pero no total) separación que se obtiene es con la resina EDE-10P. Se mejora la separación cuando se disminuye la velocidad del  $H_2SO_4$  concentrado. Se logra una mejor separación por elución con  $H_2SO_4$  - 0.5N, a una velocidad de 0.5 ml por  $cm^2$  por min. Bajo estas condiciones, 610 ml de ácido eluyen el 50% de los metales to tales absorbidos y de casi todo el Hf.

624 (9) Separación cromatográfica de zirconio y Hafnio.,  
I.N. Marov, et al. Ref. Zhur., Khim., 1961 (13) Abstr. No. -  
13D57.

Este método se basa en la absorción de Zr y Hf por la resina cationita KU-2, seguida por la elución selectiva de Zr con solución de ácido cítrico (I) en  $\text{HNO}_3$  ó  $\text{HClO}_4$ . La solución que contiene los percloratos de Zr y Hf en  $\text{HClO}_4$  1M se trata con 2 partes de 0.5 g la resina que absorbe el 95% del Zr, se introduce en la parte superior de una columna cromatográfica (de 25 cm x 1 cm) que contiene KU-2 (con tamaño de partícula de 0.25 a 0.5 mm).

Se lava la columna con solución al 0.5% de I en  $\text{KClO}_4$ , los eluidos se analizan por métodos radiométricos y otros.

De acuerdo a los resultados obtenidos, cuando se agregan isotopos activos a la solución que se está probando, como indicadores, primero se eluye el Nb, luego el Zr y finalmente el Hf. Una separación cuantitativa de 90 mg de Zr conteniendo de 1 a 3% de Hf como impureza, se ha logrado por este método. Las posiciones de los máximos en la curva de elución y las distancias entre ellos cambian considerablemente cuando aumenta la carga sobre la columna o la relación Zr/Hf. La diferencia entre los complejos de Zr y Hf es menos marcada, los máximos son desplazados hacia volúmenes mayores y la separación es más lenta. Los efectos se atribuyen a procesos de polimerización y a la influencia de cantidades mayores de Zr sobre el comportamiento del Hf. Para disminuir el tiempo requerido para la separación, el Zr puede ser absorbido primero, con una solución de I en  $\text{HClO}_4$  y luego el Hf con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o solución de ácido oxálico. Debido a la formación de sulfatos complejos, el Zr y el Hf no se separan si se usa I al 0.5% en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M -

para la elución. La estabilidad de los complejos de Zr y Hf con ácidos minerales disminuye en el orden:  $H_2SO_4$ , HCl,  $HNO_3$ .

1 9 6 3

4612 (10) Separación de zirconio y hafnio, por cromatografía de partición en fase invertida. R.H.A. Crawley., Nature, 1963, **197**, 377- 378.

Puede lograrse una separación razonable de Zr y Hf, con uso de una columna de tributil fosfato soportada sobre keiselguhr y un eluyente conteniendo  $HNO_3$  y  $NaNO_3$  ó  $NH_4NO_3$ . La recuperación del Hf, no es cuantitativa, pero la aplicación de una técnica de dilución isotópica, podría dar mejor sensibilidad a la determinación de Hf en zirconio grado reactor.

1 9 6 4

2125 (11) Separación de hafnio del zirconio y su determinación: separación por cambio de aniones. L.A. Machlan y J.L. Hague. J. Res. Nat. Bur. Stand. A., 1962, **66** (6) 517-520.

Se usó la resina Dowex 1 (200 a 400 mallas; con 8% de divinil benceno) en una columna (de 12 in X 1 in de diámetro) contenida en un tubo construido de poliestireno y Tygon R. Las partículas de la resina se seleccionaron de la parte que pasó a través de una tamiz de 279 mallas, eliminando las partes más finas por suspensión y decantación. La muestra de metal se disolvió en  $H_2SO_4$  - HF y el HF se eliminó por evaporación. Se -

diluyó la solución con agua hasta que la concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fue de 3.5%, luego se transfirió a una columna cambiada de aniones. El Hf fue eluido con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 3.5%, luego el Zr con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 3.5%, luego el Zr con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 10% y cada elemento se precipitó con cupferrón. El precipitado se incineró y pesó como óxido. Las determinaciones de Zr en menos del 20% toman 3 días. Los análisis de la muestra que contenga de 20 a 80% toman más tiempo.

4797 (11) Separación de zirconio, por extracción con acetato de etilo y 2-tenoyltrifluoroacetona - xileno., Yasumitsu Uzumasa, et al., Japan Analyst, 1963, 12 (3), 252-256.

Pueden ser extraídos con acetato de etilo, el fierro, Cr, Mo y Sn (de 50 a 100 mg de cada uno) en 5 ml de  $\text{HCl}_{6N}$  y el Zr se extrae de la fase acuosa residual con 2-tenoyltrifluoroacetona 0.5M, en xileno (2ml); por este método se separa al Zr del V (menos de 2 mg) y del Al (menos de 50 mg). El Ti queda en la fase acuosa. Se suministra  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El enmascaramiento del Zr por el  $\text{F}^-$  se evita agregando Al. El Zr es reextraído de la fase xileno con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ION, luego se determina fotométricamente con violeta de catecol.

1 9 6 5

5101 (12) Separación y determinación de zirconio en mezclas zirconia-itra, por precipitación con cupferron. E.J. Maienthal y J.K. Taylor. Anal Chem., 1964, 36 (7), 1286-1287.

El procedimiento comprende la fusión de la muestra (0.1 a 0,2

conteniendo aproximadamente de 5 a 9% de  $ZrO_2$ ) con  $K_2S_2O_7$  (3 g), la disolución del producto de fusión en 20 ml de  $H_2SO_4$  al 50%, dilución a 100 ml y separación del Zr del Y, por precipitación doble del cupferrato de zirconio con 25 a 30 ml de solución al 6% de cupferrón. El precipitado se calcina a  $1100^\circ$  y se pesa como  $ZrO_2$ . El error medio es de 0.5% y el error máximo es de 0.15%.

1 9 6 6

1756 (13) Determinación simultánea por cromatografía de cambio iónico de Zr y Hf en aleaciones de molibdeno. D.I. Ryabchikov y V.E. Bukhtzarob Zh. Analit. Khim., 1964, 19 (11), 1411-1412.

El método se basa en el hecho de que los complejos de Zr con hidroxiácidos son más estables que los complejos análogos del Hf. Ambos elementos son absorbidos de HCl 0.5M, en resina cationita KU-2 (en la forma  $H^+$ ), luego se pasa ácido cítrico 0.24M en HClM a través de la columna, solamente el Zr es eluido. El Hf es eluido luego con ácido oxálico 0.3M en HCl y cada elemento se determina por titulación con EDTA (con naranja de xilenol como indicador), después de que el ácido cítrico y el ácido oxálico se han destruido con  $KMnO_4$ . Cuando se determinaron menos de 1% de cada elemento el error relativo fue de  $\pm 0.2\%$ .

1 9 6 7

7434 (14) Separación y determinación de zirconio, usando vainillina. B.D. Jain y J.J. Singh. Proc. Indian Acad. Sci., A, 1966 **64** (3), 182-184.

Cuando se agrega vainillina al 1% a una solución de  $ZrOCl_2$  a un pH de 5.0 a 6.5 se forma un complejo blanco insoluble. Después de calentar la mezcla en baño maría durante 5 a 10 min, enfriar y filtrar, el precipitado se seca y se calcina hasta  $ZrO_2$ . Por este método, el Zr puede ser separado y determinado en presencia de  $Cr^{III}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Mn^{II}$ ,  $Mo^{VI}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Ti^{IV}$ ,  $W^{VI}$ ,  $U^{VI}$ ,  $V^V$ , Zn y tierras raras trivalentes.

659 (14) Cambio iónico selectivo para zirconio y hafnio. A. Lewandowski y W. Szczaepaniak. *Chemia Anlit.*, 1965, **10** (5), 961-964. La resina Sel- $K_2$  se obtiene por condensación del ácido m-hidroxibenzoico, fenol, formaldehído y morin. La retención de Zr y Hf se debe a la formación con estos metales de un complejo con morin, el cual requiere HCl 6N para su descomposición y subsecuente elución. Otros metales ( $Fe^{III}$ , B,  $Ti^{IV}$ , Th,  $Sn^{IV}$ ,  $Ce^{IV}$ ) son liberados con HCl 0.05N.

658 (14) Separación cromatográfica de zirconio y hafnio en fase inversa. J.S. Fritz y R.I. Frazee. *Analyt. Chem.*, 1965, **37** (11), 1358-1361.

Se ha logrado la separación cuantitativa de Zr(IV) y Hf(IV), usando teflón 6 como soporte y metil isobutil cetona en equilibrio con HSCN 3 M como fase estacionaria. El Zr es eluido de la columna (de 50 cm x 14 mm), con solución acuosa de  $(NH_4)_2SO_4$  1.2M ó con  $H_2SO_4$  M. Para óptimos resultados, el eluyente para el Zr no debe contener HCl libre y debe ser --

0.2M en  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y 4M en  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Los resultados para separaciones de muestras que contengan varias relaciones de Zr a Hf son tabuladas.

6759 (14) Reacciones de una arsina bidentada con haluros cuadrivalentes del grupo IVA. Separación de zirconio y hafnio. R.J.H. Chark. et al. J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Thoret. A., 1966, (8), 989-990.

La muestra que contiene  $\text{ZrCl}_4$  y  $\text{HfCl}_4$  (aprox. 0.9g de cada uno) fue disuelta en tetrahidrofurano (110 ml). Se agregó luego suficiente diarsina (o-fenilen bis (dimetil arsina)) (1.959) para precipitar el 86% del Zr. El precipitado que contenía 35% del Zr original, que estaba esencialmente libre de Hf fue filtrado después de 10 min. Todas las operaciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de N y en condiciones anhidras. El complejo de diarsina con  $\text{HfCl}_4$  se forma mucho más lentamente que el de  $\text{ZrCl}_4$ .

109 (14) Extracción de zirconio y hafnio en un medio de HCl, por medio de acetofenona. N.I. Gel' perin, et al. Referat. Zh., Khim., 1966, (1) Abstr. No. 1G17.

El extrayente consiste de una solución de acetofenona (I) en un disolvente orgánico (o-xileno, tolueno, benceno, petróleo, espíritu blanco de dicloroetano) (II). saturado con HCl de igual concentración que en la solución acuosa. El Hf y el Zr son extraídos apreciablemente a una concentración mayor de 8M. El coeficiente de distribución para el Zr y el Hf aumenta cuando aumenta la concentración de I. y el coeficiente de separación (relación del coeficiente de distribución para el Zr al del Hf) se incrementa igualmente. El coeficiente máxi

mo de separación se logra con el petrol o espíritu blanco - pero cuando se usan estos disolventes, se obtiene una tercera fase. La extracción por I en II fue estudiada con mayor - cuidado. El coeficiente de separación alcanzó un máximo con 40 a 44% de I (v/v) y una concentración en el equilibrio de 10M en HCl. Con un aumento y el coeficiente de separación -- disminuyen en proporción inversa a la concentración de HCl - en el equilibrio. El aumento en la temperatura reduce tam-- bién el coeficiente de distribución, para el Zr y el Hf. - El coeficiente de distribución y el coeficiente de separa-- ción para el Zr y el Hf son los mismos para la reextracción que para la extracción.

1 9 6 8

723 (15) Separación de zirconio y hafnio, por cromatogra<sup>ra</sup> fía en columna de fase inversa, con tributil fosfato - celi<sup>ta</sup> ta. Kaoru Ueno y Michio Hoshi., Bull. Chem.Soc.Japan, 1966, 39 (10), 2183-21-87. Las condiciones óptimas para la separación de Zr y Hf (en relaciones de peso de 1:1000 a 1000:1) son: una columna de tributilfosfato-celita (1:2) (de 0.8 cm x 10.5 cm) y HCl 7.1 N como eluyente.

1 9 6 9

2681 (17) Determinación por rayos X de trazas de hafnio en zirconio metálico o de trazas de zirconio en hafnio metálico, después de su separación por cambio iónico. C.L. Luke.



Analytica Chim. Acta, 1968, **41** (3) 453-458.

La solución de la muestra en un medio de  $H_2SO_4$ , se aplica a una columna de resina Dowex1-X8 (en la forma de  $SO_4^{-2}$ ) y el Hf y el Zr son separados por elución con soluciones a diferente concentración de  $H_2SO_4$  (ver Estrelow y Bothman, Analyt Chem., 1967, **39**, 595). El Hf y el Zr en los eluidos se precipitan con cupferrón para su determinación por espectrografía de rayos X. (Analyt Abstr., 1969, **17**. 1328). El método puede aplicarse a la determinación de Hg en aleaciones de Zr, al análisis de  $ZrO_2$  y  $HfO_2$  en ciertos minerales y a la determinación de Hf y Zr en aleaciones ferrosas y no ferrosas, después de separaciones químicas apropiadas.

2680 (17) Separación de  $^{95}Zr$  y  $^{95}Nb$  por extracción cromatográfica. R.Galetka. Chemické Listy, 1968, **62** (6), - - - 669-673.

Entre los reactivos probados, el 2-tenoytrifluoro acetona y el bis(2-etilexil) fosfato, fueron los más apropiados para la extracción de Zr y el ácido N-fenil benzohidroxámico para la extracción de Nb. Se usó el papel Whatman No. 1 ó el P.P.T.F.E. en polvo (de 3  $\mu$ mallas) como llevador. Se indican fases móviles apropiadas.

1 9 7 0

1911 (18) Determinación complejométrica de Zr y Hf en aleaciones de niobio, con separación por cambio iónico. V. E. - Bukhtiarov. Zav. Lab., 1968, **34** (11) 1297-1298.

La muestra (0.1 g con un contenido de 5% de Zr y 5% de Hf), se calienta con 5 ml de  $H_2SO_4$  y 2 g de  $K_2SO_4$ , hasta que cesen humos. El residuo se disuelve en 20 ml de solución al 5% de  $H_2O_2$  y 10 ml de HCl 6N, la solución ya fría se diluye a 100 ml. La solución se pasa a través de una columna (de 25 cm x 2.5 cm) de resina KU-2 (en la forma  $H^+$ ). A un ml -- por min para absorber el Zr y el Hf con algo de Nb también. El Nb se eluye con 400 ml de  $H_2O_2$  al 1% en HCl M, la columna se lava con 2000 ml de  $H_2O$  y el Zr solo se eluye con ---  $HNO_3$  0.057M en HCl M. Una alícuota (100 ml) del eluido de Zr se mezcla con 10 ml de HCl conc. y se trata a 50 ó 60° - con  $KMnO_4$  al 4%, hasta que se forme precipitado. La solución se hierve durante 1 a 2 min se agrega cloruro de hidroxilamonio al 10%, a gotas, para disolver el precipitado. El Zr se titula con EDTA 0.01 M en presencia de 5 gotas de naranja de xilenol, hasta cambio de color del rojo al amarillo. El Hf se eluye de la columna con 100 ml de ácido oxálico al 0.33M en HCl 1.5M. El eluido a 50 ó 60° se trata con  $KMnO_4$  al 4% y se sigue el mismo procedimiento que en la determinación de Zr.

2338 (18) Separación por cambio catiónico de hafnio y zirconio de los iones que los acompañan. J. Korkisch y K.A. ---

Orlandini., Talanta, 1969 16 (1), 45-49.

La separación selectiva de trazas y mg de Hf y Zr, de Ti, - Fe, Co, Mn, Ba, Ca, Sr, Mg, Al, Cr (III) y Ni, Cu, Cd, Pb, - metales alcalinos y alcalinotérreos, se efectúa en una columna (de 28 cm por 0.5 cm) de resina Dowex 50W-X8 (de 100 a -- 200 mallas, en la forma  $H^+$ ) de una mezcla de metano- $HNO_3$  12M (19:1) que es 0.1M en óxidos de trioctilfosfina. El Hf y el Zr pasan en el percolado y casi todos los demás elementos -- son retenidos sobre la columna. Alrededor de 1.4% de Sc,  $Th^V$ ,  $U^V$  y  $Nb^V$  si están presentes, aparecen en el percolado. El coeficiente de distribución no cambia cuando las cantidades del Hf o Zr van de trazas a 10 mg. La solución muestra debe contener preferentemente menos de 5 mg de Hf y 6 Zr, más trazas de  $^{181}Hf$  y  $^{95}Zr$ .

3884 (18) Separación de Zr, por cromatografía en capa fina. Koichi Oguma. Talanta, 1969, 16(3), 409-412.

El Zr permanece estacionario y es separado de 19 iones metálicos (incluyendo los del Sc, Y, Th, U(V) y tierras raras) - pero no de la Ag, sobre placas de sílica gel-celulosa, en -- mezclas de disolventes; óxido de mesitilo-etanol- $HNO_3$ .

3340 (21) Posible separación de zirconio del hafnio con reactivos del grupo diantipiriniometano. B.I. Petrov y V.P. Zhivopistsev. Uchem. Zap. perm. gas. Univ. 1970, (207). -- 210-216. Referat. Zh. Khim., 19GD, 1971, (5). Abtr. No. --- 5G70.

La extracción de Zr y Hf en el medio;  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SCN}^-$  fue estudiado. En el medio  $\text{NO}_3^-$ , el factor de separación máxima se obtiene cuando el Zr se extrae de una solución 0.6M en  $\text{HNO}_3$  y de 2.0 a 2.5M en  $\text{NaNO}_3$  con diantipiriniometano, ó de una solución 1M en  $\text{HNO}_3$  con antipiriniometano. Los factores de separación son 7.6 y 23.7 respectivamente; sin embargo en el último sistema, la magnitud de la extracción es solo de - 36.4%. En el medio  $\text{Cl}^-$  la extracción máxima se obtiene con elución de  $\text{HCl}$  7M. El factor de separación en la extracción del Zr con el 1,1, diantipiriniometano en  $\text{CHCl}_3$  es de 8.2 y la eficiencia de la extracción no se mejora con la adición del agente quelante. El Hf se extrae mejor del medio  $\text{SCN}^-$  con 1,1 diantipiriniometano 2mM en nitrobenzeno. Cuando la solución inicial es  $\text{NH}_4\text{SCN}$  al 20% (1.4M en  $\text{SO}_4^{-2}$  y 2.2M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) el factor de separación es de 28.

136 (21) Separación de zirconio y hafnio por absorción en el medio  $\text{HCl}$ , sobre sílica gel. R. Tsaletka y T.D. Zaitseva. Zh. Analit Khim., 1970, 25 (1) 82-86.

El Zr y el Hf en micro y macro cantidades, pueden separarse uno de otro y de otros metales (alcalinos, alcalino térreos y tierras raras, Al, Fe, Th y  $\text{U}^{\text{V}}$ ) por absorción en sílica gel. La concentración óptima del  $\text{HCl}$  es de 7M para la absorción de Zr y de 11M para el Hf. La adición de un disolvente orgánico, (por ejem: metanol) al  $\text{HCl}$  mejora la separación.

957 (20) Separación de zirconio y hafnio de otros elementos, por absorción sobre sílica gel en mezclas de soluciones. R. Tsaletka y T.D. Zaitseva. Referat Zh., Khim., 1970, 1970, (7). Abstr. No. 7G56.

Se presenta un estudio de la absorción de hafnio y zirconio sobre sílica gel (lavada con HCl para liberar el Fe y secada a 80° por 24 horas). En experimentos de absorción estática, 0.05 g de la gel fueron agitados durante 24 hr con 2 ml de solución de HCl, que contenía metano o etano e isótopos marcados de Hf y Zr; estos experimentos se llevaron a cabo para determinar la dependencia del coeficiente de partición para el Hf y el Zr de los contenidos de alcohol en la solución original. En experimentos de absorción dinámica, 0.05 ml de una solución que contenía apropiados radioisótopos, se aplicó a una columna (de 3 mm de diámetro) conteniendo 0.15 g de la gel. La elución se llevó a cabo a una velocidad de 0.3 a 0.4 ml. por cm<sup>2</sup> por min. La radioactividad del eluido se midió en un tubo de Geiger-Mueller. La cinética de la absorción del Zr y el Hf fueron investigadas por este medio. Los efectos del La, U<sup>VI</sup>, Fe<sup>III</sup> y Al sobre la absorción de Hf y Zr sobre la columna fueron estudiados. Se presentan las curvas de elución.

1 9 7 2

103 (22) Separación cuantitativa por cambio iónico de zirconio y hafnio en un medio de ácido fórmico. Mohsin Quresh y Khadim Husain. *Analyt Chem.*, 1971, **43** (3), 447-449.

La separación se lleva a cabo en una columna de resina Dowex 50W-X8 (de 20 a 50 mallas) saturada con ácido fórmico 1M. El Zr se eluye primero con ácido fórmico 1M, se lava la columna con H<sub>2</sub>O y luego se eluye el Hf con HNO<sub>3</sub> 4M. La separación esencialmente cuantitativa de 0.24 a 4.64 mg de cada uno puede ser obtenida.

15 (22) Cromatografía en papel por cambio iónico de iones metálicos con mezclas acuosas-disolventes orgánicos, conteniendo ácidos minerales y un extrayente selectivo. Joseph Sherma y Frank J. Van Lenten. *Sepr Sci.*, 1971 **6** (2), 199-206. Los estudios previamente reportados (ver *Analyt. Abstr.*, 1969, 16, 23; *J. Chromato.*, 1962, **35**, D53), han sido ampliados para incluir disolventes que contenga ácidos minerales, un disolvente orgánico y un extrayente orgánico selectivo. Se reportan varias separaciones, por ejemplo el Sc de tierras raras, Hf, Zr y Ni de otros metales, Th de Sc, tierras raras y otros elementos. Se discuten las separaciones por cambio catiónico y aniónico en un medio que contenga ditizona y sulfóxido de dimetilo, respectivamente. Los resultados son parecidos a los que se obtienen por separación en columna, con la misma fase móvil.

1 9 7 3

746 (24) Separación de zirconio del hafnio, por extracción con disolventes. Paiva, I. R. de Oliveira, et al. -- Anais Acad. bra. Cienc., 1971, **43** (3-4) 599-602.

Se obtiene una excelente separación (con factor aproximado de 250) de Zr del Hf, por extracción del Zr con alanina -- 366 0.3M en  $\text{CHCl}_3$ -heptano (3:47) de una solución acuosa -- conteniendo 0.0125 M en Zr, HCl aprox. 6.5M y  $\text{HNO}_3$  0.5M ó  $\text{NaNO}_3$ .

1528 (25) Separación rápida cuantitativa de zirconio y hafnio por cromatografía en capa fina; determinación espectrofotométrica de zirconio y hafnio con ácido cloramfílico. -- Olsina, R. et al. J. Chromato. 1973, **75** (1) 93-99.

Se aplicaron soluciones de  $\text{Zr}^{\text{IV}}$  y  $\text{Hf}^{\text{IV}}$  sobre sílica gel -- G-HR (activada a 100 ó 105° durante 1 h), se desarrolló un cromatograma con  $\text{HCl} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  (10:1:9) como disolventes. Después de secar la placa, se localizaron los puntos rociando con 1-nitroso-2-naftol (para el Zr) o por calentamiento a 120° (para el Hf). En este sistema el  $\text{Hf}^{\text{IV}}$  tiene un valor Rf de 0.95. De los demás cationes probables los -- de Ag, Tl y  $\text{W}^{\text{VI}}$  permanecieron en el origen con el  $\text{Zr}^{\text{IV}}$ . -- Para la determinación, las zonas apropiadas fueron eliminadas y sujetas a fusión repetida, con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y los productos de fusión se lavaron con  $\text{H}_2\text{O}$  para eliminar el  $\text{PO}_4^{-3}$ . Cada residuo se disolvió en  $\text{HClO}_4$  (2M para el Zr y 1M para el -- Hf), se trataron las soluciones con ácido cloramfílico. Se

midieron las extinciones a 340 y 335 nm respectivamente. La gráfica de calibración para el  $\text{Hf}^{\text{IV}}$  fue rectilínea para el rango de concentración estudiado (de 0.21 a 4.55 ppm).

132 (25) Absorción de elementos multivalentes sobre sílica gel. V. Separación de macro cantidades de Zr y Hf, por absorción sobre sílica gel. Galetka, R. y Selucky, P., Colen --- Czech. chem. Commun., 1972, 37 (12), 4008-4015.

Se establecen las condiciones óptimas para la separación de Zr y Hf, por experimentos en las cuales 50 mg de sílica gel ( 5 variedades con áreas superficiales específicas de 300 a 800  $\text{m}^2$  por g), fueron agitados por 3 días, con partes de 2 ml de  $\text{Zr} \mu\text{M}$  marcados radioactivamente o con Hf en un medio de 7 a 11.6M.

Para separaciones de cantidades menores de Hf en una solución que contenga cantidades del orden de gramos de  $\text{ZrOCl}_2$  en HCl de 11.5 a 12M, se usó una columna (de 100 cm x 4.15 cm) de sílica gel con área superficial específica de aprox. 400  $\text{m}^2$  por g. El contenido en Hf se redujo de 1% a 10 ppm.

1427 (24) Separación rápida de quelatos metálicos, por cromatografía líquido-líquido en columna, con detección U.V. -- Huber. J.F.K. et al. Analyt. Chem., 1972, 44 (9) 1554-1559. Los acetyl acetatos y los trifluoroacetyl acetatos de Be, Al, Cr (III), Fe (III), Co (II), Ni, Cu (II), Zn, Zr (IV) y Ru (III) son separados en una columna (de 10 ó 50 cm x 2.7 - mm) de tierra de diatomeas (de 5 a 10  $\mu\text{m}$  ó de 10 a 20  $\mu\text{m}$ ) -- impregnada con la mezcla apropiada de  $\text{H}_2\text{O}$  - etano, - 2,2,4,-



trimetilpentano. La columna se opera a 25° con detección - en el U.V. A 310 nm; se usa una precolumna para establecer el equilibrio entre las fases móvil y estacionaria. Agregando trazas del ligando quelante al sistema se elimina la hidrólisis u otras reacciones de los quelatos y asegura la - simetría de los picos con los tiempos constantes de reten--- ción. 5 fases líquido - líquido que varía en polaridad cromatográfica fueron evaluadas. El factor de selectividad que depende del metal, disminuye cuando disminuye la diferencia en polaridad entre las 2 fases. Se separó una mezcla de ace til acetatos de Be, Cu, Al, Cr, Ru y Co en menos de 25 min.

1 9 7 4

1899 (27) Separación de zirconio del hafnio, por extracción con bis-(2 etil hexil) fosfato, en un medio de  $H_2SO_4$ . Pepel yaeva, E. A. et al. Referat. Zh., Khim., 19GD, 1973, Abst. No. 14G54.

Se hizo un estudio para la extracción del Zr y del Hf en un medio de  $H_2SO_4$  de 1 a 4.5M, en una solución 1M de bis-(2 -- etil hexil) fosfato, en octano, heptano, benceno, o-xileno o keroseno. Como la concentración del Zr en la fase acuosa aumentó de 0.17 a 2.26 g de iones por litro, el coeficiente de distribución del Zr disminuyó de 0.9 a 0.16. Para la solución acuosa que contenía de 0.12 a 1.22 g de iones de Hf por litro, el coeficiente de distribución para el Hf disminuyó de 1.46 a 0.22.

Se estudió también una reextracción del Zr o Hf de la fase orgánica. Para cantidades equivalentes a 33.5 g de  $ZrO_2$  por litro ó 50 g de  $HfO_2$  por litro en el extracto, la reextracción en HF 1M y  $H_2CrO_4$  1M fue de 90 ó 80% respectivamente, -- sobre 98% de cualquiera de los 2 elementos podría hacerse -- la reextracción en  $NH_4F$  1M. El HCl y  $HNO_3$  son también apropiados para la reextracción de los elementos.

2999 (26) Los ácidos 2-(5-dodecil-2-hidroxi-fenilazo) benzoico y bencenarsóxico, como quelantes cambiadores de iones. -- Blasius, E. y Finkenauer, H.J. Talanta, 1973, 20 (7).

Los cambiadores de iones son el 2-(5-dodecil-2-hidroxifenilazo) benzoato de amonio 0.025M (I) en petróleo ligero y el ácido 2-(5-dodecil-2 hidroxifenilazo) bencenarazónico 0.0125M (II) en  $\text{CHCl}_3$ . El berilio puede ser separado del Al por I en presencia de iones  $\text{F}^-$  o de oxalatos y el Zr del Hf, en presencia de HCl, por extracción múltiple con II. Ambos cambiadores son apropiados para eliminar trazas de Fe (III) de soluciones de nitrato de aluminio, perclorato de sodio o de acetato de amonio o de (menos adecuado), cloruro de sodio.

1225 (27) Separación por cromatografía en capa fina de zirconio, hafnio, torio, uranio y tierras raras, en celulosa (DEAE) en un medio de sulfatos. Shimizu, Tsuneio y Mutu, Atsush., J. Chromat., 1974, 88 (2), 351-355.

La celulosa DEAE (12g) se hizo pasta con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.025M- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  1M (80 ml) y se agitó durante una hora. La celulosa se lavó luego con  $\text{H}_2\text{O}$ , se secó por centrifugación y se volvió a hacer pasta con  $\text{H}_2\text{O}$  (35 ml). La pasta se puso en capa (0.25 mm) sobre placas de vidrio, que se secaron por 24 h al aire y luego a  $40^\circ$  por 3 h, después se guardó en solución saturada de KBr.

Se aplicó 1  $\mu$ l de la solución muestra. Para la separación de  $\text{Hf}^{\text{IV}}$  y  $\text{Zr}^{\text{IV}}$  se secó la placa durante 30 min y luego se desrolló hasta 17 cm con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1M -  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  M, los 2 cationes tienen valores de Rf de 0.3 y de 0.49 respectivamente. Para la separación de todos los cationes, se llevó a cabo cromatografía en capa fina bidimensional con el uso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  M, como primer disolvente. Se secó la placa al --

aire durante 24 h, luego se guardó en solución de KBr por ..  
24 h más y se desarrolló en la segunda dirección con el di--  
solvente usado para el Hf y Zr. Todos los cationes fueron -  
detectados como manchas verdes sobre un fondo rosa, rociando  
con arsenazo III al 0.1%.

B I B L I O G R A F I A

- Metallurgy of the rarer metals - 2  
Zirconium  
G.L. Miller  
Second Edition  
Academic Press Inc., Publishers  
New York, 1957.
  
- Progress in Nuclear Energy Series IX  
Volume 3, pt 4  
Analytical Chemistry.  
Robert Z. Bachman and Charles V. Bank:  
Critical Review of the Analytical Methods of the Titanium, vanadian and --  
chromium, transition element groups.  
  
Pergamon Press.
  
- McGraw - Hill Encyclopedia of Science  
and Technology  
Mc Graw Hill Inc.  
New York, 1966.
  
- Encyclopedia of Chemical Technology  
Kirk - Othmer.  
Second Edition  
Interscience publishers. Division of  
John Wiley & Sons: Inc.  
New York, London. Sydney, 1966.
  
- Rare Metals Handbook  
Hampel  
Second Edition  
1961.