



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

//

QUIMICA ANALITICA DEL CLORO

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

JOSE REFUGIO CHAVEZ FLORES



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS 1978

ABO N. 10 1978
ECHA _____
REC _____
S _____



Jurado asignado
originalmente

PRESIDENTE PROF. ALBERTO OBREGON PEREZ.

VOCAL PROFA. MARTHA RODRIGUEZ PEREZ.

SECRETARIO PROFA. ELVIA MARTINEZ IZAGUIRRE.

1er. SUPLENTE PROFA. MERCEDES MELJUEIRO M.

2do. SUPLENTE PROF. ALBERTO ALARCON DIAZ.

Sitio donde se desarrolló el tema: bibliotecas de la UNAM

José Refugio Chávez Flores: 

I. Q. Alberto Obregón Pérez: 

A la memoria de
mi padre: Sr. Simón Chávez.

A mi madre: Sra. Socorro Flores.
y hermanos: Rodolfo, Federico,
Rubén, Patricia y Héctor.

Por la valiosa ayuda
en mis estudios a mi
Tía Cuca.

A mi esposa: Silvia Miranda.
e hija: Erika Chávez.

En reconocimiento a la
ayuda proporcionada en
el desarrollo del pre-
sente trabajo, a los -
maestros:

Prof. Alberto Obregón P.

Profa. Martha Rodríguez P.

Profa. Elvia Martínez I.

Profa. Mercedes Meijueiro M.

Prof. Alberto Alarcón D.

INTRODUCCION

El cloro descubierto en 1774 y utilizado en los primeros tiempos unicamente como agente blanqueador adquiere gran importancia hacia fines del siglo XIX, merced al perfeccionamiento de los aparatos generadores de corriente eléctrica continua que hicieron posible la fabricación económica del cloro por el método electrolítico.

En la fabricación del cloro se obtienen subproductos de suma importancia tales como, el hidróxido de sodio o de potasio en la electrólisis de las salmueras correspondientes, el sodio y el magnesio metálicos resultan de la electrólisis de sus cloruros fundidos, el nitrato de sodio es el subproducto del tratamiento de la sal común con ácido nítrico para la obtención del cloro elemental.

A través del tiempo, la industria del cloro se ha ido perfeccionando debido a la enorme utilidad que se le ha dado al cloro para la obtención de un sinnúmero de sustancias cloradas, que a su vez sirven como materias primas para obtener productos mas complicados. De aqui la gran necesidad de contar con una obra de consulta especializada en dicho elemento, es propósito principal del presente trabajo exponer métodos de análisis cualitativo y cuantitativo y presentar las generalidades del cloro. Los métodos de análisis son extractos seleccionados del Analytical Abstracts, que poseen la referencia bibliográfica correspondiente, que permite al que esté interesado en alguno de ellos, ir a consultar con facilidad el artículo completo.

GENERALIDADES

HISTORIA. El cloro como elemento fue preparado por primera vez -- por el químico sueco K. W. Scheele (1) quien al hacer reaccionar el ácido muriático con el dióxido de manganeso, observó que se forma una masa oscura que por calentamiento desprende un gas de color amarillo verdoso de fuerte olor sofocante y con características muy especiales, llamándole a este ácido muriático desfogisticado (sin hidrógeno), nunca imaginó que se trataba en realidad de un nuevo elemento; fue hasta 1810 cuando H. Davy afirmó que el ácido desfogisticado se trataba de un elemento nuevo al cual le llamó cloro, basándose en su principal característica física que es su color. (Del vocablo griego chlorós, amarillo) (2).

PROPIEDADES FISICAS. En la naturaleza el cloro se encuentra en estado elemental, únicamente en emanaciones volcánicas a elevadas temperaturas. Está muy difundido y forma el 0.045% de la corteza terrestre, se encuentra en forma de cloruros metálicos en casi todas las aguas naturales; el agua de mar contiene 19g de iones cloruro por Kg. de agua, hay además importantes yacimientos de cloruros -- cristalinos sobre todo en forma de sal gema, residuo alcalino de la evaporación de mares.

El cloro en condiciones normales de temperatura y presión es un gas de color amarillo verdoso formado por moléculas diatómicas (Cl_2), en estado líquido su color es el mismo, el índice de refracción es muy bajo, la naturaleza covalente del cloro líquido está indicada por su propiedad conductora, la densidad por litro es de 3.214g. la K de equilibrio del sistema $\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ tiene los siguientes valores: a 298.1, 500, 1000, 2000 y 3000°K son respectivamente 1.7×10^{-37} , 1.97×10^{-20} , 1.46×10^{-7} , 0.519 y 87.6; el gas

se puede condensar a una atmósfera de presión y a -24.6°C , su presión crítica es 75.1 atm. y su temperatura crítica es de 144°C , la entropía del gas en el punto de ebullición (239.05°K) es 51.56-cal/grado mol calculado de datos específicos, la entropía del gas-ideal a 298.10°K es 53.32cal/grado mol, la presión de vapor del cloro líquido esta representada por la siguiente ecuación por extrapolación del punto triple de 172.12°K a 240°K .

$$\log_{10} P_{\text{(interna)}} = -1418/T - 0.01206T + 1.34 \times 10^{-5} T^2 + 9.91635$$

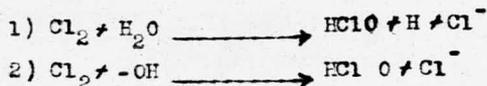
La presión observada en el punto triple es 1.004 cm. La precisión de las fotografías por rayos X del cloro sólido (-160°C) indican celdas con las siguientes dimensiones; $a = 6.29\text{Å}$, $b = 4.50\text{Å}$ y $c = 8.21\text{Å}$; hay cuatro moléculas por cada celda, dando una densidad de 2.03, misma que esta de acuerdo con la calculada. La distancia de unión de la molécula es de 2.02Å , la estructura de todos los halógenos es muy similar.

La solubilidad del cloro en el agua lo sitúa entre los gases que son ligeramente solubles, semejantes al oxígeno y al hidrógeno y los que se disuelven con facilidad como el ácido clorhídrico y el amoníaco. Esta solubilidad media en el agua es particularmente atribuible a la baja polaridad de la molécula, cerca de 2.15 volúmenes de cloro se disuelven en un volumen de agua a 20°C . En relación a la lentitud de la reacción del cloro con el agua para formar ácido hipocloroso y cloruro de hidrógeno así como la descomposición secundaria del HClO a HCl y O_2 , las medidas de solubilidad se dificultan.

Cuando se hace pasar cloro por agua a 0°C la cantidad de gas que se disuelve se ve incrementada por la formación del hidrato $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (hexahidrato) y $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (octahidrato), la composición de

estas soluciones acuosas se ha determinado calculando el calor de disociación, en cloro gaseoso y hielo y en cloro gaseoso y agua.

La hidrólisis del cloro se ha representado por dos mecanismos para explicar la acción del cloro sobre el agua:



La ecuación cinética de 2) es:

$-d \text{Cl}_2 / dt = K_1 \text{Cl}_2 \text{OH}^- - K_2 \text{HClO} \times \text{Cl}^-$ de acuerdo a ésta se requiere poca o nada energía de activación y hay una reacción cada vez que ocurre una colisión. Las cantidades termodinámicas para la ecuación 2) se encuentran en la siguiente tabla.

Cantidades termodinámicas para la reacción



Temperatura °C	$K_{eq} \times 10^{-10}$	$-AF^0$	$-AH^0$	AS^0
0	13.77	13920	7040	25.2
15	7.02	14310	7820	23.8
25	4.25	14530	----	22.5

Es difícil de reconciliar los valores de K basados en 2) contra evidencia experimental en la cual muestra la reacción constante incremento, con el decremento de la concentración de hidroxilo. Este decremento en la concentración de hidroxilo de acuerdo con el mecanismo 2). (3)

Algunas propiedades del
cloro (4)

Símbolo	Cl
Número atómico	17
Configuración elec.	$3s^2, 3p^5$
Peso atómico	35.457
Densidad gaseosa	3.214
Peso específico (liq.)	1.55
Volúmen atómico (sólidos, cm^3/atg)	18.56
Punto de ebullición	-34.06°
Punto de fusión	112°
Calor específico (cal/g)	0.19
Electronegatividad (escala de Pauling)	3.0
Potencial de electrodo (en voltios; tipo $2F_2 + 2e$)	1.3583
Potencial de ionización (1a) (en ev.)	13.01
Afinidad electrónica (ev.)	13.78
Radio iónico (en Å°)	1.81
Radio covalente (en Å°)	0.99
Energía de enlace (en Kal/mol)	57.8
Disociación térmica (en %)	56
Estado de oxidación	-1, 1

PROPIEDADES QUÍMICAS. La familia de los halógenos aparece a la derecha de la tabla periódica justamente en la columna anterior a la de los gases nobles, los elementos de esta familia son fluor, cloro, bromo, yodo y astatinio; muestran todos entre sí marcadas similitudes, cada elemento en la familia de los halógenos tiene un electrón menos que su correspondiente gas noble, así por ejemplo tenemos el cloro que tiene 17 electrones mientras que el argón tiene 18. (5), de aquí la característica de los halógenos a ganar un electrón.

Existe una gran variedad de compuestos en los cuales el cloro presenta un estado de oxidación positivo, este estado se presenta cuando el cloro se encuentra combinado con un elemento más elec-

tronegativo como el oxígeno y el fluor; el oxígeno y el cloro --
 tienen la propiedad común de aceptar electrones, sin embargo la --
 afinidad esta mas marcada en el cloro el cual puede actuar con car
 gas positivas para formar complejos, en los que presenta números -
 de coordinación de 2 a 7 como se puede ver en la tabla siguiente:

Estereoquímica de algunos complejos (5)

Pares de elec. que rodean al átomo central	Orbitales híbridos	Elec. usados en la unión	Pares libres	Num. de carga del atom. central	Forma de la mol o ion	Ejem
4	sp ³	1	2	3	forma de V	ClO ₂ ⁻
		2	1	5	trigonal	ClO ₃ ⁻
		3	0	7	tetraedral	ClO ₄ ⁻
	sp ³ d _z ²	0	3	1	linear	ICl ₂ ⁻
		0	2	3	forma de T	ClF ₃ ⁻
	sp ³ d _y ²	0	2	3	cuadrado	ICl ₄ ⁻

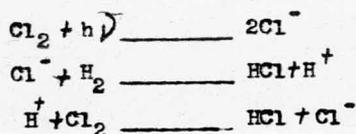
Acción del cloro con el hidrógeno.- el hidrógeno es realmente oxidado por el cloro.



Las mezclas de cloro e hidrógeno encerradas sufren una combinación explosiva si se exponen a una alta energía luminosa. El hecho de que la combinación continúa después de la primera exposición a la luz indica que se desarrolla una reacción en cadena. Esta reacción se inicia de las paredes del recipiente, en ausencia de oxígeno la reacción se extiende en la totalidad del volumen. En presencia de oxígeno la reacción se efectúa en la capa delgada de aproximadamente 0.8 mm adyacente a la pared del recipiente, - -

aunque es necesaria una pequeña cantidad de agua para que se inicie la reacción (10^{-6} mm de presión parcial), ésta retarda la reacción una vez iniciada. La cantidad de humedad necesaria para iniciar la reacción es una función de la longitud de onda de la luz. La combinación puede llevarse a cabo cuando los gases secos se exponen a una intensidad de luz lo suficientemente alta.

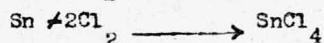
Si los gases están libres de impurezas semejantes a amoníaco o partículas electronegativas (es posible que también de agua), -- la combinación fotoquímica de hidrógeno y cloro se lleva a cabo -- sin ningún paso de iniciación, la reacción en cadena se muestra en las siguientes ecuaciones:



La reacción en cadena se rompe cuando los átomos activados -- reaccionan con impurezas del sistema. La reacción de intercambio -- entre el HCl y Cl_2 en estado gaseoso y a temperatura ambiente es -- heterogéneo, un intercambio lento homogéneo tiene primeramente lugar y luego un intercambio rápido fotoquímico, éste ocurre por medio de los Cl^- . Estas partículas enseguida hacen un intercambio -- rápido y heterogéneo con ambos HCl y Cl_2 .

Acción del cloro con los metales.- la reacción del cloro sobre los metales alcalinos y alcalinotérreos es rápida, la velocidad está determinada generalmente por la temperatura, la superficie de contacto y la pureza. Finalmente las hojas finamente divididas y delgadas de antimonio y cobre, precalentadas se queman espontáneamente en una atmósfera de cloro. Las hojas de acero se inflaman después de 30 minutos de estar expuestas al cloro seco a --

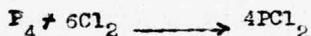
una temperatura de 215°C. Los metales multivalentes usualmente muestran su estado de oxidación mas alto cuando reaccionan con el cloro.



Si se alcanza una temperatura alta en la reacción o bien de una fuente externa se forma un cloruro superior el cual puede descomponerse en cloruros mas simples. Los elementos pequeños altamente positivos pueden acomodar solamente un número limitado de grupos aniónicos. Así un elemento (sea metal o no metal) pueden alcanzar un alto número de oxidación en combinación ya sea con el fluor o con el cloro.

Acción del cloro sobre los no metales.- el alto grado de actividad del cloro queda de manifiesto en su tendencia a reaccionar con halógenos libres de elevado número atómico, se han formado ioduros de cloro en los cuales el átomo de cloro actúa con un aparente estado de oxidación positivo.

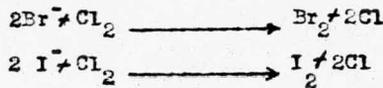
Con el fósforo ocurre una reacción vigorosa y el producto final depende de la proporción de moles que intervienen en la reacción.



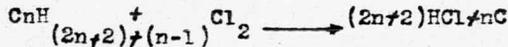
Con el arsénico y el antimonio el cloro tiene reacciones semejantes, puesto que se conocen los tri y los pentacloruros. De la acción del cloro sobre el azufre resulta el SCl_2 y el S_2Cl_3 . La composición exacta de estos compuesto todavía no se conoce, no hay evidencia de la formación del S_3Cl_4 . El S_2Cl_2 se convierte --

catalíticamente en SO_2Cl_2 con dos moles de oxígeno y una mol de -- cloro. El S_2Cl_2 se pone en un recipiente de cuarzo, el cloro se introduce por la parte superior del recipiente y el oxígeno por el fondo del mismo, usando como catalizador carbón activado.

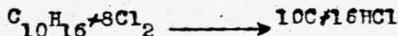
Acción del cloro con un haluro.- esta reacción ocurre si el halógeno en combinación es menos electronegativo que el cloro, enseguida se muestran dos reacciones de desplazamiento simple:



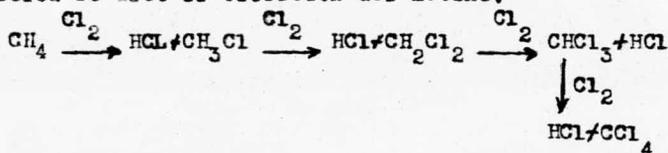
Un hidroháluro (HBr o HI) actúa más rápidamente que una de sus sales. La segunda reacción es una prueba simple de la presencia de un ioduro, si la reacción se lleva a cabo con la presencia de almidón se desarrolla un color azul negro por el complejo que se forma entre el almidón y el yodo, también esta clasificada como reacción de desplazamiento la que ocurre entre alcanos y cloro, la reacción general se presenta como sigue:



Los hidrocarburos no saturados semejantes a la trementina se quemán rápidamente en el cloro.

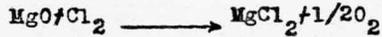


Cuando un hidrocarburo está expuesto al cloro en presencia de luz solar se efectúa una reacción que es difícil de controlar, en la cual los átomos de hidrógeno están siendo reemplazados hasta -- que se forma un compuesto completamente clorado. Por este tipo de reacción se hace la cloración del metano.



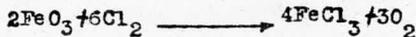
El cloro reacciona con ciertos óxidos metálicos (con frecuencia

en presencia de carbón para una reacción completa) para producir -- un cloruro anhidro. Una reacción de este tipo es muy importante en la producción de magnesio metálico.

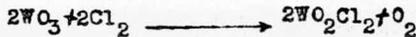


La temperatura de reacción debe ser de 1000°C o mas alta, la adición de carbón favorece la reacción y evita la formación de una capa de cloruro de magnesio sobre la superficie del óxido.

El óxido de hierro (III) se convierte en cloruro de acuerdo -- con la siguiente reacción:



El valor de la K de equilibrio se encuentra de 4×10^{-2} a 1×10^{-4} sobre el intervalo de temperaturas de 700 a 1000°C, en contraste con la K de equilibrio para la cloración del WO_3 es:



1.3×10^{-6} a 5×10^{-1} sobre el mismo intervalo de temperatura. Esta diferencia de valores de la K para el Fe y el W sugiere un medio de separación.

El cloruro de Fe(III) se ha estudiado con detalle, cuando los cristales de FeCl_3 estan creciendo en fase gaseosa la presencia de cloro en cantidad suficiente evita la formación sin control del FeCl_2 , la masa sólida de FeCl_3 contiene generalmente algo de FeCl_2 . El contenido de FeCl_2 se incrementa con el aumento de la temperatura a una presión constante del cloro, pero decrece con el aumento de la presión del cloro, a una temperatura constante.

Los cloruros de metales alcalinotérreos se pueden obtener de sus sulfatos por cloración directa en presencia de carbón.



Esta reacción es esencialmente completa (96%) en 15 min. La reacción se lleva a cabo en dos etapas: la primera etapa es la reducción del sulfato de calcio por el carbono, a sulfuro de calcio; la segunda etapa es la reacción del cloro con el sulfuro de calcio para formar cloruro de calcio y monoclouro de azufre.

El cloro reacciona con el agua hasta disolverse en ella, esta solución no solamente tiene las propiedades del cloro sino además las del ácido clorhídrico, ácido hipocloroso y oxígeno.

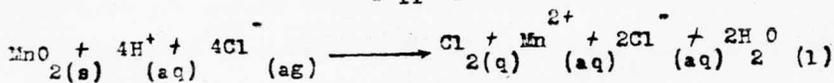


El cloro gaseoso reacciona con sulfuro de hidrógeno para formar cloruro de azufre SCl_2 , en presencia de un exceso de sulfuro de hidrógeno se forma el monoclouro de azufre S_2Cl_2 .

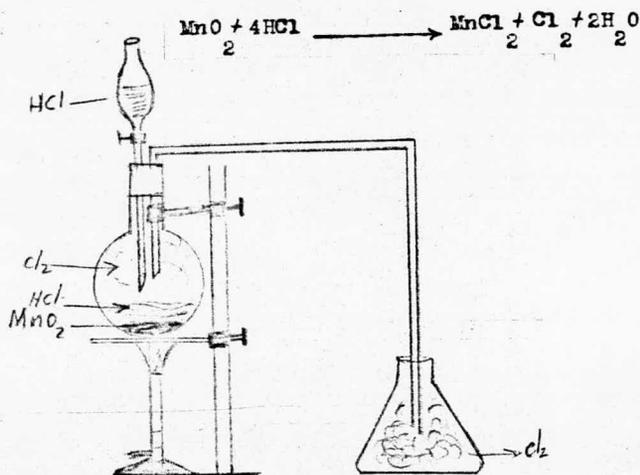
El cloro reacciona con el fosfato de calcio y carbón a 750°C para dar un oxiclouro de fósforo POCl_3 . La purificación de este compuesto por solventes requiere la completa eliminación del agua, ya que esta puede formar el ácido fosfórico al reaccionar con el POCl_3 , se le puede agregar sodio metálico si el contenido de agua es muy pequeño y la mezcla resultante se destila con mucho cuidado a una atmósfera de presión.

El cloro reacciona con el nitrato de plata en presencia de piridina para dar un compuesto de adición. $\text{ClNO}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. El sistema debe estar seco para la separación adecuada del compuesto.

Obtención del cloro en el laboratorio.- el cloro se puede obtener por la oxidación del ácido clorhídrico diluido con el dióxido de manganeso, la reacción se lleva en varias etapas. Las ecuaciones iónicas netas son las siguientes: (6)

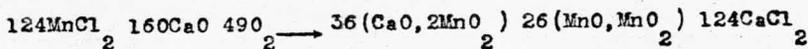


La reacción total sería la siguiente:

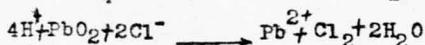
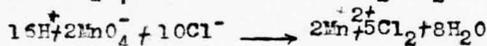


El ácido clorhídrico se puede obtener haciendo reaccionar el ácido sulfúrico sobre cloruro de sodio, siendo ésta la etapa anterior a la obtención del cloro.

El proceso Weldon utiliza la acción oxidante de pirolusita sobre el ácido clorhídrico para generar el cloro. El cloruro de manganeso es particularmente oxidado por el aire en presencia de óxido de calcio, según la reacción siguiente:



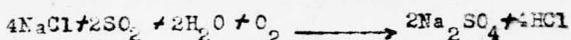
Otros agentes oxidantes pueden ser los dicromatos (si el HCl está razonablemente concentrado), permangantatos, dióxido de plomo y bismutato de sodio, según las siguientes reacciones:



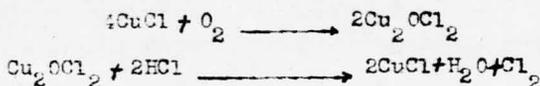


OBTENCIÓN INDUSTRIAL DEL CLORO.- El cloro se puede obtener por dos métodos: no electrolítico y electrolítico.

No electrolítico.- La demanda de cloro en épocas pasadas quedaba satisfecha por la producción con el método Deacon. Este proceso involucra una oxidación del HCl por el aire en presencia de ciertos catalizadores. En conjunción con la necesidad del cloro, también aumentó la necesidad de ácido clorhídrico, de aquí la importancia del proceso Hargreaves para la producción del ácido.



Se han sugerido una gran variedad de catalizadores para la oxidación del ácido clorhídrico tales como: el óxido de cromo (VI) óxido de manganeso (IV), óxido de uranio (VI), sobre un vehículo portador que puede ser piedra pómez. Utilizando el óxido de cromo (VI) es posible obtener un rendimiento del 77% en cloro. El óxido de cromo (III) soportado sobre gel de titanio es efectivo para una temperatura de reacción entre 650 y 850°F, este catalizador puede reactivarse por el paso de aire a una temperatura de 800 a 900°F. El cloruro de cobre (I) actúa como catalizador en una forma un poco diferente a los demás. Cuando el CuCl se calienta en aire ocurren las siguientes reacciones:



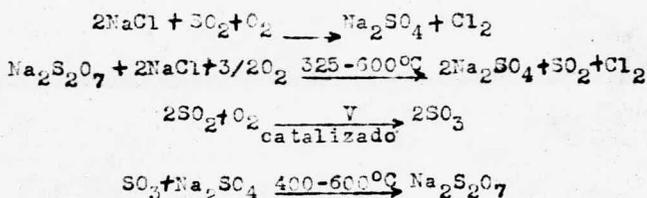
El ciclo se completa con la reducción química del Cu_2OCl_2 a CuCl en presencia de ácido clorhídrico. El proceso original Deacon Hunter involucra el uso del $CuCl_2$ como un mejor catalizador que el CuCl. Una mezcla de HCl y O_2 (4:1) se pasa sobre una piedra pómez saturada con $CuCl_2$ a una temperatura abajo de 400°C. La reacción-

$4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ es reversible y la pureza del cloro es ta directamente relacionada con el uso de la temperatura óptima. El rendimiento se puede incrementar si el oxígeno y el ácido clorhídrico están libres de otros gases y anhídros. La mezcla gaseosa -- que se obtiene (cloro, agua, ácido clorhídrico y oxígeno) se seca sobre una corriente de ácido sulfúrico que circula sobre un catali zador en condiciones oxidantes.

Los compuestos de potasio, bismuto, antimonio, berilio o mán-ganoso se pueden agregar con efectos benéficos para el catalizador, el ácido clorhídrico que no reacciona se puede separar de la mez-cla por el lavado de la misma con una solución de ácido clorhídri-co. Una modificación de este proceso es el uso de aire caliente co mo oxidante de mezclas de ácido clorhídrico, cloruros orgánicos e hidrocarburos, en una combustión catalizada con cromato de cobre - (II), el ácido clorhídrico que no reacciona se puede recoger en -- una solución del mismo, la cual puede usarse para la cloración de hidrocarburos. La mezcla de FeCl_3 , KCl y CuCl_2 soportados sobre -- una malla 6-20 de ladrillos refractarios es efectiva para la oxida ción por aire del HCl .

El cloro caústico se produce por la reacción del trióxido de azufre sobre el cloruro de sodio, a una temperatura de 40 a 100 °C, el trióxido de azufre reacciona con el cloruro de sodio para formar clorosulfonato de sodio, a 150°C el clorosulfonato reaccio na con el trióxido de azufre para formar el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ y pentóxido de cloro de azufre, éste es inestable a una temperatura cercana a 200° C y se descompone para formar SO_3 , SO_2 y Cl_2 .

La mezcla de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ y NaCl cuando se calientan a 400°C se -- descomponen en: Na_2SO_4 , Cl_2 y SO_2 , todo este proceso se representa por las siguientes ecuaciones:



La mezcla de $\text{SO}_2 - \text{Cl}_2$ se puede separar por contacto con ZrCl_4 a una temperatura de 0 a 10°C , el SO_2 forma un compuesto de adición con la sal de zirconio y solamente pasa el gas puro de cloro. Cuando la mezcla de SO_2 y Cl_2 esta en una composición equimolecular, la destilación fraccionada a 7 atm. (absolutas) da un destilado azeotrópico y un residuo rico en SO_2 . El primero se destila a 20 atm. absolutas para producir un residuo rico en cloro y también una segunda mezcla azeotrópica, la cual se lleva a la primera destilación, de esta manera se obtiene cloro eventualmente libre de SO_2 .

El dióxido de azufre también se puede separar del cloro al hacer pasar la mezcla a través de SbCl_3 para formar SbCl_5 y SO_2 , el SbCl_3 se calienta a 140°C para liberarlo del cloro y formar nuevamente SbCl_3 .

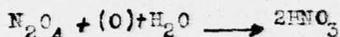
La separación del cloro también se puede efectuar por medio de solventes, los cuales actúan unicamente en el cloro y no en otros gases, entre aquellos estan $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, C_2HCl_5 y el CCl_4 . De la oxidación directa de HCl por el ácido nítrico resulta la formación de cloro y cloruro de nitrosilo.



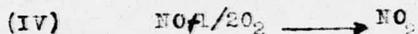
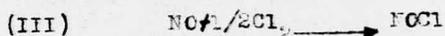
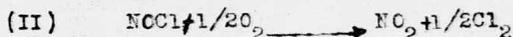
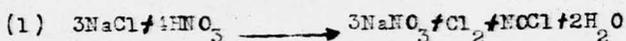
El ácido clorhídrico y el ácido nítrico pueden producir por la adición de ácido sulfúrico concentrado y un alcali, cloro y nitrato. El ácido nítrico añadido a una mezcla de MnO_2 y HCl incrementa la producción del cloro. (7)



cuando se calienta el $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ se produce MnO_2 y N_2O_4 el último se convierte en ácido nítrico que se puede recircular:



La termodinámica de las siguientes reacciones indican la producción de cloro a gran escala que se desarrolla a una temperatura de 300°C:



La oxidación de cloruro de nitrosilo a cloro se lleva a cabo en ácido nítrico diluido (al 70%). La reacción (III) esta inhibida por la alta temperatura, mientras que la reacción (IV) se acelera con el aumento de la temperatura. La reacción (IV) es cerca de --- 1000 veces mas rápida que la reacción (III). El sistema Cl_2 - NOCl se ha estudiado exhaustivamente y cubriendo las concentraciones de 9 a 81 moles por ciento de cloro, así como también las propiedades individuales de los dos líquidos puros a temperaturas de -57° a -- -5°C. El punto de ebullición de la mezcla varía igualmente de -35° C (para el cloro) a -5°C (para el NOCl). De aquí que no haya evidencia de la formación de compuestos sobre este rango de temperatura entre el Cl_2 y el NOCl .

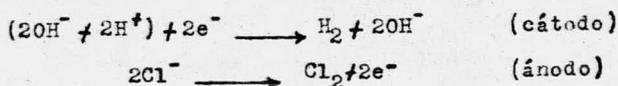
El cloruro de sodio, el cual se convierte a cloro y nitrato de sodio en un proceso continuo, se lleva a cabo en medio gaseoso-anhídrico por contacto de NO_2 , Cl_2 y NOCl (reacciones I-IV). El NaCl se absorbe después en el NO_2 el cual se lleva a contacto con el -- ácido nítrico, de aquí se forma una solución de NaCl , NaNO_3 y una

mezcla aproximadamente equimolecular de Cl_2 y NOCl . El Cl_2 se separa del NOCl por una destilación fraccionada, el ciclo se termina por la formación de NaNO_3 y NaCl .

Método electrolítico cáustico.- la producción de cloro cáustico se ha convertido en una de las industrias más notables. Los subproductos de hidrógeno e hidróxido de sodio dan un balance económico muy favorable.

Las variaciones en los tipos de celdas usadas en la descomposición electrolítica de salmueras, esta relacionada con la separación de los compartimentos del ánodo y del cátodo, así como también la naturaleza de este último.

Es esencial que el cloro generado en el ánodo no entre en contacto con el hidróxido de sodio generado en el cátodo. Las reacciones para la descomposición de una salmuera son:



En la celda tipo Hooker "S" (Fig. 2) los iones de sodio e hidróxido permanecen en la sección del cátodo.. La evaporación del catolito produce carbonato de sodio cáustico. El cloro se recoge por el orificio superior de la celda y el hidrógeno se saca por la sección del cátodo con objeto de evitar una explosión, los aparatos están diseñados para que no ocurra la mezcla violenta de hidrógeno y cloro. Para prevenir la mezcla de cloro (en solución) y el cloro cáustico por difusión normal los cátodos están perforados y recubiertos con un diafragma.

Otro tipo de diafragma se usa en la celda Nelson (Fig. 3) y en la celda Allen-Moore, la cual como la Hooker es rectangular.

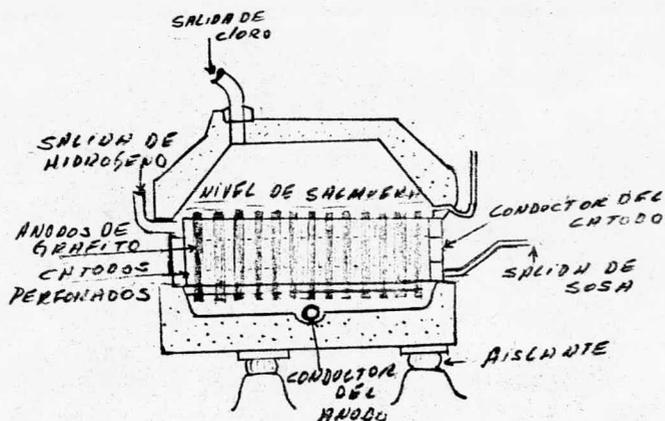


Fig. 2 Celda Hooker "S" para la producción de cloro.

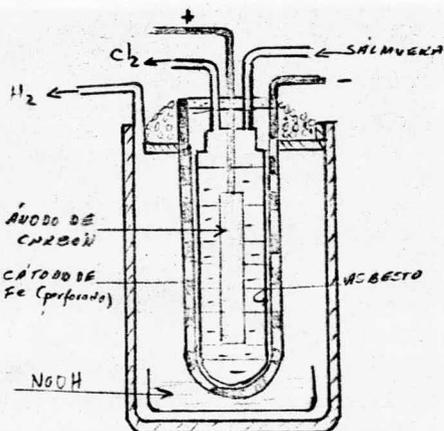


Fig. 3. Corte longitudinal de la celda electrolítica Nelson.

En Inglaterra la celda Gibbs usa principalmente diafragma de forma cilíndrica. Los ánodos son barras de carbón separados del cátodo de hierro por diafragmas de asbesto. La pureza del hidróxido de sodio producido por este sistema de celdas no es tan alta, como el que se obtiene de la celda Castner-Kellner.

Hacia la 2a. Guerra Mundial fueron puestas en operación las celdas de mercurio por su alta eficiencia en la producción de cloro, adaptándoseles el equipo de evaporación para cristalizar el hidróxido de sodio que de estas celdas se obtiene al 50%.

La celda Castner-Kellner de mercurio (Fig. 4) utiliza un diseño diferente de cátodo. Las salmueras se descomponen en una celda o sección entre el ánodo de grafito y el cátodo de mercurio, en el proceso electrolítico se forma una amalgama de sodio en el cátodo y el cloro se puede separar sin contaminarse con el hidrógeno. Una celda de tres secciones se puede usar con una corriente de mercurio sobre el fondo, este flujo se lleva al fondo por medio de una corriente excéntrica, la sección final contiene salmuera concentrada mientras que la sección central contiene agua o hidróxido de sodio diluido. El mercurio actúa como un cátodo en la celda de la salmuera. La amalgama de sodio se descompone con el agua o el hidróxido de sodio diluido, éste último se produce en la celda central y tiene una pureza entre el 30 y 50%. La descarga de hidrógeno en la celda Castner es de un grado apreciable si una o más de las siguientes condiciones se logran: la concentración de iones sodio se acerca a niveles bajos, si la temperatura es alta, si la concentración de sodio en la amalgama se hace alta, si la densidad de corriente es mayor de 3 amp.

La celda italiana de de Nora usa también un flujo de mercurio como un cátodo en la descomposición electrolítica de salmuera para formar cloro, hidróxido de sodio e hidrógeno. La unidad de de Nora (Fig. 5) consiste en un canal largo y estrecho de fierro forrado con un material resistente a los reactivos químicos en --

contraste con la unidad de celda Mathison que tiene el canal de --
fierro forrado con hule endurecido. Las barras de grafito (ánodos)
están suspendidas en el canal y soportadas por hule duro cubier-

Fig. 4 Celda. Castner-Kellner para producir hidróxido de sodio.

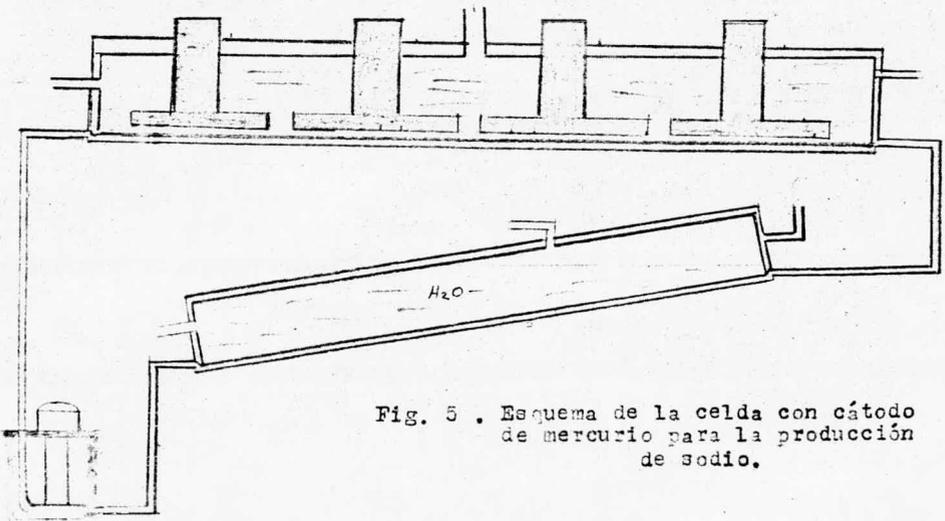
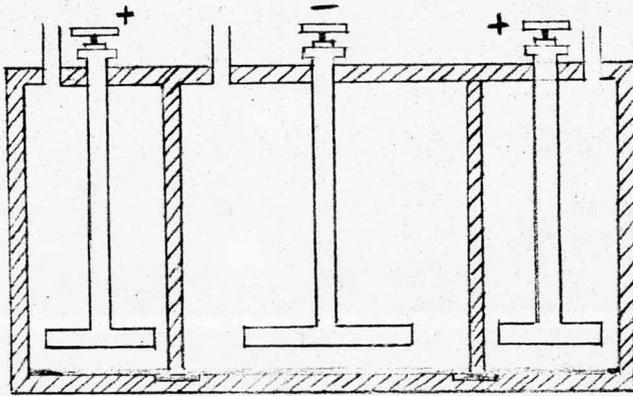


Fig. 5 . Esquema de la celda con cátodo de mercurio para la producción de sodio.

tos por un gas sellador, el mercurio fluye por el fondo del canal.

La salmuera preparada por rocas salinas libres de impurezas semejantes al fierro, magnesio y calcio llena la celda hasta el borde quedando encima del cátodo que esta formado por la corriente de mercurio, la salmuera se descompone con una corriente de 30000-amps. El cloro generado queda atrapado entre la salmuera y la cubierta de hule duro.

En la celda Castner-Keller el cloro formado se separa por un enfriamiento a -40°C , secado y licuado bajo presión, la amalgama se pasa por una pequeña torre empacada con barras de grafito, se esprea agua sobre la torre la cual reacciona con el sodio para formar el hidróxido de sodio y el hidrógeno.

La celda de de Nora es capaz de producir una tonelada de cloro 1.7 ton. de hidróxido de sodio al 70% y 10000 pies cúbicos de hidrógeno por día, de 1.7ton. de sal y 3100 kilowatt-hora de corriente eléctrica.

Los problemas inherentes para la construcción del electrodo para electrólisis de salmueras estan lejos de resolverse. La vida de los electrodos de carbón se puede alargar por el limado de los mismos o mediante un baño de aceite seguido de un calentamiento en una corriente de aire a una temperatura de 260°C por 15 horas. Se pueden agregar al aceite pequeñas cantidades de material secante. Es de mejor calidad un electrodo formado por una base de metal semejante a fierro al cual se le adhiere una capa de magnetita, ésta tiene depósitos discontinuos de un metal noble semejante a Au, Pt, Ir o Rb. En este tipo de electrodo ambos materiales magnetita y metal noble estan expuestos.

En la producción de cloro se pueden utilizar otros métodos -- electrolíticos, por ejemplo en la celda Downs, se electroliza una mezcla fundida de NaCl y Na_2CO_3 . La sal se agrega al último al baño para reducir el punto de fusión de 801°C (p.f. del NaCl) a 600°C . En la construcción de esta celda los ánodos son de grafito y -- los cátodos de hierro o cobre. Los productos primarios son sodio metálico y cloro, el cloro se extrae de la sección del ánodo la -- cual esta separada de la sección del cátodo por una malla de alambre. Particularmente todo el sodio metálico se prepara mediante este método.

Usos del cloro.- Se utiliza como agente de blanqueo de uso casi -- universal (hipocloritos, clorito de sodio, etc.), especialmente en la industria del papel para el blanqueo de la pulpa Kraft. La digestión de los materiales fibrosos donde la acción del cloro no es solamente de blanqueo sino que produce una pulpa de alta calidad, -- sin embargo por su acción destructora no se puede aplicar a la lana, la seda, plumas y sustancias de origen animal.

Una aplicación muy importante es en la preparación de compues -- tos clorados orgánicos e inorgánicos, los que se fabrican en gran número y se adaptan a una multitud de usos algunos de los cuales -- se muestran en el cuadro No. 1.

En metalurgia el cloro se emplea en la extracción de plomo, -- cobre, zinc, níquel, oro, platino, plata, titanio, tungsteno y vanadio. El uso mas importante que se le da al cloro es en la purifi -- cación de agua (agua potable), desinfectante y en insecticidas. (3)

PRODUCTOS QUÍMICOS PREPARADOS CON CLORO
(CUADRO 1)

Cloro

Inorgánico

Ac. clorhídrico bromo

cloruros metálicos cloruros no metálicos

cloruros férricos monocloruro y dicloruro de azufre

cloruro de estaño tricloro y pentacloro de fósforo

cloruro de aluminio, etc. compuestos oxidantes

polvos de blanqueo

hipoclorito cálcico sólido

hipoclorito cálcico disuelto

solución de hipoclorito sódico

clorito sódico

clorato sódico

dióxido de cloro

Orgánico

disolventes clorales acetilénicos y etilénicos

tricloretileno

tetracloruro de carbono

clorobencenos y clorotoluenos

etilenglicol

líquido antidetonante

elásticos sintéticos

cauchos sintéticos

refrigerantes

aditivos para lubricantes

naftalenos clorados

DDT

intermedios y productos varios

I N D I C E
 Volúmen 31 -1976

EXTRACTO	DETERMINACION EN	METODO
1J55	jugo de tomate	activación de neutrones
2E181	bromo	cromatografía de gases
2E202	aleaciones de Fe	fluorescencia de rayos x
3B98	titanio	activación de neutrones
3C46	aceite crudo	coulombimétrico
3C56	madera	activación de neutrones
3D3	material biológico	activación fotónica
4E124	plomo	activación de neutrones
5E16	aluminio	espectrografía de rayos x
5E164	compuestos inorgánicos	quimoluminiscencia
5H4	aire	activación de neutrones
5H41	aguas residuales	amperométrico
5H51	salmuera	fluorescencia de rayos x

1J55 Análisis cuantitativo de trazas de elementos por activación de protones y rayos X. Ishii, K., Shiokawa, T., Tawara, H., y Chu, T. C., Nucl., Instrum. Meth. 1975, 126 (1), 75-80.- Se aplicó la muestra en solución sobre una placa Mylar que después se sometió a un proceso de secado, en la misma placa se aplicó la solución de referencia de U., la placa se sometió a una irradiación de protones en un acelerador Van de Graff y los rayos X emitidos se midieron con un detector Si(Li). Por análisis de una muestra de jugo de tomate enlatado al cual se le agregó una cantidad conocida de Pb, se obtuvo una gráfica del conteo de Pb y U (rayos X) Vs concentración respectiva una variación rectilínea en el rango de 10 a 160 ppm de Pb. Una técnica similar puede aplicarse para determinar concentraciones en agua de ppm de Si, S, Cl y Ca.

2E181 Cromatografía de gas para la determinación de cloro en bromo. Nekrasow, Yu, D., y Farfel, E. Ya. Zh. analit. Khim., 1975, 30 (9) 1832-1833.- Con este método se pueden determinar cantidades menores a 0.01% de Cl en bromo, a la muestra (de 0.1 a 0.3ml.) se le somete a un enfriamiento a 0°C y a una corriente de etileno o propano para obtener los productos clorados y bromados, los cuales se separan en una columna cromatográfica (2.5m x 4mm.) empacada con PEG-2000 al 5% mas Silicón VKZH-94 (tamaño de partícula 0.25 a 0.5 mm), la columna se opera a 120°C utilizando He como gas portador y un detector de conductividad térmica. El contenido de cloro fue calculado por el área bajo la curva del dicloro etano. El error relativo es $\pm 6\%$.

2B202 Análisis de aleaciones de hierro por fluorescencia de rayos X y espectroscopía de emisión.- Radi, G. Grimaldi, R. y Meucci, A. Metallurgia ital. 1976, 68 (1), 15-18.- La muestra primero se funde para

lograr una muestra mecánicamente estable y homogénea, la cual se moldea para introducirla en una matriz de cobre, la muestra que se utiliza es de 0.1 g. haciéndose determinaciones de cromo y manganeso por fluorescencia de rayos X y las impurezas tales como Si, P, S, Cl, Cu y V se determinan mediante la espectroscopía de emisión.

3B98 Determinación de impurezas en titanio por activación térmica de neutrones. Blondiaux, G., y Vialatte, B. *Analisis*, 1976, 4(2), 65-70.- Se irradia el titanio que tiene una vida media de 5.8 min. con un flujo térmico de neutrones por espacio de 2 a 3 horas, con lo cual se elimina la interferencia que ocasiona a otros isótopos. Se hace una solución la cual se expone a 72 horas a un flujo térmico de 5×10^{12} n/cm²/seg. haciéndose enseguida la medición de la radiación, después de esto se hacen los estándares bajo las mismas condiciones que las muestras, haciéndose medidas de la radiación de ambos, a 24 horas y 10 días de haberse irradiado, las medidas de la radiación después de 10 días aseguran la óptima sensibilidad para elementos de grandes periodos de desintegración. Se presentan los valores obtenidos para el Na, Cr, Fe, Co, Cu, Tl, la irradiación de 30 a 40 min. es suficiente para la determinación de isótopos de corta vida media. La actividad se mide después de 1 hora, si el Mn esta en cantidades relativamente grandes interfiere y debe eliminarse por medio de intercambio iónico sobre oxalato de Ce^{III} y ácido fluorhídrico 6M como medio portador, después de esto se pueden determinar los elementos como Ni, Cl y I. La determinación de Al y V es posible después de la irradiación con un flujo de 7.5×10^{12} n/cm²/seg. y un tiempo de 30 seg.

3C46 Método perfeccionado para la determinación de cloro en produc

tos de aceite crudo por titulación coulombimétrica. Sujal, Oldrich Holle, B., y Victovec, V., *Chemicky Prum.*, 1976, 26 (2) 79.- Se tomaron muestras de 1ml de varios productos hechos a base de aceite, - las muestras se sometieron a una combustión entre 96 y 135°C, la combustión se efectuó en una flama C-H y una titulación coulombimétrica de los productos de la combustión con un indicador biampereométrico. Encontrándose de 2 a 4 microgramos de cloro en cada muestra, con un error relativo de 0.2 a 0.3%.

3C56 Análisis elemental de madera por activación de neutrones y espectrometría de absorción atómica. Osterhaus, C. A., Langwg, J. E. y Meyer, J. A., *Wood. Sci.*, 1976, 8 (1), 370-374.- Es una extensión del trabajo de Meyer y Langwg (Ibid., 1973, 5, 270). Las muestras (serrín de la corteza de pino) en envases de polietileno se irradiaron por 5 minutos con un flujo de neutrones de aproximadamente 7.2×10^{11} n/cm²/seg., midiéndose inmediatamente la irradiación con un detector Ge(Li) y un analizador canal 1024, se usan estándares de comparación de cobre grado reactivo a 0.511 Mev. se dan las gráficas obtenidas para los elementos Ca, Cl, Fe, K, Mg, Mn, Na, V y Zn con diferentes técnicas aparte de la activación de neutrones. Se considera que el método mas exacto para el sodio es el análisis por activación de neutrones.

3D6 Análisis de materias biológicas por activación fotónica. Kato-Toyooki, Sato, Nobayoshi y Suzuki, *Analytical Chem. Acta.*, 1976, 81 (2), 337-347. La muestra se somete a una activación fotónica de 30 Mev seguido de un conteo con un detector Ge(Li) y un detector multicanal 4096, con esta técnica se determinan 12 elementos (As,-

Ca, Cl, Fe, K, Mg, Mn, Va, Rb, Sb, Na y Zn). Las muestras y estándares se comprimieron para formar pastillas y se irradiaron por 2 - horas con una dosis de 10×10^6 R/min. con un promedio de 70 microamperes, las muestras se contaron consecutivamente por periodos de una semana o mas. Esta técnica se aplicó a árboles frutales, hígado de bovino y tabaco. Los resultados son generalmente satisfactorios y el coeficiente de error es $\pm 7\%$.

4B124 Análisis de plomo altamente puro por activación de neutrones. Burmistrov, V. R., Koshenov, B., Shilin, V. A., y Didorenko, V. A. - Zh. analit. Khim., 1976, 31 (1), 81-86.- Se determinaron trazas de Al, Br, W, V, Ga, Au, In, Cd, Co, Cu, As, Na, Pd, Se, Ag, Sc, Sb, - Ti, Cl, Cr, Ga, Fe, Ir, Ca, Sn, Hg y Zn, en una amalgama de plomo. Para determinar los elementos que formaron radionúclidos con vida media menor a 3 horas, la muestra (de 5 a 15 g.) se irradió con un flujo térmico de aproximadamente 2×10^{13} n/cm²/seg por 5 minutos - midiéndose el espectro gama con un detector Ge(Li) en un tiempo no mayor a 10 seg. después de la irradiación. Para determinar los elementos que dieron núclidos con vida media de 3 horas a 7 días y mayores de 7 días, las muestras se irradiaron con un flujo de aproximadamente 5×10^{13} n/cm²/seg por 3 y 50 horas respectivamente y el espectro gama se midió después de 15 horas y después de 15 a 20 - días, usando dos detectores en una disposición de anticoincidencia. Los límites bajos para las determinaciones de algunos elementos --- son: para el Ir $2 \times 10^{-11}\%$, 4p.p.m. para el Hg, para el Cu se determinaron cantidades entre 0.037 a 0.05 p.p.m.

5B16 Análisis por espectrografía de rayos X de aluminio para envoltura. Yakimova, N. N., y Bepolva, O. F., Zav. Lab. 1976, 42 (4), -

431-433.- Se hace la consideración de seis tipos de errores con respecto a la fluorescencia de rayos X en la determinación de Al, Si, Fe, Ca, Na, K, Mg y Cl, estos errores se calculan individualmente y se expresan en términos del coeficiente de variación.

5B164 Determinación de cloro en compuestos inorgánicos por reacciones de quimoluminiscencia. Isacson, W., y Wettermark, G. Analytica chim. Acta., 1976, 83, 227-239.- En base a la reacción del luminol [5-amino-2,3-dihidroftalazidiona 1,4] en presencia de H_2O_2 , se pueden determinar concentraciones inferiores a micromoles de cloro ClO_2 y ClO^- . La quimoluminiscencia producida es la medida de la cantidad del Cl o de compuestos de cloro, se describen dos métodos para determinar la intensidad de la luminiscencia: una técnica de pulso y otro de flujo continuo, se presentan los parámetros investigados y se dan gráficas de calibración.

5H4 Análisis completo de aire. Dams, R., Billiet, J., Block, C., Demuyneck, M., y Janssens, M. Atmos. Environ., 1975, 9 (12), 1099-1106.- Para efectuar el análisis completo del aire en una zona industrial se tiene que hacer uso de diferentes técnicas: primero, activación térmica de neutrones para la determinación de Na, Mg, Al, Cl, S, K, Ta, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Mo, Ag, In, Ba, La, Eu, Sm, Lu, W, Au, Hg, Th, F y Hf; segundo, por neutrones espitermales se determina uranio; tercero, por activación de neutrones con 14-Mev se determina el O y el Si; cuarto, el Pb y el Cd se determina por espectroscopía de emisión atómica; quinto, por espectrofotometría se determinan las siguientes especies: SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ y PO_4^{3-} ; sexto, por extracción y combus-

ción los materiales orgánicos. La suma de las concentraciones de to dos los elementos determinados dan un total de $100.5 \pm 1.9\%$.

5H41 Determinación de cloro marcado en aguas residuales con una ca libración interna. Marinenko, G., Huggett, R. J., y Friend, D. G., J. Fish, Res, Bd, Con., 1976, 33 [4(1)], 822-826.- Se describe un instrumento para la determinación de cloro a muy bajas concentra- ciones en aguas naturales. El I resultante de la oxidación esta de terminado amperimetricamente en un sistema en el cual se genera el I coulombimetricamente que es usado para la calibración. El manejo del aparato es similar al titulador amperimétrico comercial.

5H51 Sistema rutinario para análisis de cloro, azufre, potasio y - calcio en una salmuera aplicando fluorescencia de rayos X, van den Enk, Jan E., Janssen, Jan J., y Jongh, Willy K. (Analyt. Dept., -- Akzo Zout Chemie Nederland Res., Hengelo, Netherlands). X-Ray Spec trom., 1976, 5 (2), 68-72.- La muestra de salmuera se pone en un - soporte que tiene una hoja Mylor de un espesor de 5 micrómetros: - cada soporte requiere de un factor de calibración el cual se deter mina después de acoplar la hoja Mylor, el espectrómetro se opera a 50 kV y 50 mA, con un cristal analizador de pentaeritritol; la mu- estra se lava en una cámara de helio, un detector de flujo propor- cional marca las líneas K del cloro, K del azufre, K del potasio y K del calcio. Las correcciones se hacen para el tiempo muerto, el tiempo de calentamiento y para los efectos de posibles interferen- cias.

I N D I C E
 Volúmen 30 -1976

EXTRACTO	DETERMINACION EN	METODO
1B3	jugo de frutas	potenciométrico
1E10	metales de transición	potenciométrico
1B34	aguas potables	amperimétrico
1E130	aguas potables	argentométrico
1C17	hidrocarburos clorados	ionización de flama
2D4	follajes	diversos
2H5	aire	activación de neutrones
2H39	agua corriente	coulombimétrico
3E122	selenio	espectrofotométrico
3E131	gases corrosivos	conducción térmica
3E132 *		
3E133 **		
3E135 ***		
3F31	cerveza y mosto	potenciométrico
4B92	roca fosfórica	potenciométrico
4E130	sustancias cloradas	iodométrico
4D5	orina	activación de neutrones
5E139	fosfatos orgánicos	potenciométrico
5E140	ortofosfatos	potenciométrico
5J17	aguas de lago	conductométrico

* uso del indicador de absorción 3-(3,5-dibromo-2,4dihidroxifenil)-4,5 dimetoxifitalida en titulaciones argentométricas.

** uso del indicador hidroxipropilmetilcelulosa en la determinación de cloruro, bromuro o yoduro.

*** cinética de la determinación espectrofotométrica de cloruro y bromuro a bajas concentraciones.

1B8 Determinación de cloruro en jugos de frutas por el sistema de electrodos selectivos de iones. Anders, U. y Hailer, G. Lab., - - Pract., 1976, 15 (3), 459-460.- El contenido de Cl^- en jugos de cerezas y uvas (diluido de 1:10 con agua) se mide con un electrodo selectivo adicionando una solución de KCl como estandar interno. La exactitud del método comparado con la titulación potenciométrica es mayor en un 10%, la clarificación preliminar del jugo se hace con la solución de Carrez.

1B10 Titulaciones de metales de transición y cloruro con un sistema de electrodos plata-sulfuro de plata. Jensen, Joergen Birger. - Analytica chim. Acta., 1976, 76 (2), 287-297.- Se prepara el electrodo por una electrodeposición de Ag_2S sobre una varilla de plata, que exhibe respuestas nernetsianas a concentraciones de Cd^{2+} en el rango de 2 a 10 micromoles y puede ser usado para las titulaciones de Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , y Zn^{2+} con Na_2S , Cu^{2+} y Cd^{2+} con EDTA y de Cl^- con Ag , los resultados que se obtienen son satisfactorios, el electrodo es realmente estable por largos periodos ya que la luz no lo afecta ni las condiciones normales del laboratorio.

1B34 Determinación de cloro libre y combinado en aguas potables. Meinder Hort. Analyt. Chem., 1976, 20(11), 1097-1104.- Se discuten brevemente las titulaciones amperimétricas con óxido de ferrosilarsénico, titulaciones iodométricas con tiosulfato o directamente con arsenito, métodos colorimétricos con o-toluidina, KN -diethyl-p-difenilendiamina o con reactivo eluco-cristal violeta, --

este último método es específico para el cloro (excepto en presencia de Br) y está basado en la reacción del cloro con el CN^- , piridina y una amina aromática para dar un producto rojo de anilina

1B130 Separación de haluros iónicos por cromatografía, Deguchi, Toshi, Japan J. Chromat., 1975 108 (2) 409-414.- En este orden se pueden separar los siguientes iones de haluros en Sephadex G-15; F^- , Cl^- , Br^- y I^- , utilizando como eluentes NaNO_3 o NaCl 0.1N. La determinación argentométrica de Br^- y I^- no fue posible por la presencia del Cl^- , la determinación del Br^- y I^- fue hecha argentométricamente como cloruro total, considerando que el fluor hizo su determinación colorimétrica a 520 nm con el complejo quelante-La-alizarin.

1C17 Método cromatográfico de gases para el análisis de hidrocarburos ricos en ácido clorhídrico y cloro. Amaurox, J. y Foll, J. Bull. Soc. Chim., 1975, (5-6) 1049-1052.- Las mezclas de hidrocarburos clorados, ácido clorhídrico y cloro se pueden producir por ejemplo en las reacciones de CH_4 y Cl (en la cloración de Hidrocarburos). El Cl se puede analizar por los siguientes métodos: (i) el Cl , acetileno y HCl se pueden separar en una columna de 3m x 4.65mm, empacada con Chromosorb T (de 40 a 60 mayas) al 13.2% utilizando Ar como gas portador (35.4ml/min.). (ii) El CH_4 , etileno y acetileno se separan en una columna (0.9m x 4.56mm) empacada con sílica gel Davison utilizando Ar como gas portador (27ml/min.) (iii) Los hidrocarburos clorados Cl , C_2 se separan a 50°C o 100°C en una columna como la descrita en (i) pero empacada con Apieson-L al 7% y como gas portador nitrógeno (80ml/min). En (i) se usa -

un catacómetro como detector y tanto en (ii) como en (iii), un detector de ionización de flama.

2D4 Análisis de follajes de alcachofa, algodón, eucalipto, maíz, olivo, naranjo y palma. Stolyarou, K. P., Grior'ev, N. N. y Khomenok, G. A., 1975, 3 (6), 3456-3459.- Se toman muestras de 30 a 50-Kg., se someten inicialmente a un secado y homogeneizado, después se someten a una calcinación dividiendo las cenizas en lotes de -- 50g. para la determinación de los siguientes elementos: N, P, K, Ca, Mg y trazas de los elementos como el Cu, Mn, Zn, Cl y Na. Se describen los métodos de análisis utilizados para cada elemento y se tabulan los resultados de los elementos analizados para cada especie de follaje.

2H5 Procedimiento rutinario para análisis multielemental de partículas atmosféricas por activación de neutrones. Krorsbor, C. J. y Stennes, E., Radiochem radioanalit Lett., 1975, 21 (16), 379-387.- Se describe un procedimiento en dos etapas para la determinación de 20 elementos, se irradian las muestras por espacio de 20 min. con un flujo de aproximadamente 1.5×10^3 n/cm²/seg., seguido de un reposo de 10 min. y haciendo el conteo con un detector Ge(Li) por 5min., bajo estas condiciones se pueden medir las concentraciones de Na, Cl, Ca, Ti, V, Mn, Cu y Br. La irradiación por 3 días con un flujo de 5×10^{12} n/cm²/seg., seguido de un periodo de desintegración de 14 días y haciendo el conteo por 20 min. permite la determinación de Se, Cr, Co, Zn, Sc, Ag y Sb; si la muestra se guarda en una ampollita sellada se pueden hacer las determinaciones de -- Cd, La y Hg, se dan detalles para la determinación de estos últimos. Se discute la exactitud de este método en relación a los re--

sultados obtenidos y a su reproducibilidad. Los resultados para el Fe, Zn, Ca, y Cd son comparables con los obtenidos por otros métodos de análisis.

2H39 Técnica coulombimétrica programada para la determinación de cloro en agua corriente. Nagy, Geza, Tath Klara y Pung Erbo., *Analyt. Chem.*, 1975, 47 (8), 134-136.- En esta técnica se genera el Ag^+ en una celda coulombimétrica (que tiene un electrodo de plata y otro de platino) controlada con una señal de corriente, el Cl^- liberado continuamente se incrementa con el aumento de flujo, el cloro liberado se bombea a una celda que esta equipada con un electrodo selectivo de Cl^- y un electrodo calomel estandar conectados a un milivoltímetro. Se describe un sistema de señales para proveer de una intensidad de corriente de 0 a 0.1 amperes y para que simultaneamente la corriente en el generador de Ag^+ se regrese a 0, esta señal aparece cada vez que finaliza una titulación. El intervalo de tiempo entre dos puntos equivalentes en dos curvas simétricas de titulación (potencial de electrodo Vs tiempo) esta relacionado con la concentración de Cl^- . La gráfica de calibración tiempo Vs concentración de Cl^- (1 a 5 mM) es rectilínea.

3B122 Método preparativo y analítico para la separación y determinación de impurezas en selenio. Vogel, Carl Heinz y Eiten, Norbert Z., *Analyt. Chem.*, 1975, 275 (5), 349-352.- Se toma una muestra superior a 20 g. de selenio a la cual se le somete a un tratamiento con ácido clorhídrico diluido, introduciendo la mezcla en una ampollita y a ésta, a un calentamiento a 300°C por espacio de 6 a 10 horas. En la fase acuosa se pueden determinar los siguientes elementos Cl^- , Br^- , I^- , Zn, Fe y Cu; para la determinación del Cl^- se

mide la extinción de la solución a 560 nm; para la determinación del Br^- se trata la solución con difenilcarbazona y $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ añadiéndose AgNO_3 en solución, haciendo una titulación potenciométrica de la plata no consumida con KSCN ; para el I^- se usa un electrodo selectivo después de hacerse una extracción con NH_3 acuoso; el Zn se puede determinar por espectrometría de emisión atómica, en flama aire acetileno; el Fe y el Cu también pueden determinarse por espectrometría de emisión atómica. Los resultados obtenidos demuestran que el selenio es de alta pureza.

3B131 Análisis por cromatografía de gases de algunos gases corrosivos. Sukhoverlov, V. F., Podzolko, L. G. y Garanin, V. F., Zh. - Analit., Khim., 1975, 30 (2), 330-334.- Los siguientes gases Cl_2 , SiF_4 y aire, se separaron y se hicieron determinaciones por cromatografía de gases usándose una columna de 5 m. empacada con PTFE (tamaño de partícula de 0.2 a 0.3 mm.) operando a temperatura ambiente usando argón como gas portador y un detector de tungsteno de conducción térmica. La determinación de los límites inferiores por el método de altura de picos es de 0.01 % para el SiF_4 y 0.005 para el Cl_2 también se pueden determinar F , ClF_3 , y ClF_5 haciendo una conversión preliminar de estos compuestos a SiF_4 por la reacción del cloro con silicio.

3B132 Uso del indicador de absorción 3-(3,5-dibromo-2,4 dihidroxi-fenil)-4,5 dimetoxiftalida en titulaciones argentométricas. Singh-E., y Natham, R. W. Z. Analyt. Chem., 1975, 276 (1) 71.- Una solución etanólica al 2% (8 gotas por 10ml. de muestra) del indicador-mencionado (como se indica en J. Indian chem. Soc., 1973, 50-676)-se usa en las titulaciones de Cl^- (de rosa a color blanco); Br^- (de

amarillo a blanco); I^- (de rosa a amarillo) y también se puede determinar SCN^- en medio neutro o ácido (proporcionado por 3 o 5 ml. de ácido acético 6N).

3E133 Uso del indicador hidroxipropilmetilcelulosa en la determinación de cloruro, bromuro o ioduro. Kapel, M., Fry, J. C., y Shelton, D. R., *Analist.*, London., 1975, 100 (1193), 570-572.- Los puntos finales de una titulación con una solución estandar de plata son mas precisos cuando a los indicadores de absorción tales como fluoresceína, eosina (C.I. Acido Rojo 87) o rosa de Bélgica (C. I. Acido Rojo 94) se les agrega hidroxipropilmetilcelulosa, (2 ml. de la solución al 1% por cada 20 ml. de muestra), en la determinación de cloruro, bromuro o ioduro.

3E135 Cinética de la determinación espectrofotométrica de cloruro y bromuro a bajas concentraciones. Mentasti, E., y Pelizzetti, E.- *Analítica chim. Acta.*, 1975, 78 (1), 227-230.- Se determinaron concentraciones muy bajas de cloruro y bromuro del orden de micromoles a 0.1 milimoles, por la inhibición oxidante de la 4,4'-dihidroxibifenil a difenoquinona (I) por Tl^{III} . La extinción de (I) es de 34700 a 399 nm. La reacción se aplicó a la determinación de Cl^- y Br^- por cinética y por una técnica espectrofotométrica indirecta. Por el método cinético se observa una cinética de pseudo primer orden en presencia de un exceso de Tl^{III} , que alcanza su equilibrio en aproximadamente 1 minuto. La gráfica obtenida en la determinación de Br^- o Cl^- presenta una variación rectilínea por el método espectrofotométrico. El error en la primera

técnica es de $\pm 4\%$ (en cuatro resultados), el coeficiente de variación en la técnica espectrofotométrica es del $\pm 5\%$, pero el método espectrofotométrico es más sensible. El nitrato y el sulfato no interfieren, pero si las siguientes especies I^- , SCN^- , SO_3^{2-} , $S_2O_6^{2-}$.

3E31 Titulación potenciométrica de cloro en cerveza y mosto utilizando un electrodo selectivo de iones. Preen, M. A. y Woodard, J. D., J., *Inst., Brew.*, 1975, 81 (4), 307-308.- El cloruro titulado con solución de $AgNO_3$ al 0.49 % usando un electrodo indicador de plata y un electrodo de referencia de Hg_2SO_4 , conectados a un medidor de pH. El cloro se regenera en la cerveza (61.7 a 308.5 mg/ml) y añadiendo una cantidad conocida, el análisis del resultado demostró que se cuantó un 98.8 % del cloro total. También se hizo lo mismo con varios tipos de mostos, obteniéndose del 97.2 al 101.2 % de cloro, manteniéndose una variación del 2.4 %.

4B92 Efectos de interferencia mutua en la determinación sucesiva de ioduro, bromuro y cloruro en una roca fosfórica. Duft, E. J., y Stuart, J. L., *Analyst. Lond.*, 1975, 100 (1195), 739-746.- La muestra se solubilizó en $HClO_4$ -ácido cítrico, se extrajo una alícuota ajustando el pH a 2.5, mediante la adición de citrato de sodio. Se hizo la determinación sucesiva de I^- , Br^- y Cl^- , mediante el uso de los electrodos selectivos correspondientes. Los resultados obtenidos demuestran que la interferencia principal es la causada por el I^- y Br^- para la determinación del Cl^- y luego la interferencia del I^- para la determinación del Br^- .

4E130 Determinación de ácido hipocloroso en presencia de cloro, -

cloruro y de iones hidrógeno. Scodgor, Cristina y Curson, Flori--
ca, Revta., Chim., 1975, 26 (9), 780-782.- El análisis completo de
la solución que contiene las cuatro especies mencionadas se hace co
mo sigue: la suma del cloro libre y del HCl se determinan por una
titulación iodométrica, el cloruro se determina por la titulación
de la muestra (previamente neutralizada con NaHCO_3) con una solu-
ción estándar de AgNO_3 . La titulación potenciométrica de la mues-
tra con solución de KOH da dos inflexiones: la primera corresponde
a un pH de 3 a 5 (correspondiente a H^+) y la segunda inflexión se
debe al H^+ más el HClO, el contenido de este último se encuentra -
por diferencia. De estos resultados se puede calcular la cantidad
de cloro libre.

4D6 Análisis por activación de neutrones para trazas de elementos-
en orina. Cornelis, R., Speecke, A., y Hoste, J., Analítica, chim.
Acta., 1975, 78 (2), 317-327.- Las variaciones en los valores de -
los elementos determinados en la orina se atribuyen a lo inadecua-
do de las técnicas de colección de las muestras, al mal almacena-
je, y a los defectos en la preparación de la muestra, los valores-
reales pueden obtenerse tomando ciertas precauciones como: extre-
mada limpieza en la toma de la muestra, uso de material y cuarto -
estériles, bajo estas condiciones se determinaron los siguientes -
elementos: As, Br, Ca, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Hg, I, K, Mg, Mn, Na, -
Nb, por espectrometría de rayos gamma y de un detector Ge(Li) . Se -
toman tres tamaños de muestra y la selección depende de la concen-
tración y las propiedades nucleares de los elementos por determi-
narse.

5M30 Determinación potenciométrica de cloruro en fosfatos orgáni-

cos en un medio regulador de citrato. Duff, E. J., y Stuart, J. L., Talanta, 1975, 22 (10-11), 901-903.- A la muestra (por ejemplo una roca de fluorapatita, aproximadamente 100 mg.) se le agregan 5 ml. de una solución de ácido clorhídrico 16% v/v y ácido cítrico 42% m/v y 5 ml. de una solución reguladora de citrato de sodio al 29% m/v, para obtener un pH de 2.5. Se toman alícuotas de 5 ml. y se le agregan 5 ml. de solución reguladora y la solución última se titula con una solución estándar de AgNO_3 usando un electrodo selectivo Orion; el cloro se calcula en la gráfica de calibración. Se producen serias interferencias cuando en la solución se tienen las siguientes especies: Br^- , S^{2-} , CN^- , SCN^- , Al^{3+} , Fe^{3+} , el método es exacto hasta para una cantidad del orden 1ppm.

5B140 Determinaciones sucesivas de cloruro, fluoruro y sodio en minerales de ortofosfato. Duff, E. J. y Stuart, J. L. Talanta, 1975, 22 (10-11), 823-826.- Facilmente se pueden hacer determinaciones de Cl^- , F^- y Na^+ en una muestra de ortofosfato, también este método se utilizó para hacer esas mismas determinaciones en dientes humanos. La muestra por ejemplo de 200 mg. de fosfato de calcio en 5 ml. de una mezcla de ácidos 420 g. de ácido cítrico se disuelven en una mezcla de 83 ml. de HClO_4 al 72 % y suficiente agua para dar 1000ml. se agregan 5 ml. de trietanolamina (I) para dar un pH de 2.5, el potencial de Cl^- se mide con el electrodo selectivo, contra un electrodo estándar de referencia. Se agregan 10 ml. de la solución (I) para dar un pH aproximado de 5.2, una vez mas se mide el potencial, utilizando un electrodo selectivo de F^- contra el electrodo estándar de referencia y finalmente se -

agregan 10 ml. de la solución (I) para obtener un pH aproximadamente de 8, midiéndose el potencial con un electrodo selectivo de Na^+ contra el electrodo de referencia. Las cantidades de cada especie iónica se pueden obtener de las gráficas de calibración, producen interferencia en la determinación del cloruro; el Br^- , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y el CuSO_4 , el Al en la determinación de F^- . Un electrodo convencional de Na^+ da buenos resultados.

5J17 Nuevo método cromatográfico de intercambio iónico usando determinación conductométrica. Sanll, Hamish, Stevens, T., y Bauman-W. C., *Analyt. Chem.*, 1976, 47 (11), 1801-1809.- Los aniones y cationes se separan en una columna de intercambio iónico, la solución obtenida de esta columna se pasa a otra, la cual retiene la sustancia o eluente que se utilizó para hacer la separación, permitiendo de esta manera la detección en una celda conductométrica -- este método se probó en soluciones acuosas que contenían las siguientes especies iónicas Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ y Cs^+ , se usó una columna de intercambio iónico (H^+) y los iones se separaron utilizando como eluente el HCl 0.01N. La solución eluente se pasó a través de otra columna empacada con DCWEX 1-X8 (deOH^-), la cual retiene el ácido permitiendo que los cationes (como hidróxidos) pasen a una celda de conductividad, se incluyen datos para la determinación de Na^+ , NH_4^+ , K^+ , en suero. Na y K en jugos de uva y de naranja, se incluyen también los datos de la preparación de las columnas para la determinación de haluros y las gráficas de calibración para el Cl^- , Br^- y I^- , los cuales se determinaron en aguas de lago.

I N D I C E

Volúmen 29-1975

EXTRACTO	DETERMINACION DE	METODO
1E55	sulfuro de calcógenos	coulo-bipotenciométrico
1E100	silicio o galio	espectrometría de masa
1E163	boro	activación de neutrones
1E164	aire	potenciométrico
1E3	aerosoles	activación de neutrones
1E33	aguas	potenciométrico
1E34	agua	radiométrico
1E35	solución acuosa	potenciométrico
1E47	HgCl y SCl ₂	potenciométrico
2E41 *		
2E99	dióxido de uranio	colorimétrico
2E135	circonio	potenciométrico
2E174	solns. coloreadas y turbias	mercurimétrico
2E175	muestras líquidas	espectrofotométrico
2E44	refrigerantes en reactores nucleares	potenciométrico
2E77	polímeros	turbidimétrico
3E87	uranio	espectrofotométrico
3E177	carbón de piedra	argentométrico
3E13	pesticida	coulombimétrico
3E17	agua, muestras biológicas y glicólicas	espectrográfico
3E18	agua potable	potenciométrico
4E168	ácido sulfúrico	turbidimétrico
5E115	refrigerante de reactor nuclear	potenciométrico

5B208	aguas corrientes	colorimétrico
5E57	agua	varios métodos
6H29	aguas de desperdicio	potenciométrico

* Estudio del electrodo de membrana selectivo de plata en fase líquida y sus aplicaciones.

1355 Titulaciones Coulo-bipotenciométricas de cloro en sulfuro de cadmio, selenio o telurio. Pelosi, C., Paicici, C., Attolini, G., y Zuccalli, J., *electroanalyt. Chem.*, 1974, 57 (2), 59-264.- Se describe un método para la determinación de cloro en concentraciones de 40 a 1800 p.p.m. en sulfuro de cadmio, selenio o telurio. La muestra se pone a digestión con HNO_3 , se ajusta el pH a 3 o 4 con NH_3 acuoso, el Cl^- generado se titula coulombimétricamente. La detección del punto final es biopotenciométrico por medio de electrodos de plata. Para muestras de 20 a 100 mg., el factor de variación es del 10 al 15%, variación que se puede tomar como satisfactoria. El S^{2-} que no se oxidó no interfiere, pero da un pico aislado en la titulación. Es necesaria la pretitulación de las impurezas antes de ajustar el pH.

13100 Determinación de impurezas por espectrometría de masa en hojas de silicio. Bedrinov, V., P., Belosov, V., I., y Khromovo, N., V., *Zh. analit. Khim.*, 1973, 28 (12), 2407-2412.- Las impurezas semejantes a K, Ca, Mo, Cl, Cu, Cr, Na y Fe sobre las superficies de las hojas de silicio o galio se determinan por medio de la espectrometría de masa. La superficie examinada usando un sistema de sen-telleo de 300 Hz y un electrodo contador, permitió la determinación de concentraciones de 0.1 a 100 nanogramos de los elementos mencionados, en las superficies de silicio y galio.

13163 Determinación de impurezas en boro. Yankorkaya, T. A. Laboirov B. K. y Popova, I. A., *Zh. analit., Khim.* 1973, 28 (12), 2372-2377
Las muestras (de 0.1 a 0.5g) contienen de 0.0001 a 1 p.p.m. de cada

una de las siguientes impurezas Mg, Al, Cl, V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Br, Pd, Ag, Ir y Pt. La muestra se pasa por un disco y recibe una irradiación de neutrones térmicos de 1.2×10^{12} n/cm²/seg., por un tiempo superior a 100 horas, dependiendo del elemento que se vaya a determinar. Los productos radioactivos se analizan por espectrometría de rayos Gama con un detector NaI(Tl). Los efectos del auto-blindaje se determinaron por la irradiación de estándares paralelos. El coeficiente de variación para seis determinaciones de las impurezas citadas es del 25 %.

1B164 Extracción y determinación fotométrica del iodo usando el colorante trifenilmetano (y determinación indirecta de cloro). Lomongov, S. A., Shukolyukova, N. I., y Cherenovakhova, V. I., Zh. analit. Khim., 1973, 28 (12), 2398-2401.- El iodo se puede extraer de una solución acuosa que contenga el 0.05% de K, un pH de 2 a 6 en tolueno en forma de cristal violeta. El extracto es adecuado para la determinación potenciométrica de iodo o la determinación indirecta de cloro (en aire) usando una solución acuosa de K al 0.05% como absorbente. Este método se usó para la determinación de 0.01% de Cl en mezclas gaseosas de HCl, NO y NO₂. El error relativo para 10 determinaciones es de 4.5% y este análisis se lleva un tiempo de 30 minutos.

1B3 Análisis de aerosoles por activación de neutrones. Santroch, J. y Cbrusnik, I. Radioisotopi., 1973, 14 (3) 449-457.- Las muestras se colectan en filtros para la determinación gravimétrica de polvos atmosféricos, también se usa la espectroscopía de emisión atómica para el análisis de muestras que contienen Al, V, Cl, Mn y Na. Se -

describe el método con detalle y se presentan tablas y diagramas.

IE33 Estudio del control continuo de cloruro y fluoruro en aguas -- superficiales y subterráneas con el uso de electrodos Orion. Berthier, P. *Analuis*, 1973-74, 2 (10-11), 722-728.- Se describe un método especialmente desarrollado para la determinación continua de Cl^- y F^- en aguas superficiales y subterráneas. Dicho método determina las concentraciones en los rangos de 3.5 μg . a 35g/l y de 20 microgramos a 20 g/l respectivamente, se describe también el resultado de la calibración de los electrodos, el sistema tiene otras -- aplicaciones; las cuales se describen, requieren de poco mantenimiento y tienen una vida promedio de un año.

IE34 Determinación radiométrica de cloro en agua. Vilenskii, V. D. y Koroleva, N. I., *Zh. analit. Khim.*, 1973, 20 (12), 2381-2383.- La muestra de aproximadamente 20 ml. se enfría a 10°C y se trata con cuatro gotas de HNO_3 al 35% y con 0.20 a 0.25 mg. de nitrato de plata, el cual tiene Ag^{110} . El precipitado se recoge en un papel filtro para medirle la radioactividad con un detector de rayos gama y beta, la gráfica de calibración relaciona la actividad del precipitado con la concentración del Cl^- . Los agentes reductores en concentraciones de 6 microgramos por mililitro no interfieren. El método se usó para la determinación del Cl^- en el rango de concentraciones de 0.25 a 1.4 microgramos.

IE35 Determinación potenciométrica de cloruro y bromuro por medio de un electrodo poroso de plata. Voskvin, L. N. Loent'eva, R. G., Fokina, R. G. y Bredikina, F. P., *Zh. analit. Khim.*, 1973, 28 (12),

2384-2388.- Los electrodos se preparan por electrodeposición de plata sobre filtro de vidrio poroso (diámetro del poro 100 a 200 micro milímetros), la plata metálica se convierte previamente en AgCl o AgBr por electrólisis de una solución acuosa de $KClO_3$, 0.5N o KBr. Se preparan electrodos similares por la fusión de plata finamente dividida, AgCl (o AgBr) y politetrafluoroetileno, (5:2:3) a una temperatura de $380^{\circ}C$ por un tiempo de 30 min., este tipo de electrodos son apropiados para la determinación de Cl^- o Br^- contenidos en agua que fluye por una celda. Los coeficientes de variación son de 5 a 200 y de 5 a 50 microgramos en 5 determinaciones para el Cl^- y Br^- respectivamente.

1J47 Electrodo selectivo de ion cloruro para el análisis de $HgCl$ y $SrCl_2$. Lecher, Josef y Seherka, Ivan., J. electroanalyt. Chem., 1974 57 (3), 317-323.- Se expone el desarrollo del método. Un electrodo económico que esta formado de pequeños gránulos formados por una mezcla de Ag₂S y Hg₂S. Los gránulos estan en forma paralela en las paredes del tubo, el contacto eléctrico interno se efectua por medio de un alambre de acero inoxidable, que dá un mejor funcionamiento que los electrodos basados en precipitación. El AgCl responde a concentraciones del rango de 0.5 a 0.1 M de Cl^- . Para propósitos prácticos el límite de detección es de 0.02 p.p.m. de Cl^- .

2B41 Estudio del electrodo de membrana selectivo de plata (1) en fase líquida y sus aplicaciones. Casosfrit, V. V., Revta. Chim., 1974, 25 (10), 836-838.- El electrodo hecho de grafito impregnado con un complejo de ditizona de plata en CCl_4 , tiene una respuesta de 59 mV por cada diez Ag^+ de concentración. Se expone un estudio del efecto del pH (2 a 11) sobre la respuesta al electrodo, también se da un estudio para la determinación de 9 elementos mas y las cons-

tantes selectivas para Ag^+ en presencia de cada uno de ellos; el Hg es el elemento que presenta mas efectos de interferencia. El electrodo descrito se usó para la determinación de I^- , Br^- , Cl^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, y $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, por titulación con solución de -- AgNO_3 0.02M.

2B99 Determinación de fluor y cloro en dióxido de uranio; separación por pirohidrólisis y determinación colorimétrica. Graham, H. y Zucal, R., Informe Comm. nac. Energ. atom. Se describen las condiciones óptimas para la determinación de F^- y Cl^- en concentraciones de 1 a 100 p.p.m. en gránulos de dióxido de uranio. El F^- y Cl^- se separan de la muestra por pirohidrólisis a 980°C por medio de una corriente de agua regulada, el oxígeno se recolecta en una solución alcalina, una solución de ésta se usa para la determinación colorimétrica del F^- con el acomplejante de alizarin y el Cl^- con el HgSCN .

2B135 Determinación de cloro en circonio haciendo una separación por destilación y la titulación potenciométrica. Yoshido, Zenko y Takahashi, Masao., 1974, 23 (11), 1406-1409.- La muestra (0.5g), se calienta en 3 ml. de agua con 0.2g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 15 ml. de -- H_2SO_4 - HNO_3 (100;1) en un aparato de destilación el cual se presenta en una diagrama y se explica su funcionamiento, el cloro se -- acarrea con una corriente de N a un recipiente que contiene 10 ml de etanol. La solución resultante se titula potenciométricamente con una solución de AgNO_3 , se pueden cubrir rangos de 5 a 20 microgramos de Cl satisfactoriamente, este método se aplicó a muestras de circonio que contenían 4.3 p.p.m. de Cl estableciéndose--

un coeficiente de variación de 0.4 p.p.m para 9 determinaciones.

2B174 Determinación por titulación de haluros en soluciones coloreadas y turbias. Koroenman, I. M., Goronkhov, A. A. y Polozenko, G. M., Zav. Lab., 1975, 41 (41), 30. La muestra en solución (5 a 20ml) se agregan de 2 a 10ml de un alcohol o un hidrocarburo saturado, de 1 a 10 ml. de una solución de difenilcarbazona y 0.05 ml de bromofenol 2M (2 o 3 gotas mas para producir el color amarillo) y entonces se titula con $Hg(NO_3)_2$ 0.01N o 0.001N, hasta que aparezca el color violeta en la capa orgánica que indica el fin de la titulación.

2B175 Determinaciones espectrofotométrica simultánea de trazas de haluros por extracción con solventes. Nomura, Toshiok y Kimura.- Japan Analyst, 1974 23(12), 1501-1505.- Las mezclas del complejo ligando formado por el azul de metiltimol mercurio (II) y el SCN^- (1 : 1), se extrae con $CHCl_3$ como un par iónico con Zefiramina; los haluros extraídos de esta forma se pueden determinar en la misma solución a diferentes valores de pH. A una muestra se le agregan 3 ml. de $Hg(NO_3)_2$ 0.1mM y 5 ml. de una solución acuosa de $NaNO_3$, esta mezcla se ajusta a un pH de 7.0, se agregan 3 ml. de zefiramina y se lleva a un volumen de 50ml. con agua, se tratan simultaneamente otras dos muestras pero ajustando el pH a 8.5 y a 10.0 respectivamente, a cada muestra se le agregan 10 ml. de $CHCl_3$ y se agitan por 3 minutos aproximadamente, se miden las extinciones en las tres fases a 647 nm. y las cantidades de Cl^- , Br^- y I^- , se calculan por un sistema de ecuaciones simultáneas, una para cada valor de pH.

2C44 Determinación sensitiva de cloro en hidrocarburos líquidos -- utilizados como refrigerantes en reactores nucleares. Smith, G. G. y Stewart, R. E., Rep. atom. Energy. Con. 4666, 1974, 29pp.- El método incluye la combustión de la muestra en una flama de O-H, la -- condensación del agua y del ácido clorhídrico producidos sirven -- para determinar el Cl^- por electrodos selectivos de iones, preci-- sando el punto final de la titulación automáticamente, la sensibi-- lidad es de 20 microgramos por Kg.

2C77 Determinación turbidimétrica de cloro en clorobutil y otros - polímeros que contienen el elemento a baja concentración. Falcon, - J. Z., Love, J. L., Gaeta, I. J., y Altenav, A. G., Analyt. Chem., 1975, 47 (1), 171-173.- El método describe la combustión de la mu-- estra en un recipiente Schoniger O-filled, el cloro resultante se-- absorbe en HNO_3 se agrega una solución de HgNO_3 y se mide la ex--- tinción a 420nm. Los resultados obtenidos estan de acuerdo con los calculados, la máxima desviación es del 10% en un análisis de 20 - muestras del polímero.

3B87 Determinación espectrofotométrica de trazas de cloro en ura-- nio. Chu, Chi-Fen., y Wu, Shaw-Shij. J. Chin., chem. Soc., 1974, -- 21 (4), 223-228.- El método esta basado (previa separación del - - uranio) en la reacción entre el $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ y el Cl^- para formar - - SCN^- , el cual forma un complejo cromático con el Fe. Las muestras se mezclan y se estandarizan en la solución de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ en etanol- y una solución de Fe 0.325m en un medio ácido de HClO_4 5.25M. Se - mide la extinción de la solución resultante a 465nm. El uranio a - concentraciones de 400 partes por millón, no presenta interferen--

cias, el método es simple y digno de confianza y permite cambios razonables en la concentración de los reactivos, los límites de detección son de 15×10^9 partes de Cl^- y se obedece la ley de Beer para concentraciones superiores a 5 ppm.

3B177 Método rápido para la determinación simultánea de cloro y nitrógeno en carbón de piedra. Chakrabarti, Jitendra, N. Fuel., Lond., 1974, 53 (2), 108-109.- La muestra finamente pulverizada (1 g.) se calienta con 10g. de K_2SO_4 , 0.7 g. de HgO y 30 ml. de H_2SO_4 , el cloro y el ácido clorhídrico que se desprenden (de compuestos orgánicos e inorgánicos) se absorben en una mezcla de 50ml. de una solución de NaOH al 40%, 25 ml de H_2O_2 al 30% y 25 ml de H_2O ; la solución de absorción esta hirviendo para eliminar el H_2O_2 que después se enfría para eliminar el SO_2 , la mezcla se trata con AgNO_3 0.1N se calienta nuevamente con agitación moderada hasta que aparece el precipitado, el cual debe dejarse asentar, la solución se filtra a través de un filtro de vidrio el cual se lava con HNO_3 diluido, el precipitado se seca a una temperatura comprendida entre 130 y 150°C y se pesa. El contenido del recipiente de digestión se alcaliniza con una solución de Na_2S y el NH_3 producido por reflujo se destila sobre 25ml de H_2SO_4 0.1N. El exceso de H_2SO_4 se titula con NaOH 0.1N (usando rojo de metilo como indicador). Los resultados son satisfactorios.

3G13 Analizador automático microcoulombimétrico para ion cloruro. Ott, Daniel, E., y Gunther, Francis A. Bull. environ. Contam. Toxic 1974, 12 (2), 161-165.- El sistema (se muestra en un diagrama) es una combinación del Techicon Auto Anayez y el módulo coulombimétrico Dohrmann y designado principalmente para la determinación del Cl^- derivado de compuestos orgánicos clorados. La muestra se intro-

duce en el autoanalizador con ácido acético al 70% y se titula como lo describen Challacombe y McNulty (residue Rev. 1964, 5, 57);- inicialmente la sustancia orgánica (pesticida) se quema en oxígeno y la solución absorbente es el ácido acético al 70%. Se pueden cubrir rangos del orden de microgramos hasta miligramos de Cl dando una precisión del 86 al 94%, los compuestos organoclorados no deben tener Br^- , I^- o F^- .

3H17 Determinación espectrográfica de algunos elementos no metálicos en agua y en muestras biológicas o glicólicas. Cormil, J., y Ledent G. Analisis, 1975, 3 (1), 11-18. Se determinaron los siguientes elementos en concentraciones en ppm de P, B, F y Si por espectrometría de emisión U.V. y Br, Cl, I y S por espectrometría de fluorescencia de rayos X, se determinó Se por espectrometría de emisión atómica después de volatilizar la muestra a 2400°C, se usaron estándares no internos en el método de emisión, la preparación de las muestras permite las condiciones de apreciación óptima. Se determinaron los límites inferiores y se reportan las gráficas de calibración. No fue posible determinar F en muestras que lo contenían en una concentración menor al 0.1%, los valores obtenidos para el S (de 0.1 al 1%) en frutas y vegetales estuvieron de acuerdo con los resultados obtenidos por 12 laboratorios que lo determinaron por métodos diferentes.

3H18 Determinación potenciométrica continua de cloro en agua potable. Malisa, Hans y Rendl, Josef., Z. analyt. Chem., 1973, 273(2), 117-122.- El método basado en la reacción que permanece en el agua después de procesarse con el sistema auxiliar redox de $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}$. El cambio del potencial redox del sistema auxiliar es proporcional

al cloro libre, un contenido mayor a 100 mg/l da un error del -- 1.5% si la razón del Fe^{II} a Fe^{III} esta entre 7:3 y 3:7. Los iones- que reaccionan como el Cl interfieren, estas interferencias se pue- den eliminar en el sistema redox y otras partículas incluyendo las alcalinas y alcalinotérreas no interfieren.

4B168 Determinación turbidimétrica de cloruro como impureza en áci do sulfúrico grado técnico. Ryagvzov, A. I. y Bebedeva, M. I., *Zav. Lab.*, 1975, 41 (2), 166-167.- El método se basa en la medida de la extinción de una solución preparada por destilación de 2 ml. de la muestra a la cual se le agregaron 50 ml. de agua y 1 ml. de $AgNO_3$ 0.1N.

5B115 Control continuo del cloro y pH en el líquido refrigerante - de un reactor nuclear. Moskvín, L. N., Karasnooperov, V. M. y Vil- cov, N. *Atom. Energ.*, 1975, 38 (3), 145-148.- Para la medición con- tinua del pH del flujo, la celda esta provista de indicadores de - vidrio y de electrodos de comparación, el agua primero pasa por una cama formada de cationita KV-2 (para H^+) y anionita AV-17 (para OH^-) Para medir la concentración de Cl^- se pasa el agua a través de dos dializantes con membrana de celofán que introduce un electrolito - básico (por ejemplo acetato de sodio) de una solución básica elec- trofítica estandar, entonces se mide la diferencia del potencial-- en una celda a través de dos electrodos porosos de AgCl, los cuales estan separados por una cama formada por una mezcla de anionita -- (para el acetato) y cationita (para el Na). Los electrodos se po- nen en contacto con una membrana intercambiadora de iones. El uso- de una capilaridad grande en el canal que conecta los electrodos, los deteriora rapidamente y causa una resistencia eléctrica. La --

celda del Cl^- es insensible a las variaciones del flujo de la concentración basal del electrolito mientras el rango de concentración varía en forma lineal, con la diferencia de potencial.

5B208 Nuevo método colorimétrico automatizado para la determinación de cloruro con ácido cromotrópico. Alghan, Badcar, K., Levng, Ri-Chy, Kulkani, Achutvi y Ryan, James F., *Analyt. Chem.*, 1975, 47(3) 555-559.- Este método está basado en la conversión del NO_3^- a NO_2^- , dicha conversión está catalizada por el Cl^- , el NO_2^- con el ácido cromotrópico se lleva a un autoanalizador múltiple del cual se presenta un diagrama y una descripción de su funcionamiento. Las medidas de absorción se hacen por medio de un filtro de 505nm. El desarrollo del color depende de la concentración del NO_3^- , H_2SO_4 y del ácido cromotrópico, así como de la temperatura. Este método ha sido aplicado para la determinación de Cl^- en aguas corrientes detectándose hasta 0.25ppm.

5B57 Determinación del cloro precisando el punto crítico automáticamente., Richard, Y. y Brenner, L., *Techqs. Sci. munic.*, 1975, 70(2), 67-71.- Se discuten los principios de la cloración del agua y la determinación del cloro residual por los métodos amperométricos, colorimétricos y gravimétricos. El funcionamiento del autoanalizador se compara con los resultados obtenidos por argentometría. Los resultados demuestran que el aparato (el cual se basa en la medida espectrofotométrica del calor desarrollado por la reacción de la silgaldina con el cloro libre), no responde a las cloraminas, las cuales interfieren en el método gravimétrico. Con lo que se --

concluye que este método permite el control del cloro libre en agua de pesera, permitiendo medir el cloro mayores a 3 mg/l.

6N29 Determinación potenciométrica de fluoruro, cloruro, cianuro, - sulfuro, nitrato y amonio en aguas de desperdicio. Oehme, Frederick Chemie-Tech., 1975, 4 (5), 183-188.- Después de un examen comparativo entre los métodos de fotometría y potenciometría para la determinación de los iones importantes del agua, se bosquejan los linea- - mientos de la medición continua de dichos iones. Los instrumentos - que se usan de modo continuo se consideran en relación a sus elec- - trodos selectivos de iones, estabilidad y reproducibilidad. Se tabulan los límites de detección para cada uno de los iones, junto con una revisión de posibilidades de medición potenciométrica directa - de sus concentraciones.

I N D I C E

Volúmen 20-1975

EXTRACTO	DETERMINACION EN	METODO
1B25	sodio metálico	espectrofotométrico
1F8	jarabes y melazas	potenciométrico
1G12	insectisidas	mercurimétrico
3A12*		
3B15	freones	espectrométrico
3B115	agua y aceite crudo	potenciométrico
3B117	en líquidos	argentométrico
3B118	mezcla de gases	voltimétrico
3H9	gases	colorimétrico
4C43	naftas	colorimétrico
5B154	Na, U y sus compuestos	coulombimétrico
5H19	aire	cromatografía
6B176	aire	emisión atómica
6B177	aguas	voltimétrico
6B241	concreto	espectrometría de rayos x
6C34	clorobenceno y hexano	potenciométrico
6D26	productos biológicos	fotométrico
6F15	leche	potenciométrico

* Estudio sobre indicadores de absorción en titulaciones argentométricas.

Vol. 28-1975

1B25 Determinación de cloro en sodio metálico extrayéndolo con difenilcarbazona-mercurio (II). Izawa Kimie, Aoyagi Hisao, Yoshida Zen co., Japan Analyt., 1973, 22 (8), 1046-1051.- Se pone la muestra -- (0.3 a 1 g.) en un vaso de precipitados y se descompone por medio de vapor de agua, después de ello se guarda la muestra en un desecador que contiene NaOH a una temperatura de 40°C manteniendo la presión reducida. La solución resultante se neutraliza con HNO_3 (1:1), tratando con 0.21 moles de Hg (II) y 0.13 micromoles de KBr ajustando el pH a 3.0 ± 0.2 , se añade H_3PO_4 y un poco de solución de -- NaOH 0.1M., la solución se transfiere a un embudo de separación y se extrae la parte mas ligera, la cual se agita con una solución de 10 ml. de benceno y 0.8 ml. de difenilcarbazona etanólica al 0.2% durante 1 min., se mide la extinción del extracto a 560 nm, usando al benceno como blanco. La calibración se efectúa en un rango de 0 a 10 microgramos de Cl^- con una solución que contenga NaNO_3 , para dar la misma concentración de Na que la concentración de la muestra. Se tabulan los efectos de algunos iones extraños, solamente se pueden tolerar cantidades limitadas de Br^- , I^- .

1F8 Aplicación de los electrodos selectivos de iones en la industria azucarera. Maruonek, M., y Ulrich, V. Listy, Cukrov., 1973, 89, 155-159.- Se explica el principio de la operación y el uso de los electrodos en la industria azucarera, con principal preferencia a los electrodos selectivos de Cl^- . Un método potenciométrico rápido y simple con el uso de los electrodos selectivos de Cl^- y la titulación con AgNO_3 , se probó para determinar Cl^- en jarabes y melazas;

obteniéndose resultados satisfactorios comparables con los obtenidos por método polarográfico.

1612 Determinación de cloro total en insecticidas organoclorados .- Lakshminarayami, V., J. Ed. Sci. Technol., 1974, 11 (1), 15-17.- Se prepara un granulado fino de sodio por calentamiento de 5 g. del metal bajo reflujo con 50 ml. de tolueno; cuando se alcanza la ebullición se tapa el reflujo y el recipiente se cubre con un trapo, para la determinación del cloro se calienta la muestra (20 a 40 mg.) del insecticida en un reflujo, al cual se le ha agregado 0.2 mg. de sodio preparado y 10 ml. de xileno, dicho reflujo dura 30 min. después de los cuales se deja enfriar y se agrega por el condensador 15-ml. de alcohol isopropílico, se somete a un calentamiento nuevamente hasta que el sodio quede disuelto completamente, lavando el condensador con agua. Al contenido del reflujo se le añaden 5 ml. de peróxido de hidrógeno diluido y se calienta nuevamente hasta eliminar el exceso de H_2O_2 . Se añade una gota de fenolftaleína y se neutraliza la solución con HNO_3 0.2N añadiéndose 10 ml. en exceso, se titula el Cl^- en la solución resultante con $HgNO_3$ 0.05N. Se dan detalles de la electrodeposición del ión Ag^+ , este procedimiento se ha aplicado a insecticidas como el dieldrin, aldrin y lendano.

3412 Estudio sobre indicadores de absorción en titulaciones argentométricas. Singh, E., y Gupta, P. C., J. Indian, Chem. Soc. 1974, 51 (3), 399-401.- Se pueden usar como indicadores de absorción la 4, 5, 6, 7, tetracloro-3 (3, 5 dibromo-2,4 dihidroxifenil)-3-metilftalida o sus fenil halógenos en solución etanólica en las titulaciones para el Cl^- , Br^- , I^- o SCN^- con $AgNO_3$ 0.01M o 0.1M. El punto final se-

logra cuando aparece un color rosa y una granulación completa. Las titulaciones se hacen en medio neutro o ácido, aunque el punto final para el I^- se encuentra en medio neutro la coloración de uno u otro indicador es menor al que da la eosina.

3E15 Respuesta cuantitativa para el fluoruro y el cloruro con blindaje de gas inerte. Grove, E. L., y Loscke, W. A., Appl. Spectrosc., 1974, 28 (4), 373-374.- Se observó que persisten las líneas espectrales del F^- , Cl^- en el método del plato movable cuando se conocen las concentraciones del He en los freones 12 y 4 (dicloro, difluoro y tetrafluoro metano respectivamente) como fuente de F y Cl se excitaron en un arco turgsténico, dándoles un blindaje de He o de una mezcla de He-Ar (Loscke y Grove, Analyt. Abstr., 1973, 24, 2170) La mayoría de las líneas para el cloro persistieron a 8376.0 y --- 8586 Å° y para el fluor a 6856.0 y 6902.5 Å° , las líneas del Cl y F fueron mas intensas a 8656.0 Å° . Para el trabajo cuantitativo se usó argón como estandar interno. Se presentan gráficas analíticas para el F {en proporción a la intensidad de la línea a 8656.0 Å° - (o en proporción a la línea 7398.7 Å°) y una línea selecta de argón contra la concentración del F (en ppm)} y para el Cl {en proporción a las intensidades de la línea a 8376.0 Å° y una línea selecta de Ar contra la concentración de Cl (en ppm)}.

3E16 Técnica para la determinación de trazas de aniones por la combinación de un censor potenciométrico y cromatografía de líquidos con preferencia particular a la determinación de haluros. Franks, M. C., y Pullen, D. L. Analyst., Lond., 1974, 99(118), 503-514.- Se describe un método de bombeo de la fase móvil a través de un tubo-

angosto de polietileno o nylon el cual contiene la fase estacionaria. La muestra se inyecta por un serpentín y las especies iónicas se detectan y separan por un sistema de microelectrodos. Para la determinación de Cl^- la columna contiene resinas de intercambio iónico (Zeo-Karb 225), el detector incluye un sistema de electrodos plateado de cloruro de plata en el flujo de la corriente y otro como referencia; la celda tiene un volumen muerto de 50 microlitros. El límite de detección para el sistema es de aproximadamente 4ng de Cl^- , se citan ejemplos de determinaciones del Cl^- en aceite crudo, en agua de caldera, se incluyen también otras posibilidades de aplicación del método.

3B117 Determinación argentométrica de Cl^- , Br^- , I^- en presencia de 4-bromo- NN' -bis(2-hidroxipropil)- o -fenilendiamina. Paslawska, Stefania, *Chemia. Analit.*, 1974, 19 (4), 773-776.- Cuando este indicador redox se utiliza en la determinación de Cl^- , Br^- o I^- con AgNO_3 0.1N una gota en exceso del titulante provoca una coloración rosa intenso en la muestra (10 a 20 ml.). Los resultados se tabulan para la determinación de 1.8 a 35 mg. de Cl^- , de 4 a 80 mg. de Br^- , y de 6 a 127 mg. de I^- (diez resultados a cuatro concentraciones diferentes para cada especie), estos resultados indican la alta precisión del método. Se pueden tolerar cantidades moderadas de H_2SO_4 pero los agentes oxidantes interfieren.

3B118 Determinación simultánea de bromuro y cloruro por rectificación voltimétrica catódica. Celovos, G., Wilson, G. S., y Meyers, J. L. *Analyt. Chem.*, 1974, 46 (8), 1051-1054.- Los instrumentos usados y el procedimiento ya se han descrito en (Ibid., 1974, 46, 1045,

Analytica Chim. Acta, 1974, 69, 457. (i). Procedimiento por ejemplo para la mezcla de Cl^- y Br^- , para la determinación total de haluros se electrolizan 15 ml. de la muestra con agitación durante 10 min., después de los cuales se continúa la electrólisis sin agitación, entonces se lleva a cabo la rectificación del proceso examinando el potencial catódico, si la proporción molar de Cl^- a Br^- es muy alta se hace una agitación por 2 min. con el circuito abierto hasta que el Hg_2Cl_2 depositados se convierta en Hg_2Br_2 . El promedio de los picos de la corriente de varios experimentos es rectilíneo y depende de la concentración total del Cl^- y Br^- , utilizándose estos datos para obtener la concentración total de haluros de la gráfica de calibración. Para determinar el Br^- en la mezcla se repite el procedimiento descrito, pero a un potencial de deposición de 0.22V (la agitación adicional no es necesaria en la etapa de rectificación). Por lo tanto se calcula el contenido de Cl^- en la mezcla. La relación molar de Br^- a Cl^- en la mezcla y en los haluros totales muestran un rango de 2 a 9 y 10 a 1000 micromoles respectivamente. (ii) Para pequeñas cantidades de Br^- en presencia de Cl^- el potencial de deposición depende de la concentración del Cl^- , por ejemplo de 0.190 a 0.195 V. para 660 micromoles de Cl^- . Se electroliza la solución problema por dos minutos, se agita por 2 min. con el circuito abierto y se procede como se describió en (i). Se estudian las relaciones molares de Br^- a Cl^- de 0.005 a 0.04 y la concentración de Br^- de 3 a 16 micromoles. El I^- (depende de la composición de la mezcla de haluros) y el S^{2-} produce interferencias..

3H9 Mejoramiento en el análisis colorimétrico para el cloro y ácido fluorhídrico con la técnica de la jeringa. Bethea, Robert, M. Envi

ron. Sci., Technol., 1974, 8 (6), 587-588.- El método Meador y Be thea se ha extendido para la determinación de cantidades superiores a 300ppm. de cloro en un escape de gases y se ha adaptado para la determinación de 1 a 70ppm de HF, con el uso del acomplejante La-alazarin. Para el Cl 3ml. se aspiran de una solución de o-toluidina al 0.1% (en lugar de solución $5 \times 10^{-4}\%$), con una jeringa seguida de la muestra. La jeringa (50 ml.) se vacía en la celda espectrofotométrica para medir la extinción a 450nm. El error relativo esta entre 3.34 y 4.18%. La jeringa debe lavarse con 4 ml. de la solución de o-toluidina después de cada muestreo. Para el HF se aspiran por la jeringa 4 ml. de agua a la cual se le ha acondicionado con 150 ppm. de HF, enseguida la muestra agitándose durante 2 min. el contenido de la jeringa, se vacía en una celda espectrofotométrica y después de 30 min. de reposo se agrega una solución acuosa de dioxano 1,4 al 60%, midiéndose la extinción a 620nm, el error relativo es menor a 1.5% y la sensibilidad es 5 veces mayor que la del método que utiliza el blanco de sulfocianato de Fe^{III} para F^- .

4C43 Determinación de trazas de cloro en naftas. Fernangez, T., Roda, J. M., Rufino, M. N. y García Luis A. An. Quim., 1975, 70 (9), 722-730.- Se ilustra en un diagrama el aparato utilizado para quemar la muestra (de 5 a 100g) en una atmósfera de aire- $O-CO_2$, los productos de la combustión se absorben en una solución acuosa de H_2O_2 al 3%. El cloro se determina en la solución añadiendo una solución acuosa de $Fe(NO_3)_2-Hg(SCN)_2$ y midiendo la extinción a 640nm Causan interferencia el Br^- y el I^- . También se analiza el efecto producido por el H_2O_2 y el CO_2 en la extinción. Es posible determinar de 0.5 a 1 ppm de cloro con la desviación estandar de 0.1 ppm.

5B15: Determinación de cloro en sodio, uranio y sus compuestos por destilación y titulación coulombimétrica. Yoshida, Zenco; Aoyagi, - H. Hisao y Takahashi, Masao. Japan Analst., 1974, 23 (4), 374-380.- Para la determinación de cloro en sodio, la muestra (de 0.5 a 1 g.) se descompone en una corriente de CO_2 húmedo y utilizando presión reducida. La solución se neutraliza con NH_4OH y se agrega en exceso de 0.1 a 0.2 ml. de la solución neutralizante, la muestra se pasa a un aparato de destilación (se muestra el aparato de destilación en un diagrama) en dicho aparato se destila el Cl a 230°C por 30 min. el cloro destilado se recoge en una solución absorbente de 10 ml. de etanol que tiene 0.05 ml. de NaOH 1.5M. El Cl^- se titula con Ag^+ electrogenerada. La separación del cloro del uranio o de sus componentes se logra solamente si se somete la muestra a tres periodos de destilación a 350°C . El método se puede usar para determinar de 0.5 a 1 ppm de cloro en 2 g. de sodio o en 1 g. de uranio, este método es aplicable a carbonato de sodio o a dióxido de uranio.

5H19 Determinación rápida de cloro en zonas industriales. Kolenski, M. I., y Lankeeva, T. F., Zav. Lab., 1974, 40 (10), 1199.- La muestra de aire (400 ml.) se pasa a través de un tubo (de 2.5 mm. x 90 mm. de diametro y largo respectivamente) que tiene un empaque de aproximadamente 65 mm. de sílica, la cual contiene CdI_2 y almidón con HgI_2 , se mide la distancia a la cual aparece la mancha y se compara con estándares. Por este método se pueden determinar cantidades menores a 0.5 mg. de Cl. El polvo de sílica gel (tamaño de partícula de 0.25 a 35 μm .) se separa con 5 ml. de una solución de almidón que contiene de 5 a 10 mg. de HgI_2 al 0.5%, se mezclan perfectamente y se someten a un proceso de secado a 40°C , este proceso ti

ne un tiempo de duración de 1 a 1,5 horas, después de secado el polvo se almacena en ampollitas al vacío.

6E176 Determinación de halógenos en aire por medio de espectrografía de emisión. Heshmat-Chaaban, G. y Trishe, Z. *analyt. Chem.*, 1972, (2), 112-117.- Se usa una fuente de luz de centelleo para la determinación de halógenos bajo las condiciones normales de emisión espectrográfica. Las líneas espectrales de los halógenos, del C, del N y del Ar (contenidos en el aire) se obtienen a 1 atm. de presión. Esta técnica también se aplicó a la determinación de F en sílica, nitrato de sodio, cloruro de sodio. Los límites de detección son de 5 a 10 ppm. para el Cl, Br, I y de 400 ppm para el F.

6E177 Determinación voltimétrica de cloruro en bajas concentraciones. Bendekova, H., Strrafelda, F. y Valerin, J., *Colln Czech, chem. Commun.*, 1974, 39 (10), 2787-2791.- El cloro se determinó con el uso de un electrodo rotante de oro y H_2SO_4 como electrolito soporte. La altura máxima exhibida en la curva de polarización anódica de corriente a 0.75 \pm 0.25 V. Se encontró un rápido incremento en la corriente con el incremento en la concentración del Cl^- para un intervalo de 1 micromoles a 0.1 milimoles, también la altura de la curva se incrementó con la velocidad de rotación del electrodo y con la temperatura. Un electrodo con una pureza del 99.90% da una mejor sensibilidad que el de pureza 99.98, dichos electrodos se preparan por electrodeposiciones. Para soluciones de 0.1 micromolar el coeficiente de variación es de 0.9% (en 10 determinaciones), causan interferencia los iones Br^- , NO_2^- y otros, este método se aplicó al análisis de aguas.

6B241 Análisis de cloro en concreto por espectrometría de rayos X. Govid, R. W., y Healey, J. T. X-Ray Spectrom., 1974, 3 (4), 170-171.- La muestra (concreto empapado con agua de mar) se somete a un secado a una temperatura de 105°C, después de esto se pulveriza la muestra y se hace pasar por una malla 100 y una vez mas se somete a un secado a 120°C que dura 1 hora aproximadamente, después se hace la fusión de la muestra con $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Se miden las intensidades de los picos $\text{K}\alpha$ del Cl^- haciendo uso de un tubo blanco de cromo y un detector proporcional de flujo, los estándares de calibración se prepararon por la fusión de NaCl grado reactivo con $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

6C34 Determinación potenciométrica de cloro formado en la radiólisis de clorobenceno y hexano. Music, S., Bonfacio, M., y Vlatkovic M. Croat., chem. Acta., 1974, 46 (2), 89-92.- A una solución de clorobenceno y hexano se le divide en dos muestras de 2 ml. cada una, las cuales se secan sobre P_2O_5 y se desgasifican por unos cuantos ciclos de vacío y congelamiento guardándose la muestras en ampollitas de bromosilicato que se sellan, se irradian con una fuente de Co^{60} . Las dosis de radiación se miden con un dosímetro de FeSO_4 . A una de las muestras irradiadas se le agregó 2 ml. de H_2SO_4 0.3M y se agitó vigorosamente para extraer el HCl. A la solución acuosa se le agregó etanol (10 ml.) y se tituló potenciométricamente con AgNO_3 ml., cuando se graficó la concentración de HCl contra la dosis de radiación, se obtuvieron dos líneas rectas que se interceptan a una dosis mayor de 7×10^{19} ev/g. Este método se aplicó para la determinación de Cl^- en soluciones acuosas y no acuosas.

6D26 Cloránilato de mercurio (II) en la determinación por fotometría de cloruro en productos biológicos. Novacek, L., Semenkov, L., y Slovak, Z. Ceslaka Farm., 1974, 23 (9), 366-369.- A la muestra (50 microlitros) se agrega una suspensión (3 ml.) de cloránilato de mercurio (II), (1.8 g. en 300 ml. de H_2SO_4 0.1N) se agita la mezcla por un minuto, se centrifuga después de lo cual se deja reposar por 10 min. y al líquido sobrenadante se le extrae por decantación midiéndose su extinción a 530 nm., este método puede aplicarse a muestras de 3 ml. para determinar de 25 a 500 mg. de Cl^- .

6F15 Determinación de cloro en leche por el método de electrodo selectivo de ion. Sewee Hand, A. N. M., Analyst, Lond., 1974, 99- (1183), 690-692.- La muestra de leche se calienta a $37^{\circ}C$ con un agente graso-emulsificante enfriándose después a $20^{\circ}C$ entonces a 1 ml. de leche y dos estándares de Cl^- (que contienen 100 y 200 mg. de Cl^- por 100 ml.) se les agregan 10 ml. de KNO_3 y se mide directamente el Cl^- con el electrodo selectivo en conjunción con un electrodo calomel estándar. Después de cada medición los electrodos se lavan con EDTA al 5% (sal sódica) y la solución estándar se chequea después de cada 5 determinaciones. El método es mas simple y rápido que el que incluye titulación del exceso de Ag^+ , los resultados obtenidos por este método son satisfactorios.

I N D I C E
Volúmen 27- 1974

EXTRACTO	DETERMINACION EN	METODO
25	carbonato de sodio	mercurimétrico
227	materiales orgánicos	activación de neutrones
228	orina, suero y sudor	espectrofotométrico
229	suero	amperométrico
1031	agua	coulombimétrico
1233	sodio metálico	coulombimétrico
1247	materiales luminiscentes	polarográfico
1338	monocristal de cromo	absorción atómica
1343		
1495	pinos y abetos	fluorescencia de rayos x
1560	leche	potenciométrico
2049	fluidos (suero)	coulombimétrico
2416		
2528	catalizadores de rodio	activación de neutrones
2930	tierra suspendida	potenciométrico
3149	sulfuro de cadmio	nefelométrico
3248 ***		
3250	mezclas gaseosas	espectrofotométrico

Amplificación de la reacción cloruro de plata-sulfuro de --
plata para la microdeterminación de Cl^- .

Di y tri-hidroxifeniltalidas como indicadores de absorción
en titulaciones argentométricas.

*** Estudio comparativo de métodos espectrofotométricos para la
determinación de cloruro, perclorato y cloro libre.

25.- Determinación mercurimétrica de iones cloruro en carbonato -- ácido de sodio con la presencia de suspensión de cloruro de plata. Lang, Danota, Lango Kieczyslaw, y Swintkowski, Bronislaw, *Chemia. - analit.*, 1973, 18 (6), 1231-1234.- La muestra (0.8 g.) se disuel-- ve en HNO_3 0.3M (50 ml.) agregándose una gota de AgNO_3 y la solu-- ción resultante se titula con $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ hasta que la turbidez del AgCl desaparece. Para muestras que contienen cantidades menores a 4 mg. de NaCl el error es menor al 4% y las muestras que contienen mas de 4 mg. el error es del 1 %.

227.- Determinación simple de cloruro por activación de neutrones-- en materiales orgánicos en un filtro de agua cargado con carbón ac tivado. Ruf, H., Gantner, E. y Backman, A., *Ber. Kernforschungen - trum Karlsruhe KFK-1790*, 1973- 14pp.- Se determinó el contenido de cloro de 20 ppm a 25% en sustancias orgánicas (por ejemplo en ex-- tractos de materiales biológicos y carbono activado) por análisis-- de activación de neutrones sin tratamiento químico. La radiación - gama del Cl^{38} se midió por medio de un detector $\text{Ge}(\text{Li})$ inmediata-- mente después de la irradiación.

228 Determinación automatizada de cloruro en suero, orina y sudor. Mabner, H., Hankel, E. y Delbruk, A., *Z. Klin. Chem, Klin. Biochem*, 1973, 11 (11), 451-455.- Este método se basa en la reacción del Cl^- con el $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ en presencia de HClO_4 ; el complejo formado se ha-- señalado a 366nm (Kupke, *Analyt. Abstr.*, 1970, 19 4131; Kupke y -- Sauer, *Ibid.*, 1971, 20, 2662). El coeficiente de variación para -- una serie de análisis para el suero (21 determinaciones) y la ori--

na (35 determinaciones) son de 2.3 y 2.1% respectivamente. Para el análisis del sudor se requieren condiciones un poco diferentes y - el coeficiente de variación (20 determinaciones) es de 3.23%, los límites de detección para los tres tipos de muestras son de 7.8 μ cromoles de Cl^- . Se dan algunos diagramas.

229 Titulación de cloruro y bicarbonato en suero. Dahma, Harald., Patente Británica 1329308; patente del aparato 29970.- Se describe el aparato en el cual se hace el análisis, el suero (0.1 ml.) se acidifica con una mezcla de HNO_3 y AgNO_3 (que contiene una cantidad de Ag^+ justamente suficiente para precipitar todo el Cl^-), se desprende HCO_3^- y la acidez residual se determina por el paso de -- una corriente a través de la mezcla (con un ánodo de plata y un cátodo de platino), dicha corriente es la necesaria para producir OH^- equivalente a la cantidad de ácido (el punto final se indica con un medidor de pH), en el paso de la corriente se generan Ag^+ que se utilizan en la titulación del Cl^- residual, el punto final se señala amperimetricamente. Este mecanismo es adaptable a la automatización y se puede combinar con un aparato para la determinación de Na^+ y K^+ por fotometría de flama.

1081 Determinación microcoulombimétrica de cloro en agua. Montiel, A., y Dupont, J. J. Trib (BEBEDEAU, 1974, 27 (262), 27-30).- Se usa un aparato comercial en conjunción con un circuito multivibrador de punto muerto y un indicador del punto final. La solución electrolítica (20 ml.) de ácido acético al 10% y HNO_3 al 8% usándose un alambre de plata como ánodo. Se agregan 3 o 4 gotas de solución de gelatina (600 g. de gelatina y 10 mg. de timol con agua) a la -

suspensión que se ha formado de AgCl , el azul del timol actúa como indicador del pH. Se agregan 2 o 3 gotas de una solución de NaCl al 5 % para acelerar la reacción. Se pueden hacer seis determinaciones simultáneas rechazando siempre el primer resultado, el cual también es muy alto. Este método es aplicable para concentraciones de 3 a 500 mg. de Cl^- /litro. Interfieren las siguientes especies Cl libre, S^{2-} , y CN^- ; para evitar la interferencia del Cl libre se agrega $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, la interferencia de S^{2-} y CN^- se elimina con la oxidación provocada con KMnO_4 .

1233 Determinación de trazas de cloruro en sodio metálico por titulación coulombimétrica. Takahashi, Masao, Yoshida, Zenki, Aoyagi, Hisao y Izawa, *Kime. Mikrochim. Act.*, 1974, (2), 229-238.- El cloro se separa del sodio (3 a 5 g.) por la amalgamación por mercurio y por destilación a 350°C , el residuo de la destilación se disuelve en etanol concentrándose esta solución por evaporación, el Cl^- en la solución etanólica se determina por titulación coulombimétrica con Hg^{2+} y el punto final se determina potenciométricamente, se utiliza como electrolito soportante la mezcla de HClO_4 - NaClO_4 , se presenta un diagrama del dispositivo de la celda de titulación y el aparato para hacer la separación. La recuperación del Cl^- es usualmente cuantitativa. Cuando está presente Br^- , I^- , se separan también con el Cl^- , se pueden determinar cantidades menores a 5 microgramos de Br^- o I^- pero cantidades mayores a 5 microgramos causan errores.

1247 Determinación polarográfica de cloruro en materiales luminiscentes. Vselenni Kov, V. L., Skripnik, N. A., y Bagdasarov, K.-

N. Zav. Lab., 1974, 40 (2), 154-155.- Una muestra (1 g.) conteniendo sulfuro de zinc activado, de 50 a 200 ppm de Cl y plata o Cu se calientan a 90°C con 20 ml. de H₂SO₄ 2.5M, se enfría la solución y se agrega la cantidad necesaria para completar un volumen de 25 ml. con el ácido sulfúrico 2.5 M. Se grafica un polarograma vectorial que incluye el pico a +0.04 V contra el juego del mercurio. Con luminofosfatos basado en 2NSCdS que contienen Br⁻ o I⁻ y con la adición de 5 a 200 ppm de Cl la muestra (1 g.) se disuelve por calentamiento con 10 ml. de agua, 2 ml. de HNO₃; la solución caliente se trata con KMnO₄ 0.1 N con un ligero exceso continuando el calentamiento hasta que desaparece el color. La adición del KMnO₄ seguida de la decoloración se repite varias veces agregando después HNO₃ para disolver el precipitado. Se agrega H₂O para hacer un volumen de 25 ml. Se grafica un polarograma como ya se indicó, este método permite el análisis cualitativo del Br, I y Cl.

1338 Estimación del contenido del cloro en un monocristal de cromo por espectrofotometría de absorción atómica. Ametani, Kohei, Bull. chem. Soc. Japan, 1974, 47 (1), 242-243.- La muestra (10 mg.: 5 o 6 monocristales), se disuelven en HNO₃ que contiene una cantidad conocida de Ag, con lo cual se precipita el Cl como AgCl, el contenido de plata en el precipitado y el exceso de la misma se determina en el papel filtro por espectrofotometría de absorción atómica. Los resultados para ambos, AgCl y Ag en exceso, son satisfactorios. Todos los cristales que han crecido por el método de transporte al vapor muestran contaminación de cloro.

1313 Amplificación de la reacción cloruro de plata-sulfuro de plata para la microdeterminación del Cl⁻. Rahim, S. A., Obdulahed, H.

y West, *Tis. Mikrochim. Acta.*, 1974, (1), 111-117.- El procedimiento se basa en el aumento del Cl^- precipitado como AgCl por una progresión aritmética. El AgCl precipitado se trata con una solución amoniacal que contiene Na_2S para formar Ag_2S y NaCl , se hace una nueva precipitación a AgCl y el tratamiento nuevamente con Na_2S . Estas etapas se repiten las veces necesarias para que el producto que se obtenga de Ag_2S se convierta en AgCl . El procedimiento está automatizado y se da un diagrama del aparato usado; la exactitud de los resultados obtenidos se comparan favorablemente con los resultados obtenidos de otros métodos.

1495 Determinación de cloro en pinos y abetos por fluorescencia de rayos X. Viaspaa, A., 1973, 55 (5), 385-387.- Se prepara una cápsula con la muestra, la cual debe pesar 1.4 g., se determina la intensidad neta de la línea $K\alpha_1$ del cloro en relación a un estándar experimental. Se usa un contador de flujo y un cristal analizador de pentaeritritol y las líneas de calibración se obtienen de muestras en las cuales se conoce la cantidad de NaCl que se ha agregado. Una determinación toma aproximadamente 3 min. (incluyendo la preparación de la cápsula), el error relativo es de $\pm 0.002\%$ para el pino que contiene aproximadamente 0.12% de cloro para el abeto el error es del 0.001% , el cual contiene un 0.10% de cloro.

1660 Determinación de cloruro en leche con un electrodo selectivo de ion. De Clerq., Henri L., Mertens, John y Massart., D., J., *agric. Ed Chem.*, 1974, 22 (1), 153-154.- Se usa un electrodo Bec-

Eman de membrana # 39604 para la determinación rápida y precisa de Cl^- en leche. Los resultados estuvieron mas de acuerdo con el método Volhard después del tratamiento de las muestras con el reactivo Wu-Folin o solución de acetato de zinc- K_4FeCN_6 .

2049 Determinación coulombimétrica de cloruro. Linnet, Niels, Nm.- Lab., 1973, 5 (10), 79-80, 82-83.- Se describe un método de titulación coulombimétrica selectiva para la determinación rápida y precisa de Cl^- en micromuestras de fluidos (por ejemplo suero). El punto final se determina potenciométricamente (con un sistema de electrodo de plata). Se discuten las relaciones directas entre el contenido del Cl^- y el volúmen, la eficiencia de la corriente y la precisión del método. El método es simple y no necesita de una calibración, el electrodo requiere de un mínimo de mantenimiento.

2416 Di y tri-hidroxifenilftalidas como indicadores de absorción en titulaciones argentométricas. Singht, E., Z. analyt. Chem., 1974 269 (2), 124-125.- Se probaron varios compuestos como indicadores de absorción resultando útiles solamente la 3-(2,4,-dihidroxifenil) ftalida y la 3-(2,4,6-trihidroxifenil) ftalida. Se presentan las observaciones en las titulaciones argentométricas para el Cl^- , Br^- , I^- y el SCN^- . Usando como indicador de absorción la 3-(2,4,-dihidroxifenil) ftalida los resultados son tan buenos como los obtenidos por la fluoresceína.

2588 Determinación de cloro por activación de neutrones en catalizadores de rodio. Campbell, K. C., Reid, J. U., y Gibbons, D. Radiochem. radioanalyt. Lett., 1974, 16 (6), 283-287.- Las muestras de catalizador (25 mg.) y estándares de NH_4Cl (3 microgramos) se -

se llaman en poletileno y se irradian por 30 min. con un flujo aproximado de 2×10^{13} n/cm²/seg. Se mide la emisión de partículas β^- (después de un periodo de desintegración de 20 min.) del Cl³⁸ a 1.64 y a 2.17 MeV con un detector Ge(Li) de alta resolución, los efectos del Si³¹ se redujeron por el uso de un escudo Perspex (con un espesor de 25 mm.). Otras muestras después de irradiarse se disolvieron en H₂SO₄ en presencia de un cloruro inactivo y el HCl se destiló sobre NH₃ y se precipitó como AgCl para medir su emisión.

2930 Medida simultánea de cloruro y conductividad eléctrica en una suspensión de tierra. McLeod, S., Stace, H. C. T., Tucker, B. M., y Bakker, P. Analyst. Lond., 1974, 99, 193-202.- Se describe una unidad de electrodos compuesta por un electrodo de vidrio (para pH), un sistema de Ag/Cl (para Cl⁻), un electrodo de referencia calomel y un par de electrodos de conductividad de plata montada en un cuerpo perspex. Se describen dos tipos de lavados para los electrodos, uno es muy simple que consiste en el lavado con una pizeta y el otro en el cual el líquido y aire de lavado se hacen pasar a través de las perforaciones y canales de los electrodos. Para efectuar las mediciones los electrodos se sumergen en la muestra suspendida quedando los electrodos en contacto con el material suspendido, el cual debe permanecer sin precipitarse. La producción eléctrica total se manda a un sistema graficador del cual se hace una descripción con detalle.

3149 Determinación nefelométrica de cloruros en membranas semi conductoras de sulfuro de cadmio conteniendo selenio o telurio.

Frumina, N. S. y Chernova, M. A., *Zav. Lab.*, 1974, 40 (5), 510-511
La muestra de membrana se disuelve en H_2SO_4 en una corriente de N_2 que hace que el H_2S y el HCl pasen a un material absorbente que contiene una solución de acetato de Zn al 2% donde queda el H_2S como ZnS . En un segundo material absorbente el cual contiene una solución de $AgNO_3$ se absorbe el HCl y se precipita el Cl como $AgCl$, el contenido del primer material absorbente se filtra y el filtrado se trata con solución de $AgNO_3$ y se determina el Cl^- por nefelometría.

3248 Estudio comparativo de métodos espectrofotométricos para la determinación de cloruro, perclorato y cloro libre. Pilipenk, A. T. y Gakal, R. K. *URV. Rhim. Zh.*, 1974, 40 (5), 528-533.- Se estudian las características de cinco métodos para el Cl^- , cuatro métodos para el cloro libre y cuatro para el ClO_4^- . Se recomienda para el Cl^- el método basado en la decoloración del complejo difenilcarbazona Hg^{II} ya que tiene gran sensibilidad combinada con una gran validez con la ley de Beer's y buena reproducibilidad. El método de la o-toluidina es recomendable para la determinación del Cl libre excepto cuando están presentes Fe (III) o cloroaminas, en estos casos es preferible el uso de la decoloración del anaranjado de metilo, aunque es menos sensible, para la determinación del ClO_4^- se recomienda el violeta cristal seguida de una extracción.

3250 Determinación espectrofotométrica de bromo, cloro y cloruro de bromo en mezclas gaseosas. Ostapenko, L. F., Ksenzenko, V. I. y Guntiontov, S. M. *Dori, Akad. Navk., SSSR.*, 1974, 215 (6), 1387-1389.
La formación del $BrCl$ en una mezcla gaseosa equimolecular quedó es

tablecida de los espectros I.R. y U.V. Se determinaron los valores de la longitud de máxima absorción y el coeficiente de extinción para el BrCl. Para determinar la composición de la mezcla la extinción se midió a 330, 376 y 420 nm (las longitudes de onda de máxima absorción para el Cl, BrCl y Br, respectivamente). Cada valor se expresó como la suma de la contribución de cada uno de los componentes, en términos de su concentración y coeficiente de extinción. La composición de la mezcla se obtuvo resolviendo un sistema de 3 ecuaciones simultáneas.

I N D I C E
 Volúmen 26- 1974

EXTRACTO	DETERMINACION EN	METODO
31*		
125**		
270	material polimérico	activación de neutrones
639	hule	espectrometría de rayos x
758	aluminio	espectrofotometría
847	soluciones acuosas	ionización de flama o captura de electrones
913	acetaldehido	potenciométrico
1334	agua de caldera	potenciométrico
1822	agua	tubos detectores
2073	agua de caldera	mercurimétrico
2381	aire	activación de neutrones
2483***		
3105	compuestos orgánicos	fotoactivación
3226	mezcla haluros-tiourea	argentométrico
3345	sangre	varias técnicas
3353	tejido muscular	potenciométrico
3776	pesticidas	activación de neutrones

* Electroforesis de aniones inorgánicos sobre panel cambiador de anión.

** 4-metoxi-2-(2-tiazolilazo) fenol utilizado como indicador -mercurimétrico

*** Estudios de química analítica por titulación amperimétrica con el uso de un electrodo rotante de platino (usando unos aparatos para determinar su precisión en argentometría).

Vol. 26- 1974

31 Electroforesis de aniones inorgánicos sobre papel cambiador de anión. Tokuton, Masayoshi, y Kamiya Seigo, Japan Analyst, 1974, - 21 (1), 81-87.- La gran movilidad de los aniones sobre el papel cambiador de anión Amberlite WB-2 debilmente básico es igual que en el Amberlite SB-2 fuertemente básico (acondicionado con HCl 0.5M y NaOH). El mejor electrolito es el fosfato 0.5M con buffer de pH 7 o buffer de acetato de pH 4, la electroforesis se lleva a cabo con 20 miliamperes por 2.5 cm. de ancho por 60 min., a un pH de 7, la movilidad de los iones haluro decrece en el siguiente orden sobre el SB-2, F^- , Cl^- , Br^- y I^- y el WB-2, Cl^- , Br^- , F^- I^- , la separación de las especies es posible en ambos papeles. La separación de las siguientes especies es también posible a un pH de 7 Cl^- , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , $S_2O_4^{2-}$ y SO_3^{2-} , al NO_2^- y NO_3^- . Se dan los valores de migración para el CN^- , SCN^- , $Fe(CN)_6^{4-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$, CrO_4^{2-} y VO_3^- . Las tres últimas especies emigran muy lentamente.

125 4-metoxi-2-(2-tiazolilazo) fenol utilizado como indicador mercurimétrico. Longova, M., Macholkova, D. y Sommer, L. Scripta, 1972 2 (5), Chemia, (2), 129-139.- Este reactivo es un buen indicador visual para las titulaciones de Cl^- , Br^- y SCN^- , dando un cambio de color amarillo a rosa en un medio acuoso con un pH de 1 a 1.8 y de amarillo a azul verde en un medio etanólico al 50% a un pH de 2.9 a 3.2. La titulación con $Hg(NO_3)_2$ de 2.5 a 50 mM permite la determinación de 35 a 17 mg. de Cl^- , de 80 a 2 mg. de Br^- y de 60 a 1.5 mg. de SCN^- con un error relativo menor al 2%. Los resultados obtenidos con este indicador son comparables a los obtenidos por

otras técnicas; en medio etanólico las siguientes especies causan interferencia Bi^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

270 Determinación de cloro por activación de neutrones en material polimérico. Butter, J. W. y Marsh, R. H. Rubb. chem. Technol., 1972 45 (6), 1560-1563.- La muestra (por ejemplo hule de neopreno) contenido en una cápsula de polietileno y el HCl usado como estandar se irradian por un min. con un flujo de 10^{12} n/cm²/seg. La muestra y el estandar se cuentan con un detector Ge(Li) y un analizador de canal 4096 de pulso alto. Las correcciones se hacen para cada periodo de desintegración y en cada conteo. El tiempo muerto del analizador es menor al 20% y el coeficiente de variación para 6 determinaciones es menor al 5%, para concentraciones mayores al 0.01%.

639 Espectrometría de rayos X. Parter, David, E. y Wooldseth, R., - Analyt. Chem., 1973, 45 (7), 604A-614A.- Se presenta un reporte de los principios fundamentales de la instrumentación y aplicación de la energía espectrométrica de rayos X con el uso de un detector Si(Li) y un analizador multicanal. Incluye aplicaciones por ejemplo para la determinación de Ag en cintas fotográficas, Cl en hule, trazas de Sn en galio, el uso de muestras delgadas de acero inoxidable permite analizar cuantitativamente por ejemplo Cr, Mn, Ni, Nb y Mo. (23 referencias).

738 Intercambio iónico en medio básico y sus aplicaciones analíticas. (determinación de trazas de cloro en aluminio). Kasawa, T. y Katagiri, H., Japan Analyst., 1972, 21 (47), 480-486.- El Cl^- de una solución del metal se retiene sobre Amberlita CG-400 (de OH^- de -

100 a 200 mallas) se diluye con NH_4NO_3 y se determina espectrofotométricamente. Interfiere seriamente el S^{2-} en cantidades menores a 5 microgramos. Procedimiento.- Se calienta la muestra (lg.) con -- NaOH 3M (35ml.) y solución de H_2O_2 al 3% (1 ml.), se filtra y se diluye el filtrado a 50 ml., se pasa la solución a través de una columna (5 cm. x 12 mm.), se lava la columna con NaOH 3M (20 ml.) y H_2O (20ml.); el eluente del Cl^- con NH_4NO_3 0.5 M (30 ml.). Se rechazan los primeros 15 ml. y el resto se neutraliza con HNO_3 usando el azul de bromotímol. Una porción de la solución se diluye a 25 ml. agregando $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0.05 mM solución de KBr (1:1), difenilcarbazona etanólica al 2% y benceno (10 ml.), se agita por 1 minuto y se mide la extinción a 562 nm. Se pueden determinar desde 1 ppm de Cl^- en un gramo de aluminio.

847 Determinación por cromatografía de gases de haluros. Mathews R. R., Shults, W. D. y Dean, S. A., *Analyt. Lett.* 1973, 6 (6), 513-522. Se presenta el desarrollo de una técnica para determinar Cl^- , Br^- , I^- en soluciones acuosas desde 1 ppm hasta 50 ppm. Se describe la obtención de la solución de carbonato de tetraheptilamonio (I). La muestra en solución acuosa se trata con solución (I) y se inyectan alícuotas de la fase orgánica en el cromatógrafo de gases, en el cual ocurre la degradación térmica de los haluros de tetraheptilamonio a 1-haloheptanos y triheptamina. La separación de estos compuestos se lleva a cabo en una columna de acero inoxidable (10ft x 0.125in de diámetro exterior) empacada con Apiezon L al 5% sobre Chromosorb W-HP (de 80 a 100 mallas) y temperatura programada de 5 °C por min. a partir de 50°C hasta 145°C y después de 20°C por min. hasta 250°C. Se utiliza N como gas portador (50ml. por min.) y como medio de detección, flama de ionización o la captura de electrones.



913 Microdeterminación de cloruro en acetaldehído. Chudakova, I. K., Egarova, M. F. y Nikitina, S. P., *Zav. Lab.*, 1973, 39 (6), 676.- Se describe un método para quemar grandes volúmenes de muestras en aproximadamente 1.5 hr., estos volúmenes pueden ser hasta de 20 ml., las cuales contienen hasta 20 ppm de Cl. Los productos de la combustión pasan a través de un sistema absorbente el cual contiene 10 ml. de carbonato de sodio 0.1N y 1 ml. de H_2O_2 al 3 o al 7%, el Cl^- se titula potenciométricamente.

1334 Determinación potenciométrica de trazas de cloruro con el uso de electrodos de plata. Pilipenko, A. T., Cl'khovich, P. F., y Gakal R. K., *Ukr. khim. Zh.*, 1973, 39 (4), 376-380.- A una muestra de 5 a 20 ml. (de agua de caldera) se le agregan 3 ml. de $NaNO_3$ 5 M y la muestra se diluye a 25 ml., se le agrega 7 ml. de $AgNO_3$ mM en HNO_3 0.02 M, se inserta el electrodo indicador de plata y se mide su potencial. El contenido de cloruro se saca de una curva de calibración y se pueden determinar de 177.5 a 355 microgramos de Cl^- con un error del 2.04%, la precisión puede incrementarse con el uso de un amplificador el cual permite la determinación de 2 a 70 microgramos de Cl^- en una muestra de 20 ml.

1822 Nuevo método para determinar compuestos de baja concentración en agua por tubos detectores. Kobayash, Yoshitaka., *Wat. Res.*, 1972, 6, 1291-1299.- El método describe la preparación y uso de tubos (que contienen sílica gel, aluminio activado o resina intercambiadora de iones para el reactivo apropiado) para la detección de 1 a 1000 ppm de S^{2-} , de 5 a 200 ppm de CrO_4^{4-} , de 5 a 40 ppm de Cl^- , de 100 a 300 ppm de SO_4^{2-} , de 1 a 50 ppm de CN^- de 1 a 40 ppm de Cl libre y de --

100 a 300 ppm de Ni. Los agentes que interfieren se dan en cada caso particular.

2073 Acetato de [tetraetil-di-(1-sodiotetrasolilazo-5)] como un nuevo indicador en las determinaciones mercurimétricas de cloruro. Goryunova, N. N., Chernovo, M. A. y Frumina, N. S. Zav. Lab., 1973, 39 (9), 1041-1043.- El indicador mencionado puede usarse para determinar Cl^- en soluciones acuosas titulándolo con HgNO_3 , la solución que contiene el Cl^- debe estar a un pH de 1 a 4 y contener H_2SO_4 o HNO_3 o ácido acético. Se pueden tolerar cantidades de algunas especies en la solución muestra, por ejemplo Cl^- -Fe en una proporción de 1:3, Cd o Zn 5:1, con Al o Ca 3:2, con Cu 200:1, con Hg o Na 300:1, se pueden tolerar cantidades del doble del Cl^- para las siguientes especies: SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} y acetato. El Br^- se titula junto con el Cl^- . El punto final se determina con un cambio de coloración de amarillo pálido a rojo, en presencia de Cu el cual forma un complejo rojo el cambio de coloración es de rojo a amarillo. Para determinar el Cl^- en una solución de NaCl se toma una alícuota de 10 ml. que contienen de 3 a 50 mg. de NaCl, se diluye a 25 ml. con agua y se titula con $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ en presencia de 0.5 ml. del indicador antes mencionado. Este procedimiento también se puede llevar a cabo en muestras de agua de caldera tomando volúmenes de 25 a 50 ml.

2381 Determinación de trazas de elementos como contaminantes atmosféricos por activación de neutrones. Gray, Donald, Mekowm, David M., Kay Michel, Eichor, Matty Vogt, J. R. IEEE Trans. nucl. Sci., 1972, 19, 194-198.- Se describe una técnica de muestreo para aerosoles (con el uso de un filtro miliporo), para irradiar las partículas colectadas en un flujo de neutrones de aproximadamente 15×10^{13} n/cm²/-

seg. Se reporta la concentración en ng por cada m^3 de aire, para los elementos determinados, después de un minuto de irradiación y efectuando el conteo con un detector [Ge(Li) enlazado con un analizador-canal 8192]. Después de un periodo de desintegración de 3 min. se determinaron los siguientes elementos, Ti, Al y V y después de 15min de desintegración se determinaron los elementos Ca, Mg, Cl, Mn y Na. Se irradió de nuevo la muestra por un espacio de una hora haciéndose el conteo después de 20 horas para determinar Br, Sm, As, K y La, -- después de 20 días se pudo determinar elementos tales como Hf, Ce, Hg, Cr, Sb, Se, Fe, Zn, Co, Eu, Se y Th.

2483 Estudios de química analítica por titulación amperimétrica con el uso de un electrodo rotante de platino (usando unos aparatos para determinar su precisión en argentometría). Ikedo, Sano. Japan, Analyst., 1972, 21 (2), 177-183.- Los aparatos se basan en los usados por Miyakei (talanta, 1966, 13, 1253). Estan conectados en un cortocircuito con una celda amperimétrica que esta constituida por un electrodo calomel estandar y un electrodo rotante de platino. Las curvas de titulación obtenidas son muy similares a los que se obtuvieron por titulación manual para el Cl^- , Br^- , y I^- , en un medio de HNO_3 0.1M, haciendo la titulación con $AgNO_3$ 0.1M (en presencia de gelatina) y los resultados concuerdan con las de la titulación amperimétrica. Con una solución mas diluida la titulación amperimétrica da mejores resultados. El coeficiente de variación es de 0.11, 0.05, 0.15 y 0.05 % para soluciones de Cl^- , Br^- , I^- y SCN^- 0.01M respectivamente y para soluciones 0.1 mM los coeficientes son 0.43, 0.15, 0.28 y 0.21 %.

3185 Determinación de carbón, nitrógeno, oxígeno, fluor, cloro y po-

tasio por fotoactivación. Shama, H. D., Smith, D. H., y Wikman, R. F. Radiochem. Radioanalyt. Lett., 1972, 15 (4-5), 317-324.- Las muestras de compuestos orgánicos contenidas en paquetes de polietileno recubiertas con aluminio se irradian por 1 min. con un rayo de 60 kA. Las actividades inducidas se examinan inicialmente por espectroscopia de rayos γ con un detector Ge(Li) y el dato del periodo de desintegración se obtuvo usando un detector NaI (Tl). Se presenta la ecuación usada para analizar el periodo de desintegración, se discuten las condiciones usadas y las correcciones para los núclidos que interfieren y se tabulan los resultados obtenidos del sodio, cloruro de potasio, carbonatos, diclorobenceno, yodato de potasio, urea y acetamida. Concluyendo que la fotoactivación es rápida, da resultados precisos y se puede aplicar a análisis rutinarios.

3226 Determinación simultánea de haluros y tioureas en mezclas. Batti, Amjed, M., Sndhi, S. M. y Ralhan, N. K. Z. analyt., Chem., -- 1973, 266 (5), 367-368.- Se toma una muestra de 10 ml. de la mezcla haluros-tiourea que contienen una proporción de 10:100 mg. de los componentes y un exceso conocido de solución de AgNO_3 0.1N agregando una solución acuosa de NH_3 0.25N, se calienta la mezcla a ebullición en un matraz con tapón, se deja enfriar y se acidifica con HNO_3 4N. Se filtra la solución, el precipitado se lava y el AgNO_3 que no reaccionó se titula con una solución de NH_4SCN 0.1N, el punto final lo indica el Fe^{3+} . Los cálculos permiten determinar el peso de los haluros y la tiourea presente inicialmente, este método da una precisión del $\pm 1\%$.

3345 Proyecto de un laboratorio para pediatría (para microanálisis --

sis). Netelson, Samuel y Pichopien, Donald J., *Microchem. J.*, 1973-18 (5), 457-485.- Se describe un sistema semiautomático el cual puede muestrear de 1 a 10 ml. de sangre para determinar por ejemplo -- Na y Cl. El aparato incluye (i), un depósito de dilución que esta -- conectado a un distribuidor de disolventes que puede proveer de varios disolventes simultaneamente (ii), una estación de distribución que permite la adición de reactivos a 60 tubos por min. y (iii), -- una centrifuga la cual puede rotar de 12000 a 20000 rpm. que permite la sedimentación de eritrocitos. Se discuten procedimientos para la determinación en sangre de recién nacidos de glucosa, urea, -- proteínas, Br, Na, K, Cl, Ca y Mg, junto con métodos para prevenir interferencias. La determinación de glucosa se hace espectrofotométricamente a 560 mm con complejo de ácido bisincónico-Cu (I). Puediéndose detectar hasta 0,3 microgramos de glucosa siendo este resultado comparable con el obtenido por el método de la o-toluidina. La urea se determina por el método de la biacetal monoxima y fenazona, este método esta menos sujeto a interferencias que el método directo del alcali-fenol. La reproducibilidad y la precisión de los resultados para la glucosa, urea y proteína fueron similares a los de los procedimientos convencionales.

3353 Determinación de agua y electrolito en tejidos musculares. Valanten, N. y Alesen, K. H. *Scand. J. chin. Lab. Invest.*, 1973, 32 (2), 155-160.- Se pesa una porción de tejido, se le elimina la grasa y se vuelve a pesar. El contenido del agua se determina por medio de un secado a 60°C al vacío pesándose una vez mas. El contenido de grasa libre de sólidos se determina por extracciones con -- éter, el agua en la plasma de la sangre se determina por el peso --

de 0.5 ml. antes y después del secado. Del músculo seco se toman muestras y se hacen extracciones con HNO_3 1.5 M en la oscuridad, el sodio y el potasio se determinan por fotometría de flama, el Mg se determina por espectrofotometría y el Cl^- con una titulación potenciométrica con AgNO_3 . Los electrolitos del plasma se determinan por un camino similar. Los resultados y desviaciones estandares estan de acuerdo con los datos publicados recientemente. No hay interferencias de otras especies iónicas en concentraciones superiores a 4 veces los iones determinados.

3776 Absorbentes en análisis de líquidos por activación de neutrones. Segebedi, Christian, Analytica chim. Acta., 1973, 67 (1), - - 216-219.- El uso de un absorbente sólido para el transporte de líquidos al pistón de irradiación elimina las interferencias del vidrio o del silicio de la ampolleta y de esta manera se elimina el calentamiento para sellarla, la descomposición térmica y la ignición del disolvente. Se incluye una descripción de las características que debe tener el material absorbente y un estudio de materiales probados, por ejemplo carbono activado, óxido de aluminio, celulosa, HgI_2 y HgBr_2 . Para la determinación de Cr en un acero que contiene Mn se separa primero el Cr en una columna cromatográfica, absorbiéndose la solución que contiene el Cr en celulosa que luego se pasa a una irradiación de neutrones. Para la determinación de Cl y Br por ejemplo en pesticidas, se usó como material absorbente el HgI_2 , eliminándose con esto la interferencia del oxígeno, de la celulosa y del óxido de aluminio.

I N D I C E
 Volúmen 25-1973

EXTRACTO	DETERMINACION EN	METODO
175	agua	absorción atómica
483	comestibles grasos	potenciométrico
627	soluciones acuosas	potenciométrico
786	titanio	activación de neutrones
891	compuestos organometálicos	fluorescencia de rayos x
1128	drogas	absorción atómica
1279	aire (gases corrosivos)	espectrofotométrico
1673	licores y pulpa de papel	potenciométrico
1710 *		
2113 **		
2540	productos farmacéuticos	potenciométrico
2869 ***		
3464	agua natural	coulombimétrico
3793	solución acuosa	activación de neutrones
3836	suero de sangre	fluorescencia de rayos x

* Estudio comparativo de varios métodos para analizar material vegetal.

** Yodato de Hg (II) como un reactivo: determinación espectrofotométrica de ciertos aniones por ampliación del procedimiento que se emplea en el sistema lineal almidón-yodo.

*** Microelectrodos selectivos de iones para metales pesados y haluros.

Vol. 25 -1973

175 Determinación de cloruro por espectrofotometría de absorción atómica. Belcher, R., Ajafi, A., Rodríguez-Vázquez, J. A. y Stefan, W. I., Analyst, Lond., 1972, 97, 993-997.- A una muestra de 250 ml. se le agrega una cantidad suficiente de HClO_4 para dar un pH de 1.5 en la solución final, enseguida se agrega 1.5 ml. de solución al 0.01 % de nitrato de fenil mercurio por cada 10 microgramos de Cl^- . La solución se agita y luego se hacen extracciones con 10 y 5 ml. de CHCl_3 , se combinan los extractos y se evaporan, secándose sobre un baño de agua caliente, el residuo se disuelve en acetato de etilo (de 5 a 10 ml.) determinándose se el Hg por absorción atómica (flama acetileno-aire). Alternadamente el cloruro de fenil mercurio se puede extraer con acetato de isopropilo. Con este método se pueden detectar cantidades menores a 0.015 ppm de Cl^- , causando interferencia las siguientes especies: Ag, Hg, Br^- , I^- , SCN^- , y CN^- . Este método se aplicó a aguas simples.

483 Determinación argentométrica de cloruro en comestibles grasos. Nadoma, Josef., Prun. Patavin, 1972, 23 (11), 350.- Se disuelve la muestra (de 0.2 a 0.5 g.) en CHCl_3 (3 ml.) se agrega ácido acético anhidro (I) y se titula potenciométricamente con solución de AgClO_4 0.05 M en medio (I), con el uso de un electrodo de plata y un electrodo calomel estandar. El coeficiente de error es ± 0.015 %.

627 Método de medición potenciométrica directa para usarse en baños de galvanoplastia y soluciones acuosas. Tobias Franz. Galva-

noteknik, 1972, 63 (7), 644-648.- Se presenta un resumen de los aspectos teóricos y prácticos para el uso de electrodos selectivos de iones, con preferencia a la determinación de Ag^+ en electrolitos de $CN^- - Ag^+$, en electrolitos anodizantes para determinar Al^{3+} Cl^- en soluciones para niquelar y F^- en electrolitos para la electrodeposición de Cr.

786 Retención demanganeso sobre Ce (III) y determinación de impurezas en titanio. Blondiaux, G. y Vialatte, B. Radiochem. radioanalyt. Lett., 1972, 12, (2-3), 103-110.- Se describe la determinación de Cu, Cl, I y Ni en titanio por espectroscopía γ con un detector Ge(Li), después de la irradiación de la muestra por una hora con un flujo aproximado de 6×10^{12} n/cm²/seg, el Mn^{56} formado del Mn presente en la muestra produce interferencia pero no se puede eliminar al tratar la muestra irradiada con oxalato de Ce.

891 Fluorescencia de rayos x para el análisis de compuestos organometálicos. Claus, K. H. y Krveger, C. Z. analyt. Chem., 1972, - 262 (4), 257-262.- La muestra se prepara formando una película -- delgada de homólogos en el centro de un soporte de vidrio-PTFE, o sobre un papel filtro, bajo condiciones cuidadosamente controladas; si se utiliza el papel filtro se le aplica un anillo de cera en los límites de la difusión. Se usa una solución de acetilacetato de Fe (III) en 1, 4-dioxano como un estandar interno preparado para la mayoría de los elementos que se determinan. Se dan las gráficas de calibración y otros datos para el P, Ti, Mn, Co, Ni, Cu y Br, este método se puede automatizar y es apropiado para la

determinación rutinaria de Mg, Al, Si, P, K, Ti, V, Cr, Mn, Fe, - Co, Ni, Cu, Zr, Mo, Pd, Ba, Hf, Cl, Br y I. Los datos del espectrómetro se analizan en computadora y se da el lineamiento de la programación.

1128 Análisis de cloruro en cloro aminas y cloruros de amonio por espectroscopía de absorción atómica. Smith, R. V. y Nossen, Mark, A. Microchem., J., 1972, 17 (5), 638-647.- La solución (1 ml. que contiene de 600 a 700 microgramos de Cl^-) se trata con una solución de AgNO_3 al 0.7 % (1 ml.) y después de estar en un baño de hielo durante 10 min. la mezcla se centrifuga (de 1500 a 2000rpm-durante 10 min.) se toma 1 ml. del líquido sobrenadante, se agregan 12.5 ml. de HNO_3 y se diluyen con agua a 250 ml. determinándose la plata por absorción atómica. Se presentan resultados obtenidos en 11 drogas analizadas, este método es mas preciso que el método de titulación con $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$.

1279 Determinación de algunos gases corrosivos en aire. Busev, A. I., Teplookhova, G. A. y Lomonosov, S. A. Zh. analit. Khim., 1972 27 (3), 517-522.- Se describen métodos para la determinación de los siguientes gases SO_2 , H_2S y Cl en aire, estos métodos se basan en las reacciones de cada uno de los gases con las aminas aromáticas. Los resultados presentan una variación del $\pm 5\%$ sobre los resultados obtenidos por titulación; Procedimiento: (I) para SO_2 se pasa la muestra de aire por una solución de NaOH 7.5 mN, - la cual contiene 1 ml. de ácido sulfónico al 1.5 % (para eliminar los óxidos de N), 5 ml. de yodo en solución mN, 1 ml. de acetato de sodio 0.525 N y 1 ml. de clorhidrato de NN-dimetil-p-fenil--

diamina al 0.25% (I), se mide la extinción a 520 y a 530 nm. El límite de detección es extremadamente pequeño para el SO_2 . Si el H_2S esta presente se puede eliminar por adsorción sobre piedra pómez lavada con solución estandar de sulfato de cobre (II). El H_2S se determina como SO_2 el cual se recoge de la piedra pómez por medio de lavados con solución estandar de acetato, el límite de detección es de 5×10^{-5} % de H_2S (III). Para el Cl se pasa la muestra de aire a través de 20 ml. de KI al 0.05% al cual se le añade 2. -- ml. de acetato de sodio 0.25N y 1 ml. de solución (I) diluyéndose con ácido sulfúrico 0.5N a 50 ml. y se mide la extinción a 520 y a 540 nm después de 10 min. de reposo. El límite de detección es de 0.1 ppm de Cl.

1678 Determinación potenciométrica de cloruro en licores de pulpa de papel con un electrodo selectivo de iones. Papp, Julia. Svensk, Papptidn., 1972, 75(916), 677-679.- A una muestra de 10 ml. de calienta hasta el punto de ebullición y se le agrega un mililitro de H_2O_2 al 30% y después de le agregan 3 o 4 veces el mismo volumen de H_2O_2 a intervalos de 5 min., de este modo se transforma el S a SO_4^{2-} . La solución se sigue calentando hasta destruir el H_2O_2 que no se consumió, se enfría la muestra y se trata con una resina intercambiadora de iones fuertemente ácida para eliminar los iones que interfieren. La solución resultante se diluye a 50 ml. con agua y se titula con AgNO_3 0.1 N usando un electrodo selectivo de iones Cl^- y un electrodo calomel estandar. Se determinan cantidades menores a 5 mM de Cl^- , los resultados obtenidos por este método estan de acuerdo con los obtenidos por otros métodos.

1710 Estudio comparativo de varios métodos para analizar material-

vegetal. Guennelon, Roger y Souty, Nicole, Analisis, 1973, 2 (2), 130-136.- Se presenta una crítica comparativa de la aplicabilidad sensibilidad y precisión de los métodos de análisis como la fluorescencia de rayos x, absorción atómica y espectrometría de emisión de flama. En general para la determinación de los elementos como el P, S, Cl, K y Ca se prefiere la fluorescencia de rayos x, especialmente porque en una misma muestra se pueden determinar el K y el Ca, este método también es apropiado para determinar el Sr cuando existe en concentraciones mayores a 10 microgramos. Para determinar Mg, Cu, Zn, Fe y Mn la espectrometría de absorción atómica es la mas adecuada, la emisión de flama es recomendable para la determinación de Na y Rb, aunque también el Rb puede determinarse por fluorescencia de rayos x.

2143 Yodato de Hg (II) como un reactivo analítico; determinación espectrofotométrica de ciertos aniones por ampliación del procedimiento que emplea el sistema lineal almidón-yodo. Hinze, Wille L. y Humphrey, R. E., Analyt. Chem., 1973, 45 (2), 385-388.- La determinación de las siguientes especies: Br^- , Cl^- , CN^- , SCN^- , S^{2-} , SO_3^{2-} y $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ se basa en el intercambio con el $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2(\text{I})$ en solución acuosa con etanol, el intercambio se lleva a cabo de 15 a 30 min. a una temperatura de 25°C , siendo el siguiente paso una reducción del IO_3^- que se desprende con I^- , midiéndose la extinción del complejo almidón-yodo a 595 nm (para bajas concentraciones) y a 625 nm (para altas concentraciones). Se elimina por completo el yodo en exceso en la solución mediante una centrifugación, lo cual es esencial. Por este método se obtienen mejores sensibilidades que por los métodos convencionales específicamente para el CN^- , S^{2-} y el SO_3^{2-} . El error máximo es $\pm 3\%$. Se dig

oute brevemente sobre las especies que interfieren.

2540 Determinación de haluros en productos farmacéuticos con un -- electrodo de membrana selectivo de iones. Kalman, Jonos, Toth, Kara y Ruttel, Dezsó. Acta. pharm. hung., 1972, 42 (4), 152-161.- Se presenta un trabajo para determinar Br^- , Cl^- o I^- en drogas, sustancias farmacológicas y sus mezclas. Se usan electrodos selectivos de Cl^- , Br^- y I^- con un electrodo calomel estandar de referencia, se añade solución estandar 0.1N de KNO_3 a cada muestra y a la solución calibrante, el error en la determinación de los haluros en concentraciones entre 0.1M y 10 micromoles, es usualmente menor -- al 5 %. Se presentan tablas por medio de las cuales la precisión de los análisis se puede incrementar considerablemente.

2869 Microelectrodos selectivos de iones para metales pesados y haluros. Czaban, J. D. y Rechnitz, G. A. Analyt. Chem., 1973, 45 - - (3), 471-474.- Se describe con detalle la preparación de los electrodos, dichos electrodos tienen un diámetro en la punta de 100 a 150 micromilímetros y requieren solamente de una muestra de 0.5 mi crolitros, el rango de sensibilidad y características son semejantes a los electrodos comerciales. Los electrodos que se describen se han aplicado satisfactoriamente para la determinación selectiva de Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cl^- , Br^- y I^- .

3464 Método coulombimétrico simple para la determinación de cloro -- ruro en agua natural. James, H. L. Analytica chim. Acta., 1973, - 64 (2), 280-283.- Se mezcla una muestra de 5 ml. que contiene - -- de 0.1 a 100 ppm de Cl^- con 25 ml. de HNO_3 0.05M en metanol - - -

agua (4:1). Se genera Ag en un ánodo de plata a una corriente --- constante, el cátodo de plata esta dentro de un tubo de vidrio separado de la solución muestra por medio de un disco de vidrio sinlizado. Se pasa una corriente de aproximadamente 1 microamper -- por medio de los electrodos de plata- $AgCl$ y el punto muerto y punto final se obtienen graficamente por medio de tablas. Las especies que producen interferencia son: I^- , Br^- , SCN^- y CN^- .

3793 Separación y determinación por activación de neutrones de pequeñas cantidades de cloruros y bromuros. Grallath, E. y Bock, R., Z. Analyt. Chem., 1973, 265 (1), 25-28.- La muestra en solución -- (de 5 a 25 ml.) se irradia con un flujo de neutrones de aproximadamente 7×10^{11} n/cm²/seg., enseguida se trata con 1 ml. de solución- portadora de NH_4Cl que contiene 0.2 M equivalentes de hidróxido de trifenilestaño. Las fases se separan por centrifugación, a la fase líquida se le mide su actividad gama. Para la determinación de Cl^- y Br^- cuando estan presentes en la muestra, se puede hacer la separación pasando la muestra por una lámina en la cual se ha precipitado $AgBr$ que sirve como captor del Br^- . El Cl^- que pasa en la muestra líquida se determina siguiendo el método convencional. Se pueden determinar cantidades menores a 10 microgramos de Cl^- . También se describe un método para determinar Br^- en $NaCl$.

3896 Análisis por fluorescencia de rayos X para elementos ligeros- en suero de sangre. Beitz, Lieselote. Fachz., Lab., 1973 17 (5) -- 445-448.- Se describe la preparación de las muestras y de los estándares por absorción en papel filtro (Wattman # 40) y los procedimientos para la determinación de Na, P, Cl, K y Ca. El error re-

lativo para el Ca, K o Cl es menor a 1%, pero para el P o Na el --
error es bastante grande.

I N D I C E
Volumen 24- 1973

EXTRACCION	DETERMINACION EN	METODO
129 *		
490	aire	activación de neutrones
687	fluorita	activación de neutrones
736	rocas silicosas	potenciométrico
785	solns. org. u inorg.	absorción
1254	agua	espectrofotométrico
2170 **		
2173	agua potable y compuestos orgánicos	espectrofotométrico
2805	HCl, agua y plasma	quimoluminiscente
2871 ***		
3123	gases de combustión	activación de neutrones
3765	leche	mercurimétrico
3825	agua	fluorescencia de rayos x

* Yodato de mercurio como reactivo analítico; determinación de trazas de cloruro por absorción.

** Espectro de halógenos gaseosos con el arco de corriente-directa y un gas inerte como enmascarante.

*** Estudio sobre el papel utilizado en el análisis por activación de neutrones.

Vol. 24 -1973

129 Método de mercurio como reactivo analítico, determinación de trazas de cloruro por absorción. U. V. Humphrey, Ray, E. Clark, Rufus R., Houston, Lauretta y Kippenberger, Donald., *Analyt. Chem.* 1972, 44 (7), 1299-1301.- De 20 a 30 ml. de muestra que contiene los iones Cl^- se tratan con solución de $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$ (de 20 a 30 ml.) la solución se agita vigorosamente por un periodo de 10 min. y -- después de 30 min. de haber agregado el $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$ se centrifuga, -- se toman 5 ml. de la solución clara, se le agrega SCN^- 5 M. Se mide la extinción del complejo formado por el Hg a la longitud de onda adecuada. La gráfica de calibración es rectilínea para concentraciones de Cl^- en el rango de 0.4 a 40 ppm., los valores de la extinción del blanco son virtualmente constantes. La reproducibilidad y la precisión son satisfactorias y no hay interferencias de S^{2-} , SO_3^{2-} y CN^- , interfiere solamente el HgI_4^{2-} , cuando se llega a formar.

490 Análisis por activación de neutrones de los constituyentes -- inorgánicos de aire contaminado con humo. Pillay, K. K., Thomas - C. C. y Hyshe, C. M., *Nucl. Technol.*, 1971, 10 (2), 224-231.- Se presentan las investigaciones sobre los papeles filtros mas apropiados para la obtención de muestras representativas durante un periodo marcado, los filtros utilizados son EWFP04700 y Dextrin K-1215. Los papeles filtro sobre los cuales se atraparon las partículas se sellaron en polietileno y se irradiaron (junto con estándares) por 5 min., con un flujo aproximado de 3×10^{12} n/cm²/seg, -- haciéndose el conteo inmediatamente con un detector $\text{Ge}(\text{Li})$ y un --

analizador canal 1024 de alto pulso para determinar Na, Mn, Al, Cl, Br y I. Las muestras se irradiaron por dos horas (junto con otro conjunto de estandares y después de un periodo de desintegración de 8 a 12 horas se hizo el conteo para determinar Na, Br, Mn, Cu, Ag, Au y algunos otros elementos de las tierras raras. Finalmente las muestras se sellaron en ampollitas de cuarzo y se irradiaron por 24 horas con un flujo de aproximadamente 3×10^{13} n/cm²/seg y después de un periodo de desintegración de 5 a 7 días las ampollitas se abrieron y se congelaron con CO₂ sólido, los papeles filtro se extrajeron con HNO₃ acuoso, sometándose la solución a un conteo para la determinación de Cr, Zn, Ni, Co, Ag y Mo. Pueden determinarse satisfactoriamente los siguientes elementos Al, V, Na, Mn, Cu, Cr, Fe, Zn, Cl, Br y I.

687 Análisis por activación de neutrones en fluorita. Wickman, F. y Khattab., M. Econ. Geol., 1974, 67, 236-239.- La fluorita se rompe a fragmentos de 20 a 30 mg., se sellan en polietileno y se irradia con un flujo de neutrones de aproximadamente 1.1×10^{13} n/cm²/seg. por 15 min., después de 30 min. el material irradiado se transfiere a otro depósito de polietileno no irradiado y se hace el conteo con un detector Ge(Li) y utilizando un analizador canal-1600 de alto pulso para determinar Cl³⁸ y Na²⁴ a 2167.5 y 1368.4 KeV respectivamente. Las muestras se irradian por 4 horas con el mismo flujo y después de un periodo de desintegración de 24 horas se hace el conteo a 776.5 KeV para el Br. Se discuten las limitaciones del método particularmente si la muestra contiene lantánidos, se dan los valores para las siguientes relaciones Na-Cl, Na-Br y Cl-Br.

739 Método rápido para determinar cloro en rocas silíceas con el uso de electrodos selectivos de iones. Haynes, Simin, J. Clark, - Alon, H., Econ. Geol., 1972, 67 (3), 376-382.- Las muestras se funden con $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-KNO}_3$ (2:1) o $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$ (2:1), el material después de fundido se disuelve en agua y HNO_3 la actividad del Cl^- se mide directamente con un electrodo selectivo de Cl^- y un calibrador. La concentración de Cl^- se halla por el método de adición de estándares. Para concentraciones de Cl^- menores a 5 microgramos/ml. se usa la solución titulante de HgNO_3 , en la cual se sumerge un electrodo selectivo de Ag^+ . La lectura del potencial se hace después de añadir cantidades de solución muestra y la concentración de Cl^- se halla en una curva de titulación. Para muestras que contienen sulfuro o agentes oxidantes se agrega H_2O_2 en solución acuosa.

785 Determinación de cloruro por absorción atómica usando la prueba Beilstein. Tomkins, David, P. y Frank, C. W., Analyt. Chem., -- 1972, 44 (8), 1451-1454.- Se pueden determinar de 50 a 200 ppm de Cl^- en soluciones inorgánicas u orgánicas en etanol por medio de un quemador de chimenea (se describe y se ilustra), el cloro desprendido entra en contacto con el cobre metálico y la concentración de átomos de Cu en la flama (medida a 324.75 nm) se incrementa rectilíneamente con el contenido de Cl^- en la muestra. El límite de detección es de aproximadamente 2 ppm., para la flama de H-aire y de 5 ppm para la flama acetileno-aire (esta flama no se puede usar para cloro orgánico). Producen interferencias el Na y K, los cuales deben eliminarse por medio de intercambio iónico.

1264 Determinación de parte por billón de cloruro en agua altamente pura por coprecipitación y espectrofotometría. Rodabaugh, R. D., y Upperman, G. T. (Babcock y Wilcox Res. Center, Alliance, - Ohio, E.U.) Analytica chim. Acta, 1972, 60 (2) 434-438.- Se toma una muestra de 250 ml. en un recipiente de polietileno, se -- agrega solución acuosa de $Pb(NO_3)_2$ (5g.) y después de 2 min. se agrega $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ al 1.57 % y $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ al 1.52, se centrifuga a 1500 rpm por 5 min. e inmediatamente se decanta el líquido-sobrenadante. Se disuelve el sólido en solución de $Fe(NO_3)_3 \cdot H_2O$ al 0.8 % y HNO_3 al 5.85 % (15 ml.), (v/v), se añade $Hg(SCN)_2$ al 0.3 % en metano (1 ml.) preparado previamente, después de 10 min se mide la extinción a 463 nm tanto de la muestra como de los estandares que contienen cantidades conocidas de Cl^- . La interfe--rencia mas importante es la que provocan las sustancias como el- $CuSO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $LiOH$ y el NH_4F . La precisión del método se ha -determinado para el agua de caldera sobre el rango de 1 a 320 --partes por 10^9 .

2170 Espectro de halógenos gaseosos con el arco de corriente directa y un gas inerte como enmascarante. Loseke, W. A. y Grove, - E. L. Appl. Spectrosc., 1972, 26 (5), 527-530.- Se hacen observaciones de las líneas espectrales de los halogenuros excitados con un inyector Stallwood y también usando un arco de corriente direc--ta entre electrodos de tungsteno; se usaron como fuentes los halu--ros de hidrógeno, cloro libre y dicloro y tetrafluorometanos. Los gases atmosféricos enmascarantes se suplieron con He, He-Ar (1:1) o Ar. En general las intensidades de las líneas de Cl, Br y I se--incrementan con el cambio del gas enmascarante en el siguiente or

den de He a He-Ar (1:1) y a Ar. Las intensidades de las líneas del He que también se obtienen varían con la concentración del HCl.

2173 Determinación de cloruro por espectrofotometría ultravioleta. Belcher, R., Rodríguez Velázquez, J. A. y Stephen, W. I. Analytica chim. Acta., 1972, 61 (2), 223-232.- Las muestras se tratan con nitrato de fenil-mercurio y el cloruro de fenil-mercurio que se forma, se extrae con CHCl_3 de acuerdo con el procedimiento descrito (Analyt. Abstr., 1972, 23, 248). Los extractos después de evaporarse hasta 2 ml. aproximadamente se mezclan con una solución acuosa de dietilditiocarbamato de sodio al 0.02 % (1 ml. por cada 10 microgramos de Cl^-), NaOH 0.01 M para dar un pH de 10.4 aproximadamente y dar un volumen de 60 ml. diluyendo con agua. El complejo de dietilditiocarbamato de fenil-mercurio que se forma se extrae con CHCl_3 (4, 3 ml.), los extractos combinados se diluyen con 10 ml. de CHCl_3 , se mide la extinción a 257 o a 297 nm en una celda de sílica contra un blanco de CHCl_3 , derivándose una corrección con un blanco de H_2O . Se obtiene gran sensibilidad a 257 nm ($E = 21,3000$) que a 297 nm ($E = 6500$), pero los valores para el blanco son más bajos a 297, se obedece la ley de Beer en los rangos de 0.1 a 3 microgramos y de 0.1 a 8 microgramos respectivamente, en términos de cantidades equivalentes de Cl^- por mililitro de solución final. Los resultados se examinan satisfactoriamente y están de acuerdo con los obtenidos por otros métodos para el agua potable. Interfieren las siguientes especies: Hg (I), Hg (II), Br^- , I^- , SO_3^- , CN^- y NO_2^- , otros cationes que pueden producir interferencia se separan en la primera extracción. Este método también es aplicable para la determinación de Br^- , I^- y compuestos organomer

2805 Método quimoluminiscente para la determinación de cloruro. Kacubaya, V. M., Biamashvili, I. L., y Manukashvili, M. V., Zh. analit. Khim., 1971, 26 (9), 1848-1849.- La muestra en solución se electroliza para producir cloro libre el cual genera luminiscencia en una tira que esta impregnada con luminól, Na_2PO_4 y borato de sodio (pH 9.5) esta tira se encuentra cerca del ánodo. La luminiscencia se mide cuando esta a una intensidad constante que corresponde a una liberación constante de Cl_2 ; la luminiscencia esta relacionada linealmente con la concentración de cloro en la muestra original en los rangos de 0.1 a 0.5 g. y de 1.4 a 3.6 g. por litro, se pueden detectar concentraciones menores a 10 microgramos de Cl^- por litro. La sensibilidad de la tira indicadora decrece con el tiempo (por ejemplo un 25 % en 48 horas). Este método se ha aplicado al ácido clorhídrico, aguas minerales y a plasma de sangre desproteinada. Se pueden determinar en forma análoga el Br^- y el I^- .

2871 Estudio sobre el papel utilizado en el análisis por activación de neutrones. Schlesinger, Wil. y Settle, D. M. J. Forens. Sci., 1971, 16 (3), 309-330.- Se presenta un reporte del trabajo emprendido para establecer que elementos pueden determinarse en papel por activación de neutrones. Se examinan varios tipos de papel bond blanco a los cuales se les puso una muestra de 30 mg. y se le sometió a un flujo de 1.3×10^{12} n/cm²/seg transfiriéndose después a un envase de polietileno no irradiado, haciéndose el conteo después de un minuto de la irradiación con un detector NaI(Tl) y un analizador multicanal de alto pulso. Dos porciones de 30 mg. y 1 g respectivamente se irradiaron juntas por 2 horas con un flujo de aproximadamente 1.8×10^{12} n/cm²/seg, después de lo cual se transfi-

fueron a sus respectivos envases de polietileno, a la porción pequeña se le hizo el conteo después de una hora de haberse irradiado y una vez después de 24 horas; a la porción mas grande se le hizo un conteo después de 8 horas y otro después de 25 días de la irradiación. Los resultados se procesaron en computadora para preparar el espectro de rayos gama, para localizar el pico de mayor energía, calcular el área y la cantidad de cada elemento identificado y estimar la posición del análisis. La frecuencia de distribución semilogarítmica de los elementos se prepararon también por computadora. Se presentan numerosos espectros e histogramas para el Al, Ti, Ca, Mn, Na, Cl, Se, Sb, Cr, Ta y Zu.

3123 Estudio del análisis por activación de neutrones de los gases de combustión. Atkins, D. H. F., Fiseher, F. M. R. y Salmon, L., *atom., Energy Auth., AERE-R6724, 1972. 25pp.* Se describe el método para preparar las muestras que se toman de un papel filtro para determinar Na, Cl, Mn, Al, V, Cu y Br. Las muestras se someten a una radiación (por 10 seg.) en un flujo de aproximadamente 10^{14} n/cm²/seg. Se discute ampliamente la preparación de los estándares, el presente trabajo incluye la evaporación de soluciones (preparadas con cantidades conocidas de los constituyentes) sobre papel filtro. Se menciona también las posibles pérdidas de los elementos por precipitación o volatilización y también las pérdidas durante la manipulación. Se discute con detalle los espectros de numerosos análisis, al espectómetro que se usó se le adaptó un analizador NaI(Tl) canal 512 de alto pulso. La sensibilidad del método depende de la concentración de los elementos presentes originalmente en el papel filtro, estas concentraciones están graficadas para el papel filtro utilizado.

3765 Titulación mercurimétrica para la determinación de cloruro en leche. Roy, N. K. y N. K. y Yadav, P. L. Julian, J. D. Airy. Sci., 1972, 25 (92), 63-67.- Se preparan 10 ml. de leche desproteínada, para lo cual a la leche se le somete a un calentamiento de 95° a 100°C por un periodo de 15 min., se enfría a una temperatura de -- aproximadamente 30°C y se lleva a un volúmen de 50 ml. añadiendo lentamente una solución saturada de ácido pícrico, después de una agitación leve se filtra la solución (papel Whatman 40042) después de 30 min. se diluye 1 ml. del filtrado con H_2O (4 a 5 ml.) que contiene de 0.04 a 0.06 de solución indicadora, la cual se prepara di solviendo 10 mg. de difenilcarbazona en 10 ml. de etanol, y se titula con $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0.01 N en medio ácido, el punto final se logra cuando se efectúa el cambio en la coloración amarillo pálido a color verde amarillento. Este método cubre un 99% del Cl^- total contenido en la muestra. Son menos precisos los resultados que se obtuvieron tratando la leche con H_2WO_4 , HNO_3 o ácido tricloroacético que con el ácido pícrico.

3825 Uso de la fluorescencia de rayos X, absorción atómica y espectrofotometría de emisión en el análisis del agua. Heres, A., Girard-Devasson, O., Gaudet, J. y Spuig, J. C., *Análisis*, 1972, 1, (6), 408-412.- Se muestra un estudio comparativo de la espectrofotometría de absorción atómica como el mejor método para la determinación de Ca, Mg, Li, K, Na y después de su extracción se pueden determinar trazas de Hg, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Nb y Zn. Los elementos In, Pd, Se, Te y Tl se pueden determinar por fluorescencia de rayos X o por absorción atómica después de extraerse con --

carbodionato de pirrolidina-1. La espectrografía de emisión es--
especialmente útil para la detección y determinación de algunos --
elementos (incluyendo B y Be) en sedimentos de residuos de la eva-
poración de muestras de H_2O (se describe un evaporador para este -
propósito. La fluorescencia de rayos X permite la determinación di
recta de Cl^- , Br^- , I^- y SO_4^{2-} así como también la determinación de-
U, Hg y Zr. Se describen los procedimientos utilizados y se da una
lista de las sensibilidades.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Tyree S. Y., Textbook of Inorganic Chemistry, The MacMillan Co., New York, (1961).
- 2.- Hill, W. J. Chemistry for Changing Times, Burgess Publishing, Co., (1972).
- 3.- Sneed C. M. Comprehensive Inorganic, Chemistry, Maynard, J. Lewis, Bosted C. Roberts.
- 4.- Bargallo, M. Tratado de Química Inorgánica, Ed. Porrúa, S. A.-México, D. F. (1962).
- 5.- W. H. Freeman and Co., Chemistry: An Experimental, Science, - - (1963).
- 6.- Heslop, R. B. y Robinson P. L., Inorganic Chemistry, Elsevier-Publishing Company, (1960).
- 7.- N. and A., Chemical Education Material Study, Chemistry an Experimental Science.
- 8.- Longmans Green and Co., Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry.
- 9.- Analytical Abstracts: Vol. 31-1976
Vol. 30-1976
Vol. 29-1975
Vol. 28-1975
Vol. 27-1974
Vol. 26-1974
Vol. 25-1973
Vol. 24-1973