

Aplicaciones analíticas de la reacción entre el azul Nilo y el anión hipofosfito

Determinación cinética de paladio y oro

POR

M. HERNANDEZ CORDOBA, C. SANCHEZ-PEDREÑO y
P. VIÑAS LOPEZ-PELEGRIN

RESUMEN

En medio 0,75 M en ácido sulfúrico, el colorante oxazínico azul Nilo (I.C. 51180) no es reducido por el hipofosfito 0,1 M, al menos a velocidad apreciable. El Pd(II) ejerce sobre la reacción anterior un efecto catalítico que puede emplearse para su determinación cinética (0,30-2,50 p.p.m.). La reacción se sigue por vía espectrofotométrica midiendo a 640 nm la disminución de la absorbancia debida al azul Nilo. Se estudian las variables que afectan al proceso catalítico heterogéneo y el efecto de diversos iones. Como consecuencia se presenta también un nuevo método cinético para la determinación de Au(III) basado en que la presencia de este ión provoca la aparición de un período de inducción en la reacción entre el azul Nilo y el hipofosfito catalizada por el Pd(II). La duración del período de inducción es proporcional a la concentración de Au(III) en el intervalo 0,40-2,00 p.p.m. En presencia de una cantidad fija de Au(III) el método es aplicable a la determinación cinética de Pd(II) (0,2-2,5 p.p.m.) ya que la duración del período de inducción disminuye cuando aumenta la relación Pd/Au.

SUMMARY

In a 0.75 M sulphuric acid medium, the oxazinic dyestuff Nile Blue (C.I. 51180) is not reduced by H_2PO_2^- (0,1 M) at appreciable rate. Palla-

dium(II) shows a catalytic effect upon the above reaction that can be used for the kinetic determination of the metallic ion (0.30-2.50 p.p.m.). The reaction is followed spectrophotometrically measuring the decrease of the absorbance due to Nile Blue at 640 nm. Variables that influence the heterogeneous catalytic process and the effect of some foreign ions are studied. As a consequence a new kinetic method for Au(III) determination is also presented. It is based on the apparition of an induction period in the reaction between Nile Blue and hypophosphite catalysed by Pd(II). The length of the induction period is proportional to the Au(III) concentration in the 0.40-2.00 p.p.m. range. In the presence of a fixed amount of Au(III) the method is applicable for the kinetic determination of Pd(II) (0.20-2.50 p.p.m.) because the length of the induction period decreases when increases the Pd/Au ratio.

INTRODUCCION

El efecto catalítico del Pd(II) sobre procesos de óxido-reducción lentos, como los que se originan entre el Ni(II) y el hipofosfito y el CO con molibdato, se conoce desde hace muchos años, limitándose entonces la aplicación del mismo al Análisis Cualitativo (1-2). Posteriormente, estas mismas reacciones fueron utilizadas con fines cuantitativos para la determinación cinética del catalizador (3-4). Mas recientemente la escuela de Mottola, especialista en Cinética Analítica, ha publicado una serie de nuevas reacciones cualitativas y determinativas para paladio por métodos cinéticos en las que participa el anión hipofosfito (5-6).

Por nuestra parte, el tema ha sido también considerado con las investigaciones sobre las reacciones entre el azul de toluidina y la feno-safranina con el $H_2PO_2^-$ catalizadas por paladio e inhibidas por oro (7-9).

En este trabajo se estudia la lenta reacción entre el colorante oxazínico azul Nilo y el reductor hipofosfito, así como la acción catalítica que sobre la misma ejerce el Pd(II) y la inhibición que manifiesta el Au(III) sobre el proceso catalizado.

Es de resaltar que se trata de reacciones catalíticas en fase heterogénea, en general poco utilizadas en Análisis Químico. Sin embargo, los procesos aquí presentados son aprovechables analíticamente con buenos resultados, por ser precisamente la fase sólida el catalizador que se forma en muy pequeña cantidad «in situ», en un estado de gran subdivisión y dispersión, por lo que el medio se comporta prácticamente como homogéneo.

Las investigaciones realizadas han permitido proponer nuevos mé-

todos espectrofotométricos para la determinación cinética de paladio y oro, selectivos y muy sensibles, 0,30 a 2,50 $\mu\text{g/ml}$. y 0,40 a 2,00 $\mu\text{g/ml}$., respectivamente.

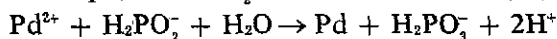
RESULTADOS Y DISCUSION

Hemos observado que la reducción del azul Nilo por el anión hipofosfito no transcurre a velocidad mensurable, ni siquiera en medios fuertemente ácidos. Sin embargo, si se introduce Pd(II), aun en pequeña cantidad, la velocidad del proceso aumenta considerablemente pasando a ser dependiente de la concentración de Pd(II).

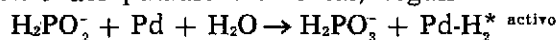
Es conocida la característica del H_2PO_2^- de actuación reductora muy lenta, pese a su bajo potencial normal ($E = -0,50 \text{ V}$), a excepción de cuando reacciona con los iones de los metales nobles, entre ellos el paladio.

Según el siguiente mecanismo de actuación, hoy admitido, en presencia de Pd(II) el hipofosfito se transforma en un reductor de acción rápida de especies inorgánicas y orgánicas (5).

En la primera etapa, el H_2PO_2^- actúa sobre el Pd(II)



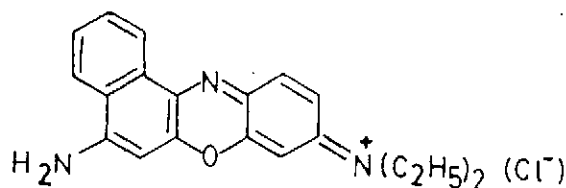
En exceso de H_2PO_2^- , que es lo usual, el Pd(0) originado descompone al reductor con liberación de hidrógeno que queda absorbido y activado sobre la superficie del paladio elemental, según



y es el H_2^* el reductor de acción muy rápida.

Se trata, pues, de un efecto catalítico del Pd(II) sobre los procesos reductimétricos en los que interviene el H_2PO_2^- frente a un oxidante, con un aumento considerable de la velocidad del proceso.

Con el azul Nilo, cloruro de (5-amino-9-(dietilamino)-benzo [a] fenazonio)



hemos comprobado que el aumento de la velocidad de su reducción por el H_2PO_2^- es proporcional, dentro de un cierto intervalo, con la con-

centración de catalizador, siendo la reacción indicadora dentro de este margen aplicable para la determinación cinética de paladio.

La evolución del proceso catalítico puede seguirse por vía espectrofotométrica midiendo frente al tiempo, la disminución de la absorbancia del azul Nilo a 640 nm, como consecuencia de producirse su reducción por el H_2PO_2^- .

La figura 1 representa las gráficas absorbancia-tiempo correspondientes a experiencias realizadas con azul Nilo $4 \cdot 10^{-5}\text{M}$, H_2PO_2^- 0,1M y en medio 0,2 M en H_2SO_4 , en ausencia de Pd(II) (curva 1) y con distintas cantidades del mismo (curvas 2 a 11).

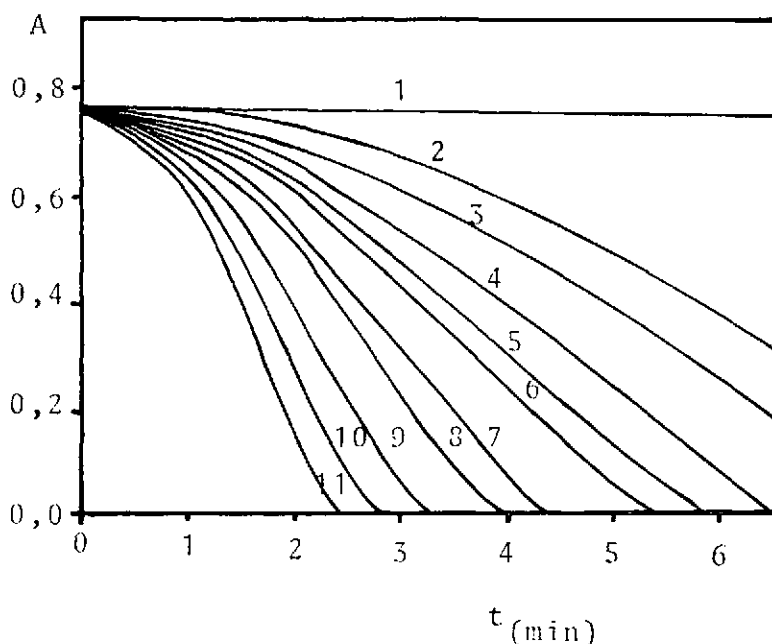


Fig. 1.—Curvas absorbancia-tiempo para la reducción del azul Nilo por el hipofosfito. Azul Nilo $4 \cdot 10^{-5}\text{M}$; H_2PO_2^- 0,1 M; H_2SO_4 0,20 M. Curva (1) sin Pd(II); (2) 0,08 ppm Pd(II); (3) 0,10; (4) 0,14; (5) 0,15; (6) 0,17; (7) 0,20; (8) 0,24; (9) 0,27; (10) 0,31; (11) 0,34.

Se comprueba que sin Pd(II) no se produce la reducción del colorante (curva 1), mientras que en las restantes experiencias se observa una rápida decoloración del azul Nilo incluso con una cantidad tan pequeña de Pd(II) como 0,08 $\mu\text{g/ml}$. La velocidad del proceso aumenta con la concentración del ión metálico.

Con el fin de seleccionar las condiciones idóneas del proceso catalítico, a continuación se presenta el estudio de las principales variables que le afectan.

INFLUENCIA DE LA ACIDEZ DEL MEDIO

La acidez del medio influye considerablemente sobre la velocidad de la reacción azul Nilo- H_2PO_2^- catalizada por Pd(II). Para determinar este efecto se ensayaron distintos ácidos a diferentes concentraciones. Hemos comprobado que el HCl no es adecuado por el efecto fuertemente complejante del anión sobre el Pd(II); como consecuencia, concentraciones altas de Cl^- inhiben el efecto catalítico del Pd(II). El HClO_4 no resulta conveniente porque el perclorato de azul Nilo es poco soluble. Muy buenos resultados se obtienen cuando la acidez del medio se fija por adición de H_2SO_4 .

La figura 2 es una representación del inverso del tiempo necesario para alcanzar una absorbancia fija frente a la concentración de H_2SO_4 en el medio, con disoluciones que contienen azul Nilo $4 \cdot 10^{-5}\text{M}$, H_2PO_2^- 0,1M y Pd(II) 0,2 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

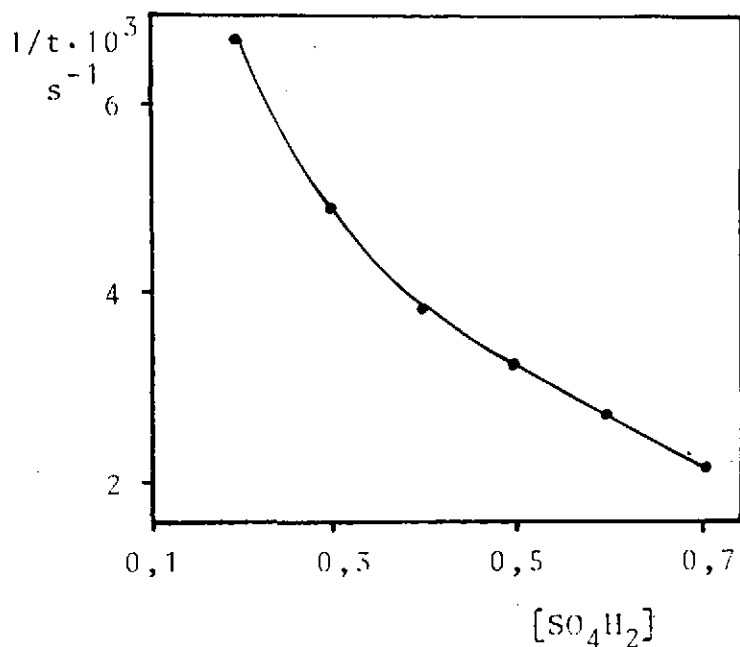


Fig. 2.—Variación de la velocidad de reacción con la acidez. Azul Nilo $4 \cdot 10^{-5}\text{M}$; H_2PO_2^- 0,1 M; Pd(II) 0,2 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

Se comprueba que la velocidad de la reacción catalizada disminuye cuando aumenta la concentración de ácido en el medio.

Medios de acidez inferior a 0,1M en H_2SO_4 no son aconsejables porque se inicia la oxidación por el oxígeno del aire del leuco azul Nilo originado en la reacción. Si la acidez es superior a 1 M se modifica notablemente el espectro de absorción del colorante, con disminución de su absorptividad molar.

Experimentalmente se ha obtenido que en el intervalo en H_2SO_4 de 0,20 M a 0,75 M, la reacción presenta un orden cinético parcial de -1 respecto a la $[\text{H}^+]$.

Es interesante indicar que cuando el H_2SO_4 se sustituye por H_3PO_4 , la velocidad del proceso es mucho mayor, siendo tan alta que aun con concentraciones muy pequeñas de Pd(II) no es posible la medida exacta del tiempo inicial, con lo cual se estrecha el intervalo de concentraciones en que resulta determinable el Pd(II).

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE HIPOFOSFITO Y AZUL NILO

La concentración inicial de azul Nilo sólo puede variarse en un estrecho intervalo ya que viene limitada por su alta absorptividad molar; hemos comprobado que una concentración $4 \cdot 10^{-5}$ M proporciona valores adecuados de absorbancia a 640 nm que permiten seguir bien la evolución del proceso.

En cuanto al hipofosfito, como era previsible, se ha comprobado que la velocidad de la reacción catalizada aumenta cuando lo hace la concentración de H_2PO_2^- . La figura 3 refleja la influencia de esta variable.

Es de resaltar que la reacción no catalizada no se produce (al menos no se aprecia en el transcurso de 20 minutos), ni siquiera en medios tan concentrados en hipofosfito como 0,5 M.

Seleccionamos una concentración 0,1 M en H_2PO_2^- que conduce a linealidad entre la velocidad de decoloración del azul Nilo y la concentración de Pd(II) en un amplio intervalo.

Experimentalmente hemos hallado que la reacción es de orden cinético parcial $+1$ respecto a la concentración de H_2PO_2^- .

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

La reacción entre el azul Nilo y el hipofosfito no transcurre a velocidad apreciable incluso a temperaturas próximas a 50°C . Sin embargo, catalizada por el Pd(II), un aumento de temperatura incrementa notablemente la velocidad del proceso, como se muestra en la tabla II.

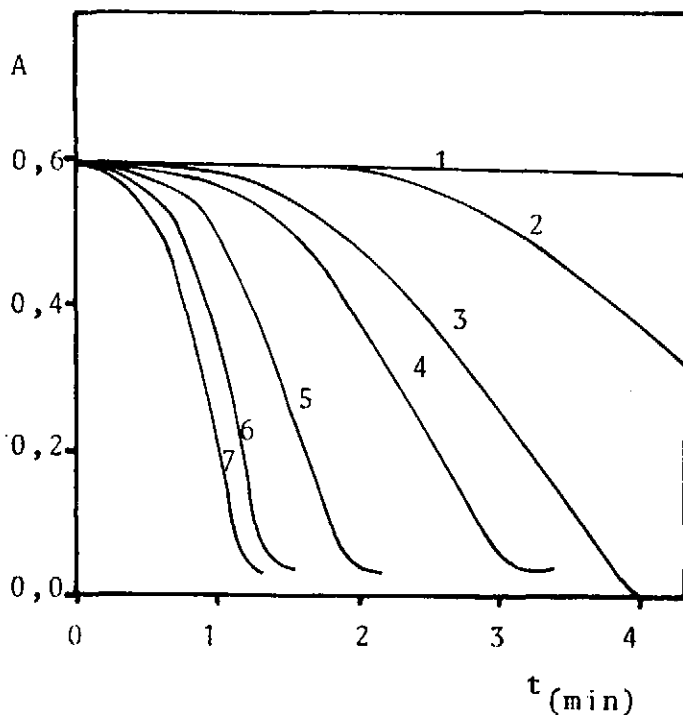


Fig. 3.—Influencia de la concentración de hipofosfito. Azul Nilo $4 \cdot 10^{-5}$ M; H₂SO₄ 0,20 M; Pd(II) 0,10 μ g/ml. Curva (1) sin H₂PO₂⁻; (2) 0,05 M H₂PO₂⁻; (3) 0,07 M; (4) 0,10 M; (5) 0,15 M; (6) 0,20 M; (7) 0,25 M.

TABLA II

EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA REACCION CATALIZADA.
AZUL NILO $7 \cdot 10^{-5}$ M; H₂SO₄ 0,4 M; H₂PO₂⁻ 0,1 M; Pd(II) 0,10 μ g/ml

Temperatura $\pm 0,5^{\circ} C$	Tiempo (1) S
20,5	96,6
25,7	60,5
29,7	44,2
33,6	28,8
35,7	23,5
37,7	18,7
40,4	15,0
42,0	13,1
44,9	11,1

(1) Tiempo en que la lectura del equipo óptico se reduce en un 75%.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE Pd(II). PROCEDIMIENTO RECOMENDADO

En las condiciones seleccionadas deducidas de los estudios presentados: azul Nilo $4 \cdot 10^{-5}$ M; hipofosfito 0,1 M; H_2SO_4 0,75 M y temperatura de $25 \pm 0,5^\circ C$, la velocidad del proceso es lineal para concentraciones de Pd^{2+} entre 0,30 y 2,50 $\mu g/ml$ (gráfica 2 de la figura 4). En medios menos ácidos se consiguen sensibilidades mayores para Pd(II).

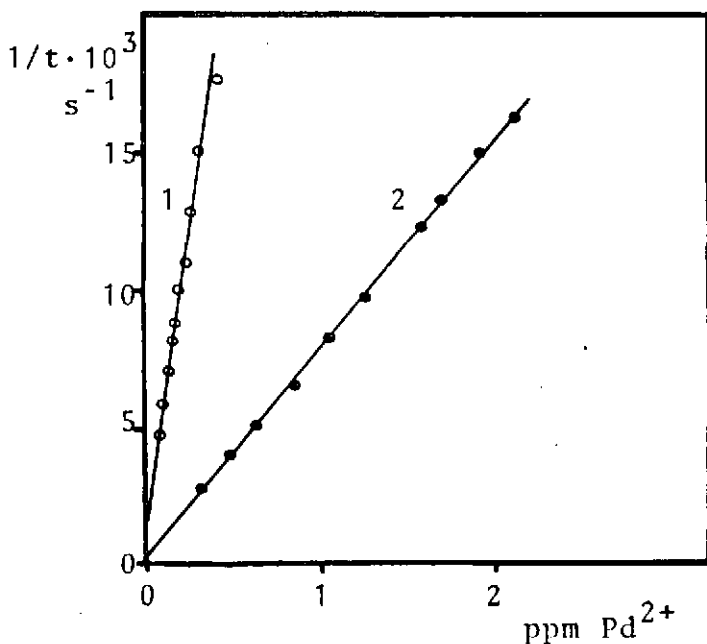


Fig. 4.—Influencia de la concentración de Pd(II). Azul Nilo $4 \cdot 10^{-5}$ M; $H_2PO_2^-$ 0,1 M; Curva (1) 0,20 M H_2SO_4 ; Curva (2) 0,75 M H_2SO_4 .

La reacción muestra un orden cinético parcial +1 respecto a la concentración de Pd(II), por lo que se obtienen buenos resultados tanto por el método de las tangentes como por el de concentración fija. Por la mayor comodidad experimental se ha escogido el segundo método.

EFECTO DE LA PRESENCIA DE DIVERSOS IONES SOBRE LA REACCIÓN CATALIZADA

Se ha efectuado un estudio acerca de la influencia de diversos iones en la velocidad de la reacción catalizada y en la determinación de Pd(II). Los resultados obtenidos se reflejan en la tabla III.

TABLA III

EFECTO DE LA PRESENCIA DE DIVERSOS IONES SOBRE LA REACCION CATALIZADA

	Máximo tolerable ($\mu\text{g/ml}$)	
	Medio 0,20 M H_2SO_4 0,17 $\mu\text{g/ml}$ Pd(II)	Medio 0,75 M H_2SO_4 1,50 $\mu\text{g/ml}$ Pd(II)
Cloruro (1)	100	100
Ioduro (1)	0,002	0,04
Sulfuro (1)	0,003	1,0
Sulfito (2)	0,7	1,0
AEDT (1)	0,2	0,8
Ag(I) (1)	0,002	0,05
Hg(II) (3)	0,01	0,2
Pt(IV) (1)	0,1	1,0
Au(III) (3)	0,02	0,1
Fe(III) (1)	0,5	4,0
Cu(II) (1)	0,2	2,0

No interfieren hasta relaciones Ion/Pd(II) de 1000/1, PO_4^{3-} , WO_4^{2-} y metales alcalinos y alcalinotérreos.

(1) Inhibidores.

(2) Activadores.

(3) Provocan la aparición de un período de inducción.

De la observación de la tabla III podemos destacar el comportamiento inhibitor (interferencia negativa) de la mayor parte de los iones reseñados. Entre ellos destacan I^- , S^{2-} y Ag(I) que, según hemos comprobado, por sí solos no modifican la velocidad de la reacción H_2PO_2^- -azul Nilo, y en cambio su inhibición sobre la reacción catalizada es muy grande. En próximas investigaciones pensamos dirigir el empleo de la reacción Pd-hipofosfito-azul Nilo como indicadora de nuevos métodos cinéticos para la determinación de I^- , S^{2-} y Ag(I).

El anión sulfito produce un efecto acelerante del proceso catalizado. Iones como PO_4^{3-} , WO_4^{2-} , alcalinotérreos y alcalinos no interfieren, al menos hasta relaciones de 1.000 a 1.

ESTUDIO DE LA ACCIÓN INHIBIDORA DEL AU(III)

Mención aparte merece la acción inhibitor del Au(III). Hemos comprobado que este ión por sí solo, al igual que los ya citados, no produce ningún efecto sobre la reacción azul Nilo-hipofosfito, sin embargo, si se encuentra presente simultáneamente con Pd(II) provoca la aparición de un tiempo de inducción perfectamente delimitado y cuya duración aumenta al hacerlo la relación $[\text{Au(III)}]/[\text{Pd(II)}]$.

El haz de gráficas de la figura 5 corresponde a un conjunto de experiencias que contienen azul Nilo $1,2 \cdot 10^{-4}$ M, H_2PO_2^- 0,1 M, medio

0,75 M en H_2SO_4 , 1,5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de Pd(II) y cantidades variables de Au(III) desde 0,4 hasta 3,3 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

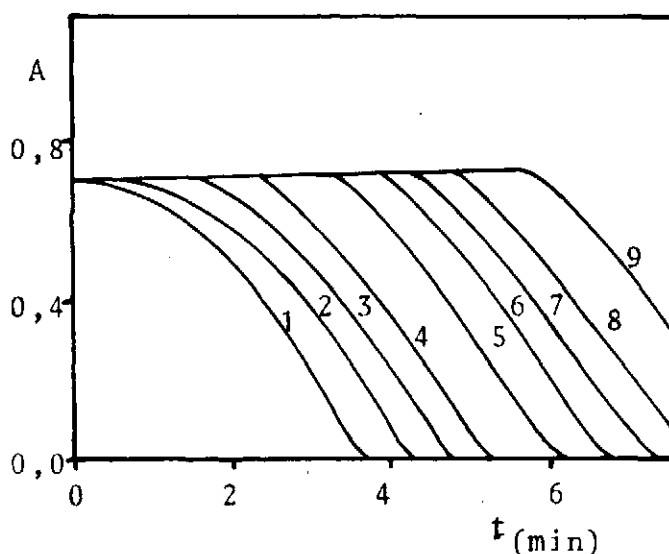


Fig. 5.—Curvas absorbancia-tiempo para la reducción del Azul Nilo por el H_2PO_2^- en presencia de Pd(II) y Au(III). Azul Nilo $1,2 \cdot 10^{-4}$ M; H_2PO_2^- 0,1 M; H_2SO_4 0,75 M; Pd(II) 1,5 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Curva (1) sin Au(III); (2) 0,42 ppm Au(III); (3) 0,83; (4) 1,25; (5) 1,70; (6) 2,08; (7) 2,50; (8) 2,91; (9) 3,33.

Puede observarse que a partir de 0,4 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de Au(III) aparece un tiempo de inducción que aumenta al hacerlo la concentración de oro. Tan pronto como finaliza este período, la reacción transcurre muy rápidamente como lo señala la gran pendiente de las curvas.

Este hecho nos ha permitido describir un nuevo método cinético para la determinación de Au(III), manteniendo constante la cantidad de Pd(II), H_2PO_2^- y colorante. La representación del inverso del período de inducción frente a la concentración de Au(III) resulta lineal entre los límites señalados en las gráficas de la figura 6.

Por otra parte, y dado que, como ya hemos indicado, el período de inducción varía con la relación $[\text{Au(III)}]/[\text{Pd(II)}]$, si se mantiene ahora constante la concentración de Au(III) se logra otro nuevo método para la determinación de Pd(II) entre 0,2 y 2,5 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Se mide entonces el valor del período de inducción que disminuye cuando aumenta la $[\text{Pd(II)}]$, como se muestra en la figura 7.

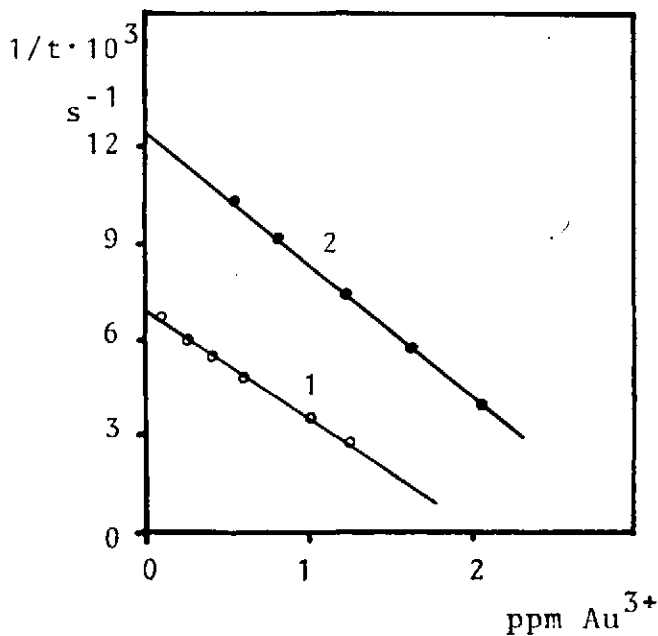


Fig. 6.—Determinación de Au(III) en presencia de Pd(II). Azul Nilo $4 \cdot 10^{-5}$ M; H_2PO_2^- 0,1 M; Pd(II) 1,5 $\mu\text{g/ml}$. Curva (1) 0,20 M H_2SO_4 ; Curva (2) 0,75 M H_2SO_4 .

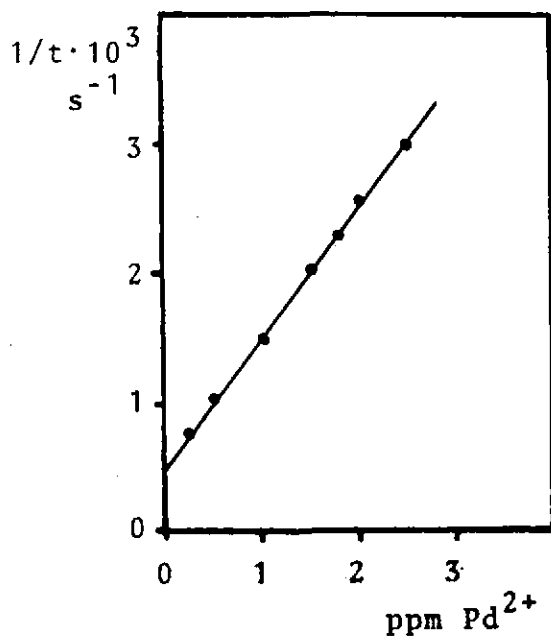


Fig. 7.—Determinación de Pd(II) en presencia de Au(III). Azul Nilo $4 \cdot 10^{-5}$ M; H_2PO_2^- 0,1 M; H_2SO_4 0,75 M; Au(III) 3 $\mu\text{g/ml}$.

La aparición de un período de inducción por la presencia de Au(III) en la reacción hipofosfito-azul Nilo-Pd(II), creemos se debe a que ambos iones son reducidos por el H_2PO_2^- y los metales oro y paladio quedan en íntimo contacto. En consecuencia, los puntos activos en la superficie del Pd(0) en los que se produce la reacción con el H_2PO_2^- en exceso disminuyen, por lo que se necesita un tiempo mayor para producir la misma cantidad de hidrógeno activado, que es, en definitiva, el que actúa como reductor del azul Nilo. Una vez que se alcanza la actividad mínima de H^* necesaria, la reducción del colorante transcurre con gran rapidez.

PARTE EXPERIMENTAL

APARATOS UTILIZADOS

Espectrofotómetro Pye Unicam SP8-100.

El estudio de la reacción a distintas temperaturas se ha realizado utilizando un equipo EEL para valoraciones fotométricas, con cubetas cilíndricas de doble pared.

Termostato Thermomix-1441.

DISOLUCIONES EMPLEADAS

Disolución de azul Nilo 10^{-3}M

Preparada por pesada de 0,0415 g de colorante [cloruro de 5-amino-9-(dietilamino)benzo (a) fenazonio. IC 51180] (Reactivo Carlo Erba) que se disuelve en agua bidestilada hasta 1 litro.

Disolución de NaH_2PO_2 1M

Preparada pesando 26,50 g del compuesto, que se disuelve en agua bidestilada hasta 250 ml. La disolución debe renovarse cada semana.

Disolución de PdCl_2 $5 \times 10^{-3}\text{M}$

Se preparó pesando 0,4433 g de la sal que se disolvió en 25 ml de HCl 2 M, se completa a 500 ml con agua bidestilada.

Otras disoluciones menos concentradas se preparan por diluciones convenientes y exactas de la anterior.

La disolución se contrastó con $\text{Na}_2\text{-H}_2\text{-AEDT}$ según (10).

Disolución de ácido cloroaurico 3.10^{-3}M

Se preparó por disolución de 0,2954 g de $\text{H}(\text{AuCl}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en unas gotas de HCl concentrado, se completa hasta 250 ml en matraz aforado con agua bidestilada. La disolución se contrastó según (11).

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE LA CURVA DE CALIBRADO EN LA DETERMINACIÓN DE PALADIO

En matraces aforados de 25 ml se sitúan por este orden 3,0 ml de azul Nilo 10^{-3}M , 2,5 ml de H_2SO_4 7,5 M, 2,5 ml de NaH_2PO_2 1 M y la muestra problema de



Pd(II) completando con agua bidestilada. La concentración final de metal debe quedar entre 0,3 y 2,5 $\mu\text{g/ml}$. Inmediatamente se conecta el registrador lineal, señal frente a tiempo, y se efectúa el registro correspondiente a la disminución de la absorbancia a 640 nm con el tiempo. Se usa agua como referencia. A partir de los datos obtenidos se construye la curva de calibrado correspondiente representando el inverso del tiempo necesario para que la absorbancia disminuya en 0,1 unidad frente a la concentración de Pd(II).

Las muestras se termostatan a $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Es importante destacar que tanto las cubetas como los matraces utilizados deben lavarse cuidadosamente y repetidas veces con HNO_3 1:1 cada vez que se utilicen para eliminar vestigios de paladio metálico absorbido sobre las paredes. Si se omite esta precaución los resultados obtenidos no son reproducibles.

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE LA CURVA DE CALIBRADO EN LA DETERMINACIÓN DE ORO

En matraces aforados de 25 ml se sitúan 3,0 ml de azul Nilo 10^{-3}M , 2,5 ml de H_2SO_4 7,5 M, 2,5 ml de NaH_2PO_4 1 M, 0,50 ml de Pd(II) $7 \cdot 10^{-4}\text{M}$ y la disolución de HAuCl_4 , completando con agua bidestilada. La concentración final de oro debe estar comprendida entre 0,4 y 2,0 $\mu\text{g/ml}$. Se conecta inmediatamente el registrador y se mide, a 640 nm, el tiempo hasta que se observa disminución de la absorbancia, es decir, hasta que finaliza el período de inducción.

A partir de los datos obtenidos se construye la curva de calibrado correspondiente representando el inverso del tiempo de inducción frente a la concentración de Au (III).

Todas las disoluciones fueron termostatadas a $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$. En muestras desconocidas se procede de forma similar adicionando el problema en último lugar.

Si el método se aplica para la determinación de paladio se sigue un procedimiento idéntico pero ahora se incorpora al medio una concentración fija de 3,0 $\mu\text{g/ml}$ de Au(III).

REPRODUCIBILIDAD Y EXACTITUD

La reproducibilidad y exactitud de los métodos propuestos se han estudiado efectuando una serie de diez muestras independientes al nivel de 1,50 $\mu\text{g/ml}$ de Pd(II) y de 1,25 $\mu\text{g/ml}$ de Au(III), obteniendo los correspondientes valores experimentales con ayuda de la curva de calibrado, siempre de reciente construcción y obtenida en las mismas condiciones experimentales. Los resultados estadísticos obtenidos se muestran en la Tabla I

TABLA I
RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA DETERMINACION CINETICA
DE Pd(II) Y Au(III) POR SU EFECTO EN LA REACCION AZUL
NILO-HIPOFOSFITO

	Parámetros estadísticos	
	Paladio	Oro
Cantidad de ión metálico puesto (μg)	37,24	31,22
Valor medio hallado (μg)	38,36	31,93
Desviación típica	1,75	1,54
Desviación media o error típico	0,55	0,49
Límites de confianza	$38,36 \pm 1,25$	$31,93 \pm 1,10$
Error relativo %	$\pm 3,26$	$\pm 3,45$
t_{exp}	0,64	0,46
t'_{exp}	2,03	1,45

BIBLIOGRAFIA

1. FEIGL, F., y FRANKEL, E., *Ber.*, 65, 540 (1932).
2. FEIGL, F., y KRUMHÖLZ, P., *Ber.*, 63, 1917 (1930).
3. SEGEDA, A. S., *Zh. Analit. Khim.*, 24, 1058 (1969).
4. MCCALLISTER, R. A., *Analyst.*, 38, 65 (1953).
5. ESWARA DUTT, V. V. S., y MOTTOLA, H. A., *Anal. Chem.*, 48, 80 (1976).
6. RAO, N. V., y ESWARA DUTT, V. V. S., *Mikrochim. Acta*, 512 (1970).
7. SÁNCHEZ-PEDREÑO, C.; HERNÁNDEZ CÓRDOBA, M., y MARTÍNEZ TUDELA, G., *Anal. Quim.*, 75, 536 (1979).
8. SÁNCHEZ-PEDREÑO, C.; ALBERO QUINTO, I., y HERNÁNDEZ CÓRDOBA, M., *Afinidad*, 37, 313 (1980).
9. SÁNCHEZ-PEDREÑO, C.; HERNÁNDEZ CÓRDOBA, M., y MARTÍNEZ TUDELA, G., *Anal. Quim.*, 77, B, 68 (1981).
10. KINNUNEN, J., y MERIKANTO, B., *Chem. Analyst.*, 47, 11 (1958).
11. BEAMISH, *The analytical chemistry of the noble metals*, pág. 350, Ed. Pergamon (1966).

