

Determinación espectrofotométrica de cobalto como TTHA-Co (III)

POR

M. HERNANDEZ CORDOBA,
C. SANCHEZ PEDREÑO
y C. LOPEZ ERROZ

Departamento de Química Analítica
Facultad de Ciencias - Universidad de Murcia

SUMMARY

The action of hydrogen peroxide on the Co (II) in the presence of Triethylenetetraminehexaacetic acid (TTHA) leads to the formation of a 2:1 Co (III): TTHA complex. Variables that influences the redox process, pH, temperature, heating time and concentration of reactants are studied. The TTHA-Co (III) complex shows absorption at 544 nm suitable for the spectrophotometric determination of cobalt (29-235 p. p. m.) ($\epsilon=247 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) with good analytical results. The influence of foreign ions is studied. The new method is applied to the determination of cobalt in 310/1 Nimonic 90 alloy (17 % Co).

Es conocido que el alto potencial del sistema Co(III)/Co(II) disminuye considerablemente en presencia de ligandos poliaminopolicarboxilados debido a la circunstancia de que los quelones de Co(III) poseen constantes de formación mucho más altas que los correspondientes de Co(II) en presencia de aquellos ligandos quelantes.

Los estudios y aplicaciones basados en este hecho fueron iniciados con el empleo del ácido etilendiaminotetraacético (AEDT) por Schwarzenbach en 1949 (1). Desde entonces, los diversos trabajos publicados sobre este tema han tenido como principal objetivo proponer nuevos métodos para la determinación de cobalto en diversos materiales.



Las técnicas más empleadas han sido la espectrofotométrica en el visible debido al intenso color violeta de los quelones de Co(III) (2-6) o las que utilizan métodos electroanalíticos para apreciar el punto final de la oxidación del quelón de Co(II) (7).

Pocas aplicaciones se han propuesto para la determinación de la especie oxidante utilizada (8-10).

Entre los agentes poliaminopolicarboxilados usados se encuentra en lugar destacado el ácido etilenodiaminotetraacético (AEDT) y en mucha menor extensión el 1-2 diaminociclohexanotetraacético (ADCT) (11-13), etilenglicol bis β amino etil éter tetraacético (AEGT), nitrilotriacético (ANT) y diaminotrietilpentaacético (ADTP) (14-16).

Aunque el ácido trietilentetraaminohexaacético (TTHA) desde su introducción por Frost en 1956 (17) ha recibido atención por parte de los analistas como agente complejante de iones metálicos, no hemos encontrado ningún antecedente bibliográfico en que se utilice para la determinación de cobalto como TTHA-Co(III).

El TTHA posee en su molécula diez grupos quelantes que le permiten formar complejos con gran número de iones metálicos con composición metal: ligando 1:1 y 2:1 (17). De estos hechos se han derivado estudios y aplicaciones diversas (18). Sin embargo, son poco abundantes los que utilizan este agente como formador de especies cromóforas con iones metálicos, útiles para la determinación espectrofotométrica de los mismos. La mayor parte de la tarea realizada en este sentido se debe a la Escuela del Prof. Bermejo (19).

Por nuestra parte, a la vista de lo expuesto, presentamos en este trabajo la oxidación del Co(II) en presencia del trietilentetraaminohexaacético (TTHA). Se estudian las características principales, composición y comportamiento óptico en el visible del TTHA-Co(III) formado. Derivado de estas investigaciones presentamos un nuevo método espectrofotométrico para cobalto entre 29 y 235 p. p. m., exacto, selectivo y con buena reproducibilidad. El procedimiento propuesto es aplicable a la determinación de este elemento en aleaciones.

PARTE EXPERIMENTAL

APARATOS UTILIZADOS

Espectrofotómetros Beckman DBGT con registrador acoplado de la misma firma y Pye Unicam SP. 8-100.

Las medidas de pH se llevaron a cabo con un potenciómetro digital

Radiometer pHM-63 equipado con electrodo combinado vidrio-calomelanos de la misma firma.

Disoluciones

Disolución de Co(II) M/100: Contrastada frente a AEDT- H_2Na_2 , según se indica en la bibliografía (20).

Disolución de TTHA- H_3Na_3 M/25 y M/100: El TTHA se suministra comercialmente bajo la forma de ácido TTHA- H_6 insoluble. La preparación de la disolución M/25 se hizo de la siguiente forma:

Se pesan 3,961 g del ácido (proporcionado por la casa K & K), en un vaso mediano y se le añade agua destilada y desionizada hasta unos 50 ml, aproximadamente. La suspensión se mantiene en agitación con ayuda de un agitador magnético y se le añade en pequeñas porciones un total de 2,225 g de CO_3HNa (reactivo análisis previamente desecado). Esta cantidad de bicarbonato es la necesaria para neutralizar tres de los hidrógenos ácidos del TTHA- H_6 . El TTHA- H_3Na_3 así formado es soluble. Cuando cesa el desprendimiento de dióxido de carbono la disolución debe quedar completamente transparente. Se diluye y enrasa a 200 ml con agua destilada y desionizada.

La disolución así preparada se conserva en frasco de polietileno.

La disolución de TTHA- H_3Na_3 M/100 se obtuvo a partir de la anterior por dilución exacta en matraz aforado.

La disolución se contrastó frente a disolución patrón de Pb(II) (21-22).

Disolución reguladora Britton-Robinson: Se toman 11,4 ml de ácido fosfórico (85 %, $d=1,7$), 12 ml de ácido acético (99 %) y 12,4 g de ácido bórico, y tras disolver la mezcla en agua bidestilada se lleva a un volumen total de 500 ml.

La disolución así preparada es 0,4 M respecto de cada uno de los tres ácidos señalados.

Por otra parte se prepara una disolución de NaOH 2 M pesando 20 g del producto sólido que se disuelve en agua hasta 250 ml.

Las distintas disoluciones reguladoras se preparan tomando 50 ml de la disolución de ácidos, añadiendo diversas cantidades de la disolución 2 M de NaOH y llevando en cada caso hasta 100 ml con agua bidestilada.

El pH se comprueba potenciométricamente.

Disolución acetato-acético de pH 4,7.

Disolución de peróxido de hidrógeno al 15 %.

Procedimiento para la determinación de cobalto

Para la obtención de la curva de calibrado se sitúan en tubos de ensayo distintas cantidades de la disolución patrón de Co(II) anteriormente descrita, de forma que su concentración final no exceda de $4 \cdot 10^{-3}$ M. Se añade 1,25 ml de TTHA M/25 (ó 5 ml de TTHA M/100); 2,5 ml de reguladora acetato-acético de pH 4,7 y disolución de H_2O_2 en cantidad suficiente para que su concentración aproximada sea del 3 %. Se calientan las muestras en el termostato de agua a $80^\circ C$ durante 10 minutos. A continuación se enfría ligeramente y se lleva a 10 ml con agua bidestilada en matraz aforado.

La absorbancia de las muestras así preparadas se mide a 544 nm utilizando agua como referencia.

En muestras desconocidas se opera de la misma forma, y una vez obtenida la absorbancia se calcula el contenido en cobalto del problema con ayuda de la recta de calibrado.

Si el cobalto se encuentra acompañado por otros iones que formen complejos con el TTHA, es preciso añadir suficiente cantidad de éste para asegurar la total complejación de las especies presentes. En el caso de que la muestra contenga Cr(III), Fe(III) o grandes concentraciones de Cu(II) y Ni(II), la medida de la absorbancia a 544 nm se lleva a cabo utilizando como referencia una alícuota del problema que ha sido sometida al mismo tratamiento (adición de TTHA y calentamiento), pero en *ausencia del oxidante*.

Aplicación del método a la determinación de cobalto en una aleación

Hemos aplicado el método estudiado a la determinación de cobalto en la aleación n.º 310/1 Nimonic 90 suministrada por la firma «British Chemical Standards».

Para la determinación utilizando el método estudiado se toman muestras de la aleación con un peso exacto entre 0,5 y 0,8 g y se procede a su disolución con 25 ml de ácido clorhídrico conc. durante una hora y media. Se deja enfriar y se añaden 5 ml de ácido nítrico conc. calentándose de nuevo y manteniendo la ebullición hasta la expulsión total de los vapores nitrosos. Operando en estas condiciones la muestra, que queda totalmente disuelta, se enfría y diluye hasta 100 ml con agua desionizada en matraz aforado.

En un tubo de ensayo se sitúan 1 ml de la disolución anterior; 2 ml de TTHA 0,1 M (cantidad suficiente para complejar todos los iones presentes); 3 ml de reguladora acetato-acético y 2 ml de disolución reciente

de H_2O_2 al 15 %. La muestra así preparada se calienta en baño de agua a 80°C durante 10 minutos, y tras enfriar ligeramente se enrasa a 10 ml en matraz aforado.

A continuación se mide la absorbancia a 544 nm utilizando como referencia otra muestra paralela tratada de idéntica forma pero en ausencia de peróxido de hidrógeno. Esta precaución resulta necesaria, dado que la aleación contiene otros metales, como níquel, cromo y hierro, que originan complejos coloreados con el TTHA.

Operando en estas condiciones se obtuvo un valor medio para el contenido en cobalto del 16,78 %, frente al 17,00 % del certificado, esto es, una diferencia tan sólo del 0,22 %, que conduce a un error relativo del $-1,3\%$, con la ventaja de economía de tiempo por la rapidez en el procedimiento.

RESULTADOS Y DISCUSION

LA OXIDACIÓN DEL TTHA-Co(II) A TTHA-Co(III)

Para estudiar la oxidación de Co(II) en presencia de TTHA al correspondiente quelón de Co(III) se emprendió un amplio estudio sistemático sobre el comportamiento de diversas especies oxidantes.

En una primera revisión general se seleccionaron como mejores los oxidantes PbO_2 , IO_4Na , H_2O_2 , BiO_3Na , $\text{S}_2\text{O}_8(\text{NH}_4)_2$ y cloramina T, que se ensayaron en distintas condiciones de acidez y temperatura.

Se procedió situando en tubos de ensayo 1 ml de Co^{2+} M/100, un exceso de la disolución de TTHA- $\text{H}_3^3\text{M}/100$ (3-4 ml), y se ajustó el pH con el empleo de diversas reguladoras; a continuación se añadió un poco de oxidante sólido (ó 2 ml de H_2O_2 al 15 %). Las experiencias se realizan en frío y en caliente, y al cabo de unos 15 minutos se filtra si procede y se enrasa a 10 ml. Comprobamos que, en general, se desarrolla rápidamente una intensa coloración azul-violeta atribuible en primera instancia a la formación de un complejo de Co(III) con TTHA similar a los descritos en la bibliografía para el AEDT y compuestos análogos (1-4).

La curva 2 de la figura 1 corresponde al espectro de absorción de la especie coloreada obtenida que presenta dos máximos de absorción bien definidos y prácticamente de igual absorbancia a 380 y 544 nm. La curva 1 se refiere al barrido espectral de una disolución de TTHA-Co(II) antes de proceder a su oxidación.

Se comprobó que PbO_2 , IO_4Na y H_2O_2 oxidan prácticamente de forma

cuantitativa al TTHA-Co(II) y producen espectros idénticos, como el presentado en la curva 2 de la figura 1. Con los restantes oxidantes sólo se consiguió la transformación parcial de la especie en las condiciones experimentales ensayadas. De entre las tres primeras seleccionamos el peróxido de hidrógeno por efectuar la oxidación de forma rápida en caliente dentro de un intervalo bastante amplio de pH y no perturbar el exceso de oxidante.

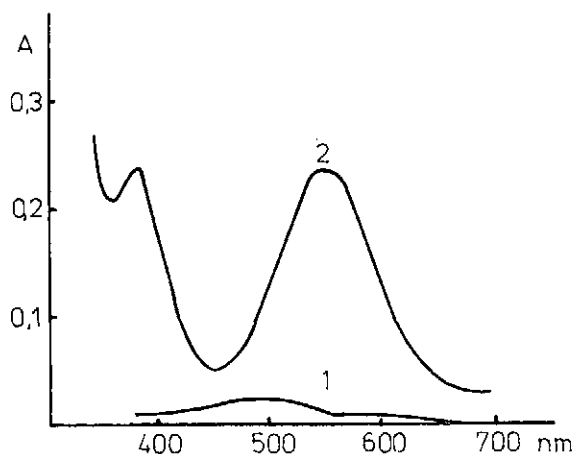


FIGURA 1.—Curva 1: TTHA-Co(II) conc. aprox. M/1000, pH=4,7.
Curva 2: Después de tratar con H₂O₂ en caliente durante unos minutos.

Influencia del tiempo y temperatura de calefacción

Una vez seleccionado el H₂O₂ como oxidante se pasó a estudiar las principales variables que pueden afectar al proceso.

Para observar la influencia del tiempo y temperatura de calefacción se prepararon varias series de muestras conteniendo 1 ml de Co²⁺ M/100; 2 ml de TTHA-H₃³⁻ M/100; 2,5 ml de ácido acético 1 M y 2 ml de H₂O₂ al 15 %. Las muestras así preparadas se calentaron en baño de agua termostatado durante tiempos y temperaturas variables llevando en todos los casos al volumen final de 10 ml antes de proceder a la medida de su absorbancia a 544 nm. En la figura 2 se muestran algunos de los resultados obtenidos. Puede observarse que calentando a 70°C durante 15 minutos u 80°C durante diez se alcanza la absorbancia máxima. Es importante resaltar que aunque el calentamiento se prolongue durante más de una hora no se observa disminución en el valor de A.

Si se procede a temperatura ambiente, la oxidación con el H_2O_2 también se produce, si bien muy lentamente. Hemos comprobado que es necesario un período de aproximadamente 24 horas para lograr la oxidación completa del cobalto (II).

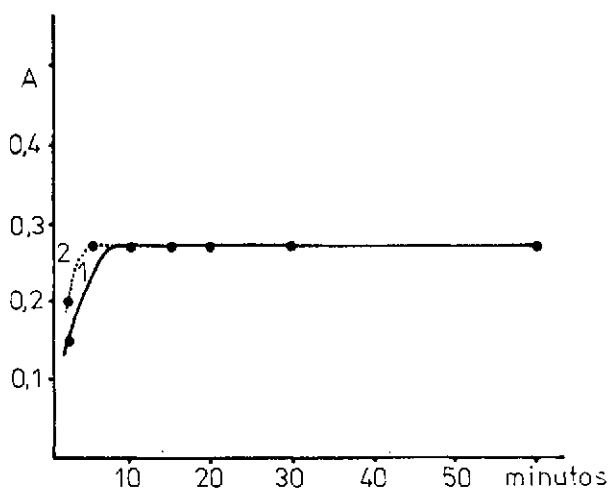


FIGURA 2.—Variación de la absorbancia máxima con la temperatura y tiempo de calefacción.
Curva 1: 70° C Curva 2: 80° C

Influencia del pH

Para el estudio de la influencia del pH se prepararon series de muestras como se ha indicado en el apartado anterior, pero sustituyendo el ácido acético por reguladoras Britton-Robinson de distintos pH entre 1,60 y 6,72. Tras someter las muestras a calentamiento a 80° C durante 10 minutos y diluir hasta 10 ml se comprobó potenciométricamente el pH.

En la figura 3 se muestra la variación de la absorbancia con el pH.

Se observa que para $pH \leq 2$ la oxidación del Co(II) en presencia de TTHA al complejo de Co(III) es incompleta, lo que atribuimos a que en estos medios ácidos el Co(II) se encuentra sólo parcialmente complejoado y ésta es una condición necesaria para que se produzca el proceso de oxidación. Entre pH 2,5-6,5 la formación de la especie compleja de Co(III) es prácticamente total.

Ha de indicarse que cuando se opera en medios de $pH \geq 7$ se aprecia ya en frío la aparición de una fuerte coloración azul cuya intensidad

aumenta con la alcalinidad del medio. Al calentar, el color azul se transforma en violeta.

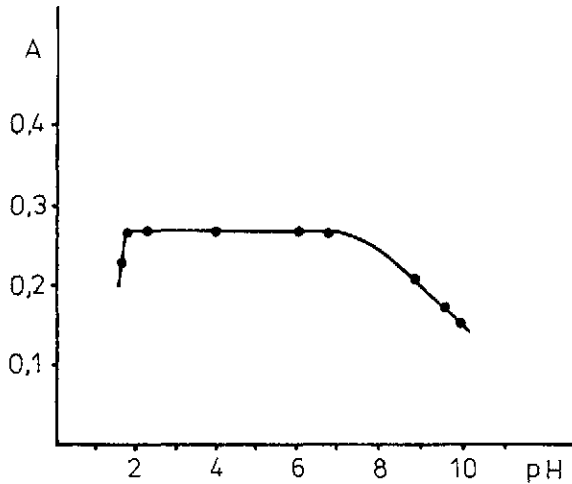


FIGURA 3.—Influencia del pH.

La forma azul obtenida en medio alcalino guarda gran similitud con la observada por diversos investigadores en el caso del AEDT-Co(III). Schwarzenbach interpreta el hecho admitiendo que en medio alcalino la especie formada es un hidroxocomplejo de Co(III) con AEDT en el que el grupo OH^- queda dentro de la esfera coordinativa. También en nuestro caso, como ocurre con el AEDT-Co(III), la forma azul obtenida en medio alcalino se transforma en la violeta de forma irreversible por acidulación o ebullición, por lo que entendemos que su significado es el ya sugerido por otros autores (1-4).

Puede observarse, además, que en los medios alcalinos ensayados y a la temperatura y tiempo de calefacción utilizados no se alcanza el valor máximo de A. Lo atribuimos a que el compuesto de color azul que se forma a $\text{pH} > 7$ no se ha transformado de forma cuantitativa a la especie violeta.

Pero, como ya hemos señalado, lo más importante desde el punto de vista práctico es que en el intervalo 2,5-6,5 la absorbancia máxima obtenida se mantiene prácticamente constante, lo que permite un amplio margen de seguridad para una determinación espectrofotométrica.

En el resto del trabajo utilizamos para fijar el pH la disolución reguladora formada por mezcla equimolecular de acetato sódico y ácido acético que proporcionara un pH de 4,7.

Influencia de la concentración de los reaccionantes. Estequiometría del complejo y estructura.

En la figura 4 se representa la absorbancia máxima obtenida frente a la concentración de peróxido de hidrógeno utilizada. Puede observarse que la oxidación es ya total en nuestras condiciones de trabajo cuando el H_2O_2 queda en el medio al 1 %. Además, concentraciones tan altas como 10 % no producen alteración en el complejo. Por ello, adoptamos una concentración intermedia $\approx 3\%$ suficiente para garantizar en todos los casos la oxidación del cobalto (II).

Ya hemos señalado que el TTHA posee capacidad para formar complejo mono y binucleares con diversos iones metálicos, entre ellos Co(II) (17-18). Resulta lógico suponer que aunque no se encuentre referencia alguna al Co(III), éste sea capaz de formar también ambos tipos de complejos, según las condiciones experimentales y concentración de los reactivos, tal como ocurre con otros iones trivalentes.

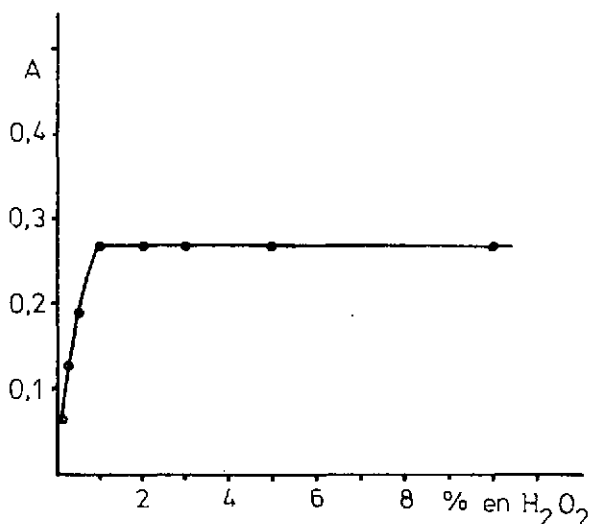


FIGURA 4.—Influencia de la concentración del H_2O_2 .

En la figura 5 se muestran los resultados obtenidos cuando se aplica el método de la relación molar manteniendo constante la concentración de TTHA y haciendo variar la de cobalto. De la observación de la gráfica se deduce la formación del quelón Co(III):TTHA 2:1.

A iguales resultados se llega si se practica el método de las variaciones continuas (figura 6). Desde luego, esto no excluye la posibilidad de

formación de la especie 1:1, pero en las condiciones en que nosotros operamos se origina el complejo binuclear 2Co:1TTHA.

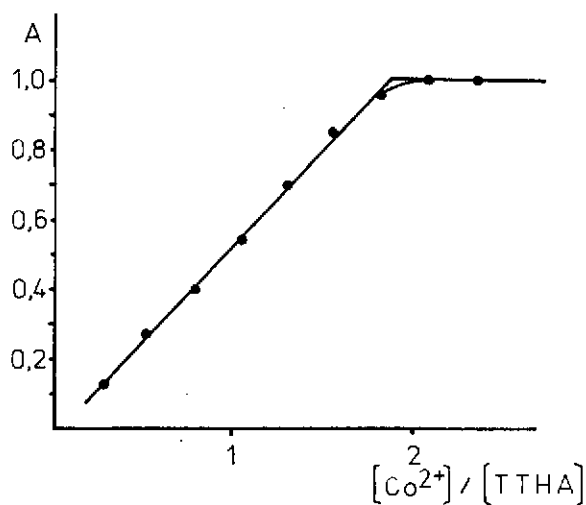


FIGURA 5.—Variación de la absorbancia con la relación molar Co:TTHA

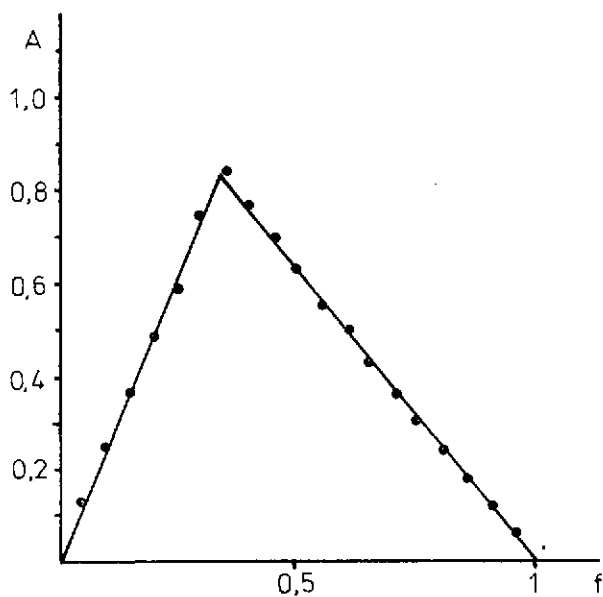
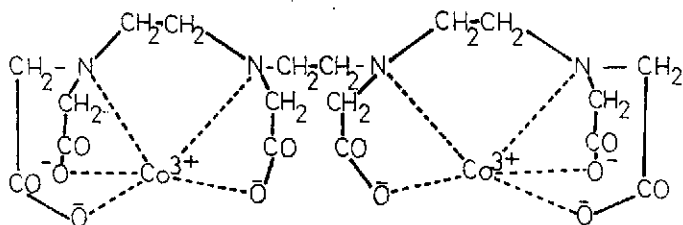


FIGURA 6.—Método de las variaciones continuas para la estequiometría del complejo.

De acuerdo con la estructura del TTHA, así como con los datos suministrados en la bibliografía por otros autores sobre especies complejas entre el TTHA y diversos cationes (23) la estructura del quelón debe ser:



Reproducibilidad, error y precisión del método espectrofotométrico

En las condiciones recomendadas, es decir, pH 4,7 fijado con reguladora acetato-acético, H_2O_2 al 3 %, calentamiento a 80°C durante 10 minutos, la ley de Beer se cumple a 544 nm para una concentración de cobalto entre $5 \cdot 10^{-4}$ M y $4 \cdot 10^{-3}$ M (29-235 p. p. m.). La concentración final de TTHA se mantuvo en $8 \cdot 10^{-3}$ M suficiente para garantizar en cualquier caso la total complejación del cobalto. Por aplicación del método de los mínimos cuadrados se obtiene para la absorptividad molar el valor 247 litro $\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ a 544 nm. El intervalo óptimo para la medida, obtenido por aplicación del criterio de Ringbom se encuentra entre 10^{-3} y $3 \cdot 10^{-3}$ M en cobalto (58 a 177 p. p. m.).

Se ha procedido al estudio de la reproducibilidad del método expuesto, preparando tres series de experiencias con concentraciones distintas de Co(II) y formada cada una por cinco muestras independientes.

A partir de los resultados obtenidos y haciendo uso del cálculo estadístico se evaluó la precisión del método (24) que se muestra en la tabla I.

Se deduce que el procedimiento analítico es correcto, ya que t_{exp} para todas las concentraciones resulta inferior al valor tabulado 2,77 (25) para $n-1=4$ al nivel de significación del 95 % y no presenta error sistemático, pues t'_{exp} es también siempre inferior a dicho valor, siendo el error medio del método $\pm 0,6$ %.

INTERFERENCIAS

Los iones y especies no coloreadas no producen interferencia si se opera en presencia de un exceso del agente complejante.

El Cu(II) forma complejos azules con el TTHA (19) y con máximo de absorción hacia los 680 nm. Características similares presenta el TTHA-Ni(II) (19). Las absorbancias de estos complejos a 544 nm son muy pequeñas, pero si las concentraciones de Cu(II) y Ni(II) son mucho mayores que la de cobalto se comete un error en la determinación de esta última especie. Tal efecto puede anularse si la absorbancia se mide frente a un blanco que contiene una alícuota del problema sometida a idéntico tratamiento (adición de exceso de TTHA y calentamiento), pero en ausencia del agente oxidante. Operando en estas condiciones puede determinarse cobalto en presencia de Ni o de Cu en relaciones molares 1:10 y aún mayores.

La presencia de Mn(II) resulta un serio problema en muchos de los procedimientos propuestos para la determinación espectrofotométrica de cobalto, como quelón de Co(III). Tal interferencia proviene de la oxidación a los correspondientes complejos rojos de Mn(III). En el caso que nos ocupa, sin embargo, el manganeso no resulta interferente, debido a que, según hemos comprobado, el TTHA-Mn(III) que se forma simultáneamente con el de Co(III) tiene una existencia muy precaria y se descompone rápidamente en el proceso de calefacción.

El Cr(III) forma complejos de color violeta con el TTHA con un máximo de absorción a 540 nm, por lo que resulta un serio interferente para la determinación espectrofotométrica del cobalto. La interferencia debida a pequeñas concentraciones de Cr(III) pueden evitarse efectuando la medida de la absorbancia frente a la disolución de referencia antes indicada. Así, puede determinarse el cobalto en presencia de Cr(III) hasta relaciones molares 1:1.

El Fe(III) forma con TTHA complejos amarillos estables, su absorbancia a 544 nm es suficiente para provocar graves errores en la determinación del cobalto. Midiendo frente a la disolución en blanco con Fe(III), el Co(II) puede determinarse en presencia de Fe(III) aun en relación molar 1:2 con buenos resultados analíticos.

En la tabla II quedan reflejados algunos de los resultados obtenidos para la determinación de cobalto en presencia de diversos interferentes.

El nuevo método estudiado ha sido aplicado a la determinación de cobalto en una aleación con buenos resultados como queda expuesto en la parte experimental.

TABLA I

RESULTADOS EXPERIMENTALES EN LA DETERMINACION
ESPECTROFOTOMETRICA DE COBALTO COMO TTHA-Co (III)

Co puesto, mg	6,193	11,148	15,489
Co encontrado, mg (valor medio)	6,203	11,156	15,610
Desviación típica	0,011	0,065	0,105
Límites de confianza	$6,203 \pm 0,0133$	$11,156 \pm 0,081$	$15,610 \pm 0,13$
Error relativo %	0,215	0,725	0,832
t_{exp}	0,916	0,129	1,201
Desviación media o error típico	0,0048	0,029	0,047
f'_{exp}	2,042	0,289	2,684

TABLA II

DETERMINACION DE COBALTO COMO TTHA-Co (III) EN PRESENCIA DE OTROS IONES METALICOS

Co (II) puesto mg	Cr (III) puesto mg	Mn (II) puesto mg	Ni (II) puesto mg	Fe (III) puesto mg	Cu (II) puesto mg	Co (II) encontrado mg	% error aproximado
6,193	0,52	—	—	—	—	6,198	+0,1
»	1,04	—	—	—	—	»	»
»	1,30	—	—	—	—	»	»
»	2,60	—	—	—	—	6,133	-1,2
»	—	54,93	—	—	—	6,198	+0,1
»	—	—	23,48	—	—	6,235	+0,7
»	—	—	58,71	—	—	»	»
»	—	—	—	11,17	—	6,198	+0,1
»	—	—	—	22,34	—	6,133	-1,2
»	—	—	—	—	12,71	6,198	+0,1
»	—	—	—	—	25,42	»	»
»	—	—	—	—	63,54	»	»

BIBLIOGRAFIA

1. SCHWARZENBACH, G., *Helv. Chim. Acta*, 32, 839 (1949).
2. FLASCHKA, H., y GANCHOFF, J., *Talanta*, 8, 887 (1961).
3. PRIBIL, R., y MALIK, J., *Chem. Listy*, 45, 237 (1951).
4. ARRIBAS, S.; MORO, R.; ALVAREZ-BARTOLOMÉ, M. L., y BAHÍLLO, C., *Inf. Quím. Anal.*, 22, 221 (1968).
5. ARRIBAS, S.; MORO, R.; ALVAREZ-BARTOLOMÉ, M. L., y BAHÍLLO, C., *Inf. Quím. Anal.*, 23, 1 (1969).
6. ARRIBAS, S.; MORO, R., y ALVAREZ-BARTOLOMÉ, M. L., *Inf. Quím. Anal.*, 24, 15 (1970).
7. SIERRA HERNÁNDEZ, M. T., HERNÁNDEZ CAÑAVATE, J., y SIERRA, F., *An. Quím.*, 71, 303 (1975); 71, 310 (1975).
8. RAOOT, S.; RAOOT, K. N.; RAO, B. V.; ACHARYULU, S. L. N., y TAMHANKAR, R. V., *Chim. Anal.*, 53, 584 (1971).
9. RAOOT, K. N.; RAOOT, S., y RAO, B. V., *Análisis* (1), 221 (1972).
10. SÁNCHEZ-PEDREÑO, C.; HERNÁNDEZ CÓRDOBA, M., y MARTÍNEZ TUDELA, G., *An. Quím.* (pendiente de publicación).
11. SIERRA, F., y HERNÁNDEZ CÓRDOBA, M., *An. Quím.*, 74, 261 (1978).
12. BERMEJO MARTÍNEZ, F., y REY MENDOZA, R., *An. Quím.*, 55-B, 299 (1959).
13. JACOBSEN, E., y SELMER-OLSEN, A. R., *Anal. Chim. Acta*, 25, 476 (1961).
14. BERMEJO MARTÍNEZ, F., y PAZ CASTRO, M., *Inf. Quím. Anal.*, 13, 129 (1959).
15. CHENG, K. L., y LOTT, P. F., *Anal. Chem.*, 28, 462 (1956).
16. BERMEJO MARTÍNEZ, F., y RODRÍGUEZ CAMPOS, J. A., *Quím. Anal.*, 24, 77 (1970).
17. FROST, A. E., *Nature*, 178, 322 (1956).
18. PRIBIL, R., y VESELY, V., *Talanta*, 9, 939 (1962); 10, 899 (1963); 11, 1.319 (1964); 12, 925 (1965); 13, 1.223 (1966).
19. BERMEJO MARTÍNEZ, F., y LONGARELA PENA, A., *Acta Cient. Compostelana*, 8, 85 (1971); 8, 119 (1971); 8, 145 (1971); 8, 209 (1971).
20. SCHWARZENBACH, G., y FLASCHKA, H., «*Complexometric titrations*» Methuen, Londres (1969).
21. HARJU, L., y RINGBOM, A., *Anal. Chim. Acta*, 49, 221 (1970).
22. PRIBIL, R., y VESELY, V., *Talanta*, 18, 395 (1971).
23. BOHIGIAN, T. A., y MARTELL, A. E., *Inorganic Chemistry*, 4, 1.265 (1965).
24. BERMEJO MARTÍNEZ, F., *Los cálculos numéricos en Química Analítica*, Imprenta Seminario Conciliar, Santiago de Compostela (1968).
25. LAITINEN, H. A., y HARRIS, W. E., *Chemical Analysis*, 2.º, Ed. Mac Graw-Hill (1975).



