

## ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL NUEVO COMPLEJO TERNARIO PALADIAZO III-Ca(II)-Mo(VI)

POR

C. PEREZ CONDE y R. GALLEGO ANDREU

Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Complutense. Madrid-3

y

J. A. PEREZ BUSTAMANTE

Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias  
Universidad de Cádiz

*Recibido el 10 de febrero de 1981*

*Versión definitiva: 22 de diciembre de 1983*

**RESUMEN.**—El reactivo Paladiazó III forma con el Ca(II) y el Mo(VI) un complejo ternario de color azul intenso, cuya relación estequiométrica Paladiazó III:Ca(II): Mo(VI) es 2:2:1. El espectro de absorción de este sistema presenta un máximo principal a 640 nm y otro secundario a 590 nm. La zona de pH óptima para su formación está comprendida entre 3,0-3,8, siendo necesario controlar la fuerza iónica existente en el medio. El complejo cumple la ley de Beer, mostrando una absorptividad molar de  $(8,3 \pm 0,2) \cdot 10^4$  moles<sup>-1</sup>. cm<sup>-1</sup>.l (640 nm). En este trabajo se desarrolla un método espectrofotométrico para el análisis cuantitativo del reactivo Paladiazó III.

**SUMMARY.**—A detailed spectrophotometric investigation of the palladiazó-Ca(II)-Mo(VI) system has disclosed the existence of a new ternary strongly coloured deep-blue ternary complex, which is built instantaneously exhibiting a very satisfactory kinetic stability showing a principal maximum at 590 nm. Optimum formation pH lies between 3.0-3.8. Since the complex is highly dissociated it is very sensitive towards medium ionic strength effects thereby making imperative to work with very high Ca(II) and Mo(VI) excesses in order to establish good experimental working conditions. A 2:2:1. ligand/Ca(II)/Mo(VI) molar ratio has been determined and a tentative molecular structure has been proposed for the ternary complex species. The sensitivity of the reaction, as inferred from Beer's law calibrating graphs amounts to  $(8,3 \pm 0,2)$  mole<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.l. (640 nm). The reaction has been applied to the determination of the impurity brought about by Palladiazó III in a synthesis preparate of the palladiazó I (p-arsono-phenyl-azo)-chromotropic acid reagent strongly impurified by the formes bis-(p-arsono-phenylazo) chromotropic acid reagent.

### INTRODUCCION

En la actualidad la familia de reactivos orgánicos derivados de la copulación del ácido cromotrópico, mediante diazotación o bis-diazotación del mismo, constituye un grupo de reactivos importantes desde el punto de vista analítico. Entre ellos se encuentran los reactivos de tipo «arsenazo», así denominados por presentar grupos arsónicos ( $-\text{AsO}_3\text{H}_2$ ) en una o varias posiciones de sustitución de los grupos orgánicos copulados con el ácido cromotrópico.

Las investigaciones que se describen en el presente trabajo se han realizado con reactivos azo

(-arsono-fenil)- derivados del ácido cromotrópico, diferenciándose unos de otros en el número de grupos diazo y en la posición de los grupos arsónicos ( $-\text{AsO}_3\text{H}_2$ ) sustituyentes. En la Tabla I se indican las fórmulas de los reactivos empleados.

La separación, purificación y análisis de este tipo de reactivos plantea una serie de problemas a los que se ha prestado especial atención en los últimos años (1, 2).

Nosotros demos trabajado sobre estas cuestiones desde hace varios años (3-9), siendo el principal problema a resolver la separación de los diferentes componentes de los reactivos, para conti-

nuar posteriormente con la identificación de los mismos (9).

Por lo que se refiere a las reacciones de identificación, una de las más interesantes encontradas—totalmente inédita— es la que se describe en este trabajo. El interés de la misma radica en que es específica para el reactivo Paladiazio III siendo su sensibilidad analítica muy elevada. La reacción consiste en la formación de un complejo, de color azul intenso, entre el reactivo Paladiazio III, el ión Ca(II) y el ión Mo(VI), para el que hemos determinado las condiciones óptimas de formación, así como su estequiometría.

Esta nueva reacción se propone como base de un nuevo método espectrofotométrico para la determinación analítica del Paladiazio III, tanto con objeto de determinar la pureza de una disolución de este reactivo (título de la misma), o bien para detectar impurezas del mismo presentes en preparados de síntesis de otros reactivos, principalmente en los del mono-azo-derivado correspondiente. (Paladiazio I).

## PARTE EXPERIMENTAL

### DISOLUCIONES Y REACTIVOS

— Disoluciones acuosas al 0,1 % de Paladiazio III, Paladiazio I y o.p. Arsenazo III (síntesis propia) (4,10), de Arsenazo I («Schuchart» y «E. Kodak») y de Arsenazo III («Schuchart» y «Fluka»).

— Disolución de Ca(II)  $10^{-2}$ M preparada por disolución de  $\text{CaCO}_3$  «Merck» en ácido clorhídrico; esta disolución se valoró posteriormente mediante una complexometría con AEDT, empleando calceína como indicador metalocrómico.

— Disolución de Mo(VI)  $10^{-2}$ M preparada a partir de  $\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot (\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  («Merck»).

— Reactivos inorgánicos y orgánicos diversos de calidad p.a. de diversas marcas; se emplearon para establecer el medio, fijar la fuerza iónica o el pH adecuado.

### APARATOS Y MATERIAL

— Espectrofotómetro manual de haz sencillo «Beckman» DU 2400.

— Espectrofotómetro registrador de doble haz «Beckman» DK-2A.

— Cubetas espectrofotométricas de vidrio de 1 cm de paso óptico.

— pH-metro «Metrohm-Herisau» Modelo E-516, equipado con un electrodo combinado de vidrio calomelanos «Metrohm» Modelo UX-120.

### MÉTODO OPERATORIO GENERAL

En matraces de 10 ml se adicionan 0,1 de la disolución del reactivo Paladiazio III (0,1 %), 5 ml de la disolución reguladora y las cantidades variables convenientes de disolución de Mo(VI) y de disolución de Ca(II), por este orden, enrasando posteriormente con agua bidestilada. Los volúmenes y concentraciones de estas dos últimas disoluciones deben ser los adecuados para establecer las concentraciones finales requeridas en cada experimento. Seguidamente se registra el espectro de absorción en la región visible, o bien se mide la absorbancia a la longitud de onda fija elegida, según cual sea la finalidad de cada experiencia. En el estudio de las interferencias se adicionó primero el

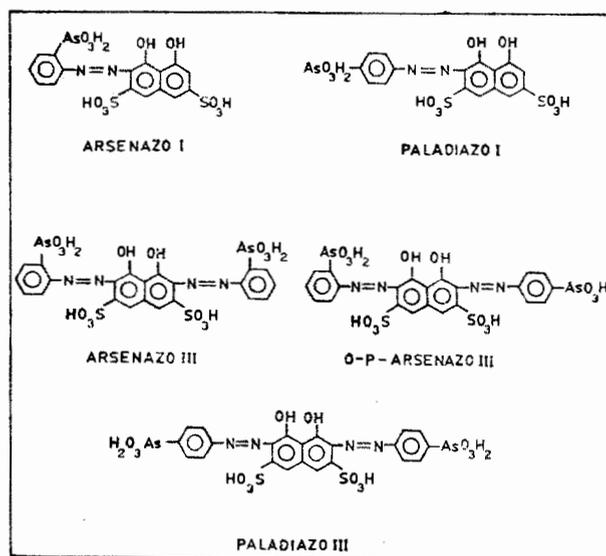
reactivo Paladiazio III y posteriormente el posible elemento interferente, continuando las diferentes adiciones como se ha mencionado anteriormente.

## RESULTADOS Y DISCUSION

### ESPECTROS DE ABSORCIÓN

Entre los reactivos estudiados, el único que da lugar a la aparición del color azul turquesa característico del complejo mixto, es el reactivo Paladiazio III, habiéndose investigado la formación del mismo por los reactivos, mono-azo-derivados del ácido cromotrópico Arsenazo I y p-Arsenazo I (Paladiazio I) y por los bis-azo-derivados, isómeros estructurales del Paladiazio III, Arsenazo III y o-p-Arsenazo III (Tabla I).

TABLA I



En la Figura 1 se reproducen los espectros del reactivo (curva I), del reactivo-Ca(II) (curva III), del reactivo-Mo(VI) (curva II) y del reactivo-Ca(II)-Mo(VI) (curva IV). En el espectro del sistema ternario Paladiazio III-Ca(II)-Mo(VI) (Fig. 1-IV) se observa la presencia de un máximo primario a 640 nm que exhibe un ligero efecto batocrómico con respecto al del reactivo ( $\lambda = 625$  nm) (Fig. 1-I), acompañado de un efecto hipercrómico muy considerable y un máximo secundario a 590 nm, que coincide con el que presenta el sistema binario, Paladiazio III-Ca(II), a valores de pH neutro o alcalinos (11, 12); este máximo como se puede apreciar en la figura, no aparece a pH ácido (Figura 1-III). El espectro del sistema Paladiazio III-Mo(VI) (Fig. 1-II) se muestra muy semejante al del reactivo.

El complejo ternario, Paladiazio III-Ca(II)-Mo(VI), se forma instantáneamente, manteniéndose estable hasta, al menos, 48 horas después de su formación; dicho complejo no está afectado por el orden de adición de los reactivos. El intervalo de pH en que este complejo muestra mejores carac-

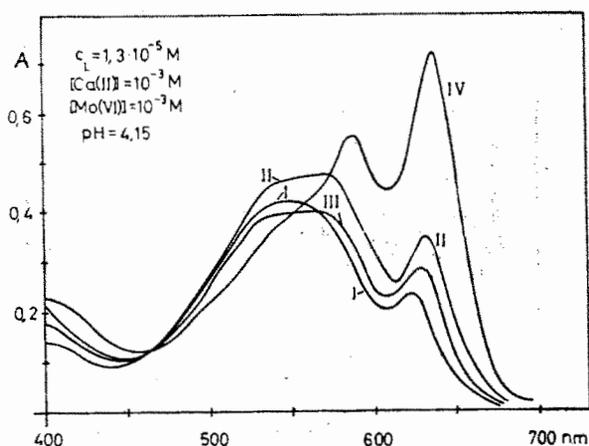


Figura 1

Espectros de absorción. I: Paladiazio III; II: Paladiazio-Mo(VI); III: Paladiazio III-Ca(II); IV: Paladiazio III-Ca(II)-Mo(VI).

terísticas espectrales está dentro de la zona comprendida entre 3,0-3,8 eligiéndose un pH óptimo de trabajo de 3,5 en un medio regulador de ácido ftálico/biftalato.

#### INFLUENCIA DEL EXCESO DE Ca(II) Y DE Mo(VI)

Hasta relaciones  $C_{\text{Mo(VI)}}/C_L$  (siendo  $C_L = [\text{Paladiazio III}] = 1,28 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ) iguales o superiores a 30, no se obtuvo formación del complejo, aunque la relación  $C_{\text{Ca(II)}}/C_L$  alcanzase valores muy elevados. Para relaciones  $C_{\text{Mo(VI)}}/C_L \geq 30$ , se hace necesario trabajar con una concentración de Ca(II) del orden de 400 veces superior a la concentración de Paladiazio III existente ( $C_L$ ), con objeto de poder alcanzar un valor de la absorbancia constante, es decir, conseguir la máxima formación posible del complejo.

Al estudiar la influencia del exceso de Mo(VI), no se logró, al igual que en el caso anterior, una formación apreciable del complejo hasta relaciones  $C_{\text{Ca(II)}}/C_L \geq 30$ , aunque la relación  $C_{\text{Mo(VI)}}/C_L$  alcanzase valores superiores a 300. Para relaciones de  $C_{\text{Ca(II)}} = 30 C_L$  y  $C_{\text{Ca(II)}} = 100 C_L$  se detecta ya formación de complejo, pero se observa que no se alcanzan —en ninguna de las dos relaciones estudiadas— los valores máximos de la absorbancia a los que se llega en el estudio de la influencia de Ca(II).

De todo ello se concluye la necesidad de trabajar con una alta concentración de Ca(II), puesto que la disminución en la concentración de este catión no se puede suplir con una elevada concentración de Mo(VI).

#### INFLUENCIA DE LA FUERZA IÓNICA

Con el fin de estudiar dicha influencia, se preparó una serie de muestras, manteniendo constantes las concentraciones de Paladiazio III, de Ca(II) y

de Mo(VI) ( $C_L = 1,28 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $C_{\text{Ca(II)}} = 20 C_L$  y  $C_{\text{Mo(VI)}} = 55 C_L$ ) en la que se fue variando la fuerza iónica. De los resultados obtenidos se dedujo que es necesario trabajar a valores de  $\mu \leq 0,01$  con el fin de restringir adecuadamente la disociación del sistema ternario. En estas condiciones de fuerza iónica y de concentración de reaccionantes, se llega a un valor de la absorbancia igual al obtenido para fuerzas iónicas más altas ( $\mu = 0,05$ ) pero trabajando en excesos notoriamente superiores de Ca(II) y de Mo(VI). Para poder llevar a cabo el estudio de la estequiometría del complejo, se eligió una fuerza iónica óptima de trabajo de  $\mu = 0,01 - 0,005$ , puesto que estas condiciones permiten trabajar con excesos de Ca(II) y de Mo(VI) considerablemente menores.

#### ESTEQUIOMETRÍA DEL COMPLEJO MIXTO

El estudio de la relación estequiométrica existente entre los diferentes reaccionantes que entran a formar parte del complejo ternario, se llevó a cabo mediante la aplicación de los siguientes métodos: relación molar, variaciones continuas isomolares y método de las rectas de Asmus (13).

La aplicación del método de las variaciones continuas condujo a la obtención de una relación Ca: Paladiazio III igual a 1 (Fig. 2). La relación Mo: Paladiazio III no se pudo determinar aplicando este método puesto que dada la fuerte disociación que presenta el sistema, no se puede apreciar la formación del complejo, dentro del margen y relación de concentraciones, con que se trabaja.

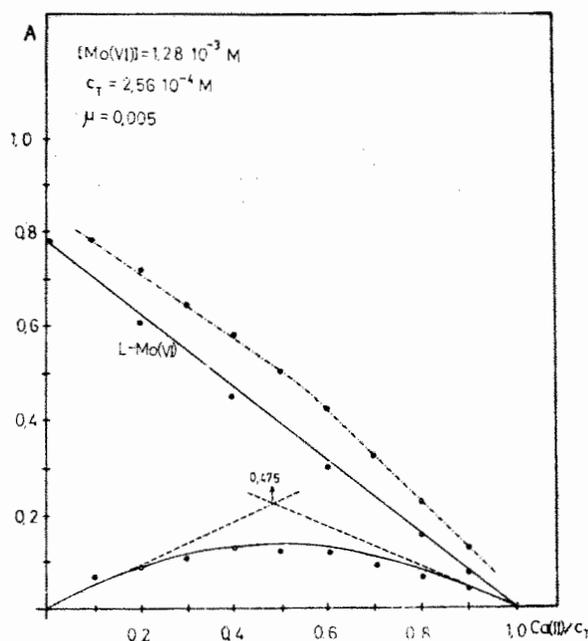


Figura 2

Método de las variaciones continuas.

Los resultados obtenidos al aplicar el método de la relación molar se pueden observar en las Figuras 3 y 4. En la Figura 3 se determina la relación Mo(VI)/Paladiazio III para dos relaciones distintas de Ca(II)/Paladiazio III, observándose que el punto de corte de las tangentes de ambos tramos rectos de la curva, se encuentra, notoriamente desplazado de la posición estequiométrica, lo que indica la presencia de un complejo muy disociado (14). Otro decho interesante, que se deduce al observar dicha gráfica, es la presencia en la misma de un punto de inflexión (formas de S), esto significa, según se expone en la descripción de este método (14) o bien en el método de Asmus (13) que la relación Mo(VI)/Paladiazio III es distinta a 1. En la Figura 4 se determina la relación de Ca(II)/Paladiazio III, obteniéndose una curva que no presenta punto de inflexión, lo que significa, siempre que estemos en presencia de un complejo suficientemente disociado, que dicha relación es igual a 1.

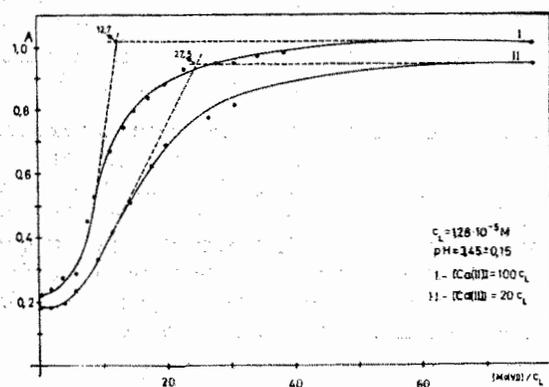


Figura 3

Método de la relación molar (Mo(VI) variable).

La aplicación del método de Asmus confirmó estos resultados, obteniéndose una recta para  $n=0,5$  (Fig. 5) y para  $n=1$  (Fig. 6) lo que implica una relación Mo(VI): Paladiazio III y Ca(II): Paladiazio III de 1:2 y 1:1, respectivamente.

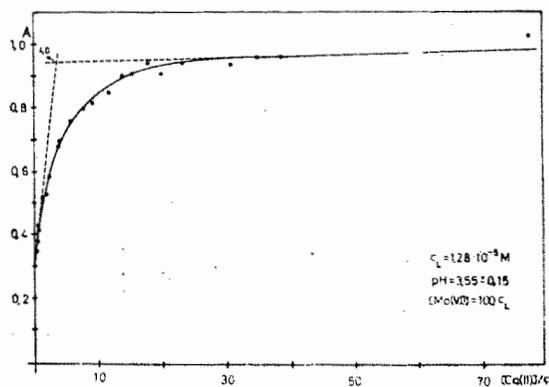


Figura 4

Método de la relación molar (Ca(II) variable).

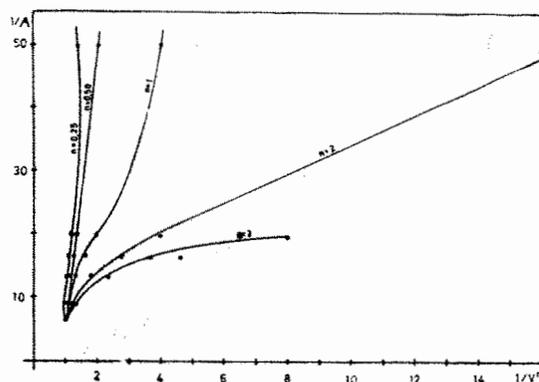


Figura 5

Método de las rectas de Asmus (Mo(VI) variable).

#### ESTRUCTURA PROBABLE DEL COMPLEJO TERNARIO

Según todo lo expuesto el complejo mixto parece presentar una relación estequiométrica, Paladiazio III, Ca(II), Mo(VI) igual a 2:2:1. Este hecho experimental está de acuerdo con los datos encontrados en la bibliografía, sobre la química de coordinación del Mo(VI) con este tipo de compuestos. Según Martell y Calvin (15) el número más frecuente de coordinación para el Mo(VI) es el de ocho, encontrándose, en un medio ácido diluido como catión molibdenilo,  $\text{MoO}_4^{2+}$ , hidratado. La reacción entre este ión y el ácido cromotrópico ha sido estudiada por numerosos autores (16-19), proponiendo todos ellos que la coordinación se efectúa a través de los grupos fenólicos en posición —orto—.

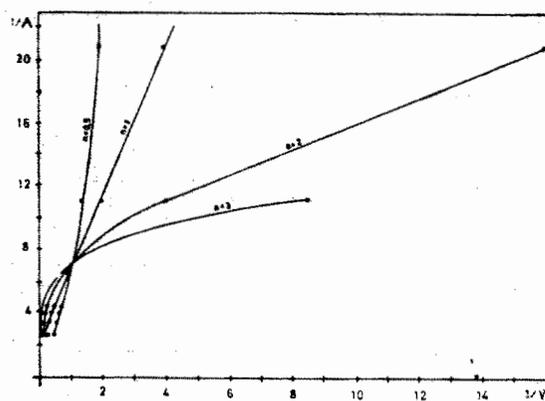
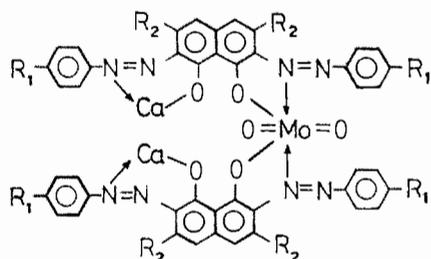


Figura 6

Método de las rectas de Asmus (Ca(II) variable).

Además del oxígeno se han encontrado otros átomos donadores que pueden formar enlace con el Mo(VI), estos átomos son nitrógeno, azufre y selenio; teniendo que existir en la molécula del ligando al menos dos átomos donadores para que se pueda formar un quelato circular, quedando el Mo(VI) como átomo central (20).

El reactivo Paladiazio III presenta cuatro grupos capaces de formar enlace con el Mo(VI), los dos grupos fenólicos y los dos grupos diazo, siendo muy probable la formación de un quelato cuyo átomo central, el Mo(VI), presente un número de coordinación igual a ocho, reaccionando con dos moléculas de reactivo a través de los átomos donadores nitrógeno y oxígeno —situados en posición orto—, quedándole libre a cada molécula de Paladiazio III, otro Grupo —N=N— y otro grupo —OH— para poder coordinar con dos átomos de Ca(II). De acuerdo con estas consideraciones una estructura posible para el complejo formado —que justifica satisfactoriamente los datos experimentales obtenidos— podría ser



#### VERIFICACIÓN DE LA LEY DE BEER

Dado que esta reacción nos interesaba para intentar aplicarla al análisis cuantitativo de Paladiazio III en preparados de síntesis de este reac-

tivo, o bien para detectar pequeñas cantidades del mismo en otros compuestos arsono-fenilazo y bis-fenilazo derivados del ácido cromotrópico, se procedió a verificar el intervalo de la concentración del reactivo en que se cumple la ley de Beer.

El estudio se realizó en presencia de elevados excesos de Ca(II) y de Mo(VI) ( $C_{\text{Mo(VI)}}=100 C_L$  y  $C_{\text{Ca(II)}}=400 C_L$ ).

La representación gráfica de la función  $A=f(C_L)$  demuestra que la ley de Beer se cumple en todo el intervalo estudiado, que comprende desde una concentración de Paladiazio III de  $6,5 \cdot 10^{-7}$  M hasta  $1,42 \cdot 10^{-5}$  M. La absorptividad molar (640 nm) calculada a partir de la pendiente de la recta de calibrado, asciende a un valor de  $(8,30 \pm 0,2) \cdot 10^4$  moles $^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{l}$ .

#### ESTUDIOS DE INTERFERENCIAS CAUSADAS POR OTROS REACTIVOS «ARSENAZO»

Entre los reactivos estudiados (Tabla I), el único que se ha observado que da lugar a la formación del complejo mixto en cuestión, es el reactivo Paladiazio III. Los reactivos que se eligieron para llevar a cabo este estudio fueron los que con mayor frecuencia y probabilidad pueden impurificar los preparados de síntesis del reactivo Paladiazio III, es decir Paladiazio I, Arsenazo I y Arsenazo III.

Las reacciones se llevaron a cabo siguiendo el procedimiento general antes indicado, en un medio

TABLA II  
Estudio de interferencias \*

Paladiazio III (%)	100	90	80	50	25	5
<b>Arsenazo I (%)</b>						
0	1,000	0,920	0,814	0,513	0,263	0,053
10		0,940				
20			0,822			
50				0,522		
75					0,272	
95						0,055
<b>Arsenazo III (%)</b>						
0	1,000	0,920	0,814	0,513	0,263	0,053
10		0,932				
20			0,832			
50				0,555		
75					0,333	
95						0,140
<b>Paladiazio I (%)</b>						
0	1,000	0,920	0,814	0,513	0,263	0,053
10		0,955				
20			0,865			
50				0,640		
75					0,445	
95						0,292

\* Los valores que figuran en las diversas secciones de la tabla se refieren a las absorptividades ( $\lambda=640$  nm;  $l=10$  mm) obtenidas como media de tres determinaciones análogas.

regulador biftalato/ácido ftálico de  $\text{pH}=3,4\pm 0,1$  y para unas concentraciones de  $1,28\cdot 10^{-5}\text{ M}$  en reactivo,  $1,30\cdot 10^{-3}$  en  $\text{Mo(VI)}$  y  $2\cdot 10^{-3}\text{ M}$  en  $\text{Ca(II)}$ .

El estudio de las interferencias se realizó preparando mezclas binarias constituidas por Arsenazo I-Paladiazo III, Arsenazo III-Paladiazo III y Paladiazo I-Paladiazo III. Se prepararon mezclas con diferentes porcentajes en peso de cada reactivo.

Las medidas se efectuaron a 640 nm, comparándose los valores de la absorbancia de cada una de las muestras con los de otras disoluciones que contuviesen la misma concentración de Paladiazo III que la muestra correspondiente.

Los resultados obtenidos se reproducen en la Tabla II, en la que se han representado los valores de la absorbancia para el complejo mixto Paladiazo III- $\text{Ca(II)}$ - $\text{Mo(VI)}$  y para las diferentes mezclas estudiadas, pudiéndose observar la variación que se produce en las medidas de las absorbancias debido a la presencia en el medio de posibles especies interferentes. A la vista de estos resultados, se puede afirmar que la presencia de Arsenazo I no influye prácticamente en la determinación de Paladiazo III, ya que incluso en disoluciones que contuviesen hasta un 95 % en peso de Arsenazo I, se podría determinar el Paladiazo III con un error del orden de un 4 %. La interferencia debida al Arsenazo III es bastante más acusada pudiéndose determinar Paladiazo III con un error inferior al 8 %, cuando la cantidad de Arsenazo III existente sea del orden de hasta un 50 %; para contenidos superiores el error cometido aumenta considerablemente.

El reactivo Paladiazo I produce un incremento en la absorbancia muy acusado, que se ha podido comprobar que se debe a una impurificación im-

portante de la muestra de Paladiazo I analizada por el bis-azo-derivado correspondiente. (Paladiazo III).

#### ANÁLISIS DE UNA MUESTRA DE PALADIAZO I

La muestra de Paladiazo I empleada (de síntesis propia, 4,10), se encontraba considerablemente impurificada por el reactivo Paladiazo III (9). El análisis del Paladiazo III en dicho preparado impuro, se llevó a cabo mediante el empleo de la reacción de formación del complejo Paladiazo III- $\text{Ca(II)}$ - $\text{Mo(VI)}$ . Esta determinación se realizó en diferentes mezclas sintéticas de los reactivos Paladiazo III (puro)-Paladiazo I (impuro).

Las medidas de absorbancia se efectuaron a 640 nm, determinándose, mediante el empleo de la recta de calibrado correspondiente, la cantidad de Paladiazo III existente en exceso sobre la conocida en cada una de las mezclas preparadas, a partir del valor total de absorbancia obtenido para cada muestra de mezcla de ambos reactivos. Seguidamente, a partir de dichos datos, se calculó el % (en peso) de Paladiazo III presente en la muestra de Paladiazo I analizada.

Con objeto de incrementar la fiabilidad de las conclusiones y con fines comparativos, se consideró conveniente completar el estudio utilizando paralelamente otra reacción complementaria para el análisis del reactivo Paladiazo III. Dado que Muk y colaboradores (21) han resuelto el análisis de mezclas de Arsenazo I y Arsenazo III, basándose en la mayor facilidad que muestra el bis-azocompuesto para protonarse con respecto al monoazoarsenazo correspondiente y en el importante desplazamiento batocrómico que se origina en el

TABLA III

*Determinación de Paladiazo III en una muestra de Paladiazo I, mediante la aplicación del método basado en la formación del complejo ternario Paladiazo III:Ca(II):Mo(VI)*

Mezclas sintéticas		Método: complejo ternario			
[Paladiazo III] <sub>puro</sub>	[Paladiazo] <sup>*</sup> <sub>impuro</sub>	$\bar{A}^{**}$	[Paladiazo III] <sub>total</sub>	[Paladiazo III] hallado en la muestra *	% Paladiazo III hallado en la muestra *
—	$1,50\cdot 10^{-5}$	0,262	$3,04\cdot 10^{-6}$	$3,04\cdot 10^{-6}$	23,8
$6,40\cdot 10^{-7}$	$1,34\cdot 10^{-5}$	0,290	$3,38\cdot 10^{-6}$	$2,74\cdot 10^{-6}$	23,9
$3,01\cdot 10^{-6}$	$1,06\cdot 10^{-5}$	0,446	$5,26\cdot 10^{-6}$	$2,25\cdot 10^{-6}$	24,9
$6,02\cdot 10^{-6}$	$7,03\cdot 10^{-6}$	0,642	$7,62\cdot 10^{-6}$	$1,60\cdot 10^{-6}$	26,6
$9,60\cdot 10^{-6}$	$2,69\cdot 10^{-6}$	0,853	$10,2\cdot 10^{-6}$	$5,70\cdot 10^{-7}$	24,7
$10,9\cdot 10^{-6}$	$1,35\cdot 10^{-6}$	0,935	$11,1\cdot 10^{-6}$	$2,50\cdot 10^{-7}$	—
					$\bar{X}=24,8\%$

\* Muestra: Paladiazo I impuro.

\*\* Media de tres determinaciones análogas.

TABLA IV

Determinación de Paladiozo III en una muestra de Paladiozo I, mediante la aplicación del método basado en la protonización del reactivo Paladiozo III

Mezclas sintéticas		Método: Protonización			
[Paladiozo III] <sub>puro</sub>	[Paladiozo] <sup>*</sup> <sub>impuro</sub>	$\bar{A}^{**}$	[Paladiozo III] <sub>total</sub>	[Paladiozo III] hallado en la muestra <sup>*</sup>	% Paladiozo III hallado en la muestra <sup>*</sup>
—	2,09.10 <sup>-5</sup>	0,254	4,37.10 <sup>-6</sup>	4,37.10 <sup>-6</sup>	24,4
8,96.10 <sup>-7</sup>	1,96.10 <sup>-5</sup>	0,292	5,01.10 <sup>-6</sup>	4,11.10 <sup>-6</sup>	24,1
4,48.10 <sup>-6</sup>	1,56.10 <sup>-5</sup>	0,452	7,72.10 <sup>-6</sup>	3,24.10 <sup>-6</sup>	24,1
8,96.10 <sup>-6</sup>	1,04.10 <sup>-5</sup>	0,662	11,3.10 <sup>-6</sup>	2,31.10 <sup>-6</sup>	25,8
1,43.10 <sup>-5</sup>	4,17.10 <sup>-6</sup>	0,890	15,1.10 <sup>-6</sup>	8,2.10 <sup>-7</sup>	22,9
1,61.10 <sup>-5</sup>	2,09.10 <sup>-6</sup>	0,950	16,1.10 <sup>-6</sup>	0,4.10 <sup>-7</sup>	—
					$\bar{X}=24,3\%$

\* Muestra: Paladiozo I impuro.

\*\* Media de tres determinaciones análogas.

espectro de absorción de la especie protonada al compararlo con el de la especie sin protonar, nosotros elegimos esta misma reacción de protonización en ácido sulfúrico concentrado con el fin de resolver la mezcla de Paladiozo III y Paladiozo I. El trabajo se efectuó en medio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 12 M y las medidas de absorbancia de las diferentes mezclas, se efectuaron a 655 nm.

Los resultados obtenidos, por los dos métodos mencionados se encuentran resumidos en las Tablas III y IV, en las dos primeras columnas de cada Tabla se hallan las concentraciones de Paladiozo III puro y de Paladiozo I (impurificado con Paladiozo III) con las que se prepararon las mezclas sintéticas, en la siguiente columna están los datos correspondientes a la medida de la absorbancia de cada una de las mezclas (se hacen tres determinaciones análogas); la cuarta columna representa el contenido de Paladiozo III determinado en cada una de las mezclas a partir de la ley de Beer correspondiente, por último, las dos últimas columnas representan el contenido de Paladiozo III hallado en la muestra analizada (Paladiozo I impuro) expresado en moles/l y en porcentaje en peso (%).

Los resultados obtenidos por ambos métodos muestran una aceptable concordancia, con excepción de los casos en que la cantidad de Paladiozo III presente en la mezcla analizada está en las proximidades del límite de detección del método empleado (última mezcla sintética de ambas tablas).

Cabe indicar, finalmente, que el análisis basado en el método de formación del complejo mixto presenta diversas ventajas sobre el de protonización: a) Mayor sensibilidad, puesto que su sensibilidad, expresada en términos del coeficiente de absorción molar asciende a  $(8,3 \pm 0,2) \cdot 10^4$  mo-

les<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> mientras que para la reacción de protonización dicho coeficiente es del orden de  $(5,73 \pm 0,07) \cdot 10^4$  moles<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

b) Mayor especificidad, debido a que el Arsenazo I no interfiere y el Arsenazo III sólo lo hace para contenidos del mismo superior al 40 % (en la reacción de protonización los bis-azoarsenazos se comportan de manera muy semejante, al igual que ocurre con los monoazoarsenazos isómeros considerados).

#### BIBLIOGRAFIA

1. SAVVIN, S. B.; *Reactivos orgánicos del grupo de Arsenazo III*, Atomizdat, Moscú (1971).
2. SAVVIN, S. B., PROPTSOVA, R. F. y OKHANOVA, L. A.; *Zh. Analit. Khim.*, **24**, 1634 (1969).
3. PÉREZ BUSTAMANTE, J. A.; *Mikrochim. Acta*, 447 (1971).
4. PÉREZ BUSTAMANTE, J. A.; Tesis doctoral, Madrid, 1967.
5. PRIETO JIMENO, L.; tesina de licenciatura, Madrid, 1973.
6. PÉREZ BUSTAMANTE, J. A. y BURRIEL MARTÍ, F.; *Inf. Quím. Anal.*, **22**, 31 (1968).
7. PÉREZ BUSTAMANTE, J. A. y PARELLADA BELLOD, R.; *An. Quím.*, **64**, 213 (1968).
8. PÉREZ BUSTAMANTE, J. A. y BURRIEL MARTÍ, F.; *Inf. Quím. Anal.*, **22**, 25 (1968).
9. PÉREZ CONDE, M. C.; Tesis Doctoral, Madrid, 1979.
10. PÉREZ BUSTAMANTE, J. A. y BURRIEL MARTÍ, F.; *Anal. Chim. Acta*, **37**, 49 (1967).
11. ALVAREZ JIMÉNEZ, M. D.; Tesis doctoral, Madrid, 1975.
12. ALVAREZ JIMÉNEZ, M. D. y PÉREZ BUSTAMANTE, J. A.; *An. Quím.*, **73**, 978 (1977).
13. ASMUS, E.; *Z. Anal. Chem.*, **178**, 104 (1960).
14. MARCUS, Y.; *Isr. J. Chem.*, **5**, 143 (1967).
15. MARTELL, A. E. y CALVIN, M.; *Chemistry of the metal Chelate Compounds*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. (1952).
16. SOMMER, L.; *Z. Anal. Chem.*, **187**, 7 (1962).
17. SOMMER, L.; *Z. Anal. Chem.*, **187**, 263 (1962).
18. SOMMER, L.; *Z. Anal. Chem.*, **163**, 413 (1958).
19. LISKA, M. y PLISKO, E.; *Sb. Prac. Chem. Fak. Sloven. Flasokey Tech.*, **87** (1961).
20. FLASCHKA, H. A. y BARNARD, A. J. Jr.; *Chelates in Analytical Chemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York (1967).
21. MUK, A. y RADOSAVLJEVIC, R.; *Croat. Chem. Acta*, **39**, 1 (1967).