

CDU : 66.02 : 546.265 + 543.254

DETERMINACION DEL Co (II) Y Co (III) EN LICORES CARBONATO-AMONICAL

C. Dr. Alina Marañón Reyes, Profesor Auxiliar, J' Dpto. Química Analítica, Universidad de Oriente

C. Dr. Jesús Alpízar, Profesor Titular, Dpto. Química Analítica, Universidad de la Habana

RESUMEN

Se elaboran dos métodos analíticos para la determinación de cobalto (II) en licores carbonato-amoniacoal de la empresa "Comandante René Ramos Latour" de Nicaro, Holguín. La cantidad de cobalto (III) se calcula a partir del cobalto total que se obtiene por el método establecido.

La determinación de cobalto (II) se realiza mediante la valoración potenciométrica a corriente nula e impuesta en medio amoniacoal con hexacianoferrato (III) de potasio como agente oxidante.

Se comprueba que en estos licores la concentración de cobalto disminuye con el tiempo.

INTRODUCCION

Actualmente existe gran interés científico y técnico en determinar no sólo la concentración de los elementos en las muestras objeto de estudio, sino también establecer el estado de oxidación de los iones en solución y la proporción relativa en que los mismos se encuentran en las muestras analizadas, lo cual puede tener gran aplicación en procesos extractivos.

Por las peculiaridades del sistema Co(III) / Co(II), generalmente se presentan dificultades para la determinación de estos iones como tales cuando están juntos en solución; dicha determinación, sin embargo, resulta en muchos casos indispensable, fundamentalmente en procesos minero-metalúrgicos; al efecto, por perspectivas de desarrollo de la Empresa "Comandante René Ramos Latour" de Nicaro, Holguín, se hace necesario estudiar la determinación cuantitativa de Co(II) en soluciones que contienen Co(III) para lo cual se selecciona, por su simplicidad y rapidez, el método potenciométrico de análisis.

ABSTRACT

Two analytic methods were elaborated for the determination of cobalt (II) in carbonato-amoniacoal liquors from the "René Ramos Latour Plant" in Nicaro, Holguín.

The cobalt (II) determination was realized through potentiometric valuation, using classic and imposed current in ammoniacal medium, with $K_3Fe(CN)_6$ as oxidizing agent.

It is confirmed that, in these liquors, the amount of cobalt (II) that can be valued through the proposed methods, decreases with time.

Entre los métodos potenciométricos, las valoraciones redox, a corriente nula e impuesta, permiten determinar la concentración del Co(II) en solución.

El objetivo del presente trabajo es desarrollar métodos de análisis para la determinación de Co(II) en licores carbonato-amoniacoal de la empresa "Comandante René Ramos Latour" de Nicaro, Holguín. Estos licores pueden contener otros elementos que frecuentemente se encuentran en los productos de la industria niquelífera cubana.

Para realizar las determinaciones se escoge el hexacianoferrato (III) de potasio como agente valorante, ya que el mismo da buenos resultados para la determinación de Co(II) en medio amoniacoal [1, 2] tanto a corriente nula como impuesta; además este medio es el idóneo para analizar las muestras objeto de estudio. Para poder aplicar este método a dichos licores es necesario conocer cómo influyen, entre otros, elementos tales como: Fe(III), Cr(III) y

Ni(II). Se comprobó que en las relaciones de concentración que aparecen en estas muestras los mismos no interfieren [3].

Todo lo antes expuesto permite aplicar el método mencionado a las muestras de licor.

PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE RESULTADOS

Equipos:

pHmetro Radiometer, modelo 26 con escala expandida para catorce intervalos y apreciación de $\pm 0,5$. Polarizador metrohm, modelo E 456, con un intervalo de corriente entre 0,01 y 20 μA .

Electrodos: Electrodos de platino contruidos en el laboratorio con alambre de platino, superficie expuesta de 0,66 cm^2 y contacto de mercurio. Electrodo de calomel saturado construido en el laboratorio con una resistencia mayor que 300 ohm; el valor de su potencial se verificó adecuadamente.

Reactivos: Los que se utilizan son de calidad "puro para análisis" y el agua bidestilada. Solución 0,1 M de hexacianoferrato (III) de potasio, la molaridad de la solución se determina con trióxido de arsénico utilizando indicación potenciométrica. Solución estándar de cobalto (II) que contiene 0,580/mg/ml de cobalto. La estandarización se realiza por cuatro métodos diferentes y se comparan los resultados estadísticamente para determinar si existen o no diferencias significativas entre sus medias para un nivel de significación de 0,05 [4].

Para realizar la valoración se procede según la siguiente técnica operatoria: Se toma una alícuota de 50 ml de la muestra de licor; se completa a 100 ml con agua destilada y se valora con solución de hexacianoferrato (III) de potasio 0,1 M. Se utiliza un electrodo de platino y otro de calomel saturado.

Después de cada valoración debe efectuarse la limpieza del electrodo de platino sumergiéndolo en solución de ácido clorhídrico diluido durante un minuto aproximadamente, según se recomienda para esta valoración [1].

Previamente se realizaron experimentos que demuestran la no interferencia del oxígeno disuelto, por lo que se trabaja en presencia del mismo.

Se utilizaron muestras de licores correspondientes a la 1ra, 2da y 3ra etapa de lixiviación, así como del sistema de lavado (SL).

En la Figura 1 se representan las curvas de valoración correspondientes a muestras de licor fresco. Ambas curvas tienen la forma típica esperada y el punto final puede ser determinado gráficamente o por los métodos de cálculo convencionales.

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 1 para muestras frescas y con 24 horas de envejecimiento.

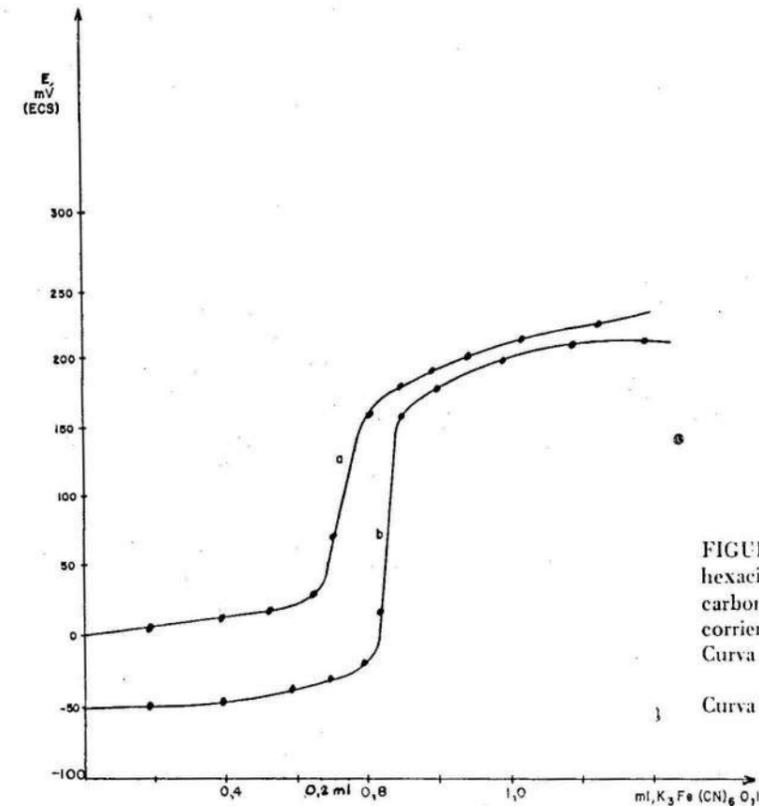


FIGURA 1. Determinación de cobalto (II) con hexacianoferrato (III) de potasio en licores carbonato-amoniacoales por potenciometría a corriente nula (i = 0). Curva a. Valoración de una muestra de licor de la segunda etapa de lixiviación. Curva b. Valoración de una muestra de licor del sistema de lavado.

TABLA 1. Determinación de cobalto (II) en muestras de licores carbonato-amoniacal por potenciometría $i = 0$.

| Etapa de lixiviación | Muestra no. | Contenido total de Co g/l | Tiempo de envejecimiento en horas | Contenido (X) de Co(II) | | Sr % | ΔX |
|----------------------|-------------|---------------------------|-----------------------------------|-------------------------|----------------------|------|------------|
| | | | | n | V | | |
| 1 | 1 | 0,150 | 24 | 3 | $2,3 \times 10^{-5}$ | 3,5 | 0,010 |
| | | | | 3 | 1×10^{-5} | 3,2 | 0,007 |
| 2 | 2 | 0,154 | 24 | 5 | $8,5 \times 10^{-7}$ | 1,02 | 0,001 |
| | | | | 3 | 5×10^{-6} | 3,6 | 0,005 |
| 3 | 3 | 0,152 | 24 | 5 | $1,5 \times 10^{-6}$ | 0,94 | 0,002 |
| | | | | 3 | 2×10^{-7} | 0,36 | 0,001 |
| 1 | 1 | 0,137 | 24 | 3 | $2,6 \times 10^{-6}$ | 1,8 | 0,004 |
| | | | | 3 | 3×10^{-5} | 7,9 | 0,010 |
| 2 | 2 | 0,158 | 24 | 5 | $3,3 \times 10^{-7}$ | 0,66 | 0,001 |
| | | | | 3 | 1×10^{-6} | 1,9 | 0,002 |
| 3 | 3 | 0,142 | 24 | 5 | $2,5 \times 10^{-7}$ | 0,46 | 0,001 |
| | | | | 3 | 3×10^{-6} | 1,4 | 0,004 |
| 1 | 1 | 0,145 | 24 | 3 | 6×10^{-6} | 4,7 | 0,006 |
| | | | | 3 | $1,2 \times 10^{-5}$ | 8,2 | 0,008 |
| 2 | 2 | 0,126 | 24 | 5 | 3×10^{-6} | 3,7 | 0,002 |
| | | | | 3 | 4×10^{-5} | 8,2 | 0,015 |
| 3 | 3 | 0,102 ³ | 24 | 5 | $7,5 \times 10^{-7}$ | 0,94 | 0,004 |
| | | | | 3 | 1×10^{-6} | 3,03 | 0,002 |
| 1 | 1 | 0,152 | 24 | 3 | $2,8 \times 10^{-5}$ | 4,6 | 0,013 |
| | | | | 3 | $1,2 \times 10^{-6}$ | 1,4 | 0,003 |
| 2 | 2 | 0,121 | 24 | 5 | 1×10^{-7} | 0,37 | 0,001 |
| | | | | 3 | $6,8 \times 10^{-6}$ | 4,27 | 0,006 |

Los datos correspondientes a cobalto total se obtienen aplicando el método establecido por la norma sectorial correspondiente [4].

Sobre la base de los resultados que se presentan en la Tabla 1 se evidencia que el cobalto (II) está presente en todas las etapas del proceso de lixiviación; además, que el cobalto (II) se transforma con el tiempo, de una forma valorable con hexacianoferrato (III), de potasio a otra no valorable.

Las dispersiones son del orden de 10^{-5} - 10^{-7} y los coeficientes de variación (%) están en un intervalo amplio de valores, excepto en algunos casos aislados los mismos no sobrepasan el 5%.

Después de las 24 horas la estabilización del potencial durante la valoración es muy lenta, lo que dificulta el trabajo. Las determinaciones, sin embargo, se pueden realizar con efectividad utilizando la potenciometría a corriente impuesta ($i \neq 0$). Se utilizan dos electrodos idénticos de platino y una corriente de polarización de $5 \mu A$ [2] con lo cual se acelera el proceso de valoración debido a una más rápida estabilización del potencial.

En la Figura 2 se muestran las curvas de valoración. Estas son semejantes a las curvas teóricas características para la valoración de un sistema irreversible con otro reversible [5].

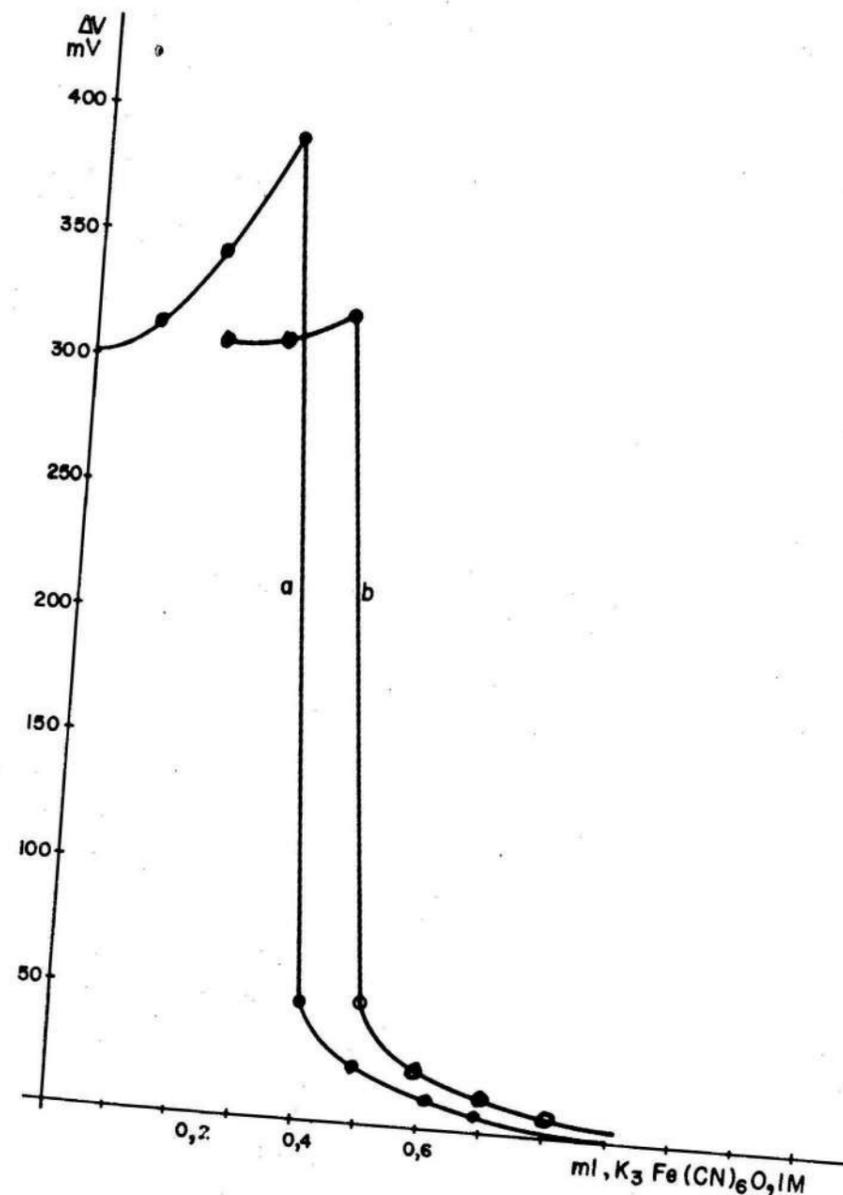


FIGURA 2. Determinación de cobalto (II) con hexacianoferrato (III) de potasio en licores carbonato-amoniacales por potenciometría $i \neq 0$
 Curva a. Valoración de una muestra de licor de 1ra etapa de lixiviación.
 Curva b. Valoración de una muestra de licor del sistema de lavado.

En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos

TABLA 2. Determinación de cobalto (II) en muestras de licores carbonato-amoniaco por potenciometría $i \neq 0$.

| Etapa de lixiviación | Co total g/l | Co (II) g/l encontrado \bar{X} | V | S % | ΔX |
|----------------------|------------------|----------------------------------|----------------------|----------|------------|
| 1ra | 0,150 | 0,035 | 1×10^{-6} | 2,8 | 0,002 |
| 2da | 0,137 | 0,058 | $2,5 \times 10^{-6}$ | 2,7 | 0,004 |
| 3ra | 0,145 | 0,035 | 1×10^{-6} | 2,8 | 0,002 |
| SL | 0,152 | 0,023 | 3×10^{-7} | 2,3 | 0,001 |
| SL | 0,101 | 0,012 | 1×10^{-7} | 2,6 | 0,001 |
| n = 3; | $\alpha = 0,05;$ | $i = 5 \mu A;$ | envejecimiento | 48 horas | |

Si comparamos estos resultados con los de la Tabla 1 se observa que la concentración de cobalto (II) continúa disminuyendo con el tiempo.

A las 24 horas la concentración de cobalto (II) disminuye entre 20 y 60 % del valor inicial y hasta 80 % después de 48 horas de la toma de la muestra, llegando incluso a no poder detectarse la presencia de cobalto (II) en los licores de más baja concentración de cobalto. En licores con más de un año de envejecimiento no se detecta cobalto (II) en las muestras analizadas.

TABLA 3. Determinación de cobalto (II) con hexacianoferrato (III) de potasio en muestras de licor con adición de solución estándar de cobalto (II).

| Etapa de lixiviación | Co II g/l Añadido | Co II g/l Encontrado | i μA | Error absoluto g/l | Relativo % |
|----------------------|-------------------|----------------------|-----------|--------------------|------------|
| 2da | 0,147 | 0,142 | 0 | - 0,005 | - 3,4 |
| SL | 0,128 | 0,131 | 0 | - 0,003 | + 2,3 |
| 2da | 0,138 | 0,140 | 5 | + 0,002 | + 1,4 |
| SL | 0,126 | 0,130 | 5 | + 0,004 | + 3,1 |

n = 5; $\alpha = 0,05$

Como se observa es posible realizar la determinación tanto a corriente nula como impuesta, pues en ambos casos se obtienen resultados satisfactorios.

La disminución de la cantidad de cobalto (II) valorable podría deberse a tres causas: por la oxidación del $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ a $[Co(NH_3)_6]^{3+}$; la existencia de este último en los licores ha sido comprobada [6]; por la formación de complejos peroxopentamín cobalto (II) [7] o por equilibrios que existen entre los complejos de cobalto del tipo

Al realizar las valoraciones con adición de solución estándar de cobalto (II) a las muestras de licor se observa que si la valoración se realiza en presencia de oxígeno disuelto los errores alcanzan hasta - 15 %; cuando se elimina el oxígeno disuelto por medio de una corriente de nitrógeno purificado los resultados son satisfactorios, según se presentan en la Tabla 3.

$[Co(NH_3)_n]^{2+}$ donde n = 4 o 5 los cuales no se oxidan adecuadamente con hexacianoferrato (III) de potasio [8].

Los peroxocomplejos $[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5]^{2+}$ se forman por oxigenación del pentamín cobalto (II) en soluciones acuosas de amoníaco [7] mediante un proceso reversible; sin embargo, en el presente trabajo se comprobó que al pasar una corriente de nitrógeno gaseoso a la muestra de licor no se altera la concentración del cobalto valorable.

De lo antes expuesto se puede inferir que no es la formación de los peroxopentamín cobalto (II) la que provoca la disminución de la concentración del cobalto (II) valorable en la solución.

Los licores tienen una alta concentración de amoníaco, entre 60 y 85 %, por lo que la formación de complejos amoniacales de cobalto (II) con un número de ligandos menor de 6 es poco probable y no debe afectar la determinación.

Al tomar dos alícuotas de 50 ml de licor en dos frascos y en uno de ellos pasar una corriente de nitrógeno durante 5 minutos, sellándose luego ambos adecuadamente, y al cabo de 24 horas realizar las valoraciones correspondientes, se encuentra que la cantidad de cobalto (II) valorable no varía en la muestra tratada con nitrógeno y en la otra muestra en cambio ha disminuido. Todo lo antes expuesto permite inferir que la causa fundamental de la disminución de la cantidad, de cobalto (II) valorable es la oxidación $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ por el oxígeno disuelto.

CONCLUSIONES

- Fueron elaborados dos métodos potenciométricos ($i = 0$) e ($i \neq 0$) que permiten, por primera vez, determinar el contenido de cobalto (II) en los licores de carbonato-amoniaco de la empresa "Comandante René Ramos Latour" de Nicara, Holguín.
- Se demuestra, mediante la aplicación de los métodos elaborados para la determinación de cobalto (II) en licores de carbonato-amoniaco, la disminución de su concentración con el tiempo.

REFERENCIAS

- MARAÑÓN, A. y J. CIHALIK: "Determinación de cobalto por oxidación de aminocomplejos I. Uso del método potenciométrico en valoraciones en medio alcalino". *Revista Científica Química*, Universidad de Oriente (0-0276), no. 1, 40 (1976).
- MARAÑÓN, A. y J. CIHALIK: "Determinación bipotenciométrica de cobalto (II)". *Revista Científica*, Universidad de Oriente (Serie de Ciencias Nat. y Mat.) no. 2, 42 (1978).
- MARAÑÓN, A.: "Estudio sobre la valoración potenciométrica redox del Co(II) y su determinación en presencia de otros iones". Tesis de Candidatura, Universidad de Oriente (1983).
- NS 01-06-02 (1974).
- CHARLOT, G., J. BADOZ-LAMBLING y B. TREMILLON: *Les reactions electrochimiques*. Masson et Cie editurs, Paris, 1959.
- ALFONSO OLMO, E.: "Separación del ion hexamino de cobalto III de soluciones amoniacales". Memoria VII Seminario Científico CENIC, p. 537, 1980.
- SIMPLICIO, J. y R. G. WILKINS: "The uptake of oxygen by ammoniacal cobalt (II) solutions". *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1325 (1969).
- MC CALLUM, K. J. y S. A. HOSLOWSKY: "The Nonexchange of Radioactive Cobalt between Hexamino Cobaltic and Cobaltous Chlorides". *J. Chem. Phys.* **16**, 254 (1948).