

En la Figura 4 se observa una relación lineal entre ambas magnitudes, lo cual está de acuerdo con lo establecido por Ilkovic [2] para los procesos difusivos.

Se escoge el intervalo de concentraciones señalado debido a la posibilidad de aplicar este método a muestras de minerales cubanos.

CONCLUSIONES

Las ondas extremas que se observan en los polarogramas obtenidos en las condiciones experimentales señaladas corresponden respectivamente a la oxidación y reducción del complejo cobalto II -o-fenilendiamina.

Cuando se utiliza la segunda onda catódica, en las condiciones dadas, el cobalto es determinable cuantitativamente en el intervalo de pH comprendido entre 5,7 y 6,9 y en un intervalo de concentración comprendido entre $0,5 \times 10^{-4}$ M y $4,5 \times 10^{-4}$ bajo las condiciones especificadas.

REFERENCIAS

1. DUFF, E. J.: "Complexes of the Benzenediamines. Part I. Some Complexes of Cobalt(II), Nickel(II), and Copper(II) with Benzene-1,2-diamine". Journal of the Chemical Society no. 2, pp. 434-437, 1968.
2. HEYROSKY, J.: Principles of Polarography. Publishing House of the Czechoslovak. Academy of Sciences. Praga, 1965.

ABREVIATURAS

$E_{1/2}$ = potencial de media onda

V vs. E.S.C. = volt contra electrodo saturado de calomel.

CDU: 543.42:547.466.26 (729.1)

EXTRACCION DE NIQUEL (II) Y COBALTO (II) CON ACIDO CAPRILICO EN PRESENCIA DE 2- PICOLINA

RESUMEN

Se estudió la distribución de ácido caprílico entre fase acuosa y cloroformo para conocer su estado de asociación en fase orgánica, en un rango de concentraciones de 0,05-1,2 mol/l. El disolvente utilizado fue cloroformo y como resultado se comprobó que el ácido está parcialmente dimerizado, lo que se comprobó por espectroscopia IR. Se determinó la constante de distribución de la 2-picolina realizando un estudio similar al ácido, con lo que se comprobó que el proceso transcurre mediante una distribución física. Se investigó la influencia de la amina en la distribución del ácido concluyéndose que mejora la capacidad de extracción de este. Se estudió la extracción de níquel(II) y cobalto(II) usando como extrayente ácido caprílico y 2-picolina en cloroformo, comprobándose que dicho sistema presenta posibilidades para la separación parcial de ambos metales.

REVISTA MINERIA Y GEOLOGIA, 3-84

ЭКСТРАКЦИЯ НИКЕЛЯ /II/ И КОБАЛЬТА /II/ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
КАПРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ 2-ПИКОЛИНА

Резюме

Изучено распределение каприловой кислоты между водной фазой и хлороформом с целью определения степени ассоциации в органической фазе, интервал концентрации был 0,05-1,2 мол/л.

В качестве растворителя был использован хлороформ.

Экспериментально выявлено, что кислота в растворе частично димеризуется. Этот факт проверялся методом ИК спектроскопией. Была определена константа распределения 2-пиколина по аналогичной методике, из чего следует, что процесс осуществляется по физическому распределению.

Сделан вывод о том, что присутствие аминов улучшает экстрагирующие свойства каприловой кислоты.

Была изучена экстракция никеля /II/ и кобальта /II/ с использованием каприловой кислоты и 2-пиколина в хлороформе, сделан вывод, что эту систему можно использовать для частичного выделения обоих металлов.

NICKEL (II) AND COBALT (II) EXTRACTION WITH
CAPRILIC ACID IN PRESENCE OF 2-PICOLINE

ABSTRACT

This work deals with a study of the distribution of caprylic acid between watery phase and chloroform, so as to

know their association state in organic phase, in a concentration range from 0,05-1,2 mol/l .

The diluent used was chloroform, and as a result, it was proved that the acid is partially dimerized. It was corroborated through IR spectroscopy. It was also determined the distribution constant 2-picoline, by carrying out a study similar to that of the acid. By so doing, it was proved that the process develops through a physical distribution. It was investigated the influence of amine on the acid's distribution, concluding that amine improves its extraction. Besides, it was studied the nickel (II) and cobalt(II) extraction, using caprylic acid 2-picoline in chloroform, as extracting substance. Thus, it was proved that such system presents the possibility of partial separation of both metals.

EXTRACCION DE NIQUEL (II) Y COBALTO (II)
CON ACIDO CAPRILICO EN PRESENCIA DE 2-PICOLINA

Lic. Blanca Hernández Martínez, Asistente

Lic. Eumelia Garnica Hernández, Profesor Auxiliar

Lic. Gisela Peralta Meseguer, Instructor Graduado

Técnico Francisco Abreu Liste

Departamento de Química Inorgánica y Analítica
de la Universidad Central de Las Villas

En trabajos anteriores se estudió la extracción de Ni(II) y Co(II) con el sistema ácido caprílico-2 picolina-cloroformo. Dada la importancia práctica de estos metales y teniendo en cuenta que este extrayente presenta posibilidades para su separación [1], es objetivo de este trabajo la determinación de la composición y estructura de los complejos extraídos.

En la literatura se han realizado estudios similares con otros extrayentes, obteniendo diferentes resultados de acuerdo con el sistema utilizado [2, 8].

DESARROLLO

Como reactivos básicos se usaron ácido caprílico, 2-picolina y cloroformo puros para análisis.

En la determinación del número de iones hidrógeno intercambiados en el proceso de extracción se utilizó una solución clorofórmica 1 M de ácido caprílico y 0,5 M de 2-picolina, como extrayente.

Como solución acuosa usamos soluciones 10^{-3} de Ni(II) y Co(II), respectivamente. El pH de estas soluciones se reguló con KOH o HNO_3 . Para determinar el número de moléculas de amina coordinadas al complejo se utilizaron como extrayentes soluciones clorofórmicas en las cuales la concentración de amina varía en el rango de 0,05 a 1,2 mol/l, manteniéndose la concentración del ácido constante e igual a 1 M. Las soluciones acuosas contenían Co(II) o Ni(II) en concentraciones próximas a 10^{-3} M y un sistema buffer ($\text{CH}_3\text{COOH-NaOH}$) para fijar el pH al valor de 4 para el Co(II) y 4,4 para el Ni(II) (pH de semiextracción de ambos metales).

Para realizar las extracciones se pusieron en contacto ambas fases en un embudo separador y se agitaron durante 15 minutos. Se separaron las fases y se determinó la concentración del metal en un fotocolorímetro FBK-MT. Para el Co(II) se utilizó como reactivo específico nitroso-R-sal y para el Ni(II) se usó dimetilglioxima [9].

Se registró el espectro de ambos extractos en la región visible a concentraciones del metal en la fase acuosa de 10^{-1} , 10^{-2} y 10^{-3} M, usando un espectrofotómetro UV-VIS SPEKORD-SP 600.

Se registró el espectro IR de los extractos y de las sustancias iniciales (ácido caprílico y 2-picolina) en un espectrofotómetro SP-2000 FYE-UNICAM, usando el método capilar.

Los datos obtenidos en el estudio de la distribución de los metales a diferentes pH permitieron determinar el número de iones hidrógeno que participan en la reacción de intercambio durante la extracción de estos, mediante la pendiente de la recta obtenida al representar gráficamente log D contra el pH de equilibrio de la fase acuosa, la cual resultó próxima a 2 para el cobalto y 1 para el níquel (Tabla 1).

En el estudio del número de moléculas de amina coordinadas se obtuvieron los datos que se presentan en las Tablas 2 y 3. Al representar gráficamente el log D contra log concentración de amina, se obtuvieron líneas rectas que no pasan por el origen y cuyas pendientes son 0,91 para el níquel(II) y 0,94 para el cobalto(II), lo que nos permite suponer la presencia de una molécula de amina coordinada a ambos complejos.

Para tener elementos sobre la estructura de los complejos en solución, se registraron los espectros de los extractos en la región VIS. En el espectro del extracto de cobalto aparece una banda ancha con máximo de absorción a $542 \mu\text{m}$, mientras que en el de Ni(II) aparecen dos bandas a 398 y $675 \mu\text{m}$. En ambos casos estos valores están de acuerdo con los que se reportan en la literatura para los complejos octaédricos de estos metales [10].

Para diferentes concentraciones en dichos espectros se comprobó el cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer, lo que indica que existe una sola especie estable en solución.

De acuerdo con los datos obtenidos podemos suponer que la extracción de Ni(II) y de Co(II) con mezcla estudiada ocurre mediante el siguiente equilibrio:

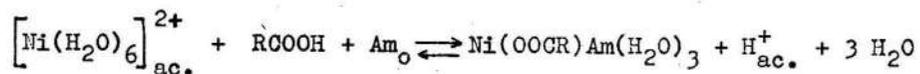
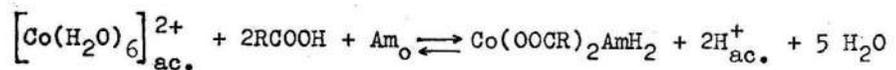


TABLA 1. Determinación del número de iones caprilato presentes en los complejos de níquel(II) y cobalto(II) extraídos con ácido caprílico y 2-picolina en cloroformo.

Metal	pH de equilibrio	D	log D	m = $\frac{[\text{RCOO}^-]}{\text{Me}}$
Co	4,60	1,69	0,2278	2,20
	4,70	1,62	0,2095	
	5,10	1,87	0,2718	
	5,39	2,24	0,3502	
	5,40	3,09	0,4899	
Ni	4,2	101,02	2,0043	0,90
	4,4	97,80	1,9903	
	4,5	95,60	1,9804	
	4,7	87,70	1,9430	
	4,8	81,80	1,9127	
	4,9	87,90	1,9439	

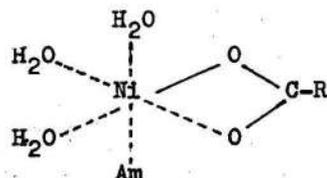
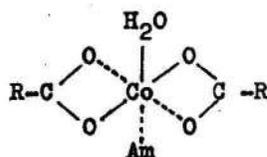
TABLA 2. Determinación del número de moléculas de 2-picolina coordinadas al complejo de Ni(II).

$C_{\text{Am inic.}}$ (mol/l)	Log C_{Am}	$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{org.}}$ $\times 10^{-4}$ (g/l)	$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{ac.}}$ $\times 10^{-3}$ (g/l)	$D \cdot 10^{-2}$	log D
0,0500	-1,31	6,90	1,20	57,50	-1,76
0,0960	-1,02	5,20	1,37	37,95	-1,58
0,1938	-0,72	3,00	1,59	18,86	-1,28
0,3038	-0,52	2,20	1,67	13,17	-1,12
0,4076	-0,40	5,00	1,39	35,97	-1,56
0,4929	-0,31	2,60	1,63	19,11	-1,28
0,5995	-0,23	3,30	1,56	21,15	-1,33
1,0037	0,00	1,10	1,78	6,18	-1,79
1,1859	0,07	0,80	1,81	4,42	-1,65

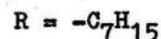
TABLA 3. Determinación del número de moléculas de 2-picolina coordinadas al complejo de Co(II).

$C_{\text{Am inic.}}$ (mol/l)	Log C_{Am}	$[\text{Co}^{2+}]_{\text{org.}}$ $\times 10^{-3}$ (g/l)	$[\text{Co}^{2+}]_{\text{ac.}}$ $\times 10^{-3}$ (g/l)	$D \cdot 10^{-2}$	Log D
0,0500	-1,3100	4,0	52,8	7,50	1,13
0,1938	-0,7100	4,0	52,8	7,50	1,13
0,3038	-0,5200	2,0	54,8	3,60	1,45
0,4929	-0,3100	2,0	54,8	3,60	1,45
0,5995	-0,2200	9,8	47,0	20,85	1,68
0,7871	-0,1000	11,6	45,2	25,66	1,59
1,0037	0,0013	7,8	49,0	15,91	1,798
1,1859	0,0740	17,2	39,6	43,43	1,362

El análisis del espectro IR de los extractos permitió corroborar la presencia del ácido en los complejos extraídos, ya que muestran la señal característica de las vibraciones de valencia del grupo carbonilo ($\nu_{C=O}$) en 1720 cm^{-1} . Además, comprobamos mediante esta técnica la presencia de agua coordinada por la señal ν_{OH} 1595 cm^{-1} . Sobre la base de todos los datos anteriormente expuestos podemos suponer que los complejos extraídos presentan las estructuras octaédricas siguientes:



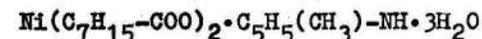
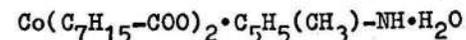
donde: Am = 2-picolina



CONCLUSIONES

1. Se determinó que el número de iones caprilato presentes en el complejo extraído de cobalto(II) con ácido caprílico-2-picolina-cloroformo es de 2.
2. En el complejo de níquel(II) se estableció que el número de iones caprilato es igual a la unidad para el sistema empleado.
3. Se determinó que el número de moléculas de 2-picolina coordinadas en los complejos de ambos metales es igual a 1.

4. Tomando como base las determinaciones físico-químicas realizadas proponemos que la extracción ocurre mediante la formación de complejos octaédricos de ambos metales con las siguientes composiciones:



REFERENCIAS

1. HERNANDEZ, B. y otros: "Extracción de níquel(II) y cobalto(II) con ácido caprílico en presencia de 2-picolina". Dpto. Química Inorgánica y Analítica, Universidad Central de Las Villas (Archivo).
2. PYATNITSKY, I. V. y otros: "Extracción de aminocomplejos de metales con ácidos monocarboxílicos alifáticos". *Revista Anal. Quím.*, 28, 1696, 1973.
3. PYATNITSKY, I. V. y otros: "Extracción de aminocomplejos de metales con ácidos monocarboxílicos alifáticos". *Revista Anal. Quím.*, 28, 1991, 1973.
4. PYATNITSKY, I. V. y otros: "Extracción de aminocomplejos de metales con ácidos monocarboxílicos alifáticos". *Revista Anal. Quím.*, 26, 683, 1971.
5. PYATNITSKY, I. V. y otros: "Extracción de aminocomplejos de metales con ácidos monocarboxílicos alifáticos". *Revista Anal. Quím.*, 26, 1247, 1971.
6. PYATNITSKY, I. V. y otros: "Extracción de aminocomplejos de metales con ácidos monocarboxílicos alifáticos". *Revista Anal. Quím.*, 28, 42, 1973.

7. PYATNITSKY, I. V. y otros: "Extracción de aminocomplejos de metales con ácidos monocarboxílicos alifáticos". Revista Anal. Quím. 28, 2317, 1973.
8. SUKHAN, V. V. y otros: "Extracción de aminocomplejos de metales con ácidos monocarboxílicos alifáticos". Revista Anal. Quím., 29, 1690, 1974.
9. SANDELL, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, third edition, Interscience Publishers Ltd., 415-420, 665-674, New York, 1959.
10. COTTON, F. A. y G. WILKINSON: Advanced Inorganic Chemistry, second edition, E. R., Instituto del Libro, 871, La Habana, 1966.

GDU: 549.311:543.8:553.311 (729.1)

NUEVOS METODOS DE DETERMINACION DE HIERRO EN MINERAL LATERITICO

RESUMEN

En el presente trabajo se proponen tres métodos de determinación de hierro en mineral laterítico, basados en la valoración del mismo volumétricamente con EDTA, utilizando Tiron como indicador, potenciométricamente con EDTA y potenciométricamente con dicromato de potasio.

Los métodos propuestos fueron aplicados a muestras de mineral laterítico y los resultados fueron comparados entre ellos y con los resultados de la valoración usual de Fe(II), usando dicromato de potasio y difenilamina sulfonato de sodio como indicadores, a través del análisis de dispersión simple. No se encontraron diferencias significativas entre las medidas obtenidas por los métodos antes mencionados.

REVISTA MINERIA Y GEOLOGIA 3-84