

DETERMINACIÓN DE COBALTO EN COMPLEJOS AMINADOS DE COBALTO (III)

J. GUTIÉRREZ Y J. A. CASTILLO

Desarrollo Agropecuario del País y Dpto. de Química General. Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ciudad de la Habana, Cuba.

Recibido: 29 de Septiembre de 1975.

ABSTRACT. An analytical method has been developed which implies the destruction of Co^{3+} ammine complexes in an alkaline medium with a further dissolution in an acid medium (H_2SO_4). The Co (II) solution is analyzed by three different methods: complexometric (EDTA + murexide), iodometric and spectrophotometric (Nitrose R - salt). These methods are compared according to their repeatability and their ease of operation. The complexometric method is recommended because there are no metallic interferences and the initial cobalt amount is high.

RESUMEN: Se elaboró una metodología analítica que implica la destrucción de los complejos aminados de Co^{3+} en medio alcalino con posterior disolución en medio ácido (H_2SO_4), esta disolución resultante de Co (II) se analiza por tres métodos diferentes: complejométrico (EDTA y murexida), iodométrico y espectrofotométrico (sal de nitroso —R). Estos son discutidos de acuerdo a su repetibilidad y facilidad de operación, recomendándose el método complejométrico para este caso específico, donde no existen interferencias metálicas y la cantidad de cobalto inicial es alta.

INTRODUCCIÓN

Tras un análisis de la literatura revisada se decidió aplicar el método de Laitinen y Burdett.¹ Estos autores descomponen la muestra por ignición hasta formación de óxido seguido de una fusión con $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. No creemos que este método de ataque sea el que mejor se ajuste a nuestras condiciones.

Es importante hacer notar que la solución de este problema analítico reside, principalmente, en encontrar la mejor forma de destruir los complejos y llegar a obtener una disolución de Co (II) en medio ácido. Una vez conseguido esto, las posibilidades de análisis aumentan considerablemente. Es por ello que el objetivo principal de este trabajo es lograr la destrucción óptima de los complejos (disolución de Co (II)) y determinación del cobalto en la misma.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los complejos que se utilizaron en el desarrollo de este trabajo fueron el carbonato de hexamino Co (III) y el carbonato de hidroxipentamino Co (III) obtenidos según Castillo y Gutiérrez.²

Destrucción óptima de los complejos.

Se realizaron varias experiencias con la técnica de Laitinen y Burdett,¹ confrontándose diversos problemas con la destrucción y posterior fusión de los complejos.

La descomposición procedía con cierta crepitación que era relativamente controlable con un calentamiento más lento; en este paso el complejo pasó a sesquíóxido de cobalto. La fusión posterior utilizando $K_2S_2O_7$ presentó como inconvenientes la fusión incompleta y salpicadura del fundido.

Los problemas ocasionados por las salpicaduras fueron eliminados utilizando un tubo de ensayos grande, en lugar del crisol propuesto en la técnica;¹ de esta manera también se consiguió un buen reflujo de H_2SO_4 , aunque la fusión casi nunca fue lo cuantitativamente deseada, pudiéndose observar a menudo pequeñas partículas de sesquíóxido en la disolución rosada de $CoSO_4$ resultante.

Posteriores experiencias, en las que se destruyeron los complejos en medio ácido, tampoco dieron los resultados esperados, por lo que se procedió a desarrollar un ataque en medio básico con una disolución de NaOH a ebullición sobre los complejos produciéndose un precipitado negro, el cual se disolvía al acidificar el medio (H_2SO_4), para rendir entonces una disolución transparente de sulfato de Co (II). Se pudo apreciar que el envejecimiento del precipitado dificultaba la posterior disolución de éste con el H_2SO_4 .

La técnica que proponemos es la siguiente:

Se pesa una cantidad del complejo que contenga aproximadamente 100 mg de cobalto y se disuelve en 50 ml de H_2O . Se trasvasa a un balón al cual se le han añadido unas perlas de vidrio, se añaden 10 ml de NaOH 20% (m/v) se calienta primero suavemente agitándolo y luego a ebullición hasta que cese el desprendimiento de NH_3 y esté formado el precipitado negro.

Se conecta entonces el condensador de bolas y, continuando el calentamiento se añaden, lentamente, una primera porción de 15 ml de H_2SO_4 , 10 N y a los 5 ó 10, minutos otra de 5 ml. Se mantiene el reflujo hasta una disolución transparente de color rosado de $CoSO_4$, la cual se trasvasa a un volumétrico de 500 ml y se enrasa.

Determinación de cobalto en la disolución.

De la aplicación de las técnicas de Welcher³ (complejométrica) y Laitinen y Burdett¹ (iodométrica) se vio que no era necesaria seguirlas como tales por lo que

se procedió a modificar y ajustar algunos aspectos que hicieran más simple estas determinaciones. Los procedimientos que proponemos son los siguientes:

Determinación con EDTA.

Se pipetea 25 ml de la disolución de CoSO_4 en un erlenmeyer de boca ancha de 250 ml. Se agregan aproximadamente 100 ml de H_2O destilada se agita y se ajusta el pH a 6, aproximadamente con NH_3 1:1 (v/v). Se añade una pequeña cantidad del indicador de murexida (el color debe ser anaranjado brillante si el pH está correctamente ajustado).

Se comienza la valoración con EDTA normalizado⁴ haciendo pequeñas adiciones (0.2 ml) de NH_4OH 0,2N notándose cambios graduales de coloración que regresaran a su coloración inicial. Se continuará de esta forma hasta que un cambio brusco a violeta se produzca, no regresando a la coloración anaranjada al añadir un exceso NH_4OH 0,2N.

Se toma una alícuota de 200 ml de la disolución de CoSO_4 y se pasa a un erlenmeyer de boca ancha de 500 ml, se neutraliza con pequeñas porciones de KHCO_3 agitando lenta y circularmente y se añaden 5g en exceso. Se trata con 3-4 ml de H_2O_2 al 30% tomando en este paso la disolución el color verde debido al $[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$.

Después del cese de la efervescencia se lava en forma circular y se deja reposar durante 10 minutos. Al cabo de este tiempo, se calienta, agitando lentamente con adiciones (cada 3 minutos) de KHCO_3 hasta 50-60°C, entonces se deja a temperatura ambiente durante 5 minutos. Enfríese el erlenmeyer en un baño de H_2O con hielo y se añaden 5 g de KI; se agita y se neutraliza, cuidadosamente con HCl 6N, esta operación se realiza dentro del baño de hielo, se agregan 10 ml de HCl 6N en exceso y a continuación se valora en frío, con el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ estandarizado⁴ utilizando 5 ml del indicador de almidón⁴ cerca del punto final. Se recomienda la utilización de una bureta graduada de 0,02 ml como valor de la mínima división.

Determinación con Sal de Nitroso-R.

Esta técnica⁶ se aplicó según la NC 0,062 a partir de la disolución de Co (II).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizaron un total de 67 ataques sobre los complejos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{CO}_3)_3$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{CO}_3$.

Solamente se detectó reacción incompleta en cuatro ataques debido, posiblemente, a que el envejecimiento del precipitado, lo hace más resistente al ataque. Un calentamiento más prolongado, con la adición de una cantidad extra de ácido, logró completar la reacción. Una vez obtenida la disolución de CoSO_4 se realizaron, por duplicado, los análisis químicos según los tres métodos planteados.

En las Tablas I y II aparecen reflejados, respectivamente los resultados obtenidos de los análisis efectuados a una de las síntesis del $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)_2(\text{CO}_3)_3$ y otra del $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH})\text{CO}_3$, de las varias realizadas para cada producto. En ella se dan las medias de los valores obtenidos, así como los parámetros estadísticos que definen cada sistema.

TABLA I

Análisis de Co en $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{CO}_3)_3$.

Método analítico	X	R	S	Rt _{0,95}
EDTA	21,43	0,042	0,037	0,104
Sal de Nitroso -R	21,43	0,072	0,061	0,172
Iodométrico	21,49	0,084	0,075	0,215

X = Promedio de las 30 determinaciones.

R = Recorrido medio.

S = desviación típica (a partir del recorrido).

Rt_{0,95} = 95% repetibilidad (nivel de confianza 95%).

TABLA II

Análisis de Co en $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{CO}_3$.

Método analítico	X	R	S	Rt _{0,95}
EDTA	24,61	0,037	0,032	0,090
Iodométrico	24,66	0,071	0,062	0,175
Sal de Nitroso -R	24,58	0,090	0,079	0,223

X = Promedio de las 30 determinaciones.

R = Recorrido medio.

S = desviación típica (a partir del recorrido).

Rt_{0,95} = 95% repetibilidad (nivel de confianza 95%).

El cálculo estadístico se realizó siguiendo lo establecido en el procedimiento general para la evaluación estadística de los métodos de ensayo de análisis químicos, publicados por el "Instituto Cubano de Normalización Metrología y Control de la Calidad".⁶

Resultados similares dentro del rango presentado en las tablas se obtuvieron para las otras síntesis de los mismos productos.

Del análisis de los valores de las Tablas, se aprecia que el método de EDTA es ligeramente superior al método espectrofotométrico y que éste, a su vez, es superior al método iodométrico.

Con respecto a la facilidad de operación y costo, el método complejométrico también es el recomendado, el cual se ajusta perfectamente a las investigaciones posteriores a realizar en este campo, donde habrá necesidad de llevar a cabo un gran número de análisis.

CONCLUSIONES

1. Se propone un procedimiento para la destrucción de los complejos aminados de Co (III) conducente a una disolución de Co (II). Tal proceder amplía las posibilidades analíticas.

Este procedimiento fue aplicado con éxito al $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{CO}_3)_3$ y al $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{CO}_3$.

2. De los tres métodos analíticos probados, el del EDTA resultó el más adecuado desde todos los puntos de vista analizados (estadísticamente, facilidad de operación y costo), se recomienda ese método para análisis de control de cobalto en complejos aminados de Co (III).
3. En trabajos donde se requiere una gran exactitud, la metodología propuesta resulta muy provechosa, ya que parte de tres disoluciones patrones independientes $[\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y Co (II)], donde: el promedio de las tres medias halladas individualmente será el mejor valor de la magnitud.

RECONOCIMIENTO

Agradecemos al Dr. Ernesto Ledón Ramos su constante preocupación y valiosos consejos a lo largo de este trabajo.

REFERENCIAS

1. LAITINEN H. A. AND BURDETT L. W. *Anal Chem.* 23. 1268, 1951.
2. CASTILLO, J. y GUTIÉRREZ, J. Síntesis de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{CO}_3)_3$ [y $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}] \text{CO}_3$. Revista *CENIC, Ciencias Físicas* (en publicación).
3. WELCHER, F. J. *The Analytical uses of Ethylenediamine tetracetic Acid.* 230 Editorial D. Van Nostrand, 1957.
4. KOLTHOFF, I. M. AND SANDELL, E. B. *Tratado de Química Analítica Cuantitativa*, E. R. 1966.
5. Norma Cubana („”) 0062.
6. Folleto “Evaluación Estadística de los Métodos de Ensayo o de Análisis Químicos”. Instituto Cubano de Normalización Metrología y control de Calidad, 1974.