

Nuestros más sinceros agradecimientos
a nuestros Profesores Guías: Alfonso
Morales y María Inés Toral y colaboradora
Ana M. Jadue J. por la ayuda
prestada en la realización de este
trabajo.

05038

UNIVERSIDAD DE CHILE
SEDE SANTIAGO ORIENTE
BIBLIOTECA CENTRAL

Química
G 133
1975
C-1

2

DETERMINACION OXIDIMETRICA DE COBALTO (II)

DETERMINACION OXIDIMETRICA DE COBALTO (II)
oo

Introducción

La presente investigación tiene por objeto de determinar potenciométricamente cobalto (II) con ferricianuro de potasio en medio tamponado con cloruro de amonio-amononiaco y estudiar los interferentes de esta reacción, para lo cual, es necesario realizar un estudio previo con el fin de determinar las condiciones óptimas de reacción, ya que la determinación de cobalto (II) oxidimétricamente presenta dificultades por las propiedades del sistema.

El par $\text{Co (II) / Co (III)}$ que presenta un potencial de reducción de 1.842 volt a pH cero, es muy oxidante, tal es así, que si se dispusiera de un oxidante adecuado de tal manera que todo el cobalto (II) se oxide a cobalto (III), éste inmediatamente oxidaría al solvente agua. Para que esto no suceda, la determinación de cobalto (II) se debe realizar en presencia de un acomplejante.

El problema que se presenta, es que la mayoría de los complejos de cobalto (III) son mucho más estables que los complejos de cobalto (II), por lo que el poder reductor del par $\text{Co (II) / Co (III)}$ aumentaría de tal forma que el cobalto (II) sería oxidado espontáneamente por el oxígeno del aire. Un ejemplo típico es el comple

jo de hexamincobalto (III).

Por lo tanto, es requisito previo encontrar un agente acomplejante adecuado que si bien, forme complejos más estables con cobalto (III), el sistema sea estable frente a la oxidación del oxígeno del aire.

Un complejo que cumple con estas condiciones es cobalto (II)-glicina, con el cual se trabajó buscando el rango de pH óptimo para la valoración potenciométrica, empleando como titulante el ferricianuro de potasio, ya que éste no es alterado mayormente por el pH, sólo en presencia de ácido clorhídrico donde tanto los iones ferrocianuros como ferricianuros se asocian con los iones hidrógeno para formar los ácidos hidroferrociánicos e hidroferri-ciánicos. (1)

°°°

PARTE EXPERIMENTAL
oooooooooooooooooooo

REACTIVOS

- El cobalto standard utilizado para este estudio fue sulfato de cobalto (II) heptahidratado ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) manufacturado por E. Merck y las especificaciones acerca de sus impurezas son:

cloruro (Cl)	0.005 %
plomo (Pb)	0.002 %
níquel (Ni)	0.01 %
hierro (Fe)	0.002 %
cinc (Zn)	0,01 %

La solución standard de cobalto se preparó por pesada disolviendo 7.0275 g. de sulfato de cobalto heptahidratado ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) en 250 ml. de agua destilada.

Las soluciones de Co (II) se valoraron directamente con EDTA y murexida con indicador, considerando que el método tiene una sensibilidad de hasta 25 mg. de Co por cada 100 ml. (2), (3).

La solución de cobalto una vez standarizada resultó tener una concentración de 0.1076 M.

- El ferricianuro de potasio (hexaciano ferrato (III) de potasio) utilizado fue fabricado por E. Merck, A.G. Darmstadt, que da las siguientes especificaciones con

respecto a los límites de impurezas:

cloruro (Cl) máx.	0.01 %
sulfato (SO ₄) máx.	0.005 %
Hexaciano ferrato (III) (Fe(CN) ₆ ⁴⁻) máx.	0.025 %

La preparación de una solución standard (0.1 M) de ferricianuro de potasio se llevó a cabo disolviendo 8.2315 g. de esta sal en 250 ml. de agua destilada manteniéndose en frasco oscuro para protegerla de la luz.

Finalmente, la preparación de la solución tampón NH₄Cl/NH₃, se preparó disolviendo un mol de NH₄Cl en un mol de NH₃ y fue aforado hasta 1000 ml.

APARATOS.

La balanza utilizada en las pesadas tiene una sensibilidad de \pm 0.1 mg.

La titulación de cobalto con EDTA y murexida como indicador se llevó a cabo utilizando una micro-bureta de 5 ml con un error de \pm 0.01 ml.

Para encontrar un pH óptimo de la valoración potenciométrica de cobalto en presencia de glicina con ferricianuro de potasio (hexaciano ferrato (III) de potasio) se utilizó un Radiometer pH-meter tipo PHM26 y un electrodo de vidrio simple tipo G-202 B.

La titulación potenciométrica se llevó a cabo de la manera usual (4) con un Radiometer pH-meter tipo PHM26 (made in Denmark by Radiometer-Copenhagen) y con un electrodo indicador de platino Radiometer tipo P 101.

El electrodo indicador de platino se limpió con una solución de ácido clorhídrico antes de usarse y fue mantenido con ácido clorhídrico diluído en los momentos en que no se usaba.

Esta valoración se llevó a cabo con una microbureta de 5 ml., con un error de \pm 0.01 ml.

°°°

RESULTADOS Y DISCUSION

oooooooooooooooooooooooooooo

En esta investigación, se realizaron algunas ti tulaciones potenciométricas preliminares usando Co(II)-gli- cina versus ferricianuro a fin de conocer el rango de pH óp- timo de reacción.

En estas titulaciones se usaron muestras de 1 ml. de cobalto(II) 1.076×10^{-1} M y 20 ml. de solución de glicina 0.1 M con ferricianuro 0.1 M a distintos pH, regula- das con ácido sulfúrico e hidróxido de sodio.

En la figura I se puede apreciar que la curva de titulación a pH 2 y 4 es anómala.

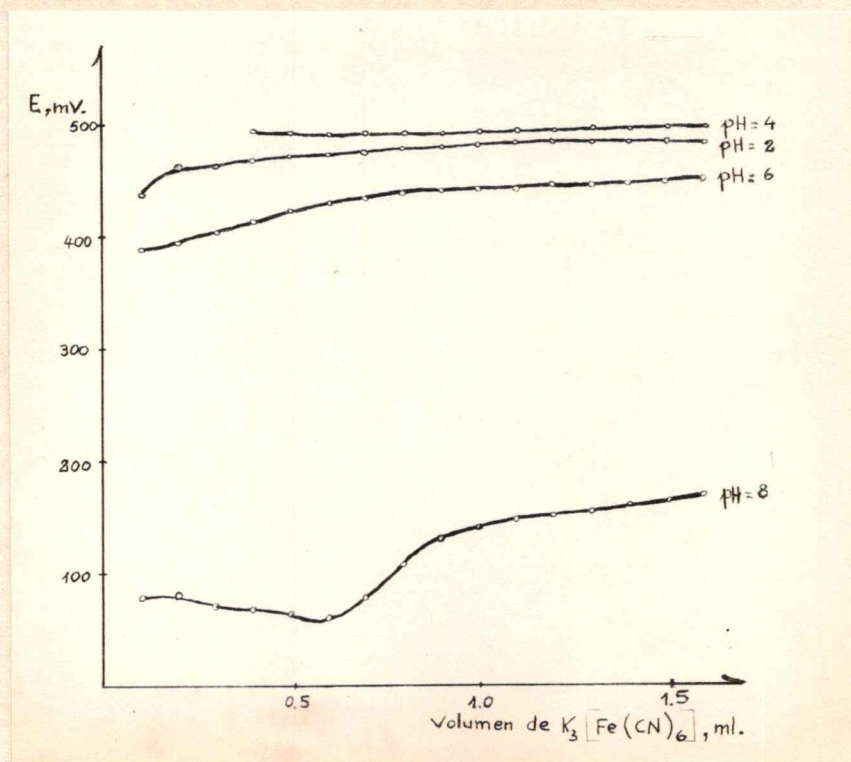


Figura
I.

Esto se debe a que los complejos Co(II)-glicina y Co(III)-glicina se destruyen, debido a que la glicina es un ácido débil y capta iones hidrógenos de la solución quedando un precipitado de color café que corresponde al $\text{Co(II)-ferricianuro}$.

A pH 6-8, si bien, el ferricianuro comienza a oxidar al cobalto(II)-glicina a cobalto (III)-glicina, la reacción no es cuantitativa, apreciándose aún algo de precipitado $\text{Co(II)-ferricianuro}$.

Sólo se logra una oxidación cuantitativa en el rango de pH 9-11.5 en donde se encuentra que el punto de inflexión (máximo valor de $\Delta E/\Delta V$) es relativamente pronunciado (Figura II).

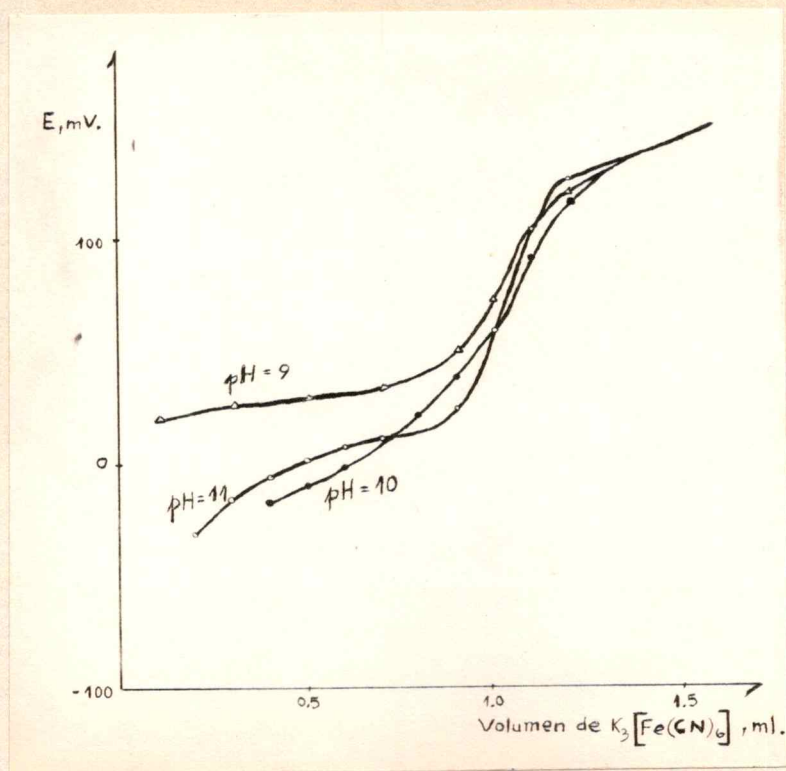


Figura
II

A pH superior precipitan sales básicas, destruyéndose por lo tanto el complejo cobalto(II)-glicina.

Una vez encontrado el rango de pH óptima de la reacción, se efectuó ésta en presencia de distintos tampones que a la vez sirvieron de acomplejantes.

De los resultados obtenidos se pudo concluir que la determinación de cobalto (II) en $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ 1 M daba los mejores resultados como muestra la Figura III.

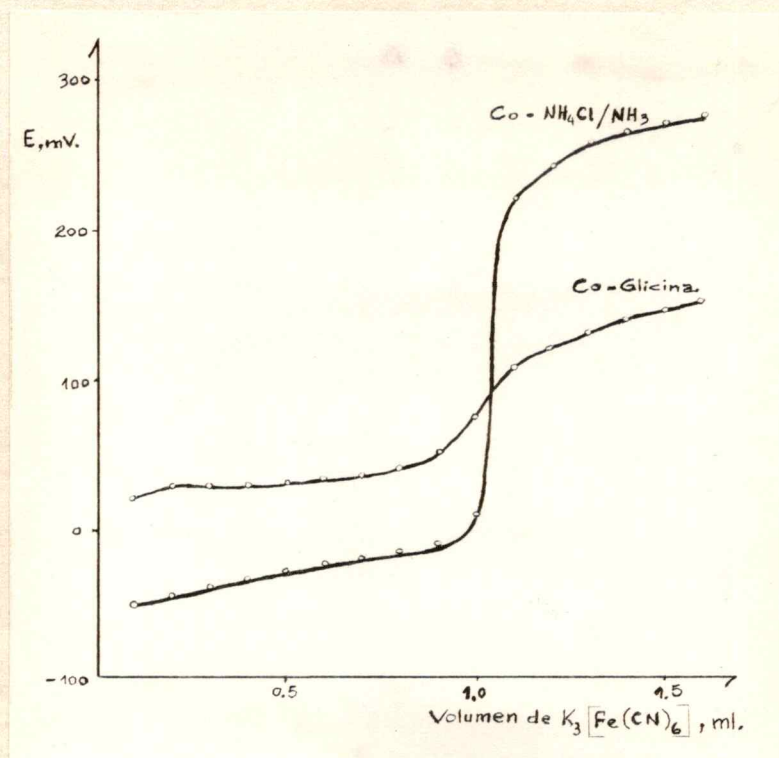


Figura
III.

Esto llevó a estudiar la sensibilidad de la reacción, para lo cual se comenzó a titular muestras de 1 ml de solución de cobalto(II) standarizada 1.076×10^{-1} , 1.076×10^{-2} , 1.076×10^{-3} , y 1.076×10^{-4} M en medio tamponado con 20 ml. de cloruro de amonio-amoniaco 1 M, con una solución standarizada de ferricianuro 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , y 10^{-4} M respectivamente agregado desde una micro-bureta de 5 ml., todo esto, mantenido con una agitación constante mediante un agitador magnético.

Las tablas I, II, III, y figura IV resumen los resultados obtenidos de las titulaciones realizadas, de donde se puede concluir que el método es aplicable a muestras que contengan entre 29.47 y 58.94×10^{-4} mg. de cobalto, ya que para determinaciones de cantidades menores a 58.94×10^{-4} mg. de cobalto, la curva no permite la detección de un buen punto final y para cantidades mayores a 29.47 mg. de cobalto es necesario agregar mayor cantidad de tampón a fin de mantener la proporción cobalto-tampón.

Tabla I.

(Los pesos atómicos usados son: Co: 58.94 y $K_3Fe(CN)_6$:329.26)

Cobalto tomado (mg)	$K_3Fe(CN)_6$ pto.finál (ml)	$K_3Fe(CN)_6$ pto.finál (mg)	Cobalto encontrado (mg)	Error (mg)	Desviac. normal- absoluta
6.3419	1.0355	34.0949	6.1032	-0.2387	
6.3419	1.0505	34.5888	6.1916	-0.1323	
6.3419	1.0524	34.6513	6.2028	-0.1391	2.57×10^{-3}
6.3419	1.0533	34.6810	6.2081	-0.1338	
6.3419	1.0236	33.7030	6.0331	-0.3088	

Tabla II

(Los pesos atómicos usados son: Co:58.94 y $K_3Fe(CN)_6$:329.26)

Cobalto tomado (mg)	$K_3Fe(CN)_6$ pto.final (ml)	$K_3Fe(CN)_6$ pto.final (mg)	Cobalto encontrado (mg)	Error (mg)	Desviac. normal- absoluta
0.63419	1.02368	3.37057	0.60336	-0.03083	
0.63419	1.02465	3.37376	0.60393	-0.03026	
0.63419	1.02519	3.37554	0.60425	-0.02994	$3.936 \cdot 10^{-6}$
0.63419	1.02542	3.37630	0.60438	-0.02981	

Tabla III

(Los pesos atómicos usados son: Co:58.94 y $K_3Fe(CN)_6$:329.26)

Cobalto tomado (mg)	$K_3Fe(CN)_6$ pto.final (ml)	$K_3Fe(CN)_6$ pto.final (mg)	Cobalto encontrado (mg)	Error (mg)	Desviac. normal- absoluta
0.063419	1.029422	0.338947	0.060674	-0.002745	
0.063419	1.033098	0.340158	0.060891	-0.002528	
0.063419	1.023988	0.337158	0.060354	-0.003065	2.09×10^{-4}
0.063419	1.032174	0.339854	0.060836	-0.002583	

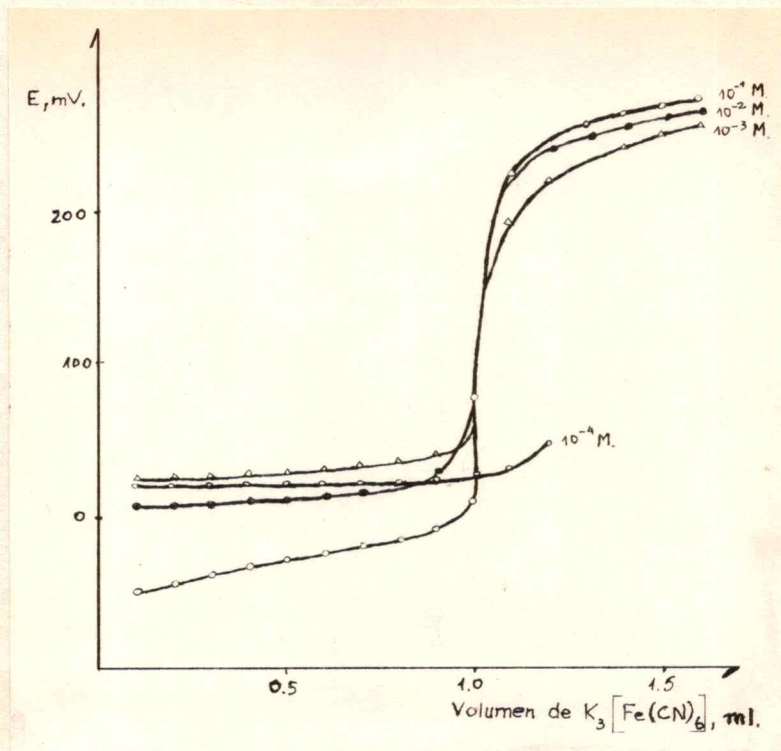


Figura
IV

A continuación, se realizó un estudio de los posibles interferentes de la reacción: Zn(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Cr(III), Fe(II), Fe(III) y Mn(II) variando la proporción de interferente con respecto a una misma cantidad de cobalto. Los resultados obtenidos de este estudio (Tabla IV) indican que Cd, Zn, Ni, Cu, Pb y Fe(III) no interfieren mayormente ya que el error cometido es pequeño. En cambio, Cr(III) y Fe(II) no interfieren sólo si están en una proporción no mayor de 1:1 con respecto a los miligramos de cobalto, ya que si la proporción de interferente es mayor, la oxidación de Co(II) a Co(III) no es cuantitativa, además de producirse una reacción muy lenta.

Tabla IV

Cobalto tomado (mg)	Interferente (mg)	Cobalto encontrado (mg)	Error (mg)
6.3419	6.538	6.0607	-0.2812
6.3419 Zn	13.076	6.0437	-0.2982
6.3419	19.614	6.0436	-0.2983
6.3419	5.871	6.0551	-0.2868
6.3419 Ni	11.742	6.0450	-0.2969
6.3419	17.613	6.0510	-0.2909
6.3419	6.354	6.0444	-0.2975
6.3419 Cu	12.708	6.0396	-0.3023
6.3419	19.062	6.0394	-0.3025
6.3419	20.721	6.0526	-0.2893
6.3419 Pb(II)	41.442	6.0558	-0.2861
6.3419	62.163	6.6421	+0.3002
6.3419	11.241	6.3403	-0.0016
6.3419 Cd	22.482	6.3405	-0.0014
6.3419	33.723	6.3389	-0.0030
6.3419	5.201	6.0304	-0.3115
6.3419 Cr(III)	10.402	5.7437	-0.5982
6.3419	15.603	4.3546	-1.9873
6.3419	5.585	6.0585	-0.2834
6.3419 Fe(III)	11.170	6.0435	-0.2984
6.3419	16.755	6.0531	-0.2888
6.3419	5.585	6.0557	-0.2862
6.3419 Fe(II)	11.170	5.7721	-0.5698
6.3419	16.755	3.8117	-2.5302
6.3419	5.494	6.8207	+0.4788
6.3419 Mn(II)	10.988	8.5433	+2.2014
6.3419	16.482	12.6353	+6.2934

El manganeso(II) interfiere notablemente la reacción, siendo por lo tanto necesario eliminarlo antes de emplear este método en la determinación de cobalto.(5).

Las Figuras V, VI, y VII muestran las desviaciones que sufre la curva de titulación con respecto a la curva normal (de reacción cuantitativa) al interferir Cr(III), Fe(II), y Mn(II) respectivamente.

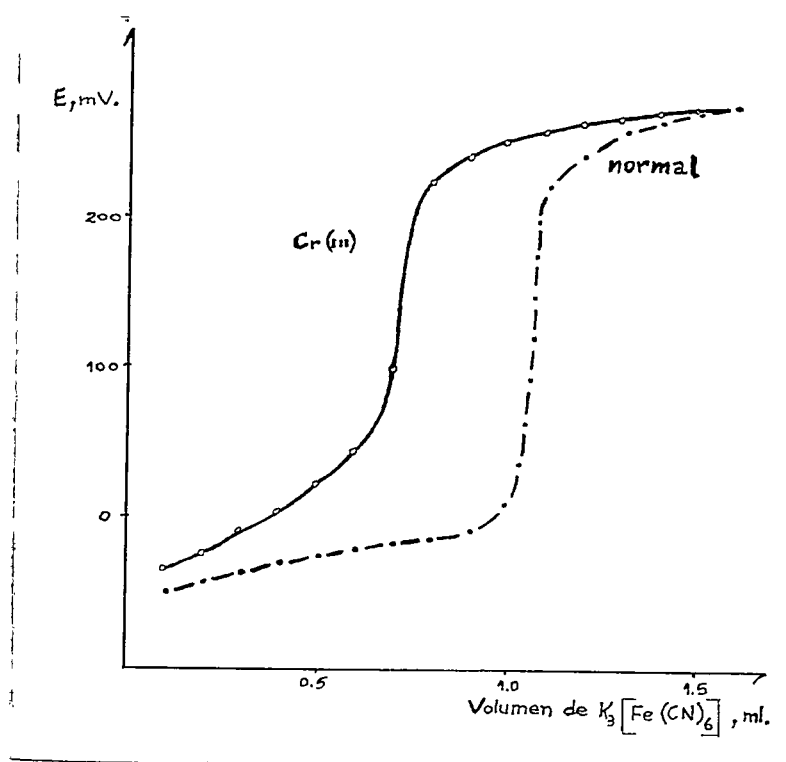


Figura
V.

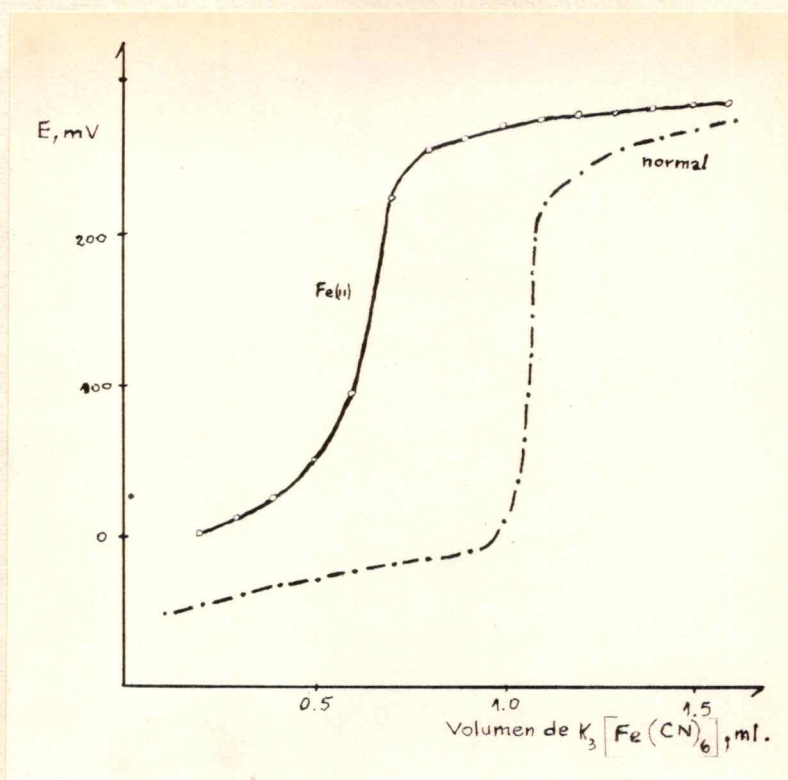


Figura VI

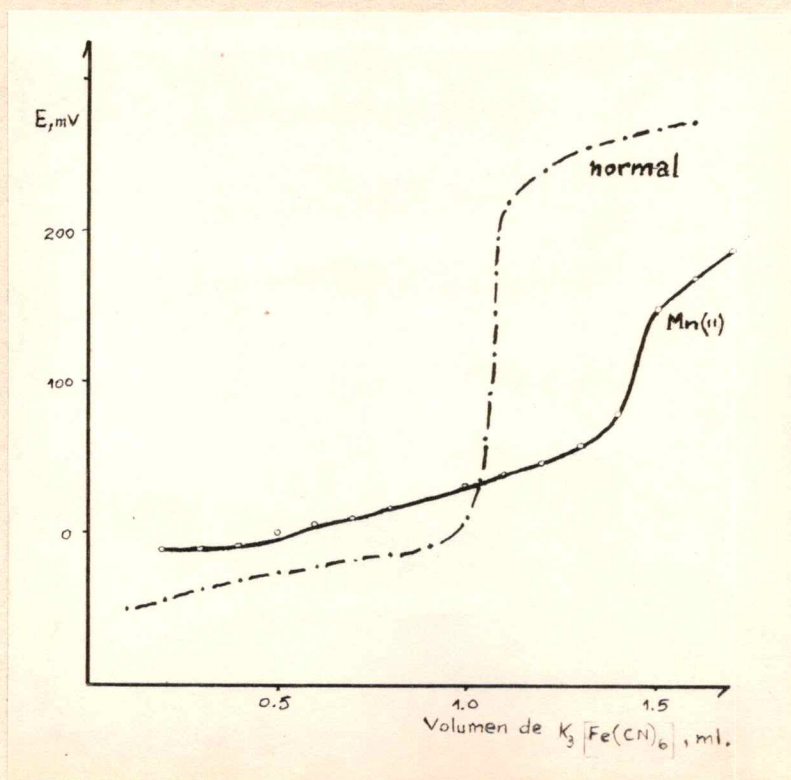


Figura VII.

COMENTARIO FINAL

oooooooooooooooooooo

De los métodos conocidos para la determinación de cobalto, los potenciométricos han resultado ser los que presentan mayor exactitud. (6)

El método presentado en este trabajo es apropiado ya que presenta varias ventajas, debido a que el problema de la oxidación de cobalto(II) a cobalto(III) es solucionado tamponando el medio con $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$, con el cual se formaría un posible complejo del tipo $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^+$ el que sería estable frente al oxígeno del aire, evitando de esta manera usar otras técnicas que requieren instrumentos especiales.

Otros autores han solucionado este problema al efectuar la titulación en ausencia de oxígeno, removiendo éste disuelto ya sea con dióxido de carbono (7), con un gas inerte, o bien, con nitrógeno (6).

ooo

REFERENCIAS

oooooooooooo

- (1) Skoog-West., Fundamentos de Química Analítica, Ed. Reverté, Barcelona 1970. Pág. 460.
- (2) Dr. E. Schwarzenbach, Las complexonas en el análisis químico, Ed. Atlas, Madrid.
- (3) Merck, Método complexométrico de valoración con Tritriplex.
- (4) J.J. Lignane, Electroanalytical Chemistry, 2a. Edición, 59. New York. Interscience Publishers. Inc., 1958.
- (5) V.S. Romanova y N.I. Shishkina, Zav. Lab., 1965, 31 (8) 945.
- (6) J.J. Lignane, Anal. Chim. Acta, (1964) 319-327.
- (7) O. Tomicek and L. Freiburger. J. Am. Chem. Soc., 57, (1935) 801.

ooo

UNIVERSIDAD DE CHILE
SEDE SANTIAGO ORIENTE
BIBLIOTECA CENTRAL