

# Estudios sobre la oxidación de AEDT-Co(II) con el anión $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ : I. Determinación espectrofotométrica de cobalto como AEDT-Co(III)

POR

M. T. SIERRA HERNANDEZ,  
M. P. HERNANDEZ ARTIGA  
y J. HERNANDEZ CAÑABATE

## SUMMARY

Reaction of cobalt (II) ethylenediaminetetraacetate with hexacyanoferrate (III) ion and the study of the intermediates formed giving  $\text{Co}(\text{EDTA})^-$  and  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  as final products is described and revised.

The redox process were carried out directly at pH 5, and also at pH 3,5 in the presence of AEDT-Zn(II) and zinc (II) ions in excess. In both cases, the spectral characteristics study of reactants supply methods for the spectrophotometric determination of cobalt (II) and Beer's law is obeyed in the range 12 to 120 ppm at 536 nm.

Determination of cobalt (II) in the presence of manganese (II) is also possible.

Discussion in order to explain the results obtained is reported.

## INTRODUCCION

Uno de los métodos de valoración de iones metálicos con ligandos poliaminopolicarboxilados consiste en la oxidación del catión a través de sus respectivos quelones, aprovechando la feliz circunstancia de que



el complejo de mayor grado de oxidación posee constante de formación más alta. Ello provoca una disminución notable en el potencial formal del sistema complejo resultante.

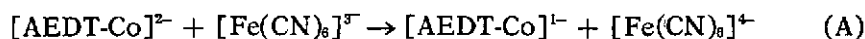
Este es el caso del par Co(III)/Co(II) cuyo potencial pasa de  $\approx 1,8$  v. a  $\approx 0,6$  v. en presencia del anión complejante etilendiaminotetraacetato (constantes de formación del AEDT-Co(III) =  $10^{36}$  y del AEDT-Co(II) =  $10^{16,3}$ ) (1) (2). De este hecho se ha sacado partido para la determinación del cobalto por oxidación de diferentes complejos poliaminopolicarboxilados de cobalto(II) a los correspondientes de cobalto(III) con el empleo de distintos oxidantes y métodos analíticos (3) (4) (5), entre otros.

Dado que el quelón de cobalto(III) con el etilendiaminotetraacetato es de color violeta intenso o azul, según las condiciones del medio, una de las técnicas más utilizadas para su determinación como AEDT-Co(III) ha sido la espectrofotometría en el visible. Así, Jean (1) la aplica después de la oxidación del AEDT-Co(II) con peróxido de hidrógeno en medio ácido. Pribil y Malik (3) efectúan la oxidación anterior en medio alcalino. Goto y Kobayashi (4) utilizan como oxidante el anión dicromato. Otros ligandos poliaminopolicarboxilados han sido utilizados también; así, Bermejo y Rey (5) emplean el 1-2 diamino ciclohexanotetraacetato (ADCT), y obtienen el ADCT-Co(III) por oxidación del correspondiente de Co(II) con peróxido de hidrógeno en medio amoniacal; Jacobsen (6) prefiere el medio ácido, y Sierra y Hernández Córdoba (7) oxidan el ADCT-Co(II) con el sistema  $Hg^{2+}/Hg^0$  mediante una catálisis heterogénea.

Otros varios procedimientos espectrofotométricos se encuentran en la bibliografía para la determinación de cobalto como Z-Co(III) con diferentes agentes quelantes y oxidantes.

Por nuestra parte, en este trabajo presentamos al anión hexacianoferrato (III) como oxidante del cobalto (II) en presencia del agente complejante etilendiaminotetraacetato dihidrógeno (AEDT- $H_2^{2-}$ ).

En este trabajo se aporta el posible mecanismo del proceso oxidoreductimétrico, termodinámicamente poco favorable,



así como el estudio de la reacción cuando se utiliza como agente complejante el AEDT-Zn(II), etilendiaminotetraacetato de cinc, en presencia de  $Zn^{2+}$  y  $K^+$  en exceso, en la que por formarse como producto de reducción la especie insoluble  $[Fe(CN)_6]_2Zn_3K_2$  se transforma en un proceso termodinámicamente más favorable.

Asimismo, en otra parte, y como consecuencia de los estudios anteriores, se presentan los resultados conseguidos con aplicación de los dos procesos citados para la determinación espectrofotométrica de cobalto y de cobalto en presencia de manganeso. Se compara los dos métodos y se aportan sugerencias sobre las condiciones experimentales para la determinación espectrofotométrica de cobalto.

## PARTE EXPERIMENTAL

### MÉTODOS QUE SE PROPONEN PARA LA DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DE COBALTO

#### Aparatos y material:

Espectrofotómetro Beckman DU-2400.

Espectrofotómetro de registro automático Beckman DK2A.

Cubetas de vidrio de 10 mm. de espesor.

#### Reactivos:

Nitrato de cobalto 0,01M  $f = 1,040$  preparado a partir de la sal Merck, p. a., y valorada por edtometría con indicador murexida.

Hexacianoferrato (III) de potasio, Merck p. a., aproximadamente 0,05M.

Etilenodiaminotetraacetato disódico dihidrógeno ( $YNa_2H_2$ ), Merck p. a. 0,1M aproximado.

Etilenodiaminotetraacetato de cinc y sodio ( $YZnNa_2$ ), 0,1M aproximadamente. Esta sal Merck p. a. corresponde exactamente a la fórmula  $YZnNa_2 \cdot 2H_2O$  y tiene el peso molecular 471,65.

Reguladora acetato-acético de pH = 5, preparada a partir de disoluciones 1M de acetato sódico y de ácido acético.

Acido acético 2M aproximado.

Sulfato potásico y sulfato cinc, ambos aproximadamente 0,1M.

#### A) Método directo

En seis matraces aforados de 50 ml. se colocan volúmenes exactos de 1, 2, 3, 4, 5, 7,5 y 10 ml. respectivamente de la disolución de nitrato de cobalto 0,01M, adicionándoles después a cada uno de ellos 5 ml. de reguladora acetato-acético de pH 5 y a continuación 10 ml. de  $YNa_2H_2$  0,1M. Seguidamente se diluyen las muestras con agua en los mismos matraces y con una bureta se adicionan gota a gota y agitando a cada

uno de los matraces 5 ml. de hexacianoferrato de potasio 0,05M, completando finalmente con agua hasta el enrase de 50 ml. Se homogeneizan las muestras así preparadas y se dejan reposar de 25 a 30 minutos. Las mezclas adquieren una tonalidad de color desde el violeta oscuro a incluso rosado, según el contenido en cobalto. Seguidamente se puede proceder a medir las absorbancias a 536 nm. empleando agua como blanco.

La figura 1 muestra la gráfica de calibrado obtenida en las condiciones señaladas con los valores que se expresan en la tabla I y donde puede comprobarse que la ley de Beer se cumple entre 12 y 120 partes por millón.

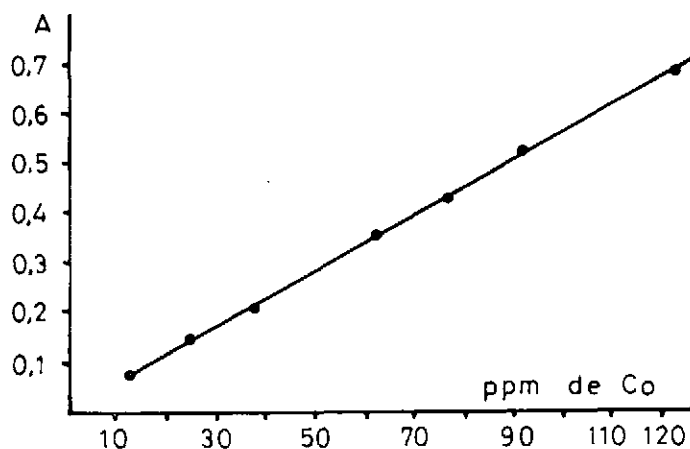


Figura 1. Gráfica de calibrado del  $\text{YCo}^-$  preparado oxidando  $\text{YCo}^{2-}$  con  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  a pH 5.

TABLA I

RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS PARA LA CONSTRUCCION DE LA GRAFICA DE CALIBRADO DE LA FIGURA 1

Absorbancia a 536 nm.	Co puesto ppm.
0,068	12,26
0,135	24,52
0,198	36,78
0,332	61,30
0,500	91,95
0,665	122,6

Con los datos expuestos se ha calculado la absortividad molar, resultando el valor de  $319 \text{ litro mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Se ha comprobado que las absorbancias medidas se mantienen constantes durante cinco horas por lo menos después de adicionados los reactivos a las muestras de cobalto.

Como una variante al método descrito anteriormente, se incluye también la gráfica de calibrado de la figura 2, la cual se ha construido a partir de los valores de la tabla II obtenidos de la forma que se indica después.

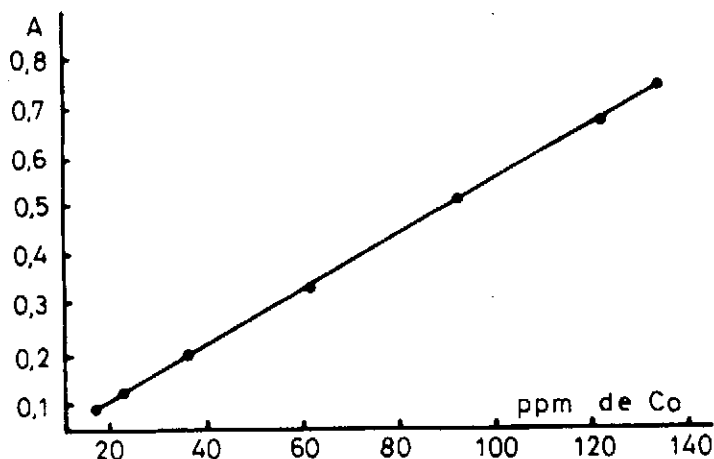


Figura 2. Gráfica de calibrado del YCo- preparado oxidando YCo<sup>2-</sup> a pH 5 con [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> después de calentar las muestras a 60°.

TABLA II

RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS PARA LA CONSTRUCCION DE LA GRAFICA DE CALIBRADO DE LA FIGURA 2

Absorbancia a 536 nm.	Co puesto ppm.
0,072	12,26
0,145	24,52
0,208	36,78
0,344	61,30
0,522	91,95
0,682	122,6

Absortividad molar calculada, 334 litro mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.

Los valores de la tabla II fueron obtenidos operando en las mismas condiciones descritas anteriormente para la tabla I, salvo que en este caso se dejaron reposar las muestras de cobalto con los reactivos durante 10 minutos y antes de enrasar los matraces se calientan éstos en

baño de agua a 60-70 grados durante 30 segundos. Puede observarse en este caso que el color violeta oscuro casi pardo de las muestras evoluciona hacia el rojo al aumentar la temperatura, desapareciendo finalmente al alcanzar el medio los 60°. A continuación se procede a enfriar los matraces rápidamente al chorro del grifo, se dejan reposar hasta la temperatura ambiente y finalmente se enrasan completando con agua. Seguidamente se miden las absorbancias a 536 nm. empleando agua destilada como blanco.

Puede comprobarse que aquí también se confirma la ley de Beer entre 12 y 120 ppm., manteniéndose constantes los valores de las absorbancias durante más de cinco horas después de realizadas las medidas.

Anotamos que las absorbancias reflejadas en la tabla II son siempre mayores que las de la tabla I, cumpliéndose la ley de Beer en ambos casos.

### B) Método por precipitación

A volúmenes variables de la disolución de nitrato de cobalto 0,01M y conteniendo cobalto entre 12 y 120 ppm., colocados en vasos de 150 ml., se le adicionan en el orden que se indica los siguientes reactivos: 3 ml. de ácido acético 2M, 10 ml. de  $\text{YZnNa}_2$  0,1M, 2 ml. de sulfato potásico 0,1M y 3 ml. de sulfato de cinc 0,1M. Las muestras así preparadas quedan a un pH comprendido entre 3 y 3,5. A continuación se añaden con una bureta 5 ml. de hexacianoferrato (III) de potasio 0,05M, procediendo lentamente gota a gota y con agitación. Se produce un precipitado de ferrocianuro de cinc y potasio y el conjunto agitado presenta ahora un color pardo violáceo más o menos intenso según el contenido en cobalto. Se dejan reposar las muestras durante 20 minutos y seguidamente se calientan a ebullición en el mismo vaso de precipitados durante sólo 10 ó 20 segundos, pues una ebullición más prolongada puede contribuir a la formación de un precipitado coloidal difícil de filtrar. Se procede inmediatamente a realizar la filtración en caliente recogiendo los filtrados en matraces aforados de 100 ml. El lavado del precipitado se debe hacer en seguida y con agua caliente hasta disolver completamente el  $\text{YCo}^-$  adsorbido y debiendo repetirse la operación hasta que el precipitado quede prácticamente blanco.

El líquido filtrado presenta una tonalidad roja, mezcla del color violeta propio del  $\text{YCo}^-$  y del amarillo propio del hexacianoferrato en exceso que queda en la muestra.

Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, se enrasan los matraces y se miden las absorbancias a la longitud de onda de 536 nm. utilizando agua como blanco.

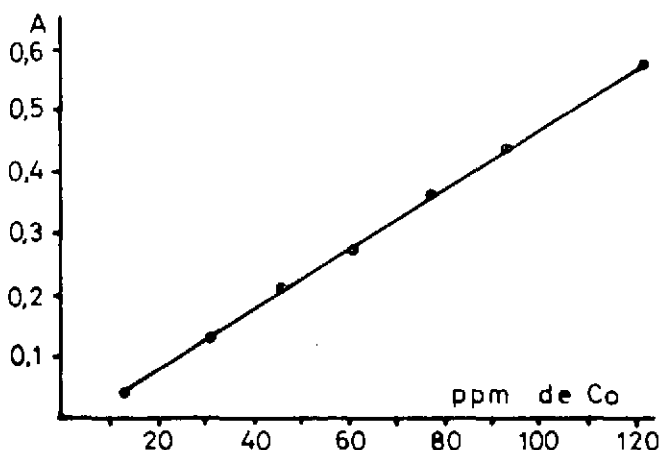


Figura 3. Gráfica de calibrado del  $\text{YCo}^-$  preparado oxidando  $\text{YCo}^{2-}$  con  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  en presencia de  $\text{YZn}^{2-}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  a pH 3,5.

TABLA III

RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS PARA LA CONSTRUCCION DE LA GRAFICA DE CALIBRADO DE LA FIGURA 3

Absorbancia a 536 nm.	Co puesto ppm.
0,053	12,26
0,078	18,40
0,137	30,65
0,205	46,00
0,275	61,30
0,360	76,60
0,430	91,95
0,580	122,6

La absorptividad molar calculada a partir de los datos de esta última tabla fue  $271 \text{ litro mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

El  $\text{YCo}^-$  obtenido en las condiciones señaladas es lo suficientemente estable para no sufrir alteración alguna por ebullición y los valores encontrados para las absorbancias subsisten constantes aún después de 24 horas por lo menos.

Puede comprobarse por la figura 3 que se cumple la ley de Beer en el intervalo 12 a 120 partes por millón. Los datos utilizados para construir esta gráfica de calibrado se exponen en la tabla III.

## RESULTADOS Y DISCUSION

## I

LA OXIDACIÓN DEL AEDT-Co(II) A AEDT-Co(III) CON  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 

De acuerdo con los potenciales formales a  $\text{pH} \approx 5$  de los sistemas involucrados AEDT-Co(III)/AEDT-Co(II) y  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  0,6 v. y 0,5 v. respectivamente, teóricamente el anión ferricianuro, que pretendemos usar, no puede realizar la oxidación completa del AEDT-Co(II). Sin embargo, numerosas experiencias realizadas demuestran que cuando a una disolución de AEDT-Co(II) que contiene un exceso de AEDT- $\text{H}_2^{2-}$  a pH 5 se le adiciona disolución de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  en exceso y en presencia de la luz ordinaria, al cabo de un período de tiempo corto (10-20 minutos), tiene lugar de forma prácticamente cuantitativa la reacción (A) expuesta en la introducción de este trabajo, es decir, la transformación del AEDT-Co(II) en AEDT-Co(III).

La explicación de este hecho se encuentra, tal como seguidamente demostraremos, en que bajo la acción de la luz tiene lugar la formación de una especie intermedia binuclear de AEDT-Co $^{2-}$  y  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  y a través de ella se produce la transferencia interna de electrones con escisión posterior en los productos finales, AEDT-Co $^{1-}$  y  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

Es un hecho reseñado en la bibliografía la formación de especies intermedias en la oxidación de complejos de cobalto(II) con otros agentes oxidantes como el  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , etc., y la composición y estabilidad

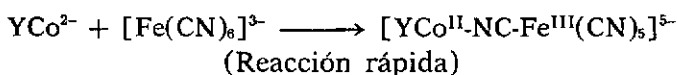


de las mismas depende de las condiciones experimentales y de la naturaleza del complejante y del agente oxidante (4) (8) (13) (14) y (15).

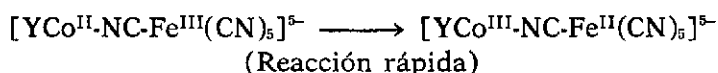
Adamson (8) y Huchital (9) estudiaron la formación del compuesto intermedio entre el AEDT-Co(II) y el  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , del que nosotros pretendemos obtener aplicación analítica, ya que los autores citados sólo dedicaron atención al estudio cinético de formación y descomposición.

En concordancia con Adamson y con las investigaciones realizadas por nosotros, y que seguidamente exponemos, el mecanismo del proceso parece ser el siguiente:

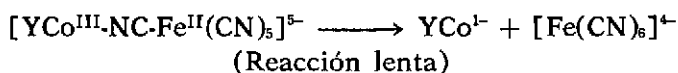
- a) Formación de una especie binuclear intermedia,



- b) Transferencia electrónica interna,



- c) Ruptura del complejo por el ligando puente CN y formación de los productos finales,



Como es evidente, la determinante de la velocidad del proceso global es esta última reacción. En general, estos sistemas están caracterizados por una rápida velocidad de formación y una lenta descomposición de la especie intermedia en los productos finales.

Por lo que respecta a la influencia del pH en el proceso, se ha encontrado el valor de 5 como más conveniente, lo que también está de acuerdo con el trabajo de Adamson citado (8).

#### A) Estudio espectrofotométrico del compuesto intermedio

Hemos podido obtener el espectro de absorción de la especie binuclear intermedia  $[\text{YCo}^{\text{III}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{5-}$  por adición a una disolución de AEDT-Co<sup>2+</sup> en presencia de una reguladora acetato-acético de pH 5, de una cantidad de hexacianoferrato(III) inferior ligeramente a la estequiométricamente necesaria para realizar la oxidación completa y registrando el espectro a una temperatura no mayor de 5° C, inmediatamente

después de la preparación. En la gráfica 1 de la figura 4 se ilustra el espectro correspondiente a dicha especie, el cual revierte con cierta rapidez al del compuesto  $YCo^-$  final, al que corresponde la curva espectral de la gráfica 2 de la misma figura.

En la figura 4 pueden observarse las dos bandas de absorción características de la especie  $YCo^-$  en la región visible con máximos a 380 y 536 nm. (curva 2), y la curva 3 es la correspondiente al anión  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  con un máximo de absorción a 420 nm., el cual tiene una elevada absorptividad molar.

#### B) Influencia de la cantidad de reactivo $[Fe(CN)_6]^{3-}$ y del $[Fe(CN)_6]^{4-}$

Para el estudio del posible efecto de interferencia de la curva espectral del ion  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  por absorción aditiva sobre la banda de 536 nm. del  $YCo^-$ , en la cual se realizarán las medidas de la absorbancia en la determinación espectrofotométrica de cobalto, se prepararon muestras de hexacianoferrato(III) de potasio a distintas concentraciones, a pH 5.

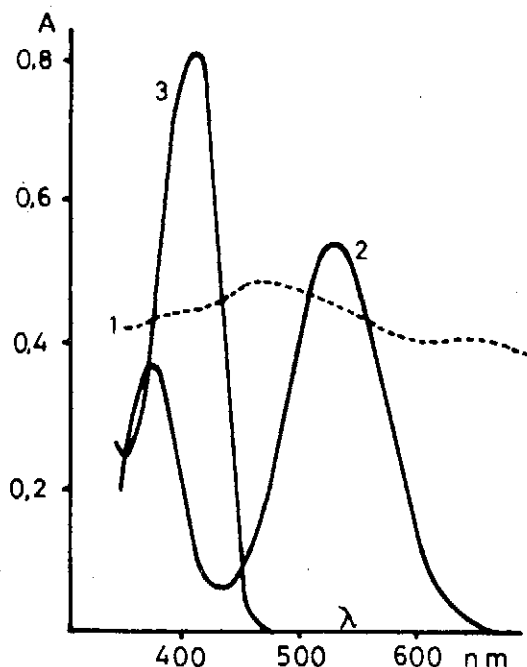


Figura 4. Curva 1; Barrido espectral de la especie  $[YCo^{III}-NC-Fe^{II}(CN)_6]^{5-}$ ; 5 ml de  $Co^{2+}$  0,1M, 15 ml de  $YNa_2H_2$  0,1M, 5 ml reguladora pH 5 y 1 ml de  $Fe(CN)_6K_3$  0,01M. Diluida hasta 100 ml y realizado el barrido a 5°C inmediatamente.

Curva 2; Barrido espectral del  $YCo^-$   $2 \cdot 10^{-3}M$ .

Curva 3; Barrido espectral del  $[Fe(CN)_6]^{3-}$   $3 \cdot 10^{-4}M$ .

Las figuras 5 y 6 muestran dos grupos de dichas curvas espectrales del  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

Las de la figura 5 son curvas de barrido realizadas a concentraciones de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  superiores a  $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  y las de la figura 6 a concentraciones inferiores. Las numeraciones 1, 2, 3, 4 corresponden a una secuencia de concentraciones decreciente en ambas figuras 5 y 6.

De su estudio se deduce claramente que en la región comprendida entre 500 y 700 nm. (y más concretamente a 536 nm., que es la banda que nos interesa para las medidas espectrofotométricas) no interfiere el hexacianoferrato(III) que quede libre en el medio después de la oxi-

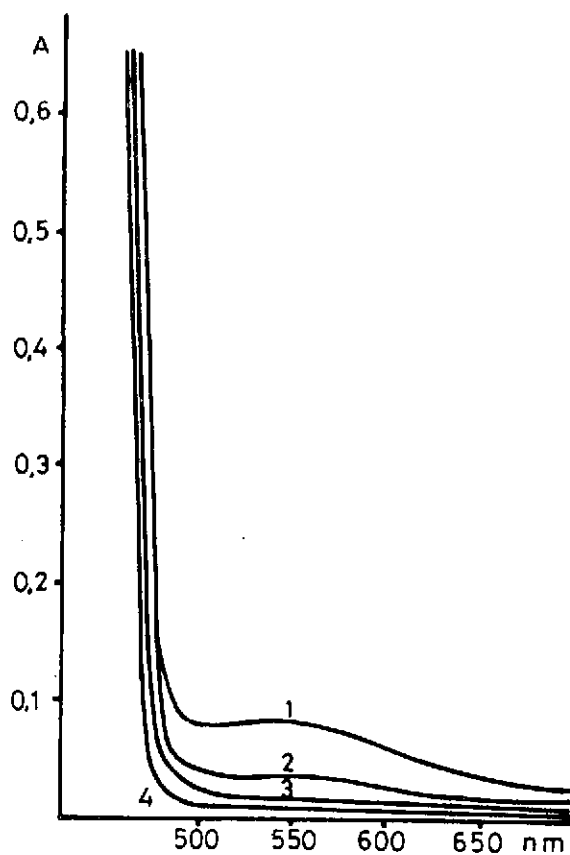


Figura 5. Espectros de absorción del  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  en medios de pH 5. Curva 1,  $4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ; Curva 2,  $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ; Curva 3,  $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ; Curva 4,  $6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

dación, al menos que su concentración alcance valores superiores a  $4 \cdot 10^{-3}$  M. Condición ésta que habrá de tenerse en cuenta en la determinación espectrofotométrica de cobalto.

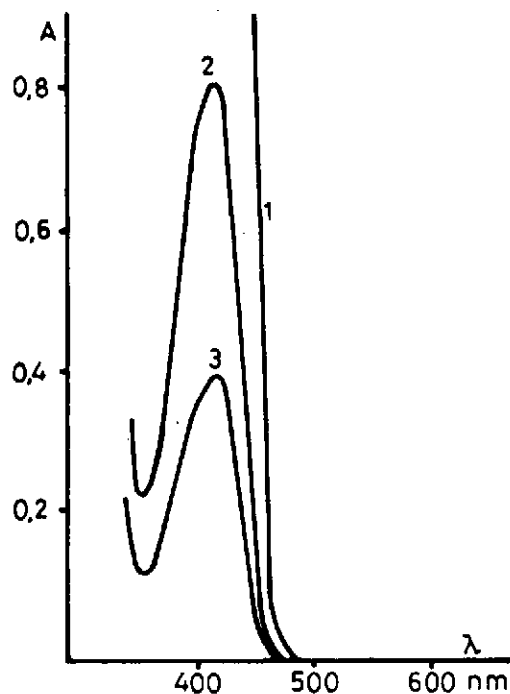


Figura 6. Espectros de absorción del  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  a pH 5. Curva 1,  $4 \cdot 10^{-3}$ ; Curva 2,  $8 \cdot 10^{-4}$  M; Curva 3,  $4 \cdot 10^{-4}$  M.

Por lo que respecta a la influencia que pudiera determinar la absorción espectral del  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  que por reducción resulta en el proceso, en la figura 7 se muestran tres barridos espectrofotométricos de hexacianoferrato(II) de potasio a concentraciones superiores a las que puedan originarse en este proceso en las condiciones citadas y que ponen de manifiesto que a 536 nm. dicho ion no presenta absorbancia apreciable.

## C) Influencia del tiempo

Con respecto al tiempo necesario para que la oxidación  $YCo^{2-} \rightarrow YCo^-$  sea completa, ya hemos visto que el complejo binuclear intermedio evoluciona progresivamente hasta alcanzar el último estado  $YCo^-$  y por ello se han realizado sucesivas medidas de la absorbancia a 536 nm. en función del tiempo.

Las curvas de la figura 8 nos ilustran acerca de la evolución de la especie final en función del tiempo, coincidiendo el límite superior del valor de la absorbancia medido con el que se obtiene utilizando los oxidantes ya clásicos para esta espectrofotometría ( $H_2O_2$  o  $PbO_2$ ) para la misma concentración en cobalto. Y la figura 9 concreta con más claridad la variación de la absorbancia hasta un valor constante que se alcanza en 20 minutos, permaneciendo después estable durante varias horas.

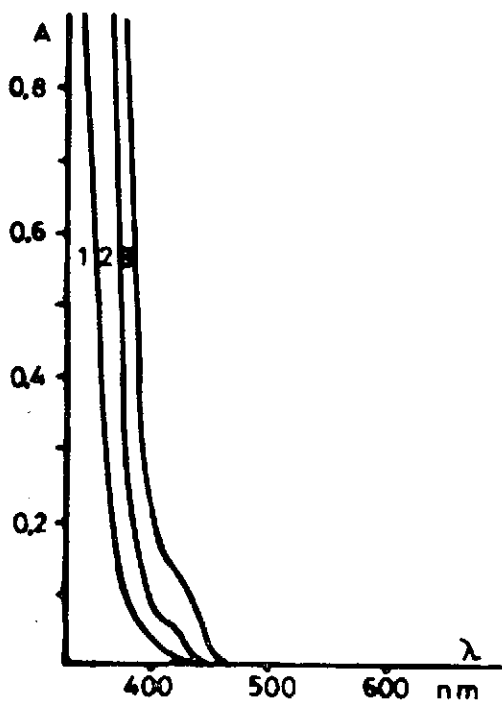


Figura 7. Espectros de absorción del  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  a distintas concentraciones y pH 5.  
Curva 1,  $5 \cdot 10^{-3}M$ ; Curva 2,  $2,5 \cdot 10^{-2}M$ ; Curva 3,  $5 \cdot 10^{-2}M$ .

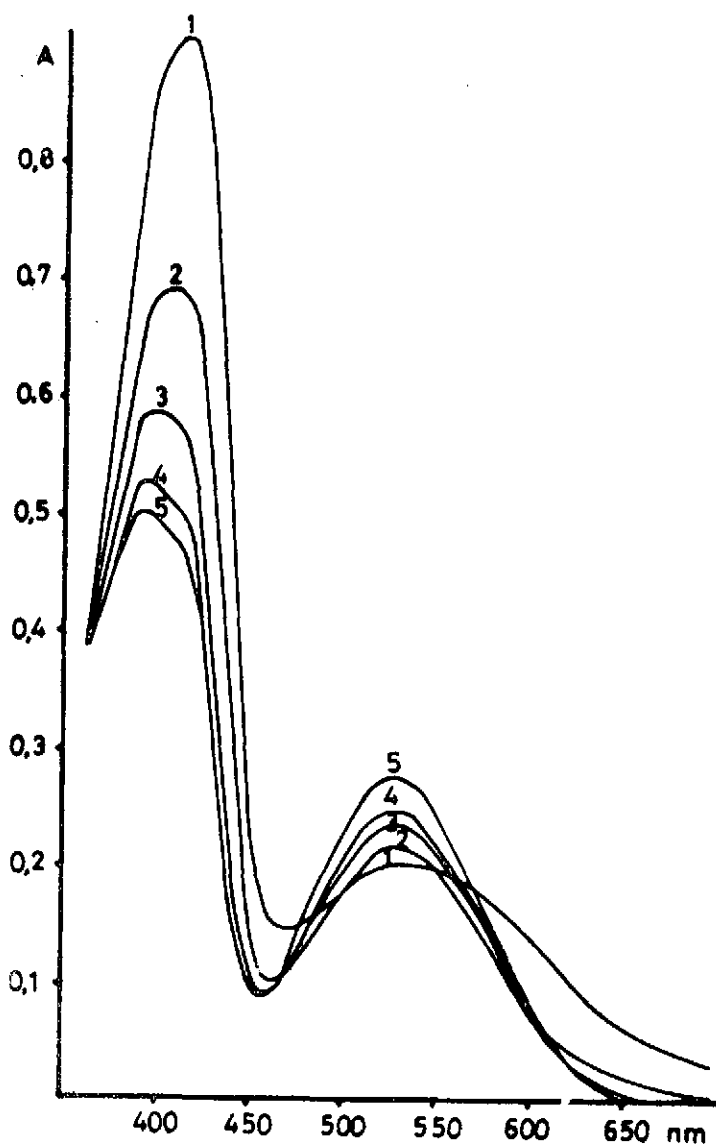


Figura 8. Barridos espectrofotométricos a distintos tiempos, de la disolución de YCo- a pH 5. Composición inicial de la muestra: 5 ml  $\text{Co}^{2+}$  0,01M, 5 ml reguladora pH 5, 10 ml  $\text{YH}_2\text{Na}_2$  0,1M, 1,5 ml de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$  0,05M y finalmente completando con agua hasta 50 ml. Realizado el barrido 1 inmediatamente después de la mezcla y los 2, 3, 4 y 5 después de 5, 10, 15 y 20 minutos respectivamente.

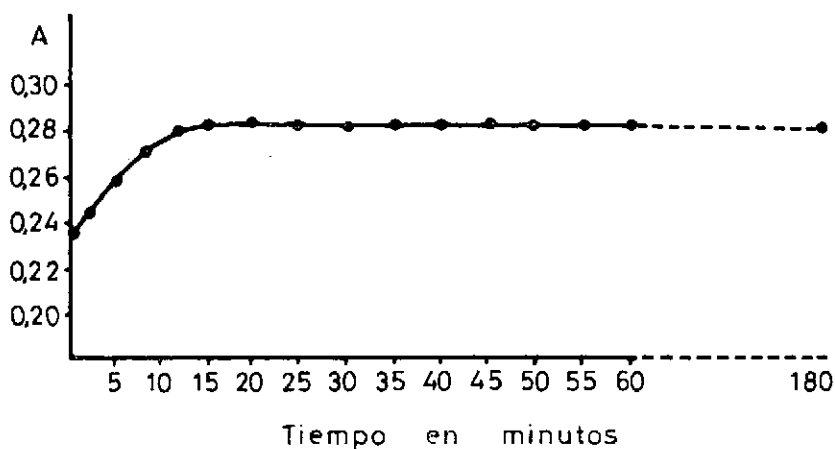
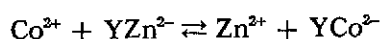


Figura 9. Influencia del tiempo en la absorbancia del YCo<sup>-</sup> preparado como sigue: 5 ml de Co<sup>2+</sup>, 5 ml de reguladora de pH 5, 10 ml YH<sub>2</sub>Na<sub>2</sub> y 1,5 ml de [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> 0,05M y diluyendo con agua hasta 50 ml.

## II

### LA OXIDACIÓN DEL COBALTO(II) A COBALTO(III) CON [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> EN PRESENCIA DE YZn<sup>2+</sup> Y Zn<sup>2+</sup>

El empleo del etilenodiaminotetraacetato de cinc como formador de la especie YCo<sup>2-</sup> está sometido al siguiente equilibrio,



Y aunque las constantes de formación de ambos quelones son muy próximas ( $\text{YZn}^{2-} = 10^{16,5}$ ;  $\text{YCo}^{2-} = 10^{16,3}$ ), el equilibrio se desplazará de forma total hacia la derecha cuando al añadir [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, el complejo de cobalto(II) desaparece por oxidarse al complejo de cobalto(III), de acuerdo con la reacción (A) citada en la introducción de este trabajo. Si además se añade Zn<sup>2+</sup> en exceso, el equilibrio anterior se desplaza por la precipitación de la especie muy insoluble [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>K<sub>2</sub> a expensas del ion hexacianoferrato(II) formado, con lo que aumenta el potencial del sistema [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>/[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>. Lo que se traduce en un considerable aumento en la velocidad de descomposición del complejo binuclear intermedio y por tanto se acelera la formación del AEDT-Co(III).

Naturalmente, la formación del precipitado de ferrocianuro de cinc y potasio en el medio es un inconveniente para el método espectrofotométrico que requiere la separación previa del precipitado. Por lo que respecta a la adsorción de YCo<sup>-</sup> sobre el precipitado, puede aminorarse

considerablemente operando en las condiciones que se han indicado en la parte experimental.

*Estudio espectrofotométrico en presencia de  $YZn^{2-}$  y  $Zn^{2+}$*

En el caso de que la oxidación del  $Co^{2+}$  con  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  se realice en presencia de  $AEDT-Zn^{2-}$ , y  $Zn^{2+}$  en exceso, hemos comprobado que resulta más recomendable un medio más ácido, pH 3, por favorecerse la precipitación del cinc de su quelón, con  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ .

Una vez separado por precipitación el compuesto  $[Fe(CN)_6]_2Zn_3K_2$  y lavado con agua repetidamente, se realizaron los barridos espectrales a distintas concentraciones de cobalto, las cuales se ilustran en la figura 10 y que demuestran que también en estas condiciones tiene lugar la formación de la especie  $AEDT-Co(III)$  de forma prácticamente cuantitativa.

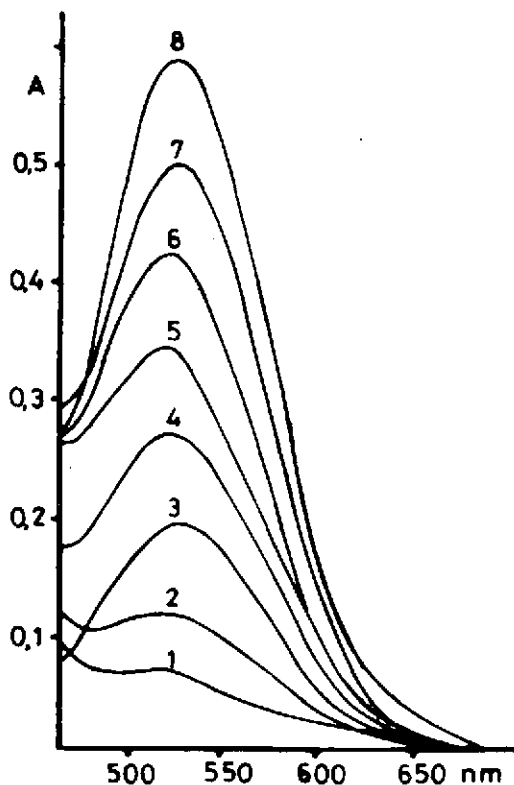


Figura 10. Barridos espectrofotométricos del  $YCo^-$  obtenidos por oxidación del  $YCo^{2-}$  en presencia de  $YZnNa_2$  e iones  $Zn^{2+}$  con  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ . Contenidos en  $Co(III)$  en ppm, curvas 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8: 12, 2-30, 6-46, 0-81, 3-76, 6-91, 9-107 y 122 respectivamente.



## III

## DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DE COBALTO

En las condiciones que se han detallado en la Parte Experimental, es posible realizar la determinación espectrofotométrica de cobalto(II) entre 12 y 120 partes por millón, utilizando los dos métodos estudiados, y que son:

a) Oxidación del  $YCo^{2+}$  a  $YCo^+$  con hexacianoferrato(III) a pH 5 y midiendo las absorbancias a 536 nm., bien a la temperatura ambiente directamente o bien después de calentar las muestras preparadas a 60-70° y haciendo las medidas después de enfriadas.

b) Oxidación del cobalto(II) en presencia de etilenodiaminotetraacetato de cinc y sodio e iones  $Zn^{2+}$  en exceso operando a pH 3, filtrando el precipitado de ferrocianuro de cinc y potasio y midiendo las absorbancias a 536 nm.

## IV

## CONSIDERACIONES FINALES

En la Parte Experimental se han calculado, a partir de los resultados obtenidos, las absortividades molares para la especie AEDT-Co(III) obtenida según tres modalidades distintas y utilizando siempre  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  como agente oxidante. Cuando se procedía en presencia de AEDT- $H_2^{2-}$  y operando a la temperatura ambiente el valor medio encontrado para la absortividad molar es 319 litro  $mol^{-1} cm^{-1}$ . Si se efectúa la oxidación en caliente a 60-70° el valor hallado es 334 litro  $mol^{-1} cm^{-1}$  y cuando se emplea AEDT- $Zn^{2-}$  y  $Zn^{2+}$  en frío y después de separar por filtración el  $[Fe(CN)_6]_2Zn_3K_3$  formado, resulta ser 271 litro  $mol^{-1} cm^{-1}$ . Hemos de resaltar que con las tres modalidades citadas se cumple la ley de Beer en el intervalo 12 a 120 ppm. de cobalto.

El valor más bajo encontrado de la absortividad molar, 271, corresponde al método en el que se emplea AEDT- $Zn^{2-}$  y  $Zn^{2+}$  y suponemos que se debe a que el precipitado de ferrocianuro de cinc y potasio retiene por adsorción una pequeña cantidad constante de  $YCo^+$  que es irrecuperable aún después de repetidos lavados del precipitado, lo que ocasiona un resultado numérico para la absortividad molar algo menor.

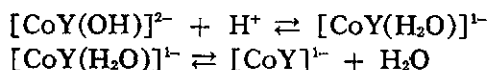
Por lo que respecta a los diferentes valores para el método en que

se emplea como complejante AEDT- $H_2^{2-}$ , 319 y 334, según se proceda a la temperatura ambiente o después de calentar a  $60^\circ$  respectivamente nos fue en principio de más difícil interpretación.

Una revisión bastante exhaustiva de la bibliografía nos informa de una gran variabilidad en los valores de las absorptividades molares para la especie AEDT-Co(III) según los distintos oxidantes utilizados para la transformación del AEDT-Co(II), así como abundante contradicción en la asignación de la verdadera fórmula del AEDT-Co(III) aun empleando el mismo oxidante (15).

Se conocen dos formas diferentes del AEDT-Co(III), una de color azul y otra más estable violeta. La primera se ha obtenido por oxidación del AEDT-Co(II) con  $H_2O_2$  en medio alcalino y Schwarzenbach (10) le asigna la fórmula de un hidroxocomplejo,  $[CoY(OH)]^{2-}$ . Ringbon (11), por el contrario, le atribuye la incorporación de una molécula de  $H_2O_2$  para originar la especie  $[CoYH_2O_2]^{1-}$ . Cheng y Lott (16) también opinan que se forma un peroxicomplejo, si bien no aportan fórmula alguna.

La especie violeta se obtiene por calentamiento o por acidificación de la forma azul. Schwarzenbach (10) explica el proceso de la siguiente forma:



Basta, pues, el calentamiento en medio ácido de la especie azul para la transformación de la violeta, proceso que es irreversible.

Hay ejemplos en la bibliografía en los que la oxidación del  $YCo^{2-}$  conduce a especies intermedias con ligandos del oxidante coordinados. Así es el complejo  $[CoYBr]^{2-}$  que se obtiene por tratamiento del  $YCo^{2-}$  con  $Br_2$  en frío y en medio ácido y que también pierde el ligando Br por calentamiento, dando el  $YCo^{1-}$  como producto final (especie violeta).

La oxidación con nitritos alcalinos conduce también a un compuesto intermedio rojo oscuro de fórmula poco conocida, aunque Schwarzenbach (10) le asigna  $[CoYHNO_2]$  entre otras.

Souchay y Faucherre (17), oxidando al  $YCo^{2-}$  en presencia de AEDT con  $PbO_2$  a pH superior a 6, estudiaron los complejos azul y rojo violeta obtenidos sin llegar a dilucidar su constitución y sugieren la posibilidad de utilizar este último para la determinación espectrofotométrica de cobalto.

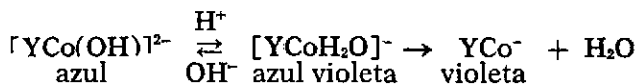
Cuando se utiliza el dicromato potásico como oxidante en medio clorhídrico, Pribil y Svetska (18) suponen que tiene lugar la reacción,



Sin embargo, Goto y Kobayashi (12), en desacuerdo con los anteriores, suponen que realmente no se produce la oxidación del  $\text{YCo}^{2-}$  a  $\text{YCo}^-$ , sino que más bien se consigue la formación de un nuevo compuesto de color violeta muy intenso de estructura  $[(\text{CoY})_7 \text{Cr}_2\text{O}_7]$ , consiguiendo la determinación espectrofotométrica y simultánea para Co y Cr. No obstante, Arribas y colaboradores (13) niegan la existencia de dicho complejo.

Otros, Silverston y Bachs (19), oxidan el  $\text{YCo}^{2-}$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$  en medio muy ácido y consiguen su determinación con la especie violeta aun en presencia de Fe y Cr, que se separan previamente por precipitación.

A la vista de estas y otras circunstancias, Arribas y colaboradores (15) llegan a la conclusión de que está por dilucidar la explicación de los resultados de la interacción entre las dos formas violeta y azul del complejo  $\text{YCo}^-$  y la influencia de los parámetros que puedan afectar al sistema, inclinándose por la hipótesis de Schwarzenbach (10) de que entre ambas formas existe el equilibrio,



Siendo reversibles las dos primeras formas pero no la tercera, pues una vez obtenida la forma violeta no es posible obtener la forma azul aun alcalinizando el medio. Por tanto, la existencia de una u otra especie está íntimamente relacionada con el pH.

Existe, pues, una gran variabilidad en la asignación tanto de las fórmulas de los complejos intermedios entre el AEDT-Co(II) y el oxidante, entre los que se encuentra el  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ , así como también para las formas azul y violeta del quelón de Co(III) resultante.

De acuerdo con todo lo expuesto, la diferencia entre las absorptividades molares encontradas por nosotros cuando procedemos oxidando el AEDT-Co(II) con  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$  a la temperatura ambiente o a  $60^\circ\text{C}$ , hemos de explicarla como consecuencia de que a  $60^\circ\text{C}$  la transformación en la especie violeta de mayor absorbancia a 536 nm. es total y de aquí mayor valor para la absorptividad molar. Mientras que operando a la temperatura ambiente una pequeñísima parte del complejo binu-

clear queda sin transformarse en la especie violeta AEDT-Co(III) y de aquí un valor numérico algo menor de la absorptividad molar.

En resumen, y desde un punto de vista práctico, para la determinación espectrofotométrica de cobalto resulta recomendable y cómodo el método que utiliza AEDT- $\text{H}_2\text{Na}_2$  operando a la temperatura ambiente.

## ESTUDIO DE LA DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE COBALTO EN PRESENCIA DE MANGANESO

El aspecto del problema referente a la interferencia del manganeso es de los más importantes en la determinación espectrofotométrica de cobalto, pues tanto el complejo AEDT- $\text{Co}^{2+}$  como el AEDT- $\text{Mn}^{2+}$  se oxidan simultáneamente produciendo AEDT- $\text{Co}^{1+}$  y AEDT- $\text{Mn}^{1+}$  respectivamente y teniendo este último una absorbancia apreciable. Realmente la interferencia del manganeso ha constituido siempre una dificultad práctica para las determinaciones de cobalto.

En la mayoría de los métodos existentes se elimina la interferencia del manganeso destruyendo a posteriori el AEDT- $\text{Mn}^{1+}$  formado, haciendo uso para ello de la propiedad de que esta última especie es poco estable. Se ha procedido unas veces por ebullición prolongada y otras por vía química como la reducción del  $\text{YMn}^{1+}$  a  $\text{YMn}^{2+}$ , sin que se afecte el  $\text{YCo}^{1+}$ , con clorhidrato de hidroxilamina.

Es precisamente en este caso de la valoración del cobalto en presencia de manganeso cuando manifiesta importancia práctica la oxidación del cobalto(II) con ferricianuro en presencia de iones cinc, para la espectrofotometría directa sin separación de manganeso.

En efecto, si se utiliza el anión AEDT- $\text{Zn}^{2+}$  en lugar del AEDT- $\text{H}_2^{2-}$ , difícilmente podrá formarse el AEDT-Mn(II), pues los pK de los quelones de cinc y manganeso(II) son respectivamente 16,5 y 13,8. Y siendo, pues, indispensable la formación previa del complejo de manganeso(II) para que la oxidación por el  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  se realice, se comprende que es posible conseguir la eliminación de la interferencia que estamos estudiando.

Las experiencias realizadas consistieron en preparar mezclas diversas de  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  a las que se adicionan ácido acético 2M,  $\text{Zn}^{2+}$  0,1M, AEDT- $\text{Zn}^{2+}$  0,1M y posteriormente  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  0,05M. Se calienta a ebullición y sin filtrar el precipitado se deja enfriar y se completan los matraces aforados hasta el enrase. Después de la sedimentación parcial, se filtran pequeñas cantidades de muestra decantando previamente y



se miden las absorbancias a 536 nm. La gráfica de calibrado utilizada para la determinación de la concentración de cobalto fue la descrita anteriormente utilizando el método de precipitación (figura 3). Los errores analíticos encontrados oscilaron entre el 1 y el 6 % (errores relativos), según la cantidad de manganeso presente, siendo por ejemplo del +1 % y +1,4 % cuando las relaciones molares Co/Mn son 1/2 y 1/5 respectivamente.

En la actualidad se prosiguen estos estudios con aplicación a la determinación de cobalto en aleaciones que contienen manganeso.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) JEAN, M., *Anal. Chimica Acta*, 6, 285 (1956).
- (2) CHARLOT, *L'analyse Qualitative et les reactions en solution*, Masson, 1963.
- (3) PRIBIL, R., y MALIK, M., *Chem. Listy*, 45, 237 (1951).
- (4) GOTO, H., y KOBAYASHI, J., *Sci. Rep. Res. Inst., Toboko Univ.*, 6, 551 (1954).
- (5) BERMEJO, F., y REY, R., *Informac. Quím. Analít.*, 12, 160 (1958).
- (6) JACOBSEN, E., y SELMER-OLSEN, A. R., *Anal. Chim. Acta.*, 25, 476 (1961).
- (7) SIERRA, F., y HERNÁNDEZ CÓRDOBA, M., *Anales Química*, 74, 26 (1978).
- (8) ADAMSON, A. W., y GONICK, E., *Inorg. Chem.*, vol. 2, núm. 1, 130 (1963).
- (9) HUCHITAL, D. H., y WILKINS, R. G., *Inorg. Chem.*, 6, 1023 (1967).
- (10) SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta*, 32, 839 (1949).
- (11) RINGBON, A., Comunicación al VI Congreso de la I. U. P. A. C., Lisboa (1956).
- (12) GOTO, H., y KOBAYASHI, J., *J. Chem. Soc. Japan Pure Chem.*, Sect. 75, 964 (1954).
- (13) ARRIBAS, S.; MORO, E., y ALVAREZ BARTOLOMÉ, M. L., *Informac. Quím. Analít.*, 24, 115 (1970).
- (14) ANSON, *Anal. Chem.*, 520 (1964).
- (15) ARRIBAS, S.; MORO, R.; ALVAREZ, M. L., y BAHÍLLO, C., *Informac. Quím. Anal.*, 22 (6), 221 (1968).
- (16) CHENG y LOTT, *Anal. Chem.*, 28, 462 (1956).
- (17) SOUCHAY, P., y FAUCHERRE, J., *Anal. Chim. Acta*, 3, 252 (1949).
- (18) PRIBIL, R., y SVETSKA, *Coll. Czech. Commun.*, 15, 31 (1950); *C. A.*, 44, 10597 (1950).
- (19) SIVERSTONE, N. M., y BACHS, B. B., *Metallurgia*, 63, 205 (1961).