

Posibilidades de la relajación magnética nuclear de protones para el estudio de la reacción de oxidación de Cobalto (II) en medio amoniacal

C. Cabal, L. Fiffe, A. Guzmán, Facultad Físico-Matemática, Facultad de Química, Universidad de Oriente

RESUMEN

Se realiza el estudio preliminar de la cinética de la reacción de oxidación de Cobalto (II) paramagnético, a Cobalto (III) diamagnético en medio amoniacal, a través de la dependencia del tiempo de relajación Spin-retículo (T_1) de los núcleos de hidrógeno presentes en la solución del tiempo de reacción química (t).

Se evidencia que el tiempo de relajación Spin-retículo es sensible a los cambios de las propiedades magnéticas en tales soluciones. Se manifiestan cuatro regiones en la curva $T_1 = f(t)$ que son explicados en el trabajo.

ABSTRACT

A preliminary study of the kinetics of the oxidation reaction of paramagnetic Cobalt (II) to diamagnetic Cobalt (III) in amoniacal solution has been made throught the dependence of the proton Spin-lattice relaxation time (T_1) with the chemical reaction time (t).

It is shown that the proton Spin-lattice relaxation time is sensible to changes of the magnetic properties in such solutions. The $T_1 = f(t)$ curves fairly shows the existence of four regions which are explained in this work.

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) ha sido aplicada con éxito al estudio de la cinética de las reacciones químicas /1.2/. Por la naturaleza física de la técnica de RMN, esta presenta una serie de ventajas con relación a otros métodos físico-químicos y termodinámicos de investigación de la cinética y dinámica de las reacciones químicas. En primer lugar la RMN tiene posibilidad de estudiar las reacciones químicas en los tres estados de agregación de la sustancia sólido, líquido y gaseoso. En segundo lugar la RMN emplea como "sonda de estudio" los núcleos pertenecientes a los átomos, moléculas, iones participantes en la reacción lo que permite seguir los cambios cinéticos en el orden atómico y molecular y de esta forma obtener información acerca de los procesos elementales que tienen lugar en el transcurso de la reacción química. La diversidad de núcleos que se pueden estudiar abarca prácticamente a toda la Tabla Periódica. En tercer lugar, los parámetros medidos en los experimentos RMN (corrimientos químicos, tiempo de relajación spin-retículo y spin-spin) son sensibles no sólo a la cinética molecular sino también a la estructura de las moléculas y a las interacciones intra o intermolecular. Por último la investigación del proceso químico se puede llevar a cabo prácticamente en forma continua y sin necesidad de alterar la muestra investigada y empleando una pequeña cantidad de la misma.

En la industria metalúrgica - extractiva del níquel en nuestro país, se emplea entre otros el proceso carbonato amoniacal para la obtención de productos de níquel más cobalto. En dicho proceso, uno de los pasos fundamentales corresponde a la lixiviación del mineral reducido con soluciones carbonatoamoniacales, donde, según la literatura /3/ el níquel y el cobalto se disuelven formando las correspondientes complejas amoniacales.

La literatura indica /3/. que el cobalto se encuentra en forma de amina de cobalto (III), no conociéndose con exactitud el tipo compuesto. Sin embargo, recientemente /4/ en los licores de lixiviación y lavado de la Empresa de Nicaro se detectó que no sólo el cobalto presente en disolución está en forma de Co (III), sino que una parte considerable se encontraba en forma de Co (II). Dichos autores /4/ detectaron que el proceso de oxidación es lento, por lo que al cabo de las 48 horas aún hay presencia de Co (II) en solución.

De todo lo anterior, se infiere que es de interés conocer la cinética del proceso de oxidación de Co (II) a Co (III) en medio amoniacal, con vista a precisar los parámetros que rigen dicho proceso de oxidación así como el mecanismo del mismo.

El objetivo de este trabajo fue evaluar las posibilidades de estu-

diar la cinética de la reacción de oxidación de Co (II) a Co (III) en medio amoniacal empleando el método de la relajación magnética nuclear. Resulta que esta reacción de oxidación provoca un cambio de las propiedades magnéticas de los complejos en solución pasando de cobalto paramagnético a cobalto diamagnético. /5/. Se propuso que este cambio de las propiedades magnéticas de la solución debía de afectar los tiempos de relajación de tal forma que a través de la medición de los mismos se pudiera seguir el curso del proceso de oxidación. Presentamos aquí los resultados de este estudio preliminar.

TÉCNICA EXPERIMENTAL:

La forma de preparar las soluciones, la toma de muestra y el número de estas en cada intervalo de tiempo se precisó a través de un estudio experimental realizado y se llegó a establecer las siguientes condiciones idóneas de trabajo:

- Se toman seis gramos de cloruro de Cobalto (II) anhidro y se vierte en un recipiente al que se añade 40 cm³ de cloruro de amonio y 60 cm³ de amonio.
- Esta solución se lleva a la instalación de trabajo donde se le hace pasar aire, a una velocidad determinada, empleando para ello un gasómetro.
- Al cabo de cierto tiempo, ya establecido por el tipo de experimento, se extraía del recipiente de reacción aproximadamente 2 cm³ de disolución y se envasa a partes iguales 1 cm³ de dicha disolución en un ampulla corta y un ampulla larga de color ambar, las cuales se sellaban inmediatamente.

Debido a que el volumen de la disolución es mucho mayor que el volumen de la muestra investigada se comprobó experimentalmente la homogeneidad de la toma de la muestra midiendo tres ampullas que contenían muestras de diferentes regiones del volumen total de disolución. Los valores de T_1 obtenidos no se dispersaron en más de un 1 por ciento.

El tiempo de relajación spin-retículo (T_1) de los protones fue medido por el método de $180^\circ - \tau - 90^\circ$ a una frecuencia de 28,87 MHz. El error de medición de T_1 estuvo por debajo del 5 %. La temperatura de las muestras fue de $25 \pm 2^\circ\text{C}$. La medición de T_1 se llevó a cabo a intervalos promedios de tres a cinco minutos durante todo el experimento que en ocasiones duró hasta 24 horas.

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

En la figura 1 se presenta una curva experimental típica del logaritmo de la velocidad de relajación spin-retículo de los núcleos de hidró-

geno en solución, en función del tiempo de la reacción química. La curva superior corresponde a un ampula corta, y la inferior a la larga cuyo volumen es aproximadamente dos veces superior.

La velocidad de relajación spin-retículo (inverso de T_1) depende de la concentración de iones paramagnéticos de Co^{2+} en solución. Por tal razón la disminución monótonica de la velocidad de relajación que se observa es atribuible a la disminución de la concentración de Co^{2+} y el correspondiente aumento de la concentración de Co^{3+} (forma diamagnética).

En la figura 1 se pueden distinguir cuatro regiones con diferentes pendientes. La cuarta y última región tiene pendiente prácticamente cero lo que permite aseverar que en esta región la relación de las concentraciones Co^{2+} y Co^{3+} es constante, o lo que es lo mismo el proceso de oxidación ha llegado a un estado de equilibrio químico del tipo $\text{Co(II)}_{(ac)} \rightleftharpoons \text{Co(III)}_{(ac)}$; al igualarse las velocidades de reacción directa e inversa.

A partir de este gráfico se puede por tanto determinar el tiempo necesario para que la reacción llegue al estado de equilibrio.

El hecho de que el equilibrio para el ampula larga se logró con velocidades de relajación más pequeña parece indicar que la concentración de Co(III) es superior en el ampula larga que en la corta, lo que es de esperar, por cuanto la cantidad de oxígeno en la primera es mayor. En otras palabras de equilibrio se obtiene para una mayor concentración de Co(III) .

La más probable explicación de las diferentes regiones de las curvas de la figura 1 que a su vez reflejan diferentes etapas o mecanismos del proceso de oxidación, es la que sigue:

En la primera región comienza el proceso de oxidación a costa del oxígeno disuelto y por ello, tanto para el ampula larga como corta, el proceso inicialmente ocurre con la misma rapidez (una misma pendiente). Por lo visto después de transcurrido un tiempo de varios minutos el oxígeno en solución es consumido y comienza a influir en el proceso de oxidación la difusión hacia la solución del oxígeno gaseoso presente en el ampula. Aquí comienza a diferenciarse el proceso en ambas ampulas debido a la diferencia de concentración de oxígeno. Esta es la segunda región, que posee una pendiente menos abrupta que la primera.

La tercera región tiene su explicación en la aparición de la reacción inversa Co(III) a Co(II) y por lo tanto el cambio de la velocidad de relajación magnética, que es proporcional a la diferencia de las velocidades de reacción directa o inversa; se hace más lento lo que implica menor pendiente.

Ya en la cuarta región ambas velocidades se igualan y la pendiente tiende a cero.

Cabe señalar que si la muestra es burbujeada con oxígeno inicialmente, entonces desaparecerán algunas de las regiones de la curva, figura 1, en dependencia de la intensidad del burbujeo. Para burbujeo muy intenso sólo aparece la región IV de equilibrio.

Por otra parte, mediciones realizadas con las muestras investigadas después de 24 horas muestran valores de las velocidades de relajación que se corresponden con lo arriba señalado.

Los detalles de los mecanismos de la reacción y etapas del proceso de oxidación continúan siendo objeto de estudio.

CONCLUSIONES

De acuerdo con el trabajo experimental realizado se puede concluir que:

1. El proceso de oxidación de Co (II) a Co (III) ocurre en diferentes etapas, cada una de ellas con su correspondiente valor de velocidad de reacción.
2. Al cabo de cierto tiempo de haberse iniciado la reacción, se establece un equilibrio entre el Co (II) y el Co (III) en disolución.
3. Al establecerse el equilibrio en la ampollita larga con menor concentración de Co (II), esto permite suponer que dicho equilibrio está más desplazado hacia el Co (III).
4. Se comprobó que la oxidación de Co (II) a Co (III) en medio amoniacal puede ser estudiado empleando el método de relajación magnética nuclear.

BIBLIOGRAFÍA

1. Farar, T.C.; E.D. Becker.
Pulse and Fourier Transform NMR Introduction to theory and method. Acad. Press. N.Y. London (1971).
2. Lincoln, S.F.
Kinetic application of N M R Spectroscopy Prog. Reactio Kinetic, vol. 9. no. 1 p. 1-91 (1977).
3. Castellanos, J. y Col.
Metalúrgica extractiva de los minerales oxidados de níquel. Instituto Cubano de Libro. Cuba (1972).
4. Marañón, A. y J. Alpízar
Valoración potenciométrica de cobalto (II). X Conferencia de Química. Universidad de Oriente (1982),
5. Clyde, M. y J. Selbin
Theoretical Inorganic Chemistry Second Edition. Reenhold Book Corporation. London (1974).

Recibido: 6/marzo/1984

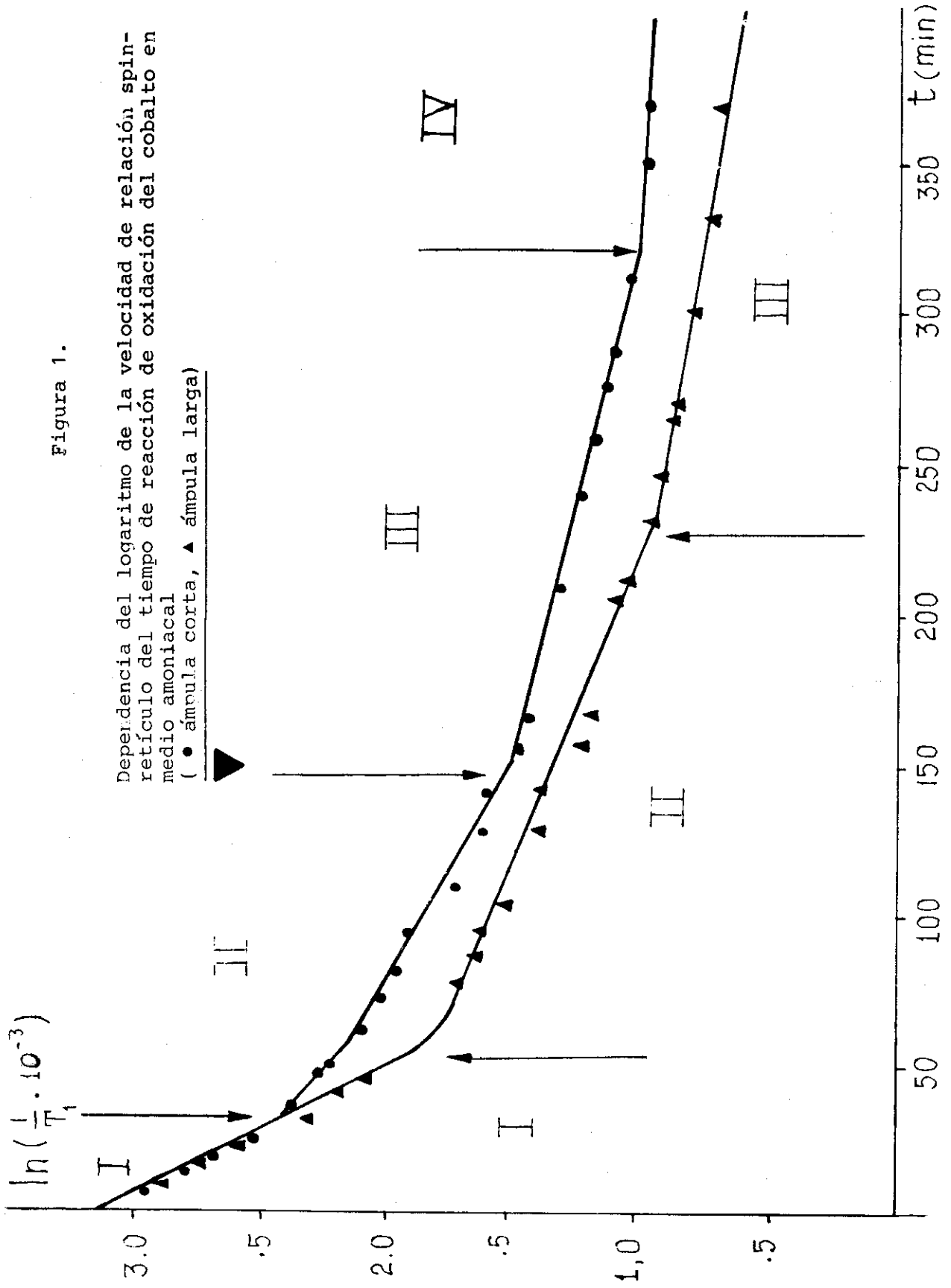


Figura 1.

Dependencia del logaritmo de la velocidad de relación spin-retículo del tiempo de reacción de oxidación del cobalto en medio amoniacal
 (● ámpula corta, ▲ ámpula larga)