

Análisis absorciométrico de pequeñas cantidades de cobalto en minerales complejos

POR LAÍN DÍEZ (*) y CAUPOLICÁN COFRÉ (**)

RESUMEN

Se demuestra la ventaja del método de medir con un absorciómetro fotoeléctrico la absorción de soluciones de cloruro cobaltoso indisociado, y se indica el procedimiento de análisis para minerales complejos de baja ley en cobalto.

1.—Se conoce un procedimiento elaborado en 1935 por el ingeniero químico señor Günther Haring para la determinación fotométrica de cobalto en minerales, basado en el método de medir la extinción de soluciones de cloruro de cobalto indisociado (1). Este procedimiento ha sido adoptado por la Caja de Crédito Minero, y el instrumento empleado, de acuerdo con la técnica ideada por el inventor, es un fotómetro Zeiss-Pulfrich.

2.—Conocidas las ventajas del absorciómetro fotoeléctrico sobre los fotómetros visuales (espectro-fotometría objetiva versus la subjetiva), adaptamos el procedimiento a un absorciómetro de A. Hilger del tipo «Spekker» (2) y lo probamos con minerales complejos de baja ley en cobalto, que contenían chalcopirita, arsenopirita, galena, blenda e indicios de níquel.

3.—De las investigaciones de Haring resulta que los únicos cloruros coloreados que interfieren son los de hierro (III), cobre y níquel. En nuestro caso podemos despreñar el níquel, puesto que con el filtro Zeiss S 61 aparecen 530 partes de níquel como una parte de cobalto, y con el filtro S 66 la razón es 267 a 1. Como de níquel sólo había indicios, no había por qué preocuparse de su interferencia y, por lo tanto, escogimos un filtro que se acercara en sus propiedades al S 66. El filtro que se usó en el Spekker fué el Ilford rojo 608, que representa un porcentaje de transmisión muy satisfactorio de 16 % para una longitud de onda de 6600 Å, que corresponde al máximo de absorción del cloruro de cobalto indisociado.

(*) Profesor de Química Analítica en la Escuela de Ingeniería (U. de Ch.).

(**) Ayudante de Química Analítica en la Escuela de Ingeniería (U. de Ch.).

4.—De los demás cloruros coloreados molesta el de cobre y es conveniente eliminar este metal. Hay varios caminos para esto. El más sencillo es la precipitación mediante gas sulfhídrico, pues al mismo tiempo se eliminan otros sulfuros del segundo grupo y, aunque los cloruros correspondientes no son coloreados, siempre conviene trabajar con soluciones lo más desmineralizadas posibles.

5.—El hierro sólo estorba cuando su proporción es muy alta con respecto al cobalto. En nuestro caso era de temer una ligera interferencia. De los dos caminos indicados por Haring para salir del paso: determinar la absorción del cloruro férrico o reducir la solución del mineral antes de la medida en el absorciómetro, preferimos el primero para tener una idea precisa de la magnitud de la interferencia. Por lo tanto, preparamos una solución de Fe_2Cl_6 al 1 por mil, que contiene 0,344 mg/ml Fe. De esta solución se tomaron dos muestras: una de 72,5 ml. y la otra de 145 ml. La primera corresponde a una ley de 10 % Fe y la segunda a 20 % Fe en el mineral, en el supuesto que se ataca 1 g., que el volumen final de solución sea de 100 ml. y que de tal volumen se saquen muestras de 25 ml. para la determinación colorimétrica. Las dos muestras de solución de cotejo de hierro (III) se evaporaron a sequedad y se disolvió el residuo en 25 ml. de HCl conc. Con calaje de agua en 1000, la absorción de la primera muestra fué 14 y la de la segunda, 29.

6.—Las tres muestras de minerales de un gramo cada una, designadas F_2 , F_{10} y F_{11} , resultaron algo refractarias al ataque por ácido nítrico y agua regia. El residuo se disgregó con carbonato de sodio y de potasio, y por los filtrados del ataque y de la disgregación reunidos y acidulados ligeramente con HCl se hizo pasar una corriente de gas sulfhídrico. Se filtró, lavó con agua sulfhídrica y agua caliente. Del filtrado se expulsó el H_2S por ebullición y se oxidó el Fe (II) a Fe (III) mediante agua de bromo. Se expulsó el bromo por ebullición y se repitió la oxidación por el bromo. Expulsado éste, se redujo el volumen de la solución a 75 ml., se traspasó a un matraz aforado de 100 ml. y se completó el volumen con agua destilada. De aquí se sacaron muestras de 20 ml., que se evaporaron a sequedad. El residuo se trató con 5 ml. de HCl conc. y se volvió a evaporar a sequedad. Se repitió esta operación y el residuo se disolvió en 20 ml. de HCl conc., cantidad suficiente para lavar dos veces una cubeta de 1 cm. de espesor y llenarla. El residuo cristalino blanco, principalmente cloruro de sodio y de potasio, no se disolvió completamente y las soluciones no quedaron ópticamente puras como era de desear. Esto era una consecuencia del exceso de sales proveniente del clorato potásico agregado al atacar el mineral y del cloruro de sodio y de potasio proveniente de la disgregación del residuo del ataque por los ácidos. En consecuencia, resolvimos desestimar los resultados, que resultaron altos, y repetir el análisis.

7.—La marcha que seguimos en el siguiente intento y que dió resultados satisfactorios, es la siguiente:

/ Se ataca 1 g. del mineral pulverizado en mortero de ágata con 20 ml. de agua regia. Se evapora a sequedad, se trata con 10 ml. de HCl conc. y se evapora a sequedad, cuidando en ambas operaciones de no reseca el residuo. Se vuelve a atacar con 15 ml. de agua regia y se evapora a sequedad. Se agregan 5 ml. de HCl y se evapora a sequedad. Se repite la operación, se agregan 5 ml.

de HCl concentr., se diluye a 60 ml, se hierve suavemente durante 10 minutos y se diluye a 100 ml. con agua caliente. La descomposición fué completa y sólo quedó un residuo blanco ligeramente grisáceo de sílice. Sin filtrar se hizo pasar una corriente de gas sulfhídrico hasta que la solución estuviera completamente fría (25 a 30 minutos). Se agregó la pulpa de dos aceleradores desleídos en agua caliente y se filtró al vacío. Una ligera turbidez, debida probablemente a azufre coloidal, desapareció al reducir por evaporación el volumen del filtrado con 20 ml. de HCl conc. Se agregaron 20 ml. de agua de bromo saturada y se hirvió la solución hasta expulsarlo. Se repitió la oxidación del Fe (III) con otros 20 ml. de agua de bromo y se redujo el volumen del líquido a 75 ml. Se traspasó a un matraz aforado de 100 ml., completó el volumen a 100 ml. con agua destilada y evaporó un volumen de 25 ml. a sequedad. Se humedeció con HCl conc. y se evaporó a sequedad. Se humedeció nuevamente con HCl conc. y se evaporó a sequedad. Finalmente se agregan 25 ml. de HCl conc. y se mide la absorción en cubeta de 2 cm. de espesor.

8.—Para calcular la ley se utilizó la curva de calibración reproducida en la fig. 1. El cálculo se efectúa como sigue:

Muestra F 2.

	Absorción Co	84	84
Suponiendo 10 % Fe.....	» Fe	14	
Suponiendo 20 % Fe.....	» Fe		29
Absorción CoCl ₂ indisoc.....		70	55
Concentración (véase gráfico).....	0,00467	0,00366 mg/ml.	
Ley.....	<u>0,047</u>	<u>0,037 % Co,</u>	

Muestra F 10.

	Absorción Co	117	117
Suponiendo 10 % Fe.....	» Fe	14	
Suponiendo 20 % Fe.....	» Fe		29
Absorción CoCl ₂ indisoc.....		103	88
Concentración.....	0,00666	0,0058 mg/ml.	
Ley.....	<u>0,067</u>	<u>0,058 % Co.</u>	

Muestra F 11.

	Absorción Co	94	94
Suponiendo 10 % Fe.....	» Fe	14	
Suponiendo 20 % Fe.....	» Fe		29
Absorción CoCl ₂ indisoc.....	0,00533	0,00433 mg/ml.	
Ley.....	<u>0,053</u>	<u>0,043 % Co.</u>	

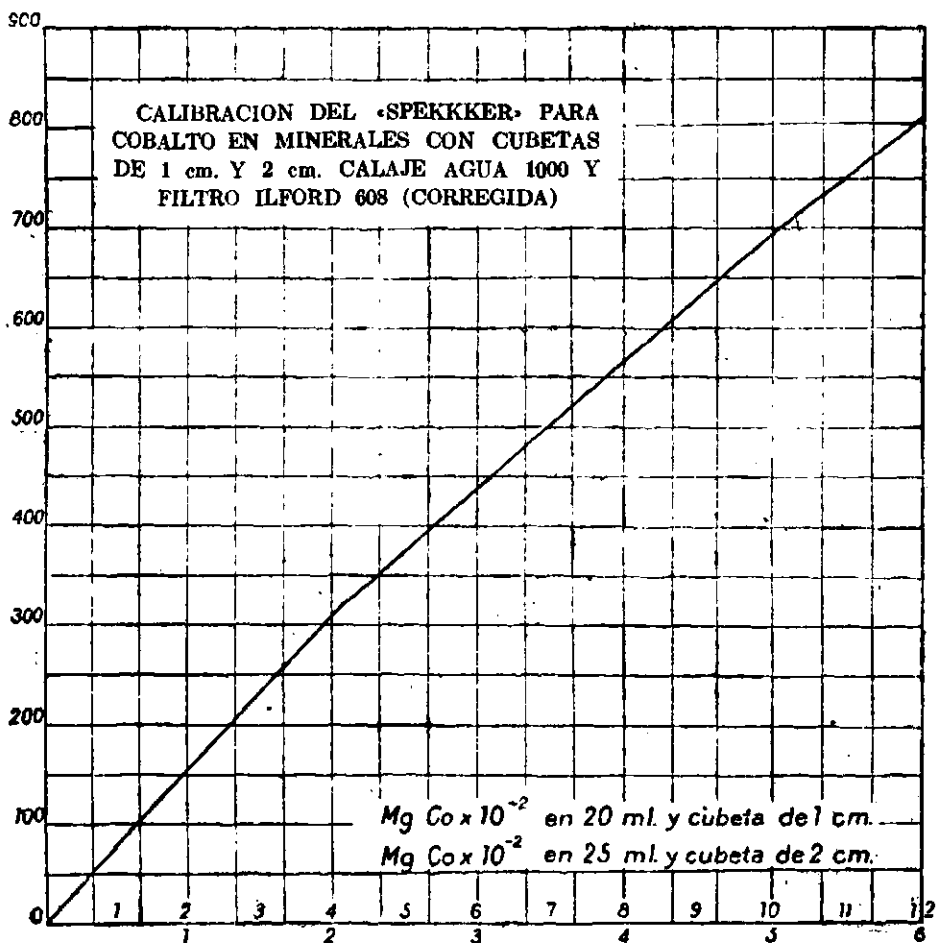


Fig. 1

9.—Como se ve, la influencia del hierro es tal que para un aumento de la ley de 10 a 20 % en el mineral la ley de cobalto correlativa sólo baja en 0,01 %, de modo que, tratándose de reconocimientos, no hay que preocuparse del hierro cuando la ley en cobalto sea superior a 0,1 %. Si se quiere garantizar una tercera cifra decimal en los porcentos, hay que determinar el hierro. Esto es fácil cuando se sigue la marcha que hemos indicado en el párrafo 7, porque basta sacar 25 ml. de solución del matraz aforado que contiene la solución final (de la que se ha sacado la muestra de 25 ml. para el análisis absorciométrico de cobalto), diluirla, acidularla y reducirla, para titularla con una solución 1/10 N de permanganato de potasio, o de bicromato potásico, o también de sulfato cérico, según sea el procedimiento de reducción seguido y la preferencia del operador.

Por cada por ciento de hierro se descuenta $\frac{14}{10} = 1,4$ divisiones del tam-

bor del absorciómetro hasta 20 % Fe. Es poco probable encontrar minerales cobaltíferos con leyes de hierro superiores al 20 %.

10.—La determinación gravimétrica cuidadosa del cobalto en las mismas muestras, a cargo del jefe del Laboratorio Químico Sademi, señor Héctor Claudet, dió el resultado siguiente:

<u>Muestra</u>	<u>% Co</u>
F 2	0,05
F 10	0,04
F 11	0,03

Si comparamos estos resultados con los del análisis absorciométrico, se observará que, salvo en el caso de la muestra F 2, son algo más bajos. Esta diferencia se explica por la técnica seguida en el análisis gravimétrico. Se efectuó la separación del hierro y del cobalto mediante precipitación del primero con óxido de zinc. Cuando la proporción de cobalto es muy pequeña con respecto al hierro, como en nuestro caso, es imposible impedir un arrastre parcial de cobalto por el hidróxido férrico, aunque se repita la precipitación del hierro. Por eso es que, en general, los resultados del análisis gravimétrico son más bajos que los del análisis absorciométrico. Tanto Haring como los químicos de la Caja de Crédito Minero han llegado a las mismas conclusiones.

El análisis absorciométrico de minerales de cobalto, desde leyes inferiores a 0,05 % a leyes de 1 a 2 %, en presencia de porcentajes apreciables de hierro, es más rápido y preciso que el análisis gravimétrico, especialmente para leyes inferiores a 0,5 %.

Redacción terminada el 15 de mayo de 1952.

(1) *Günther Haring*: «Sobre un nuevo procedimiento de determinación fotométrica de cobalto», 1935. Apuntes facilitados por el autor.

(2) *Latín Díez y Jaime Orpinas*: «Absorciometría fotoeléctrica», Santiago de Chile, 1950 (publicado en la revista «Minerales» del Instituto de Ingenieros de Minas).