GRUPO BLR

PRINCIPIOS BÁSICOS DE QUÍMICA ANALÍTICA CUALITATIVA PARA ESTUDIANTES DE INGENIERÍA QUÍMICA 2.ª EDICIÓN 2026

ISBN: 978-9907-852-65-3

Hugo Italo Romero Bonilla
Kerly Elizabeth Davila Davila
Génesis Alexa Zegarra Cabrera

2026

PRINCIPIOS BÁSICOS DE QUÍMICA ANALÍTICA CUALITATIVA PARA ESTUDIANTES DE INGENIERÍA QUÍMICA 2.ª EDICIÓN 2026

Hugo Italo Romero Bonilla

Kerly Elizabeth Davila Davila

Génesis Alexa Zegarra Cabrera

AUTORES

UTMACH

Este libro ha sido debidamente examinado y valorado en la modalidad doble par ciego con fin de garantizar la calidad científica.

©Grupo Editorial BLR
Universidad Técnica de Machala
Riobamba – Ecuador
Correo: publicaciones@grupoblr.com
https://grupoblr.com/libros-investigo
REPOSITORIO



Romero,H., Davila.,K., Zegarra, G. (2026) Principios básicos de química analítica cualitativa para estudiantes de ingeniería química 2.ª edición 2026 Grupo Editorial BLR.

© Hugo Italo Romero Bonilla
Kerly Elizabeth Davila Davila
Génesis Alexa Zegarra Cabrera

Principios básicos de química analítica cualitativa para estudiantes de ingeniería química 2.ª edición 2026.

ISBN: 978-9907-852-65-3

El copyright promueve la libertad de expresión, protege la diversidad de ideas y conocimiento, además apoya la libre expresión. Se prohíbe de manera rigurosa la producción o el almacenamiento de esta publicación, ya sea en su totalidad o en parte, está estrictamente prohibido por ley, incluyendo el diseño de la portada, así como su difusión a través de cualquiera de sus medios, ya sean electrónicos, mecánicos, ópticos, de grabación o incluso de fotocopia, sin permiso de los propietarios de los derechos de autor.

Filiación de autores

Hugo Italo Romero Bonilla

Universidad Técnica de Machala

Correo Electrónico: hromero@utmachala.edu.ec

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7846-0512

Kerly Elizabeth Davila Davila

Universidad Técnica de Machala

Correo Electrónico: kdavila@utmachala.edu.ec

ORCID: https://orcid.org/0009-0000-1603-8490

Génesis Alexa Zegarra Cabrera

Universidad Técnica de Machala

Correo Electrónico: gzegarra2@utmachala.edu.ec

ORCID: https://orcid.org/0009-0004-6585-1233

PREFACIO

En un mundo interconectado y consciente de su fragilidad ambiental, la Química Analítica Cualitativa se erige como una disciplina fundamental para los ingenieros químicos del mañana. Este texto no es solo un compendio de la introducción a la química analítica, las técnicas de identificación; reacciones redox de precipitación y solubilidad, equilibrio químico, concentraciones físicas y químicas, es una brújula que orienta el quehacer profesional hacia el cumplimiento de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS). En estas páginas, el estudiante descubrirá que el análisis cualitativo es la primera línea de defensa para diagnosticar la contaminación en fuentes hídricas y suelos, una problemática urgente que demanda soluciones ingeniosas y sostenibles.

El enfoque de esta obra está anclado en realidades y potenciales tangibles. Tomamos como caso de estudio el dinamismo agroindustrial de la Provincia de El Oro, donde la química verde, el análisis de insumos, subproductos y suelos se convierte en el pilar para una agroindustria y una agricultura sostenible. Paralelamente, exploramos su relación con los procesos hidrometalúrgicos, desglosando cómo las técnicas cualitativas permiten monitorear arsénico en muestras de aguas residuales, aguas superficiales, o potable; y optimizar la lixiviación y recuperación de metales, minimizando el impacto ecológico. Asimismo, al final, otorgamos una relevancia especial a la electroanalítica cualitativa, presentándola como una herramienta poderosa, de bajo costo y alta sensibilidad, ideal para el análisis *in situ* en contextos industriales y ambientales. Este libro, por tanto, busca formar profesionales que no

solo identifiquen iones, sino que conecten ese conocimiento con la creación de una industria química más limpia, eficiente y alineada con el desarrollo sostenible de nuestra sociedad.

INDICE

PREFACIO……i

INDICE.....iii

ÍNDICE DE TABLAS.....xvii

ÍNDICE DE FIGURAS xviii

CAPÍTULO I 23

1 QUÍMICA ANALÍTICA 23

1.1 Definiciones de análisis químico 24

1.2 Proceso analítico general..... 27

1.3 Proceso analítico general..... 29

1.4 Toma de muestra 30

1.4.1 Etapas del programa de muestreo 30

1.4.2 Transformación del analito en forma medible 31

1.5 Medida del analito..... 32

1.5.1 Parámetros de validación de un método analítico..... 32

CAPÍTULO II..... 36

2 MUESTREO 36

2.1 Clasificación de las muestras 38

2.2 Plan de muestreo 40

2.2.1 Preparación de las muestras de laboratorio 41

2.2.2 Preparación de la muestra para el análisis..... 42

2.3 Importancia del tratamiento de muestra 42

2.4 Operaciones físicas de acondicionamiento de la muestra 43

2.4.1 Secado…….43

2.4.2 Reducción del tamaño de partícula 44

2.4.3 Homogeneización..... 45

2.5 Digestión y mineralización de muestras 45

2.5.1 Digestión ácida..... 46

2.5.2 Digestión asistida por microondas 46

2.5.3 Mineralización..... 47

CAPÍTULO III 48

3 TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS PARA LA SEPARACIÓN DE ANALITOS Y SU IDENTIFICACIÓN CUALITATIVA 48

3.1 Cromatografía 48

3.1.1 Fundamentos de separación cromatográfica 49

3.1.2 Señal analítica y cromatograma 50

3.1.3 Tiempo de retención 50

3.2 Cromatografía de gases (GC) 51

3.2.1 Instrumentación de GC 51

3.2.2 Detectores de GC 52

3.2.3 Aplicaciones de GC 53

3.3 Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) 54

3.3.1 Preparación, Acondicionamiento y Desgasificación de la Fase Móvil……..54

3.3.2 Tratamiento y Preparación de la muestra 56

3.3.3 El Sistema de Bombeo y el Régimen de Elución 57

3.3.4 Introducción de la Muestra “Sistema de Inyección - Autoinyectores” 57

3.3.5 El Tren Columnar “Pre-columnas y Columnas Analíticas” 57

3.3.6 Detección y Adquisición de Señal 58

3.4 Cromatografía Iónica (IC) 58

3.4.1 Fundamento Cinético de Intercambio Iónico 58

3.4.2 Proceso de Análisis de Aniones y Supresión Química 59

3.4.3 Proceso de Análisis de Cationes 59

3.5 Parámetros de Validación del Método Analítico 59

3.6 Técnicas de Caracterización Estructural: Difracción de Rayos X (DRX) 60

3.6.1 Fundamento y Patrones de Difracción 61

3.6.2 Análisis de Cristalinidad y Separación de Fases 62

3.6.3 Control y evolución de fases en materiales avanzados y nanotecnología: 62

3.6.4 Cuantificación del índice de cristalinidad en biopolímeros y almidones: 63

CAPÍTULO IV 64

4 SOLUCIONES O DISOLUCIONES 64

4.1 Tipos de disoluciones 64

4.2 Unidades de concentración físicas 65

4.2.1 Peso en peso (%p/p) 66

4.2.2 Peso en volumen (%p/v) 67

4.2.3 Volumen en volumen (% v/v) 68

4.2.4 Partes por millón (ppm) 68

4.2.5 Partes por billón (ppb) 69

4.3 Concentraciones químicas 70

4.3.1 Molaridad (M) 70

4.3.2 Molalidad (m) 71

4.3.3 Normalidad (N) 72

4.3.4 Reactivo limitante 73

4.3.5 Ejercicios para aplicar de soluciones 75

CAPÍTULO V 79

5 EQUILIBRIO ÁCIDO - BASE 79

5.1 Introducción 79

5.2 Propiedades químicas de los ácidos: 79

5.3 Propiedades químicas de las bases: 79

5.4 Teorías del equilibrio ácido base: 80

5.5 Teoría de Bronsted-Lowry 82

5.6 Teoría de Lewis 86

CAPÍTULO VI 90

6 EQUILIBRIOS DE SOLUBILIDAD 90

6.1 Constante de productos de solubilidad..... 93

6.2 Cálculo de solubilidad a partir del valor del kps..... 95

6.3 Ley del producto de solubilidad..... 96

6.4 Determinación de la constante del producto de solubilidad..... 98

6.5 Constantes para el producto de solubilidad..... 99

6.6 Aplicaciones del principio del producto de solubilidad..... 99

CAPÍTULO VII 101

7 MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS..... 101

7.1 Espectrofotometría de absorción UV-Vis y sus aplicaciones en el análisis cualitativo..... 101

7.2 Fundamentos cualitativos y origen de la información espectral 102

7.3 Estrategias metodológicas para el cotejo y la identificación cualitativa..... 103

7.4 Resolución de sistemas complejos mediante espectrofotometría derivada..... 104

7.5 Aplicaciones sectoriales del análisis cualitativo UV-Vis 105

7.5.1 Control de identidad y autenticidad en la industria farmacéutica…….105

7.5.2 Detección de adulteraciones y certificación de origen en alimentos……..106

7.5.3 Caracterización ambiental de la materia orgánica disuelta (DOM)……..106

7.6 Limitaciones metodológicas del análisis cualitativo UV-Vis... 107

CAPÍTULO VIII..... 109

8 TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS..... 109

8.1 Cromatografía 109

8.1.1 Fundamentos de separación cromatográfica 110

8.1.2 Señal analítica y cromatograma 111

8.1.3 Tiempo de retención..... 112

8.2 Cromatografía de gases (GC)..... 113

8.2.1 Instrumentación de GC 113

8.2.2 Detectores de GC 114

8.2.3 Aplicaciones de GC..... 115

8.3 Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) 116

8.3.1 Preparación, Acondicionamiento y Desgasificación de la Fase Móvil…….116

8.3.2 Tratamiento y Preparación de la muestra..... 117

8.3.3 El Sistema de Bombeo y el Régimen de Elución 118

8.3.4 Introducción de la Muestra “Sistema de Inyección - Autoinyectores” 119

8.3.5 El Tren Columnar “Pre-columnas y Columnas Analíticas” 120

8.3.6 Detección y Adquisición de Señal 120

8.4 Cromatografía Iónica (IC) 121

8.4.1 Fundamento Cinético de Intercambio Iónico 121

8.4.2 Proceso de Análisis de Aniones y Supresión Química 121

8.4.3 Proceso de Análisis de Cationes 122

8.5 Parámetros de Validación del Método Analítico 122

8.6 Técnicas de Caracterización Estructural: Difracción de Rayos X (DRX) 123

8.6.1 Fundamento y Patrones de Difracción 124

CAPÍTULO IX 127

9 ELECTROQUÍMICA ANALÍTICA 127

9.1 Voltametría cíclica (CV) 128

9.2 Voltametría de onda cuadrada (SWV) 130

9.3 Voltametría de redisolución anódica y catódica 131

9.3.1 Voltametría de redisolución anódica (ASV) 131

9.3.2 Voltametría de redisolución catódica 132

9.4 Espectrofotometría de impedancia electroquímica (EIS) 134

9.5 Fundamentos De Celdas De Electroquímica 136

9.5.1 Celdas Electroquímicas 136

9.5.2 Tipos de Celdas Electroquímicas 137

9.6 Composición de las Celdas Electroquímicas 139

9.6.1 Electrodos 139

9.6.2 Electrolitos 140

9.7 Fundamentos de Celdas Electroquímicas 141

9.7.1 Reacciones redox 141

9.7.2 Potencial de electrodo 141

9.8 Ley de Faraday 144

9.9 Ecuación de Nernst 144

9.10 Energía Libre Estándar 144

9.10.1 La Ecuación de la Energía Libre Estándar 145

9.11 Ecuación de Nernst 145

9.12 Ecuación de la Ley de Faraday 146

9.13 Sensores electroquímicos y enzimáticos 147

9.13.1 Introducción 147

9.13.2 Sensores Electroquímicos 149

9.13.3 Elemento de reconocimiento 150

9.13.4 Transductor 152

9.13.5 Sistema de procesamiento y lectura 153

9.13.6 Diseño del sensor 154

9.13.7 Técnica electroquímica y equipo empleado 155

9.13.8 Respuesta del sensor y rendimiento analítico 156

9.14 Biosensores 158

9.14.1 Introducción 158

9.14.2 Fundamentos y principio de funcionamiento de los biosensores..... 160

9.14.3 Componentes de un biosensor 161

9.14.4 Clasificación y tipos de biosensores 162

9.14.5 Aplicaciones de los biosensores en análisis cualitativo 163

9.14.6 Aplicaciones de los biosensores en el análisis de alimentos . 164

9.14.7 Aplicaciones de los biosensores en otras áreas..... 166

9.14.8 Ventajas y limitaciones de los biosensores 167

CAPÍTULO X 169

10 IONES COMPLEJOS 169

10.1 Introducción 169

10.2 Teoría de werner:..... 173

10.3 Estructura de los complejos: 177

10.4 Factores que influyen en la estabilidad de los complejos 179

10.5 Efecto quelato..... 180

10.6 Aspectos cuantitativos de la relación precipitación 180

10.6.1 Disolución de precipitación por formación de complejos. 180

10.7 Nomenclatura de iones complejos: 182

CAPÍTULO XI..... 187

11 CATIONES..... 187

11.1 Metales del grupo 1 187

11.1.1 Plata:……...187

11.1.2 Plomo:…..... 195

11.1.3 Mercurio: 200

11.1.4 Bismuto: 208

11.1.5 Cobre: 209

11.1.6 Cadmio: 212

11.1.7 Arsénico: 214

11.1.8 Antimonio: 216

11.1.9 Estaño: 219

11.2 Metales del grupo 3 222

11.2.1 Metales del grupo 3A 222

11.2.2 Aluminio: 222

11.2.3 Hierro: 225

11.2.4 Cromo: 231

11.3 Metales del grupo 3b 232

11.3.1 Níquel: 232

11.3.2 Cobalto: 236

11.3.3 Manganeso: 238

11.3.4 Cinc:……240

11.4 Metales del grupo 4 242

11.4.1 Bario:……..242

11.4.2 Estroncio: 245

11.5 Metales del grupo 5 246

11.5.1 Magnesio: 246

11.5.2 Potasio: 249

11.5.3 Amonio: 252

11.5.4 Sodio:……..254

CAPÍTULO XII 256

12 ANIONES 256

12.1 Ácidos o aniones 256

12.2 Ácidos del grupo I. Grupo del Sulfato 257

12.2.1 Carbonatos: 257

12.2.2 Sulfatos: 264

12.2.3 Sulfitos: 265

12.2.4 Tiosulfatos: 269

12.2.5 Boratos: 270

12.2.6 Arsenitos: 275

12.2.7 Arseniatos: 276

12.2.8 Fosfatos: 277

12.2.9 Fluoruros: 283

12.2.10 Cromatos: 288

12.2.11 Bromuros: 292

12.2.12 Yoduros: 296

12.2.13 Sulfuros: 301

12.2.14 Ferrocianuros: 303

12.2.15 Ferricianuros: 307

12.2.16 Tiocianatos: 309

12.3 Ácidos o aniones del grupo III 311

12.3.1 Grupo de nitratos: 311

12.3.2 Nitritos: 316

BIBLIOGRAFÍA 318

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Ejemplos de problemas analíticos junto con sus respectivas determinaciones químicas. 27
Tabla 2. Directrices para el tratamiento de muestras. 42
Tabla 3. Clasificación de transductores según la magnitud eléctrica que mide. 152
Tabla 4. Metales y sus nombres en los aniones. 183
Tabla 5. Moléculas y sus nombres como ligando. 184

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura jerárquica de la Química Analítica. 26
Figura 2. Diagrama de flujo del proceso analítico. 27
Figura 3. Contaminación de un río. 27
Figura 4. Identificación y determinación de contaminantes orgánicos e inorgánicos. 27
Figura 5. Doping, en los Juegos Olímpicos. 28
Figura 6. Determinación de anfetaminas, hormonas, etc., en muestras de orina. 28
Figura 7. Adulteración de aceite de oliva con otras grasas. 28
Figura 8. Determinación de grasas vegetales y animales en el aceite. 28
Figura 9. Toxicidad en juguetes. 28
Figura 10. Determinación de Cd en pinturas amarillas. 28
Figura 11. Antigüedad de zircón (mineral de Th y U). 29
Figura 12. Determinación de las relaciones isotópicas de Pb en el mineral. 29
Figura 13. Precisión y exactitud. 33
Figura 14. Sensibilidad y límite de detección. 34
Figura 15. Espectrofotometría de absorción atómica. 34
Figura 16. Calibración de una balanza analítica. 35
Figura 17. Esquema de división de muestra 36
Figura 18. Subetapas de las operaciones previas del proceso analítico. 37
Figura 19. Clasificación del análisis químico según el tamaño. 38
Figura 20. Clasificación de determinaciones según la concentración del analito. 38

Figura 21. Clasificación de las técnicas cromatográficas. 48
Figura 22. Representación simplificada de la separación de componentes entre la fase móvil y la fase estacionaria. 49
Figura 23. Cromatograma y representación de los picos correspondientes a los componentes (analitos) separados. 50
Figura 24. Esquema general de un equipo de cromatografía de gases. 52
Figura 25. Representación de los detectores TCD y FID en cromatografía de gases. 53
Figura 26. Esquema del tren cromatográfico modular y proceso de preparación de la fase móvil en HPLC. 55
Figura 27. Tratamiento de Preparación de la Muestra. 56
Figura 28. Análisis y ajuste de un difractograma de Rayos X (DRX). 62
Figura 29. Difractogramas superpuestos que evalúan cambios estructurales y superposición de fases en materiales poliméricos o derivados. 63
Figura 30. Desglose analítico de la región cristalina y amorfa en un difractograma de rayos X. 63
Figura 31. Reacción ácido-base. 83
Figura 32. Solubilidad de un soluto en un disolvente. 90
Figura 33. Solución diluida ≠ solución insaturada. 91
Figura 34. Proceso de precipitación del cromato de plomo (II) mediante la mezcla de soluciones acuosas que contienen iones Pb^{2+} y CrO_4^{2-}. 92
Figura 35. Clasificación de las técnicas cromatográficas. 109

Figura 36. Representación simplificada de la separación de componentes entre la fase móvil y la fase estacionaria. 111
Figura 37. Cromatograma y representación de los picos correspondientes a los componentes (analitos) separados. 112
Figura 38. Esquema general de un equipo de cromatografía de gases. 113
Figura 39. Representación de los detectores TCD y FID en cromatografía de gases. 115
Figura 40. Esquema del tren cromatográfico modular y proceso de preparación de la fase móvil en HPLC. 117
Figura 41. Tratamiento de Preparación de la Muestra. 118
Figura 42. Gestionamiento sobre el sistema de Bombeo y Régimen de Elución. 119
Figura 43. Análisis y ajuste de un difractograma de Rayos X (DRX). 124
Figura 44. Difractogramas superpuestos que evalúan cambios estructurales y superposición de fases en materiales poliméricos o derivados. 125
Figura 45. Desglose analítico de la región cristalina y amorfa en un difractograma de rayos X. 126
Figura 46. Representación esquemática de la preparación del sensor electroquímico. 127
Figura 47. Voltammogramas cíclicos. 129
Figura 48. Señales escalonadas de pulsos de potencial y el perfil del voltamperograma resultante de la voltamperometría de onda cuadrada (SWV). 131
Figura 49. Voltammograma de ASV para Metales Pesados. 132

Figura 50. Voltammograma de CSV para Compuestos Orgánicos. 133
Figura 51. . Diagramas de Nyquist y Bode para (a) y (b) SS/NaCl 0,1 M; (c) y (d) SS/PPy-pTS/NaCl 0,1 M y (e) y (f) Pt/PPy-pTS/NaCl 0,1. 135
Figura 52. Ilustración de Puente Salino. 137
Figura 53. Ejemplo de Celda Galvánica. 138
Figura 54. Ejemplo de Celda Electrolítica. 139
Figura 55. Ejemplo de Celda Electroquímica con sus Componentes. 140
Figura 56. Tabla de Potencial de Reducción. 142
Figura 57. Esquema general de funcionamiento de un sensor electroquímico y un biosensor. 149
Figura 58. Número de publicaciones en sensores químicos durante la pasada década. 150
Figura 59. (A) Voltamogramas representativos que muestran las señales de la sonda redox en distintas concentraciones de patulina. 157
Figura 60. (B) Curva de calibración del sensor. 158
Figura 61. Detección de metilparatión mediante un biosensor. ... 166
Figura 62. Complejos de metales de transición con diferentes colores debido a su estructura y tipo de ligandos. 174
Figura 63. Geometrías idealizadas para los índices más comunes. 178
Figura 64. Constantes de estabilidad de complejos. 179
Figura 65. Solubilidad en disolventes polares. 180

Figura 66. Tratamiento de agua por intercambio de cationes y aniones en desmineralización. 187
Figura 67. Uso del cianuro en el proceso de lixiviación en la minería del oro. 256

CAPÍTULO I

1 QUÍMICA ANALÍTICA

La Química Analítica se encarga del estudio y desarrollo de técnicas que permiten obtener información sobre los sistemas químicos. Su propósito es identificar y caracterizar las sustancias presentes en una muestra a través de diferentes métodos científicos (Armijo de Castro, 2012).

La validación de métodos analíticos es un proceso riguroso que tiene como objetivo garantizar que un método de análisis proporcione resultados confiables bajo las condiciones específicas de uso en un laboratorio. Este proceso implica la evaluación de parámetros como la linealidad, precisión, exactitud, límite de detección y cuantificación, entre otros, asegurando que el método sea adecuado para su propósito previsto (Ahumada Diego A. et al ,2023).

Por otro lado, esta disciplina también se considera como la ciencia que diseña y perfecciona procedimientos e instrumentos para analizar la composición y propiedades de los materiales, lo que la convierte en una herramienta fundamental en la investigación y la industria. Asimismo, se ha definido como la especialidad química cuyo objetivo es examinar la composición de una muestra a través de distintos enfoques analíticos, facilitando así la comprensión de su estructura y comportamiento (UnADM, 2010).

Algunas definiciones de Química Analítica incluyen las siguientes:

Metrológica

- **Massart:** Es la ciencia de la medición química.

- **Laitinen:** Es la ciencia de la caracterización y la medición química.

Pragmática

- **Grasselli:** No es solo la aplicación de varias técnicas para medir un parámetro clave, sino la solución del problema.

- **Pardue y Woo:** Es el conjunto de procesos funcionales y enfoques operacionales que se integran para resolver problemas con la ayuda de la información cualitativa y cuantitativa obtenida.

Filosófica

- **Malissa:** Es la ciencia que produce información acerca de la composición y estructura de la materia.

De todas estas definiciones se desprende que la Química Analítica es una ciencia metrológica con una clara misión aplicada, orientada a la resolución de problemas. Desde un enfoque filosófico, permite al ser humano ampliar su conocimiento y su visión del mundo.

1.1 Definiciones de análisis químico

H.N. Wilson: Comprende un conjunto de técnicas, físicas y químicas, que se emplean para determinar la composición de cualquier sustancia.

L. Meites: Consiste en la observación (aspecto cualitativo) o medida (aspecto cuantitativo) de las propiedades de la muestra de material con

el fin de identificar y determinar las proporciones en que los materiales se hallan presentes en la muestra.

S. Arribas: La Química Analítica es la ciencia que estudia el conjunto de leyes, principios y técnicas cuya finalidad es la determinación de la composición química de una muestra natural o artificial. El conjunto de técnicas operativas puestas al servicio de dicha finalidad constituye el Análisis Químico.

La Jerarquía De La Metodología Analítica, incluye las siguientes definiciones

Técnica: Principio científico para obtener información sobre la composición de la materia.

Método: Adaptación particular de la técnica para un propósito concreto.

Procedimiento: Directrices escritas necesarias para utilizar un método.

Protocolo: Serie de instrucciones definitivas que deben ser seguidas, sin excepción, si el resultado analítico ha de ser aceptado para un propósito dado.

Los Términos Análisis, Medida Y Determinación (Según Pardue y Woo), se definen de modo jerárquico:

Análisis químico: Uno de los cuatro componentes primarios de la Química Analítica.

Determinación: Afecta al analito.

Medida: Propiedad del analito.

Pardue y Woo muestran en la figura 1 se observa la estructura jerarquizada de la Química Analítica, donde el Análisis Químico ocupa el nivel inferior, y la Investigación ocupa una posición dominante.

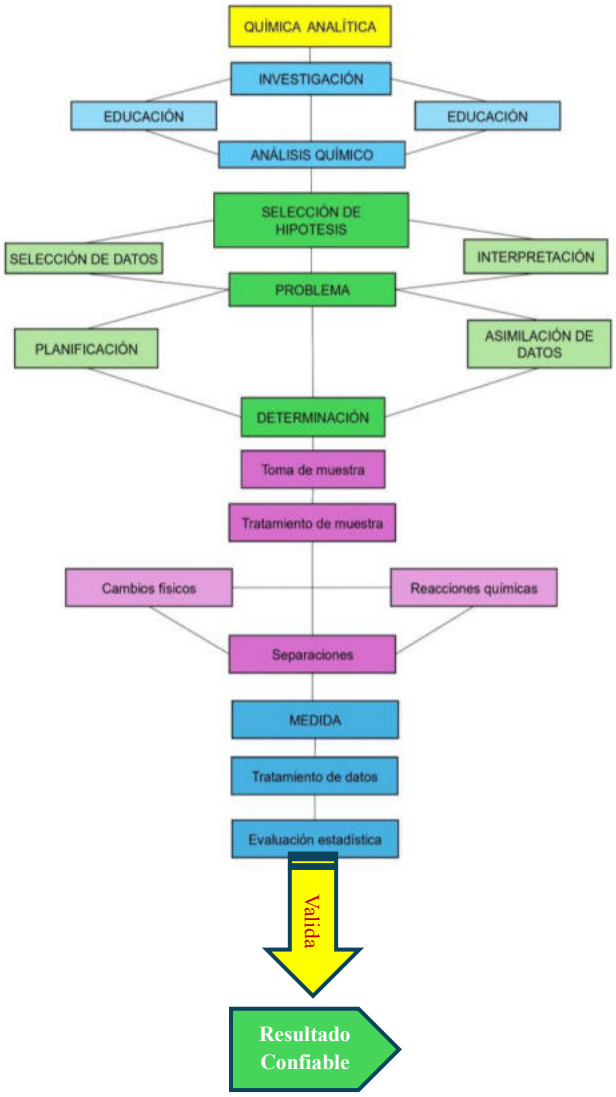


Figura 1. Estructura jerárquica de la Química Analítica.



Figura 2. Diagrama de flujo del proceso analítico.

1.2 Proceso analítico general

Tabla 1. Ejemplos de problemas analíticos junto con sus respectivas determinaciones químicas.

Problema	Problema analítico



Figura 3. Contaminación de un río.

Fuente: Denchak, M. (2023).



Figura 4. Identificación y determinación de contaminantes orgánicos e inorgánicos.

Fuente: Hidrolab (2020).



Figura 5. Doping, en los Juegos Olímpicos.

Fuente: Lecrubier, A. (2024).



Figura 6. Determinación de anfetaminas, hormonas, etc., en muestras de orina.

Fuente: Palau, M. (2022).



Figura 7. Adulteración de aceite de oliva con otras grasas.

Fuente: Española (2023).



Figura 8. Determinación de grasas vegetales y animales en el aceite.

Fuente: Sicamedicion (2023).



Figura 9. Toxicidad en juguetes.

Fuente: Quimica.es (2022).



Figura 10. Determinación de Cd en pinturas amarillas.

Fuente: Directindustry (2023).



Figura 11. Antigüedad de zircón (mineral de Th y U).

Fuente: Ágora (2023).

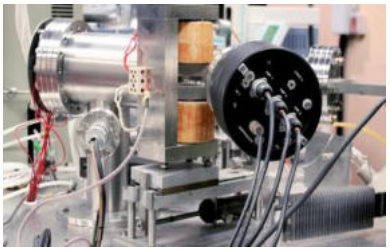


Figura 12. Determinación de las relaciones isotópicas de Pb en el mineral.

Fuente: Peiró Hernández, V. et al. (2020).

1.3 Proceso analítico general

Parámetros para definir en el problema analítico:

- ¿Qué? Identificación.
- Información ¿cuánto? Determinación.
- ¿Cómo? Información estructural, superficial y distribución espacial.
- Naturaleza (estado físico, solubilidad, volatilidad, etc.).
- Muestra, Concentración del analito (sensibilidad).
- Matriz (interferencias).
- Tiempo de análisis.
- Costo de análisis.

- Posibilidad de destruir la muestra.
- Cantidad de muestra disponible.
- Medios de que dispone el analista.
- Número de análisis (necesidad de automatizar).
- Calidad de los resultados (exactitud y precisión).

1.4 Toma de muestra

El objetivo básico del programa de muestreo es asegurar que la muestra tomada sea representativa de la composición del material a analizar

1.4.1 Etapas del programa de muestreo

1. Estudios Preliminares.
2. Definición de parámetros a determinar.
3. Frecuencia de muestreo y tamaño de muestra.
4. Elección de los puntos de muestreo.
5. Tipo de muestra a analizar.
6. Estado físico de la fracción a analizar.
7. Propiedades químicas del material.
8. Selección del sistema de preparación, transporte y almacenamiento.

9. Reducción de la muestra a un tamaño adecuado.

10. Preparación de la muestra para el laboratorio.

En la medida en que se logra que las muestras sean homogéneas y representativas, el error de muestreo se reduce.

1.4.2 Transformación del analito en forma medible

1era Etapa: Medida de la cantidad a analizar para referir la cantidad del analito encontrado en el análisis a la composición del material problema.

2da Etapa: Puesta en disolución.

Objetivos:

- Disolución de toda la muestra (ataque y/o disgregación).

Reactivos:

- **Líquidos:** agua, ácidos, entre otros.
- **Sólidos:** fundentes.
- **Gases:** aire, oxígeno.
- Disolución del analito o de la matriz (lixiviación).

Extractantes:

- **Líquidos:** agua, ácidos, disolventes orgánicos.
- Fluidos supercríticos.

3era Etapa: Separación para aislar el analito de posibles interferencias.

4ta Etapa: Preconcentración cuando la concentración del analito en la muestra es muy baja.

1.5 Medida del analito

A lo largo del proceso analítico, se llega a la medición final de una propiedad analítica de la especie a determinar, lo que permite conocer la cantidad real presente en la muestra. Cualquier propiedad medible que dependa de la concentración o cantidad del analito puede servir como base para un método de determinación de dicho componente.

La medición es un proceso físico realizado por un instrumento de medida, es decir, un mecanismo que convierte una propiedad del sistema en una lectura útil. Existen diversas propiedades medibles, lo que da lugar a una amplia variedad de métodos analíticos.

1.5.1 Parámetros de validación de un método analítico

La verificación de métodos analíticos es un procedimiento crucial en los laboratorios de análisis químicos, por lo que asegura que los procedimientos utilizados sean apropiados para su finalidad y brinden resultados fiables. Los métodos empleados en un laboratorio deben ser evaluados y puestos a prueba para garantizar que generan resultados válidos y que concuerden con el propósito esperado (UNODC, 2010).

- **Exactitud:** Grado de concordancia entre el resultado de una medición y un valor de referencia aceptado. Se obtiene determinando la veracidad y la precisión del método.

- **Precisión:** Grado de concordancia entre resultados independientes obtenidos bajo condiciones específicas. Incluye la repetibilidad y la reproducibilidad del método.

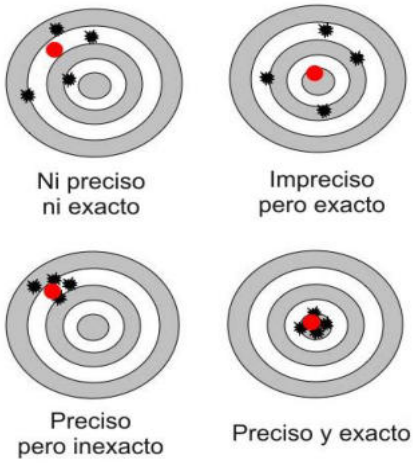


Figura 13. Precisión y exactitud.

Fuente: Lozano Salazar, E., (2018).

Sensibilidad: Capacidad de un método analítico para detectar pequeñas diferencias en la concentración del analito. Se refiere a la pendiente de la curva de calibración y determina la capacidad del método para distinguir entre concentraciones cercanas.

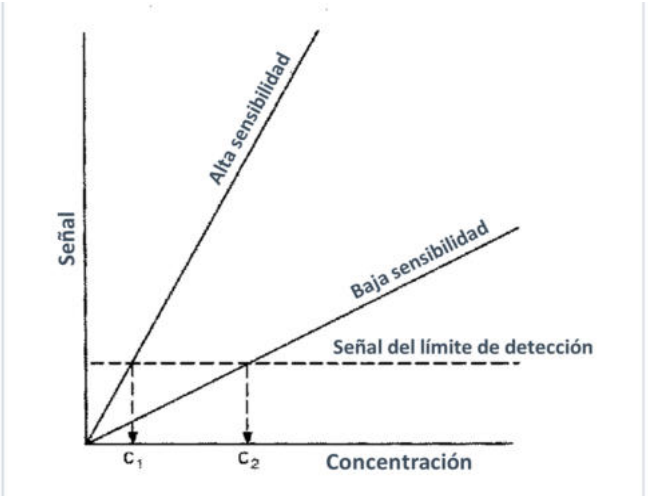


Figura 14. Sensibilidad y límite de detección.

Fuente: Study Smarter.

Selectividad: Capacidad del método para medir el analito en presencia de otros componentes que puedan estar presentes en la muestra y que puedan interferir en la medición.



Figura 15. Espectrofotometría de absorción atómica.

Fuente: Orozco Lab (2023).

Permite determinar la concentración de un conjunto analitos dentro de una muestra utilizando el espectro de luz no absorbida por la muestra.

Robustez: Propiedad de un método analítico que describe su resistencia a variaciones en las condiciones experimentales sin afectar significativamente los resultados. Permite evaluar la influencia de cambios menores en los parámetros experimentales.

Fiabilidad: Capacidad de un método analítico para mantener su exactitud y precisión a lo largo del tiempo y bajo diferentes condiciones operativas. Es un término general que expresa el grado de cumplimiento satisfactorio de un método analítico en términos de sus variados atributos técnicos.



Figura 16. Calibración de una balanza analítica.

Fuente: Joselynne (2024).

CAPÍTULO II

2 MUESTREO

La fase de muestreo es crucial en el proceso de análisis, dado que la representatividad de la muestra impacta directamente en la calidad y confiabilidad de los resultados logrados. Una muestra correctamente escogida debe representar con exactitud las características del grupo o población de procedencia, garantizando que los análisis subsiguientes sean pertinentes y relevantes. Este procedimiento conlleva la implementación de tácticas concretas para la recolección de muestras sólidas, líquidas y gaseosas, junto con métodos apropiados de disolución y extracción, con el objetivo de conseguir una muestra representativa y uniforme para el estudio (Skoog et al., 2015).

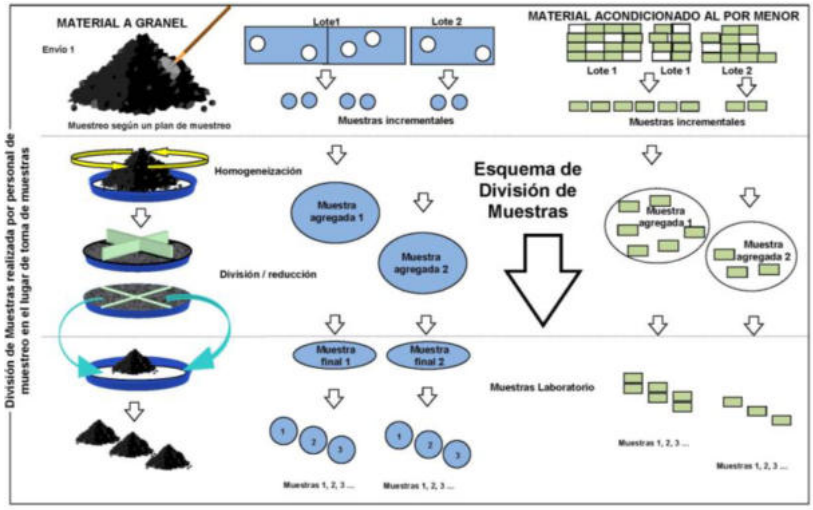


Figura 17. Esquema de división de muestra.

Fuente: Europea (2024).

La toma de muestra:

- El muestreo es la primera de las subetapas de las operaciones previas del proceso analítico.
- El objetivo del muestreo es separar de una cantidad grande de material (objeto) una muestra reducida (alícuota) que tenga la misma composición que el conjunto del que ha sido tomada (muestra representativa).
- Subetapas de las operaciones previas del proceso analítico:

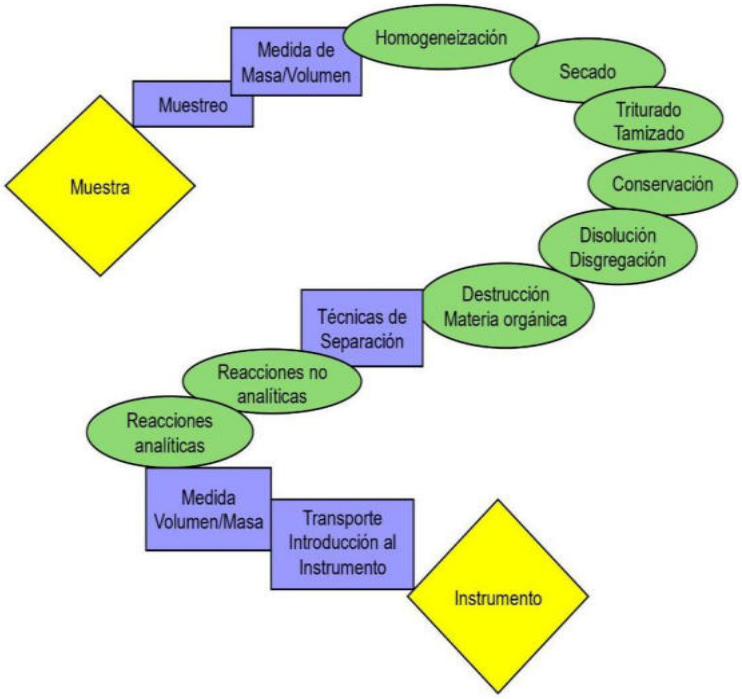


Figura 18. Subetapas de las operaciones previas del proceso analítico.

2.1 Clasificación de las muestras

Existen diversos criterios para clasificar las muestras:

a) Según el tamaño de muestra inicial: Condiciona el tipo de análisis a realizar.

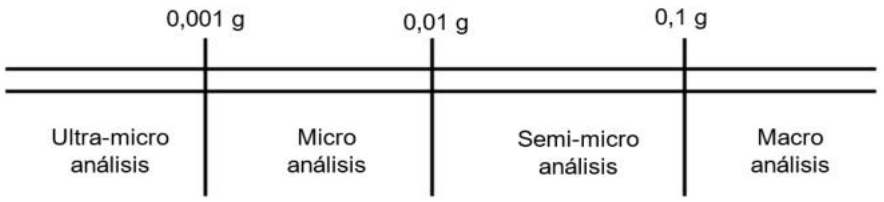


Figura 19. Clasificación del análisis químico según el tamaño.

b) Según la proporción relativa de los analitos en la muestra: Aquí la dificultad aumenta al disminuir la concentración de analito a determinar

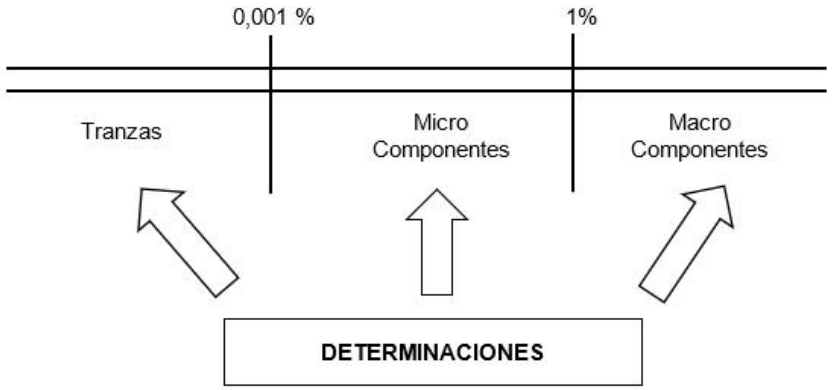


Figura 20. Clasificación de determinaciones según la concentración del analito.

c) Según la forma de la toma de muestra:

- **Muestra aleatoria:** Cada parte de la población tiene la misma probabilidad de ser seleccionada. No es una muestra tomada aleatorios.

- **Muestra sistemática o selectiva:** Se toman con objeto de reflejar o controlar alguna hipótesis sistemática, como el cambio en la composición de la muestra con el tiempo, la temperatura o la localización.

- **Muestra representativa:** Muestra obtenida de una población que se supone tiene las propiedades promedio de dicha población. Pueden ser:

❖ Muestras definidas previamente por un organismo oficial.

❖ Muestras de materiales homogéneos.

- **Muestra compuesta o estratificada:** Se obtienen reuniendo varias porciones de muestras obtenidas por procedimientos aleatorios Muestra compuesta o estratificada de 3 zonas de volúmenes relativos (1:4:2).

- **Muestra de conveniencia:** Considera diferentes criterios para la toma de muestra como la accesibilidad, el coste, la eficacia, etc.,

d) Según el tamaño y la proximidad al objeto se pueden considerar dos tipos de muestreo aplicado a la acumulación de un componente de un producto en la entrada de la fábrica

a. Muestreo para obtener una composición media o global

b. Muestreo de su composición discriminada espacialmente

- **Muestra primaria bruta:** De gran tamaño y tomada para el análisis o almacenamiento.
- **Muestra agregada o compuesta:** varias porciones de muestra bruta.
- **Muestra de laboratorio:** Muestra reducida tomada de la muestra agregada o bruta
- **Muestra test o alícuota:** Tomada de la muestra de laboratorio

2.2 Plan de muestreo

Un plan de muestreo es la táctica empleada para lograr una muestra bruta representativa, derivada de un grupo de muestras.

Muestras aleatorias: El lote se segmenta en una cantidad de segmentos reales o ficticios.

Materiales estratificados: Se selecciona una muestra organizada que sea lo más representativa que se pueda

Técnicas y dispositivos para la recolección de muestras:

Muestras sólidas:

Los factores que deben considerarse son el estado de agregación (material particulado o compacto) y si la muestra está en movimiento o es estática.

- Materia particulada en movimiento.
- Materia particulada estática.

Muestras líquidas:

- Muestras líquidas que se desplazan en sistemas abiertos como océanos, estuarios, ríos y efluentes industriales.
- Muestras líquidas en movimiento en sistemas cerrados, como sistemas de distribución de agua para una población, fluido en un conducto industrial.
- Muestras de líquidos almacenados en contenedores cerrados, como un tanque contenedor de aceite en una industria conservera.
- Muestras de líquidos estáticos en sistemas abiertos como un lago o un embalse
- Muestras gaseosas. Cuando se realiza el muestreo de analitos orgánicos o inorgánicos (gases, partículas en suspensión, en forma de gotas o aerosoles.

2.2.1 Preparación de las muestras de laboratorio

El pretratamiento dependerá de la forma física de la muestra, de la matriz de muestra, del tipo de analito y para ello puede requerir la pre concentración de la muestra u otra transformación de los analitos en la forma química más adecuada para la técnica de determinación que se vaya a utilizar.

Tabla 2. Directrices para el tratamiento de muestras.

Muestra bruta		
Sólida	**Líquida**	**Gaseosa**
Tratamiento muestra bruta Secado	Homogenización	Obtención
		Presión muestra
División		
Pulverización		
Homogeneización	Separación de fases	Adsorción/Absorción
		Absorbentes líquidos
Mezcla en centrífuga	Sin cambio químico	Adsorbentes sólidos
Pruebas de homogeneidad	Con cambio químico	
	Fase sólida	
	Fase gaseosa	
Submuestreo	Preconcentración	
	Precipitación	
por pesada		
	Submuestreo	
	Por pesada o volumen	

2.2.2 Preparación de la muestra para el análisis

Es una etapa determinante en el proceso analítico. Representa más del 60% del tiempo requerido para el análisis y engloba gran número de procedimientos que están afectados por errores.

2.3 Importancia del tratamiento de muestra

El tratamiento de muestras comprende el conjunto de operaciones realizadas después del muestreo y antes de la determinación analítica, con el propósito de obtener una fracción representativa, homogénea y

compatible con la técnica seleccionada. Estas operaciones pueden modificar las características físicas o químicas de la muestra para facilitar la recuperación del analito, disminuir las interferencias de la matriz y, cuando sea necesario, incrementar su concentración hasta un intervalo adecuado para la medición. (El Hosry et al., 2023; Wieczorek et al., 2024).

La selección del tratamiento depende principalmente de la naturaleza de la matriz, las propiedades del analito, su concentración y la técnica que se utilizará posteriormente. Por esta razón, no existe un procedimiento único aplicable a todas las muestras. Una preparación inadecuada puede producir pérdidas del analito, contaminación, modificaciones de su forma química o dificultades durante la etapa de determinación. (El Hosry et al., 2023).

En los métodos instrumentales, el tratamiento de muestra también debe considerar la compatibilidad entre la matriz preparada y el sistema de medición. La reducción de interferencias, el control de la contaminación y la conservación del analito son aspectos necesarios para obtener resultados confiables, especialmente cuando se trabaja con concentraciones bajas (El Hosry et al., 2023).

2.4 Operaciones físicas de acondicionamiento de la muestra

2.4.1 Secado

El secado permite reducir o controlar el contenido de humedad de una muestra cuando esta puede afectar su conservación, homogeneización, pesaje o posterior tratamiento. La elección de las condiciones de secado

debe considerar la estabilidad del analito, debido a que una temperatura excesiva puede favorecer su degradación o pérdida, especialmente cuando se trata de especies volátiles o térmicamente sensibles. (El Hosry et al., 2023).

El procedimiento empleado dependerá de la naturaleza de la muestra y del objetivo analítico. En determinadas matrices puede ser suficiente un secado controlado, mientras que en otras se requiere conservar el contenido de humedad original para evitar modificaciones en la composición del analito. Por ello, el secado no debe considerarse una operación obligatoria, sino una etapa que se incorpora cuando las características de la muestra y el método analítico lo justifican. (Zhang & Banerjee, 2020).

2.4.2 Reducción del tamaño de partícula

La reducción del tamaño de partícula favorece la homogeneidad de las muestras sólidas y puede facilitar el contacto entre la matriz y los reactivos o disolventes empleados posteriormente. La molienda puede realizarse mediante diferentes sistemas mecánicos, cuya selección depende de la naturaleza y cantidad del material que será procesado (El Hosry et al., 2023).

Una reducción excesiva del tamaño de partícula tampoco siempre resulta conveniente. El proceso de molienda puede generar calor, favorecer la contaminación procedente del equipo o provocar pérdidas de componentes susceptibles a volatilización. Por esta razón, el procedimiento debe proporcionar un tamaño de partícula

suficientemente uniforme sin alterar significativamente la composición de la muestra (El Hosry et al., 2023; Zhang & Banerjee, 2020).

2.4.3 Homogeneización

La homogeneización tiene como finalidad distribuir de manera uniforme los componentes de la muestra para que la porción seleccionada para el análisis represente adecuadamente al material de origen. Esta etapa adquiere especial importancia cuando los analitos presentan una distribución heterogénea dentro de la matriz, ya que una muestra insuficientemente homogeneizada puede generar resultados que no representen la composición real del lote (Zhang & Banerjee, 2020).

La homogeneización puede realizarse mediante mezclado, trituración o molienda, dependiendo de las características físicas de la muestra. En materiales con elevado contenido de grasa, humedad o azúcares, el procedimiento debe controlarse para evitar la formación de aglomerados y obtener una distribución adecuada de las partículas (Zhang & Banerjee, 2020).

2.5 Digestión y mineralización de muestras

La digestión y la mineralización se emplean principalmente cuando la matriz contiene una fracción orgánica que dificulta la determinación del analito. El objetivo es descomponer la matriz y transformar el analito a una forma química adecuada para la etapa de medición. Estas operaciones son particularmente importantes antes de técnicas instrumentales destinadas a la determinación elemental (Sheehan & Furey, 2024).

La selección del procedimiento depende de la composición de la muestra, del elemento que se desea determinar y de la técnica instrumental posterior. Entre los procedimientos utilizados se encuentran la digestión ácida, la digestión asistida por microondas y diferentes formas de mineralización (El Hosry et al., 2023).

2.5.1 Digestión ácida

La digestión ácida utiliza ácidos minerales, generalmente en combinación con calentamiento, para descomponer la materia orgánica y transferir los analitos a una solución que pueda ser introducida en el sistema de análisis. La selección del ácido o de la mezcla de ácidos depende de la composición de la matriz y de las características químicas de los elementos que se desean determinar (El Hosry et al., 2023).

Durante este proceso deben controlarse posibles pérdidas del analito, contaminación procedente de reactivos o recipientes y formación de especies que dificulten la determinación posterior. La eficiencia de la digestión debe evaluarse en función de la capacidad del procedimiento para descomponer la matriz sin comprometer la recuperación del analito (Sheehan & Furey, 2024).

2.5.2 Digestión asistida por microondas

La digestión asistida por microondas utiliza energía electromagnética para favorecer el calentamiento de la muestra en presencia de un medio digestivo. Cuando se emplean recipientes cerrados, las condiciones de temperatura y presión pueden aumentar respecto de los sistemas

convencionales, favoreciendo una descomposición más rápida de matrices complejas (Sheehan & Furey, 2024).

Esta técnica se ha incorporado ampliamente a la preparación de muestras para análisis elemental debido a su capacidad para reducir los tiempos de digestión y disminuir el consumo de reactivos cuando el procedimiento se encuentra correctamente optimizado. La composición de la muestra, el tamaño de la porción, el sistema ácido y las condiciones de calentamiento deben considerarse conjuntamente para obtener una digestión adecuada (Sheehan & Furey, 2024)

2.5.3 Mineralización

La mineralización corresponde a la descomposición de la fracción orgánica de una muestra con el propósito de obtener una matriz predominantemente inorgánica que pueda ser sometida a una determinación posterior. Puede realizarse mediante procedimientos húmedos o secos, dependiendo de las características de la muestra y de los elementos que se desean analizar (El Hosry et al., 2023).

La elección entre una mineralización húmeda o seca requiere considerar la posible volatilización de determinados elementos, el riesgo de contaminación, el tiempo de procesamiento y la naturaleza de la matriz. Por ello, la preparación debe diseñarse de acuerdo con el objetivo analítico y no únicamente en función de la disponibilidad del equipo (El Hosry et al., 2023).

CAPÍTULO III

3 TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS PARA LA SEPARACIÓN DE ANALITOS Y SU IDENTIFICACIÓN CUALITATIVA

3.1 Cromatografía

La cromatografía es una técnica utilizada para la determinación de la identidad de sustancias presentes en una muestra, como el analito, así como para la separación de los componentes de una mezcla y la purificación de compuestos. Aunque existen diferentes técnicas cromatográficas, todas se basan en un principio fundamental: la distribución de los componentes de una mezcla entre una fase estacionaria y una fase móvil (Pássaro Carvalho et al., 2016).

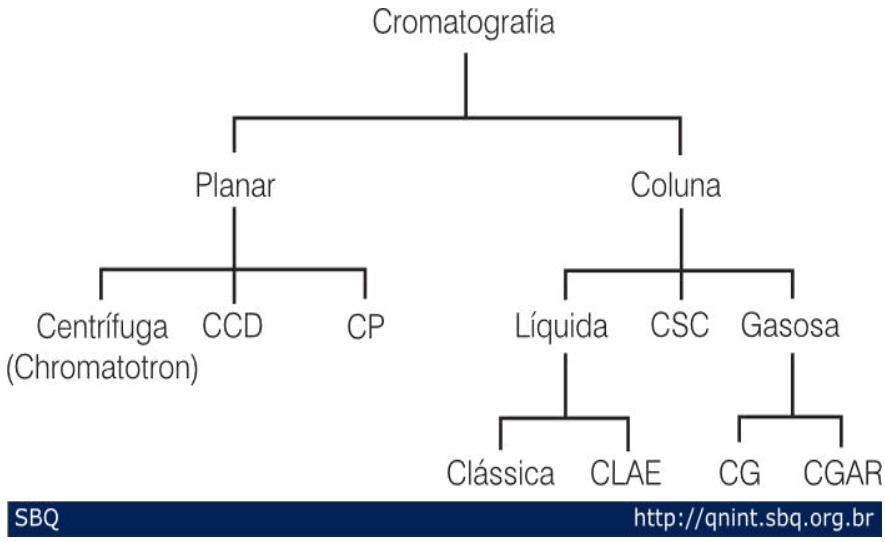


Figura 21. Clasificación de las técnicas cromatográficas.

Fuente: Degani et al. (1998).

3.1.1 Fundamentos de separación cromatográfica

La separación cromatográfica ocurre mediante la participación de una fase móvil y una fase estacionaria.

La fase móvil se encarga de desplazar los componentes de la muestra a través de la fase estacionaria. Las condiciones de esta fase, como su composición y velocidad de flujo, pueden variar de acuerdo a las características de los analitos para favorecer su separación.

La fase estacionaria, por su parte, actúa como el medio con el que los componentes de la mezcla establecen diferentes interacciones durante su recorrido. Estas interacciones dependen de propiedades como la polaridad, afinidad, tamaño y carga de cada analito. Como consecuencia, los componentes se desplazan a distintas velocidades y presentan diferentes tiempos de retención, lo que permite separarlos e identificarlos mediante el análisis cromatográfico (Zubair & Premnath, 2026).

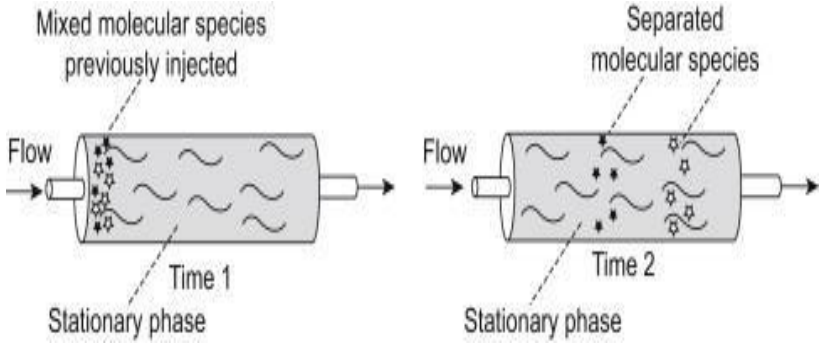


Figura 22. Representación simplificada de la separación de componentes entre la fase móvil y la fase estacionaria.

Fuente: Moldoveanu y Victor David (2013).

3.1.2 Señal analítica y cromatograma

Una vez que los componentes de una mezcla son separados y salen de la columna, pueden ser detectados mediante diferentes propiedades fisicoquímicas. La detección de estos componentes (analitos) genera una señal eléctrica que, al representarse gráficamente en función del tiempo, da lugar al cromatograma.

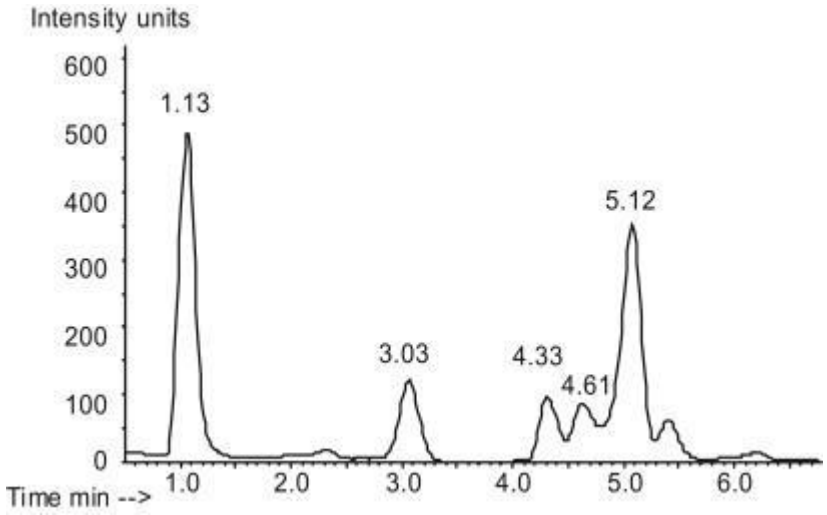


Figura 23. Cromatograma y representación de los picos correspondientes a los componentes (analitos) separados.

3.1.3 Tiempo de retención

El tiempo de retención corresponde al intervalo que transcurre desde la introducción de la muestra en el sistema cromatográfico hasta que el analito alcanza el máximo de su señal de detección.

Este tiempo es característico de cada compuesto bajo determinadas condiciones de análisis, ya que puede variar según factores como la fase

estacionaria, la composición de la fase móvil, el caudal y la temperatura. Por ellos, el tiempo de retención permite diferenciar los componentes de una mezcla a partir de su posición en el cromatograma (Zubair & Premnath, 2026).

3.2 Cromatografía de gases (GC)

Entre las diferentes técnicas cromatográficas se encuentra la cromatografía de gases, utilizada para separar y analizar compuestos que pueden pasar a estado gaseoso sin descomponerse. Esta técnica permite evaluar la pureza de una sustancia y separar los distintos componentes presentes en una mezcla (Yadav et al., 2020).

3.2.1 Instrumentación de GC

Su sistema instrumental está compuesto por diferentes elementos que permiten introducir, transportar, separar y detectar los componentes de una muestra. Entre sus principales componentes se encuentran:

- El sistema de gas portador
- La columna cromatográfica (ubicada dentro del horno)
- El detector
- El sistema de registro y procesamiento de datos

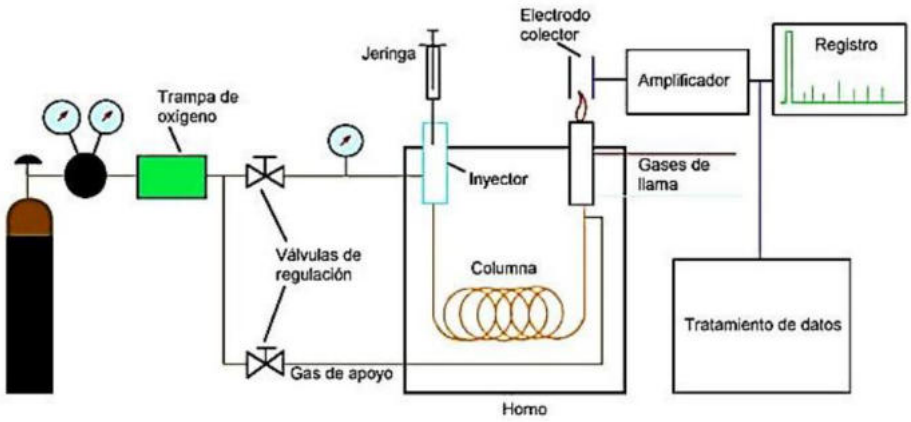


Figura 24. Esquema general de un equipo de cromatografía de gases.

Fuente: Pássaro Carvalho et al., (2016).

En conjunto, estos elementos permiten transportar los compuestos a través de la columna, separarlos y posteriormente detectarlos para general el cromatograma tal como se muestra en la figura 3 (Aparicio Valdez, 2023).

3.2.2 Detectores de GC

Una vez separados los componentes de una muestra en la columna cromatográfica, es necesario detectarlos individualmente. Para ello, la cromatografía de gases emplea diferentes tipos de detectores, entre los ellos, dos principales:

- **Detector de conductividad térmica (TCD):** Se basa en los cambios de conductividad térmica del gas que sale de la columna. Cuando los componentes de la muestra se mezclan con el gas

portador, modifican su conductividad y generan una señal que permite detectarlos.

- **Detector de ionización de llama (FID):** Los compuestos que salen de la columna son quemados con una mezcla de hidrógeno y aire, generando iones durante la combustión, produciendo una corriente eléctrica que se amplifica y se registra como una señal en el cromatograma.

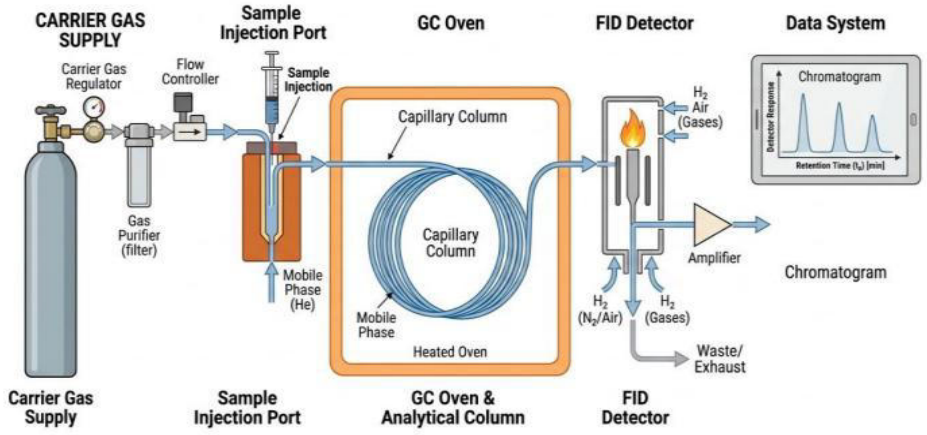


Figura 25. Representación de los detectores TCD y FID en cromatografía de gases.

Fuente: Srimyvizhy et al. (2026, p. 701).

3.2.3 Aplicaciones de GC

La cromatografía de gases tiene diversas áreas de aplicación como:

- **Análisis ambiental:** Permite analizar los gases de efecto invernadero presentes en el aire, pesticidas en agua y suelos.

- **Análisis clínico y forense:** Permite detectar drogas y alcoholes en la sangre, además de sustancias relacionadas con incendios y explosivos.

- **Análisis de productos de consumo** como especies, fragancias y compuestos orgánicos.

- **Industria petroquímica y química:** Permite evaluar la composición de gases de refinería y gasolina (Harvey, 2022).

- **Área agroalimentaria:** Permitiendo analizar diferentes componentes presentes en los alimentos.

3.3 Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC)

Cuando nos adentramos en el funcionamiento de un equipo de HPLC, primero examinamos el funcionamiento interno del sistema, debido a que resulta evidente que no nos encontramos ante un instrumento aislado, sino ante un tren cromatográfico modular donde cada componente desempeña un papel determinante para lograr la resolución de mezclas complejas. Tomando bases importantes como lo son la revisión teórica y metodológica, el desglose instrumental se encuentra de la siguiente forma (Iriarte Perdigón, 2020):

3.3.1 Preparación, Acondicionamiento y Desgasificación de la Fase Móvil

- La selección de disolventes, trata en emplear solventes grados de cromatográfico como el acetonitrilo, metanol y agua ultrapura tipo

HPLC, las cuales deben ser completamente miscibles entre sí y con la muestra (Snyder et al., 2010).

- La filtración y desgasificación, en este punto es primordial que la fase móvil debe entrar en un proceso de filtración a través de membranas que normalmente trabajan con medidas pequeñas como "0.45µm y 0.22µm" para eliminar partículas en suspensión. Asimismo, es importante someter esta muestra a un proceso de ultrasonido o a un sistema de desgasificación por vacío/helio para eliminar el oxígeno disuelto. De no seguir este proceso las burbujas de aire producen una alteración en la línea base del detector y provocan cavitación en el cabezal de las bombas (Klooster et al., 1991).

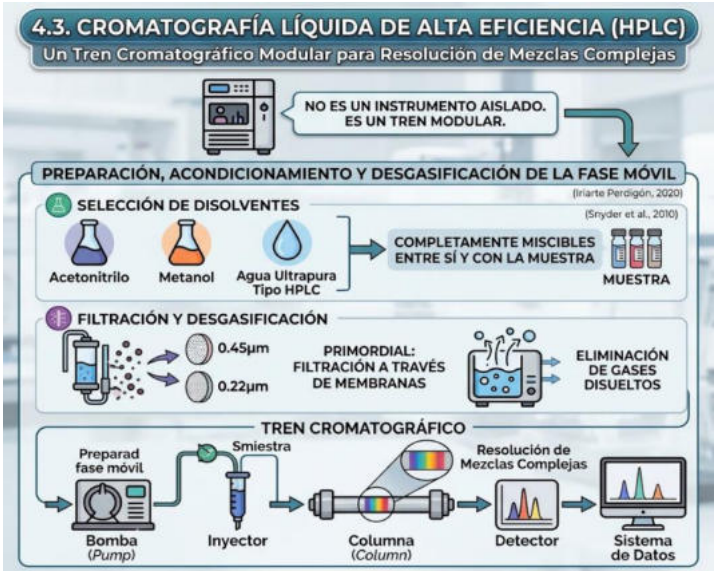


Figura 26. Esquema del tren cromatográfico modular y proceso de preparación de la fase móvil en HPLC.

Fuente: Iriarte Perdigón (2020) y Snyder et al. (2010).

3.3.2 Tratamiento y Preparación de la muestra

Antes de la inyección, las matrices complejas son aquellas muestras biológicas, farmacéuticas y alimentarias, estas requieren procesos de extracción, disolución, centrifugación o filtración de partículas finas para evitar la obstrucción inmediata del sistema. (Phenomenex, 2020)

En metodologías de alta precisión cuantitativa, se adiciona un compuesto patrón estándar interno que posea propiedades físico-químicas similares al analito pero que trabaja en un tiempo diferente. Esto permite corregir los errores experimentales derivados de volúmenes de inyección variables o pérdidas durante la preparación de la muestra (Weber & Smedley, 1989).



Figura 27. Tratamiento de Preparación de la Muestra.

Fuente: Elaboración propia a partir de Phenomenex (2020) y Weber y Smedley (1989).

3.3.3 El Sistema de Bombeo y el Régimen de Elución

Impulsión a alta presión, la bomba asegura el flujo continuo de la fase móvil a través de la columna venciendo la resistencia hidrodinámica.

- **Isocrática:** La composición de la fase móvil permanece constante durante todo el análisis; es útil para muestras sencillas y de polaridad homogénea (Iriarte Perdigón, 2020).

- **Gradiente:** La proporción de los disolventes cambia de manera programada en el tiempo (gracias a bombas binarias o cuaternarias). Esta técnica resuelve el "problema de la elución general", permitiendo separar mezclas complejas con componentes de polaridades muy dispares en un tiempo razonable y con alta resolución de picos.

3.3.4 Introducción de la Muestra "Sistema de Inyección - Autoinyectores"

La inyección se realiza mediante válvulas de conmutación de seis vías equipadas con un bucle (loop) de volumen calibrado (comúnmente entre 5 uL y 500 uL). Los autoinyectores modernos permiten automatizar este proceso con alta repetibilidad y mínima contaminación cruzada entre muestras (Ullman et al., 1999; Iriarte Perdigón, 2020).

3.3.5 El Tren Columnar "Pre-columnas y Columnas Analíticas"

Pre-columnas: Se ubican antes de la columna principal. Su objetivo es actuar como un filtro de sacrificio que retiene impurezas irreversibles,

compuestos insolubles o proteínas precipitadas que arruinarían la columna analítica (Bidlingmeyer & Warren, 1984).

Columna Analítica: Es el núcleo de la separación, empacada con partículas porosas de sílice modificada, la separación obedece a la partición selectiva y a la cinética de transferencia de masa descrita por la ecuación de van Deemter (Snyder et al., 2010). El control estricto de la temperatura de la columna mediante hornos termostatizados garantiza la estabilidad de los tiempos de retención (Iriarte Perdigón, 2020).

3.3.6 Detección y Adquisición de Señal

Los analitos eluidos pasan a través de la celda de flujo del detector. Los detectores de Arreglo de Diodos (DAD/PDA) son los más robustos para la investigación, ya que registran espectros tridimensionales completos (190-900 nm), permitiendo realizar análisis de pureza de pico para descartar coeluciones ocultas (Pepe et al., 2015).

3.4 Cromatografía Iónica (IC)

La cromatografía iónica comparte la arquitectura general de la HPLC pero está diseñada específicamente para la separación cuantitativa de especies iónicas mediante intercambio electrostático reversible (Haddad & Jackson, 1990). Su proceso integral comprende:

3.4.1 Fundamento Cinético de Intercambio Iónico

El proceso se basa en la competencia estequiométrica entre los iones de la muestra y los contraiones de la fase móvil por los sitios activos con carga fija ubicados en la resina de la columna (Weiss, 2016).

3.4.2 Proceso de Análisis de Aniones y Supresión Química

Fase estacionaria y móvil: Se emplean resinas con grupos de amonio cuaternario y eluyentes de baja concentración de carbonato/bicarbonato de sodio (Iriarte Perdigón, 2020).

El módulo de supresión (Paso crítico de sustentación): Los eluyentes iónicos tradicionales poseen una alta conductividad eléctrica que satura el detector. Para solucionar esto, la instrumentación incorpora un supresor químico o de membrana. Este dispositivo intercambia los iones de sodio del eluyente por protones, transformando las sales del eluyente en ácido carbónico de bajísima conductividad, lo que amplifica masivamente la señal analítica y reduce el ruido de fondo, permitiendo detectar trazas a nivel de partes por billón (ppb) (Piotrowicz et al., 2018).

3.4.3 Proceso de Análisis de Cationes

Fase estacionaria y móvil: Utiliza resinas funcionalizadas con grupos sulfonato o carboxilato para retener selectivamente metales alcalinos, alcalinotérreos, y amonio (Iriarte Perdigón, 2020). Como fase móvil se utiliza ácido metanosulfónico (MSA) de alta pureza, el cual modula la competencia protónica y previene la precipitación de hidróxidos metálicos en el lecho cromatográfico (Weiss, 2016).

3.5 Parámetros de Validación del Método Analítico

Para que cualquier método por HPLC o IC tenga validez científica, debe validarse bajo normativas internacionales (como ICH o USP). Los parámetros que debes mencionar en tu trabajo son:

- **Linealidad:** Demuestra la proporcionalidad entre la concentración del analito y la respuesta del detector mediante una curva de calibración ($y = mx + b$), evaluada a través del coeficiente de correlación lineal (Eurolab España, 2016).

- **Selectividad - Especificidad:** Capacidad del método para medir inequívocamente al analito en presencia de otras sustancias o coadyuvantes en la matriz (Soininen et al., 2014).

- **Precisión (Repetibilidad y Reproducibilidad):** Grado de concordancia entre resultados independientes. Se evalúa estadísticamente mediante la Desviación Estándar Relativa (RSD) o el Coeficiente de Variación (CV) (Beesley et al., 2001).

- **Límite de Detección (LOD) y Límite de Cuantificación (LOQ):** Concentración mínima del analito que puede ser detectada y cuantificada con precisión y exactitud aceptables, calculadas a partir de la pendiente y el error estándar de la regresión (Miller & Miller, 2005).

- **Robustez:** Medida de la capacidad del método para mantenerse inalterado ante pequeñas variaciones deliberadas en los parámetros operativos como temperatura, pH o flujo (Beesley et al., 2001).

3.6 Técnicas de Caracterización Estructural: Difracción de Rayos X (DRX)

Mientras que las técnicas cromatográficas se enfocan en la separación y cuantificación de componentes en una mezcla, la Difracción de Rayos

X (DRX) es una técnica instrumental no destructiva fundamental para la caracterización estructural de materiales sólidos. Su principio se basa en la interacción de los rayos X incidentes con los planos cristalográficos del material, cumpliendo con la Ley de Bragg. Esto permite identificar fases cristalinas, determinar estructuras atómicas y evaluar el grado de cristalinidad en matrices complejas, polímeros y nanomateriales (Pecharsky & Zavalij, 2009).

El proceso operativo y la interpretación instrumental de la DRX se despliegan en los siguientes puntos clave:

3.6.1 Fundamento y Patrones de Difracción

Cuando un haz de rayos X incide sobre una muestra policristalina, la radiación se difracta en direcciones específicas determinadas por la distancia interplanar de la red cristalina. El resultado es un difractograma que grafica la intensidad de la señal frente al ángulo de difracción. Cada sustancia cristalina posee un patrón de difracción único, el cual actúa como una "huella dactilar" inequívoca para su identificación mediante bases de datos cristalográficas estandarizadas.

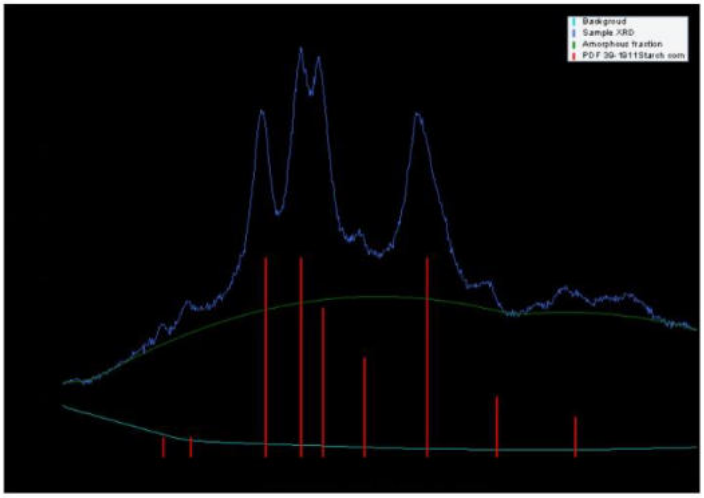


Figura 28. Análisis y ajuste de un difractograma de Rayos X (DRX).

Fuente: Barroso et al. (2019).

3.6.2 Análisis de Cristalinidad y Separación de Fases

La técnica de DRX tiene aplicaciones críticas en diversas áreas de la ciencia e ingeniería de materiales:

3.6.3 Control y evolución de fases en materiales avanzados y nanotecnología:

Permite monitorear procesos de síntesis y exfoliación de materiales bidimensionales, evaluando el desplazamiento de planos cristalográficos específicos.

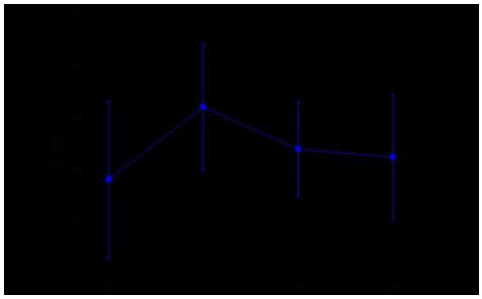


Figura 29. Difractogramas superpuestos que evalúan cambios estructurales y superposición de fases en materiales poliméricos o derivados.

Fuente: Barroso et al. (2019).

3.6.4 Cuantificación del índice de cristalinidad en biopolímeros y almidones:

En matrices alimentarias y agrícolas, la DRX es indispensable para calcular el porcentaje de zona cristalina (CR) frente a la zona amorfa (AM). Mediante la deconvolución de picos y el ajuste de la línea base, se logra determinar cómo tratamientos térmicos o de irradiación afectan la estructura interna del material sin alterar su naturaleza química global.

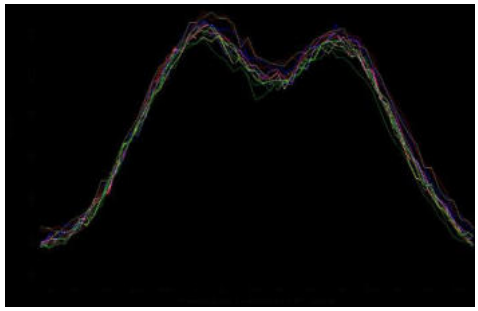


Figura 30. Desglose analítico de la región cristalina y amorfa en un difractograma de rayos X.

Fuente: Barroso et al. (2019).

CAPÍTULO IV

4 SOLUCIONES O DISOLUCIONES

Las soluciones, también conocidas como disoluciones, son mezclas homogéneas formadas por dos o más componentes en proporciones variadas. El componente con mayor concentración en una disolución se denomina disolvente, mientras que los componentes con menor concentración se denominan soluciones. Estas mezclas pueden aparecer en diversos estados físicos, como gaseoso, líquido o sólido, y pueden formar una amplia gama de combinaciones, desde gases que se disuelven en líquidos hasta sólidos que se disuelven en sólidos. Debido a su importancia en los procesos naturales e industriales, comprender las propiedades y el comportamiento de las soluciones es esencial en campos como la química, la biología y la ingeniería (Raviolo & Farré, 2020).

Las soluciones o disoluciones son sistemas materiales o mezclas homogéneas

4.1 Tipos de disoluciones

- Soluciones en estado gaseoso:
- Gases en gases: cualquier mezcla de gases ej.: el aire
- Líquidos en gases: agua en aire
- Sólidos en gases: partículas de polvo en aire
- Soluciones en estado líquido:

- Gases en líquidos: dióxido de carbono en agua
- Líquidos en líquidos: alcohol en agua Sólidos en líquidos: sales en agua
- Soluciones en estado sólido:
- Gases en sólidos: hidrógeno en paladio
- Líquidos en sólidos: mercurio en cobre
- Sólidos en sólidos: oro en plata

4.2 Unidades de concentración físicas

Porcentaje peso en peso: cantidad de soluto en gramos que hay en 100 g de solución

Porcentaje peso en volumen: cantidad de soluto en gramos que hay en 100 ml de solución

Porcentaje volumen en volumen: cantidad de soluto en ml que ha en 100 ml de solución

Fórmulas:

$$\%\frac{p}{p} = \frac{gr\ soluto}{gr\ solución} \times 100$$

$$\%\frac{p}{v} = \frac{gr\ soluto}{mL\ solución} \times 100$$

$$\%\frac{v}{v} = \frac{mL\ soluto}{mL\ solución} \times 100$$

Partes por millón (ppm)

$$ppm = \frac{mg\ de\ soluto}{L\ de\ solución} \times 100$$

$$ppm = \frac{g\ de\ soluto}{mg\ de\ solución} \times 100$$

Partes por billón (ppb)

$$ppb = \frac{\mu g\ de\ soluto}{L\ de\ solución}$$

4.2.1 Peso en peso (%p/p)

Indica la proporción del peso del soluto (la sustancia que se disuelve) en relación con el peso total de la solución.

Ejercicios de aplicación:

1. Si se disuelven 0.285 g de sacarosa en 18 g de agua determinar el %p/p de la solución.

Respuesta: 1.5833 %p/p

2. Se dispone de 200 g de solución al 7 %p/p de NaOH, si a esta solución se le agregan 34 g de más de NaOH determina su nueva concentración %p/p.

Respuesta: 20.51 %p/p

3. Si se dispone de una solución 41% en peso, determina la masa de solución que contiene 81 g de soluto.

Respuesta: 236.5853

4. Se dispone de 30 g de solución 12 %p/p de KCl, si a esta solución se le agregan 4 g de KCl y 46 g de H_2O, determine su nueva concentración %p/p.

Respuesta: 27.6 %p/p

4.2.2 Peso en volumen (%p/v)

Medida de concentración que se utiliza para expresar la cantidad de soluto (en gramos) presente en 100 mililitros (mL) de solución.

4.2.2.1 Ejercicios de aplicación

1. Si se disuelven 30 g de KOH en un recipiente que contenía finalmente 300 mL de solución. Determine el % p/v.

Respuesta: 10 %p/v

2. Si se dispone de 1 litro de solución al 4 % p/v en HCl. Determine en qué volumen de esta solución están contenidas 22 g de soluto.

Respuesta: 550 g

3. Se disuelven 20 g de NaCl en un poco de agua y luego se completa hasta el volumen de 150 mL. Calcular la concentración en % p/v.

Respuesta: 13,33 %p/v

4.2.3 Volumen en volumen (% v/v)

Concentración de una solución cuando ambos componentes (soluto y solvente) están en estado líquido.

4.2.3.1 Ejercicios de aplicación:

Se tiene 0,2 litros de HCl disuelto en 1,5 de agua. Calcular el %v/v de la solución.

Respuesta: 11,8 % v/v

Calcular la concentración en porcentaje de volumen de 180 〖cm〗^3 de vinagre disuelto en 1,5 kg de agua.

Respuesta: 10,7 %v/v

Cuál será el % v/v en una solución que se preparó con 9 ml de soluto y 180 ml de solvente. El volumen de la solución lo obtenemos sumando a ambos volúmenes.

Respuesta: 4.76 %v/v

4.2.4 Partes por millón (ppm)

Son los miligramos de solución que hay disueltos en un litro de solución

4.2.4.1 Ejercicios de aplicación:

1. Determine la ppm en cada una de las siguientes soluciones.

a. 150 mg de Mg en 1L de solución.

b. 75 mg de HCl en 1 kg de solución.

c. 0,0006 g de CaO en 1000 g de solución.

d. $1.25x10^{-6}$ g de As en 250 ml de solución.

Respuesta: a) 150 ppm, b) 75 ppm, c) 0,6 ppm, d) 26000 ppm

2. ¿Qué cantidad de cianuro hay en 500 litros de una solución que tiene una concentración de 12,5 ppm de cianuros?

Respuesta: 62500 de cianuro.

3. ¿Cuántas libras, microgramos (ug) y kilogramos (kg) habrán de cianuro?

Respuesta: 0,137 lb/ lt

4.2.5 Partes por billón (ppb)

Es una unidad de medida que se utiliza para expresar concentraciones extremadamente bajas de una sustancia en una mezcla. Se refiere a la cantidad de unidades de una sustancia por cada mil millones de unidades de la mezcla total.

4.2.5.1 Ejercicios de aplicación:

1. El análisis de cierta muestra de 500000 mg de maíz dio como resultado un contenido de 0.02 mg de aflatoxinas, ¿cuál es la concentración de ppb?

Respuesta: 40 µg/L

2. ¿Cuántos microgramos de glucosa necesito para preparar 3,5 L de una solución que contenga 50 ppb de soluto?

Respuesta: 175 µg/L

3. El agua de un río está contaminada con plomo (Pb^{2+}) a una concentración de 35 microgramos. Si un investigador toma una muestra de 4.2 L de esta agua, ¿cuántos microgramos de plomo hay en la muestra?

Respuesta: 147 µg/L

4.3 Concentraciones químicas

4.3.1 Molaridad (M)

Son las moles de soluto por litro de solución.

$$M = \frac{moles\ de\ soluto}{L\ de\ Solución}$$

4.3.1.1 Ejercicios de aplicación:

1. ¿Cuál será la molaridad de una solución que contiene 4,46 moles de KOH en 3,00 L de solución? (masa molar de KOH = 56,10 g)

Respuesta: 1,48 M

2. Si 87,1 g de K_2SO_4 se disuelven en suficiente agua, obteniendo 200 ml de solución cuya densidad es 1,5 g/ml. Al respecto determina la concentración molar de la solución resultante (masa molar de K_2SO_4 = 177,20 g/mol).

Respuesta: 0,25 M

3. ¿Qué molaridad tendrá una solución resultante cuando 0,750 L de NaOH, 0,672 M se diluyen a un volumen de 1,8 L? (masa molar de NaOH = 40 g/mol)

Respuesta: 0,28 M

4.3.2 Molalidad (m)

Son los moles de soluto por kilogramo de solvente.

$$m = \frac{mol\ de\ soluto}{kg\ de\ solvente}$$

4.3.2.1 Ejercicios de aplicación

1. Calcula la molalidad de una solución de ácido sulfúrico concentrado 98% en peso y densidad 1.15g/mL.

Respuesta: 500 m

2. Se formó una disolución de azúcar y agua. Se tenían 5 Kg de agua y se calcularon los moles de azúcar obteniéndose 5,89 moles. ¿Cuál es la molalidad (m) de la mezcla?

Respuesta: 1,178 m

3. Calculemos la molalidad de una disolución formada por 30 gramos de cloruro de sodio (NaCl) en 500 mL de agua (d= 1 g/mL).

Respuesta: 1,034 m

4.3.3 Normalidad (N)

Es el número de equivalentes de soluto por litro de solución.

$$N = \frac{\#Eq\ de\ soluto}{L\ de\ solución}$$

Ejemplo

Peso equivalente Cl = 36 g

$$\#Equivalente\ \ =\ g\ de\ sustancia$$

$$BASES = \frac{Peso\ formular\ en\ gramos}{Número\ de\ (OH)\ sustituidos}$$

$$SALES = \frac{Peso\ formular\ en\ gramos}{Número\ total\ de\ cargas\ (+\ o\ \ -)}$$

Ejemplos:

$CaSO_4$

Ca = 40

S = 32

O = 4 X 16

X = $CaSO_4$ = 136 / 2 = 68g

4.3.3.1 Ejercicios de aplicación

a) Calcula el peso equivalente del H_2 SO_4

Respuesta: 49 g

b) ¿Cuál es la normalidad de una solución que se prepara agregando 50 mL de agua a 25 mL de $KMnO_4$ a 0,5 N?

Respuesta: 0.166 N

c) Calcula la normalidad de una solución de H_2SO_4 1.4 M.

Respuesta: 2.8 N

4.3.4 Reactivo limitante

1. El óxido de férrico Fe_2O_3 se puede obtener a partir del hierro y oxígeno según la reacción:

$$4Fe + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$$

Si se hacen reaccionar 100 g de Fe con 50 g de O_2, determina:

a) El reactivo limitante.

b) Los gramos de Fe_2O_3 formados.

Masas molares: Moles:

$O_2 = 32\frac{g}{mol}$ $\frac{50}{32} = 1.56\ moles\ de\ O_2$

$Fe = 55.85\frac{g}{mol}$ $\frac{100}{55.85} = 1.79\ moles\ de\ Fe$

a) Determinación del reactivo limitante

Por cada 4 moles de Fe reaccionan con 3 moles de O_2

Para 1.79 moles de Fe se necesitan:

$$\frac{1.79\ moles\ de\ Fe\ x\ 3\ moles\ de\ O_2}{4\ moles\ de\ Fe} = \mathbf{1.34\ moles\ de\ O_2}$$

Cómo se observa, se obtuvo 1.34 moles de O_2 y se tiene 1.56 moles de O_2, sobra oxígeno por lo tanto hierro (Fe) es el reactivo limitante.

b) Cálculo de los gramos

$$\frac{1.79\ moles\ de\ Fe\ x\ 2\ moles\ de\ Fe_2O_3}{4\ moles\ de\ Fe} = \mathbf{0.895\ moles\ de\ Fe_2O_3}$$

$$0.895\ mol\ \ x\ \ 159.7\frac{g}{mol} = \ \mathbf{143.1\ g\ de\ Fe_2O_3}$$

Respuesta: a) Reactivo limitante: Fe; b) 143.1 g Fe_2O_3

2. El carbonato de sodio Na_2CO_3 se produce por la reacción:

$$NaHCO_3 \leftrightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Si se calientan 200 g de $NaHCO_3$, ¿cuántos gramos de Na_2CO_3 se obtendrán?

Respuesta: 126.1 g de Na_2CO_3

3. El amoníaco NH_3 se sintetiza con la reacción:

$$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow NH_3$$

Si se hacen reaccionar 50 g de N_2 con 10 g de H_2, determina:

a) El reactivo limitante.

b) Los gramos de NH_3 formados.

Respuesta: a) Reactivo limitante: H_2; b) 56.6 g NH_3

4.3.5 Ejercicios para aplicar de soluciones

Ejercicio 1

En una planta de beneficio de metales, es fundamental optimizar la recuperación mediante cálculos precisos de los reactivos utilizados en los procesos de lixiviación. A continuación, se presentan tres ejemplos de cálculos industriales aplicados en la lixiviación de oro y cobre, así como en la determinación del tiempo de residencia en tanques de lixiviación.

a) Cálculo de la concentración de cianuro en la lixiviación de oro.

Datos:

- Flujo de solución de cianuración: 500 m^3/h
- Concentración deseada de NaCN: 0.05% (500 ppm)
- Densidad del agua: 1,000 kg/m^3
- Pureza del NaCN: 98%

Cálculo de la cantidad de NaCN requerida:

$$NaCN\ requerido = Flujo\ de\ solución\ x\ Concentración\ deseada$$

$$NaCN\ requerido = 500\frac{m^3}{h}\ x\ 500\frac{mg}{L}$$

$$NaCN\ requerido = 250000\frac{g}{h} = 250\frac{kg}{h}$$

Como el NaCN tiene una pureza del 98%, la cantidad real de reactivo necesaria es:

$$\frac{250\frac{kg}{h}}{0.98} = 255.1\frac{kg}{h}$$

b) Balance de masa en una planta de lixiviación de cobre con ácido sulfúrico.

Datos:

- Mineral tratado: 10,000 t/d
- Ley de Cu en mineral: 1.2%
- Recuperación esperada: 85%
- Densidad de la solución: 1,050 kg/m³
- Concentración de H_2SO_4 en la solución de lixiviación: 10 g/L

Cálculo de cobre extraído:

$$Cobre\ contenido = 10{,}000\ \times\ 1.2\% = 120\frac{t}{d}$$

$$Cobre\ disuelto = 120\ \times\ 85\% = 102\ t/d$$

Cálculo del ácido consumido (suponiendo 2 kg H_2SO_4/kg Cu disuelto):

$$120{,}000\ \times\ 2 = 204{,}000\frac{kg}{d} = \frac{t}{d}$$

Cálculo del volumen de solución necesario:

$$\frac{204{,}00\ kg}{10\frac{g}{L}} = 20{,}400\frac{m^3}{d}$$

Cálculo del tiempo de residencia en una lixiviación en tanques.

Datos:

Volumen total de los tanques: 10,000 m³

Flujo de pulpa: 2,000 m³/h

Cálculo del tiempo de residencia:

$$Tiempo\ de\ residencia = \frac{volumen\ total}{flujo\ de\ pulpa}$$

$$Tiempo\ de\ residencia = \frac{10{,}000\ m^3}{2{,}000\frac{m^3}{h}}$$

$$Tiempo\ de\ residencia = 5h$$

Ejercicio 2:

Se titulan 25 mL de una solución de H2SO4 con una solución de NaOH 0.1 M. El volumen gastado de NaOH es 32.5 mL. ¿Cuál es la molaridad del H2SO4?

Datos:

Volumen de H2SO4 (V_1) = 25 ml

Volumen de NaOH (V_2) = 32.5 ml

Molaridad de NaOH (M_2) = 0.1 M

Ecuación balanceada:

$$H_2SO_4 + 2NaOH \leftrightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Cálculo:

Por estequiometría, 1 mol de H_2SO_4 reacciona con 2 moles de NaOH:

$$M_1 \; x \; V_1 = \frac{M_2 \times V_2}{2}$$

$$M_1 = \frac{0.1 \times 32.5}{2 \times 25}$$

$$M_1 = 0.065 \, M$$

CAPÍTULO V

5 EQUILIBRIO ÁCIDO - BASE

5.1 Introducción

La acidez y la basicidad constituyen el conjunto de propiedades características de dos importantes grupos de sustancias químicas: los ácidos y las bases. Las ideas actuales sobre tales conceptos químicos consideran los ácidos como dadores de protones y las bases como aceptadoras. Los procesos en los que interviene un ácido intervienen también su base conjugada, que es la sustancia que recibe el protón cedido por el ácido. Tales procesos se denominan reacciones ácido-base.

5.2 Propiedades químicas de los ácidos:

- Poseen sabor agrio.
- Colorean de rojo el papel tornasol.
- Sus disoluciones conducen la electricidad.
- Producen efervescencia al reaccionar con carbonatos.
- Desprenden gas hidrógeno cuando reaccionan en disolución con cinc o algunos otros metales.

5.3 Propiedades químicas de las bases:

Las bases, también álcalis, en árabe, al-kali significa cenizas vegetales, fueron caracterizadas, en un principio, por oposición a los ácidos.

Eran sustancias que intervienen en aquellas reacciones en las que se conseguía neutralizar la acción de los ácidos. Cuando una base se añade a una disolución ácida elimina o reduce sus propiedades características. Otras propiedades observables de las bases son las siguientes:

- Tiene un sabor amargo característica
- Sensación jabonosa al tacto
- Al igual que los ácidos, en disolución acuosa conducen la electricidad
- Colorean de azul el papel de tornasol
- Reaccionan con los ácidos para formar una sal más agua.
- Precipitan el azufre en disoluciones de este elemento.

5.4 Teorías del equilibrio ácido base:

Teoría de Arrhenius: Según la teoría de Arrhenius, se pueden escribir los siguientes equilibrios:

$$HA \rightarrow A^- + H^+$$

$$BOH \rightarrow B^+ + OH^-$$

Así:

$CH_3COOH \rightarrow CH_3COO^- + H^+$ $\qquad$ $Na(OH)$ $Na^+ + OH^-$

En los ácidos fuertes la reacción estaría totalmente desplazada hacia la derecha de modo que abundaban más los iones H^+(aq), ya que todo el AH estaría prácticamente disociado.

La reacción mediante la cual una base neutraliza las propiedades de un ácido recibe el nombre de neutralización y se ajusta, en términos generales, a una ecuación química del tipo:

$$Ácido + base \quad \leftrightarrows \quad sal + agua$$

Esta teoría sólo es válida en medio acuoso. Esta es su principal limitación, pero por su sencillez y debido a que la mayoría de las reacciones de interés analítico se desarrollan en medio acuoso, sigue siendo muy empleada.

Las definiciones de ácido y base dadas por Arrhenius tropiezan con algunas dificultades:

El ión H^+ en disolución acuosa no puede permanecer aislado; dado el carácter dipolar de la molécula de agua, el ión H^+ se unirá, por lo menos, a una de ellas formando el ión hidronio H_3O^+ según la reacción:

$$H_2O + H^+ \leftrightarrows H_3O^+$$

Por ello, cuando se escribe H^+(aq), se ha de entender que el ion H^+ está hidratado como H_3O^+.

El concepto de base de Arrhenius implica la capacidad de ceder iones OH^- a la disolución. Sin embargo, sustancias tales como el amoníaco (NH_3) se comportan a todos los efectos como bases sin contener en sus

moléculas iones OH^-. Así, reaccionan con el ácido clorhídrico de una forma semejante a la de los hidróxidos y en disolución acuosa conducen la corriente eléctrica, presentando un comportamiento alcalino análogo en todo al característico de los hidróxidos.

5.5 Teoría de Bronsted-Lowry

Bronsted y Lowry defendieron las bases como sustancias capaces de aceptar uno o más protones de otra molécula.

El comportamiento básico del amoníaco NH_3 se explica por reacción con el agua, capta un protón de ella. En el caso de los hidróxidos, son los grupos OH^- los que captan los protones del agua.

$$NH_3 + H_3O^+ \leftrightarrows NH_4 + H_2O$$

$$NaOH + H_3O^+ \leftrightarrows Na^+ + 2H_2O$$

Estas nuevas definiciones de ácido y de base salvan los inconvenientes de las de Arrhenius, pudiendo ser aplicadas independientemente de cuál sea el medio disolvente en el que tiene lugar el proceso de donación o de aceptación de protones.

Según Bronsted y Lowry, a todo ácido le corresponde una base conjugada con la que está en equilibrio y toda base tiene su ácido conjugado.

Así:

$$Ácido_1 \leftrightarrows Base_1 + H^+$$

$$Base_2 + H^+ \leftrightarrows Ácido_2$$

Ejemplos:

$$CH_3COOH \leftrightarrows CH_3COO^- + H^+ \qquad NH_3 + H^+ \leftrightarrows NH_4^+$$

Por tanto, para que un ácido pueda transformarse en su base conjugada cediendo un protón tiene que existir simultáneamente una base, de otro sistema ácido-base, que acepte los protones transformándose en su ácido conjugado. La reacción ácido-base es, por tanto:

$$Ácido_1 \leftrightarrows Base_1 + H^+$$

$$Base_2 + H^+ \leftrightarrows Ácido_2$$

$$Ácido_1 + Base_2 \leftrightarrows Base_1 + Ácido_2$$

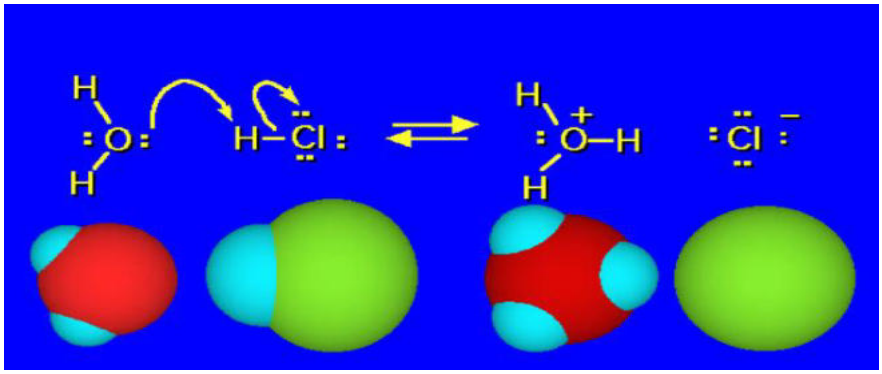


Figura 31. Reacción ácido-base.

Fuente: Adaptado de (Marques, s.f., p. 25).

$$H_2O + HCl \rightarrow H_3O^+ + Cl^-_{(ac)}$$

$$Base + Ácido \rightarrow Ácido + Base$$

En la teoría clásica, el disolvente no interviene en el equilibrio, mientras que en bajo esta teoría, toma parte activa cediendo o aceptando protones. Al poner un ácido o una base en disolución se produce una reacción ácido-base con el disolvente. En el caso del agua, ésta actúa como ácido o como base dependiendo del carácter básico o ácido del soluto.

$$CH_3COOH + H_2O \leftrightarrows CH_3COO^- + H_3O^+$$

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrows NH_4^+ + OH^-$$

Como ácidos o como bases pueden actuar tanto moléculas como iones positivos o negativos:

$$H_2PO_4^- + H_2O \leftrightarrows HPO_4^{2-} + H_3O^+$$

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrows NH_4^+ + OH^-$$

Especies moleculares ácidas: todos las que tradicionalmente se han considerado como tales:

$$HClO_4 + H_2O \leftrightarrows ClO_4^- + H_3O^+$$

$$CH_3COOH + H_2O \leftrightarrows CH_3COO^- + H_3O^+$$

$$H_2SO_4 + H_2O \leftrightarrows HSO_4^- + H_3O^+$$

Cationes ácidos: Son la mayoría de cationes sencillos, sobre todo los de los elementos de transición, se comportan como ácidos reaccionando con el agua:

$$Al(H_2O)_6^{3+} + H_2O \leftrightarrows [Al(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+$$

$$Ácido_1 + Base_2 \leftrightarrows Base_1 + Ácido_2$$

$$Fe^{+3} + 2H_2O \leftrightarrows Fe(OH)^{2+} + +H_3O^+$$

$$Ni^{+2} + 2H_2O \leftrightarrows Ni(OH)^+ + H_3O^+$$

Otros cationes, no sencillos, también pueden actuar como ácidos:

$$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrows NH_3 + H_3O^+$$

Aniones ácidos: Algunos aniones pueden presentar carácter ácido cediendo protones al agua. Son especies intermedias de ácidos poliprótico:

$$HSO_4^+ + H_2O \leftrightarrows SO_4^{-2} + H_3O^+$$

$$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrows CO_3^{-2} + H_3O^+$$

Especies moleculares básicas: El amoniaco y muchas aminas se comportan como bases frente al agua:

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrows NH_4^+ + OH^-$$

$$NH_2\,H_4 + H_2O \leftrightarrows N_2H_5^+ + OH^-$$

La principal ventaja de esta teoría es que permite ordenar de mayor a menor la fuerza de los ácidos. Toda sustancia capaz de ceder protones a otra, será un ácido más fuerte que ésta. Según la citada teoría, una sustancia actuará como ácido frente a otra de menor acidez y como base

frente a otra de mayor acidez, es decir, que hasta un ácido puede actuar como base; por ejemplo:

$$Ácido + Base \leftrightarrows Sal + Agua$$

El ácido perclórico libera un protón por lo que se comporta como ácido, mientras que el ácido nítrico aquí actúa como base ya que lo capta. Por lo tanto, una sustancia actuará como base frente a cualquier otra sustancia que sea un ácido más fuerte que él, (en este caso, el ácido perclórico es más fuerte que el ácido nítrico).

5.6 Teoría de Lewis

Para Lewis:

Ácido: Cualquier portador de una órbita atómica o molecular vacío que pueda aceptar un par electrónico.

Base: Cualquier sustancia portadora de un átomo capaz de ceder un par solitario de electrones.

Neutralización: formación de un enlace coordinado dativo. Al analizar las diferentes teorías se concluye que:

Cada una es correcta dentro de su ámbito de aplicación y se adopta el criterio más apto para las condiciones de trabajo.

Como generalmente se trabaja con disoluciones acuosas, seguiremos el criterio de Brönsted-Lowry, que implica la transferencia del protón, y en algunas ocasiones se hace referencia de forma explícita al criterio de Arrhenius.

Ejercicios de aplicación:

1. ¿Cuál será la constante de acidez del H_3PO_4 si el pka= 2,12?

   Resolución:

$$K_a = 10^{-pka}$$

$$K_a = 10^{-2.12}$$

$$K_a = 7.59 \times 10^{-3}$$

   Respuesta: 7.59×10^{-3}

2. ¿Cuál será el pk del sulfato ácido de sodio ($NaHSO_4$)

   Respuesta: pk= 1,92

   Datos importantes:

$$pOH = -log\,[OH^-]$$

$$pH = \text{ácido débil}\; pH = \text{Ácido fuerte}\; pH = \text{base fuerte}\; pH = \text{base débil}$$

$$pH = \text{solución reguladora buffer o tampón}$$

   Fórmulas:

   - Ácido Fuerte:

$$pH = -log\,[Ac]$$

   - Ácido Débil:

$$pH = \frac{pka - lo\ g[Ac]}{2}$$

- Base Fuerte:

$$pH = 14 + log\ [OH^-]$$

- Base Débil

$$pH = 7 + \frac{1}{2}\ pka + \frac{1}{2} log\ [B]$$

- Buffer Tapón, Solución Reguladora o Tampón:

$$pH = pka + \ log = \frac{c\ base}{c\ ácido}$$

Ejercicios:

1. Calcular el pH de una solución 0,05 molar de ácido CH_3COOH

Respuesta: 3,02

2. Calcular la concentración de oxisales en cierta solución amoniacal para la limpieza doméstica es calcular el pH

Respuesta: 11,44

3. Calcular el pH de una solución de amoniaco 0,4 m

Respuesta: 11,43

4. Calcular el pH de una solución de acetato de sodio 0,1 molar

Respuesta: 8,8

5. Calcular el pH de carbonato ácido de sodio en una solución 0,1 m

Respuesta: 8,38

CAPÍTULO VI

6 EQUILIBRIOS DE SOLUBILIDAD

Solubilidad de un soluto en un disolvente:

Máxima cantidad de soluto que puede disolverse en una cantidad fija de disolvente, a determinada temperatura

Cantidad de soluto necesaria para formar una disolución saturada en una cantidad dada de disolvente, a determinada temperatura

$$\text{Solubilidad (S)} \begin{cases} \text{Gramos soluto / 100 ml disolvente} \\ \text{Gramos soluto /1 L disolución} \\ \text{Moles soluto / l disolución (S molar)} \end{cases}$$

$$\text{Concentración} \begin{cases} < \rightarrow \text{Solución insaturada} \\ = \rightarrow \text{Solución insaturada} \\ > \rightarrow \text{Solución insaturada} \end{cases}$$

Ejemplo NaCl en agua a 0ºC S = 35,7 g/100 ml agua

30 g de NaCl /100 ml de agua 40 g de NaCl /100 ml de agua

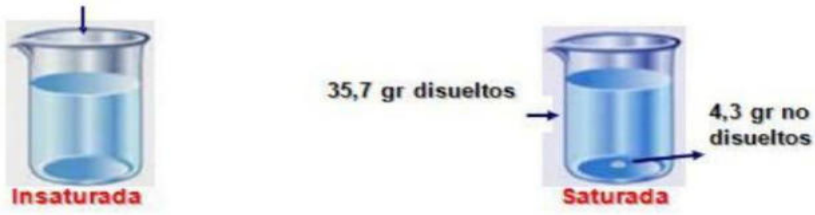


Figura 32. Solubilidad de un soluto en un disolvente.

Análisis de la solubilidad

1. Aspecto cualitativo:

¿Qué tipo de solutos son más o menos solubles en un determinado solvente?

2. Aspecto cuantitativo:

¿Qué cantidad de compuesto se solubiliza? ¿Qué factores afectan la solubilidad del mismo?

Caso general: soluciones acuosas

$$\text{Sólidos iónicos} \begin{cases} \text{Solubles } (S > 2 \times 10^{-2} M) \\ \text{Ligeramente solubles } (10^{-5} M < S < 2 \times 10^{-2} M) \\ \text{Insolubles } (S < 10^{-5} M) \end{cases}$$

solución diluida ≠ solución insaturada

Equilibrio que se establece entre un compuesto iónico poco soluble y sus iones en disolución. Al agregar un soluto al solvente:

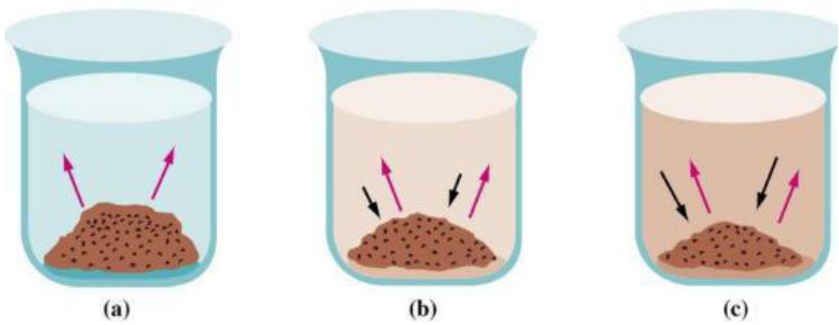


Figura 33. Solución diluida ≠ solución insaturada.

$$AgCl_{(s)} \leftrightarrows Ag^{+}{}_{(ac)} + Cl^{-}{}_{(ac)}$$

Equilibrio heterogéneo: entre 2 fases (sólido y solución saturada)

Reacciones de precipitación: Aquéllas que dan como resultado la formación de un producto insoluble.

Precipitado: Sólido insoluble que se forma por una reacción en disolución. Al mezclar dos sales solubles que forman un precipitado.

$$PbCl_2 + K_2CrO_4 \leftrightarrows PbCrO_4 + 2Cl^- + 2K^+$$

$$PbCrO_{4_{(s)}} \leftrightarrows Pb_2^{+}{}_{(ac)} + CrO_{4_{(ac)}}$$

Solubilización $\longrightarrow$

Solubilización $\longleftarrow$

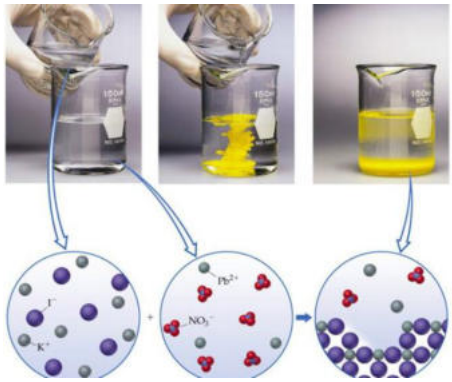


Figura 34. Proceso de precipitación del cromato de plomo (II) mediante la mezcla de soluciones acuosas que contienen iones Pb^{2+} y CrO_4^{2-}.

Fuente: Brown, T. L. et al., (2004).

6.1 Constante de productos de solubilidad

Kps: Constante de equilibrio para el equilibrio que se establece entre un soluto sólido y sus iones en una disolución saturada.

$$PbCl_2 + K_2CrO_4 \leftrightarrows PbCrO_4 + 2KCl$$

$$PbCrO_{4(s)} \leftrightarrows Pb^{+2}_{(ac)} + {CrO_4^{-2}}_{(ac)}$$

Recordar: los sólidos puros no intervienen en la expresión de Kc, por ser su concentración constante.

Ejemplos: Escribir la ecuación para el equilibrio de solubilidad y la expresión de Kps para:

a) CaF_2 b) $Ca_3(PO_4)_2$

$$CaF_{2(s)} \leftrightarrows Ca^{+2}_{(ac)} + 2F^{-}_{(ac)}$$

$$Kps = [Ca^{2+}][F^{-2}] = 4{,}0 \times 10^{-11}$$

$$Ca_3(PO_4)_{2(s)} \leftrightarrows 3Ca^{+2}_{(ac)} + {2PO_4^{-3}}_{(ac)}$$

Kps y solubilidad $\begin{cases} \text{Constante del producto de solubilidad (adimensional).} \\ \text{Solo varia con T.} \\ \text{Concentración de una solución saturada (g/mL, M).} \\ \text{Esa afectada por diversos factores (además de T).} \end{cases}$

Están relacionadas, se puede obtener una a partir de la otra:

$$S\,S(molar) \rightarrow [\,]eq \rightarrow Kps$$

Recordar: Concentración molar del compuesto en una solución saturada.

Cálculo de kaps a partir de datos de solubilidad:

La solubilidad del oxalato de calcio (CaC_2O_4) a cierta temperatura es $6{,}1x10^{-3}$ g/l de solución. ¿Cuál es su kps a esa temperatura? (PM: 128 g/mol).

$$CaC_2O_{4(s)} \leftrightarrows {Ca^{2+}}_{(ac)} + {C_2O_4}^{-2}{}_{(s)}$$

$$Kps = [Ca^{2+}]\left[{C_2O_4}^{-2}\right]$$

Esquema de conversión:

$$S\ S(molar) \rightarrow [\ ]eq \rightarrow Kps$$

$$Datos: S = 6{,}1 \times 10^{-3}\left(\frac{g}{1}\right) \rightarrow\ S_M = \frac{S\ \left(\frac{g}{1}\right)}{PM\ \left(\frac{g}{mol}\right)} = \frac{mol}{l}$$

$$6{,}1 \times 10^3 \frac{g}{1}\ \rightarrow\ S_M = \frac{1\ mol}{128\ gramos} =\ 4{,}76 \times 10^{-3}\frac{mol}{L} CaC_2O_4$$

$$CaC_2O_{4(s)} \leftrightarrows {Ca^{2+}}_{(ac)} + {C_2O_4}^{-2}{}_{(ac)}$$

$$[Ca^{2+}] = \left[{C_2O_4}^{-2}\right] = X \quad X = S(molar) =\ S_M$$

$$=\ 4{,}76 \times 10^{-5}\frac{mol}{L}\ CaC_2O_4$$

$$Kps = [Ca^{2+}]\left[{C_2O_4}^{-2}\right] = X \cdot X = X^2 = S_M{}^2$$

$$Kps = (4{,}76 \times 10^{-5})^2 = 2{,}27 \times 10^{-9}$$

De la estequiometría:

$$[Ca2^{+}] = \frac{1\ mol\ Ca^{2+}}{1\ mol\ {C_2O_4}^{-2}} \times \frac{4{,}76 \times 10^{-5}\frac{mol}{L} CaC_2O_4}{1L}$$
$$= 4{,}76 \times 10^{-5} M$$

$$\left[{C_2O_4}^{-2}\right] = \frac{1\ mol\ Ca^{2+}}{1\ mol\ {C_2O_4}^{-2}} \times \frac{4{,}76x10^{-5}\frac{mol}{L} CaC^2O^4}{1L}$$
$$= 4{,}76 \times 10^{-5} M$$

6.2 Cálculo de solubilidad a partir del valor del kps

El Kps del $Ca\mathrm{F}_2$ a 25ºC es 4×10^{-11}. ¿Cuál es su solubilidad en g/litros de solución a esa temperatura?

$$Ca\mathrm{F}_{2(s)} \leftrightarrows {Ca^{2+}}_{(ac)} + 2{F^{-}}_{(ac)}$$

Se disuelven X moles de $CaF2$ SM (molar) = X

$Kps = [Ca^{2+}] \cdot [F^{-}]2$

$Kps = X \cdot (2X)2 = 4X3$

$Kps = 4SM3 = 4 \times 10^{-11}$

$SM = 2{,}15 \times 10^{-4}\frac{mol}{L} \qquad PM = 78\frac{g}{mol}$

$S = 2{,}15 \times 10^{-4}\frac{mol}{L} \times 78\frac{g}{mol}$

6.3 Ley del producto de solubilidad

Los estudios experimentales han demostrado que, en una solución saturada de un electrólito con baja solubilidad, el producto de las concentraciones molares de los iones en equilibrio permanece constante a una temperatura determinada. Esta constante, conocida como producto de solubilidad (Kps), depende no solo de la temperatura, sino también de la presencia de otras especies en solución, que pueden afectar la actividad iónica y la formación de pares iónicos. En estudios recientes, se ha demostrado que la solubilidad de compuestos como el $Ca(OH)_2$ puede variar significativamente en función de la fuerza iónica del medio y la naturaleza de los electrolitos disueltos, lo que resalta la importancia de considerar modelos termodinámicos avanzados para su predicción (Boujón Blanco, L. M., 2024).

Para ilustrar este principio, se presentan los siguientes ejemplos:

Ionización del cloruro de plata

El AgCl se disocia en solución acuosa según la siguiente reacción de equilibrio:

$$AgCl \quad \leftrightarrows \quad Ag^{+} + Cl^{-}$$

En consecuencia, la expresión matemática que define su producto de solubilidad es:

$$C_{Ag^{+}} + \times \ C_{Cl^{-}} \ = K_{AgCl}$$

Disociación del fosfato de calcio

La disociación del $Ca_3(PO_4)_2$, en solución ocurre conforme a la ecuación de equilibrio:

$$Ca_3(PO_4)_2 \leftrightarrows \quad 3Ca^{2+} + 2PO_4^{-3}$$

De esta manera, la ecuación general para su producto de solubilidad queda definida como:

$$C^3{}_{Ca^{2+}} \; x \; C^2{}_{PO_4^{-3}} = K_{Ca^3(PO^4)^2}$$

En términos generales, si un compuesto representa un electrólito de baja solubilidad, su disociación en solución genera moles del catión, conforme a la ecuación:

$$A_mB_n \quad \leftrightarrows \quad mA^+ + nB^-$$

A partir de este equilibrio, la expresión matemática que rige su producto de solubilidad se define como:

$$C_{A^+}^m \times C_{B^-}^n = K_{A_mB_n}$$

Esta relación es fundamental para predecir la solubilidad de compuestos en diferentes condiciones y permite el cálculo de concentraciones iónicas en equilibrio en medios acuosos.

Para una sal como el fosfato de amonio y magnesio NH_4MgPO_4, su disociación en medio acuoso se describe mediante la siguiente ecuación de equilibrio:

$$NH_4MgPO_4 \quad \leftrightarrows NH_4 + Mg^{+2} + PO_4^{-3}$$

Por lo tanto, la ecuación matemática que define su producto de solubilidad se expresa como:

$$C_{NH_4^+} \times C_{Mg^{+2}} \times C_{PO_4^{3-}} = C_{(NH_4)MgPO_4}$$

6.4 Determinación de la constante del producto de solubilidad

El cálculo del producto de solubilidad es fundamental en el estudio del equilibrio químico en disoluciones. Para su correcta aplicación, las concentraciones iónicas deben expresarse en moles por litro, convirtiendo otras unidades cuando sea necesario. La generalización del producto de solubilidad dentro del método de especies y equilibrios generalizados permite describir sistemas multicomponentes y multifásicos con mayor precisión, facilitando la construcción de diagramas de zonas de predominio y de Pourbaix sin segmentación del análisis (Salinas-Hernández & García-Valdés, 2019).

Ejemplo 1: Cálculo de la solubilidad del AgCl en agua

Se conoce que la solubilidad del cloruro de plata AgCl en agua a 20°C es de 0.0016 g/L. Se requiere determinar su solubilidad en moles por litro.

Dado que la masa molar del AgCl se obtiene sumando las masas atómicas del Ag y el Cl:

$$AgCl = 108 + 35{,}5 = 143{,}5\ gr$$

Por tanto, la fracción de mol de AgCl presente en 0,0016 gr. Es:

$$\frac{0{,}0016}{143{,}5} = 0{,}0000112 = 1{,}12x10^{-5}\ \ moles\ por\ litro.$$

6.5 Constantes para el producto de solubilidad

Las constantes de solubilidad se determinan observando cómo se disuelve una sustancia en agua pura, ya que es el medio más habitual para analizar la disociación iónica de las sales. Sin embargo, para obtener valores más precisos resulta conveniente utilizar técnicas electrométricas que permitan medir de forma exacta las concentraciones de iones en solución, especialmente en sistemas muy diluidos. Además, en estos casos pueden presentarse reacciones secundarias, como la hidrólisis, lo que obliga a emplear métodos indirectos para obtener una determinación adecuada. Debido a la complejidad experimental de estas mediciones, los valores de las constantes del producto de solubilidad suelen considerarse aproximados y pueden variar según las condiciones específicas del sistema analizado.

6.6 Aplicaciones del principio del producto de solubilidad

A pesar de sus restricciones, el principio del producto de solubilidad es de gran utilidad en el análisis cualitativo, ya que permite al analista no solo interpretar fenómenos químicos, sino también anticipar la ocurrencia de procesos de precipitación. La constante de solubilidad establece que, en una disolución acuosa saturada de un compuesto poco soluble, los iones disueltos están en concentraciones tales que el producto de sus concentraciones permanece constante. Este parámetro define, por lo tanto, la condición de equilibrio del sistema.

En el caso de una solución saturada de AgCl, la relación matemática que describe este equilibrio es:

$$C_{Ag^+} \times C_{Cl^-} = K_{AgCl}$$

Si se introduce NaCl en la solución saturada, el aumento en la concentración de Cl^- provoca una alteración momentánea en el equilibrio, de modo que:

$$C_{Ag^+} \times C_{Cl^-} > K_{AgCl}$$

De acuerdo con el principio del equilibrio químico, los iones Ag^+ y Cl^- tienden a recombinarse, favoreciendo la formación de AgCl en fase sólida hasta que el sistema restablezca el equilibrio y el producto de solubilidad retome su valor constante. A medida que la concentración de Cl^- aumenta, la de Ag^+ disminuye progresivamente, pero sin llegar a anularse completamente, ya que el producto de solubilidad debe mantenerse constante en todo momento. La comprensión de este fenómeno puede mejorarse mediante herramientas didácticas, como animaciones en Stop Motion, que permiten visualizar la interacción entre los niveles macroscópico, submicroscópico y simbólico del equilibrio químico (Candela Rodríguez, 2021).

CAPÍTULO VII

7 MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS

7.1 Espectrofotometría de absorción UV-Vis y sus aplicaciones en el análisis cualitativo

La espectrofotometría de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis) constituye una de las herramientas instrumentales más tradicionales y versátiles dentro del campo de la química analítica. Tradicionalmente, la técnica se ha dividido en dos grandes vertientes operativas: el análisis cuantitativo, orientado a determinar la concentración exacta de los analitos mediante la ley de Lambert-Beer, y el análisis cualitativo, cuyo objetivo central es la identificación desustancias, la elucidación de grupos funcionales, el reconocimiento de estructuras moleculares y la detección de alteraciones o adulteraciones en muestras complejas (Rocha et al., 2018).

Mientras que la cuantificación se reduce habitualmente a la medición estricta de la absorbancia en un punto fijo a una longitud de onda determinada, el análisis cualitativo por UV-Vis explota de manera integral la morfología global, la posición de los máximos y mínimos de absorción, la simetría y el perfil completo de las bandas espectrales registradas en un intervalo amplio de radiación (Kumar & Kumar, 2021). A pesar de haber sido históricamente desplazada por técnicas de alta resolución como la espectroscopia infrarroja (FTIR) o la resonancia magnética nuclear (RMN), la espectroscopia UV-Vis mantiene una vigencia incuestionable como técnica de despistaje rápido y cribado cualitativo en laboratorios farmacéuticos, agroalimentarios y

ambientales, gracias a su bajo coste operativo, su rapidez instrumental y la valiosa información diagnóstica que aporta sobre el entorno electrónico de las moléculas (Mäntele & Deniz, 2017).

7.2 Fundamentos cualitativos y origen de la información espectral

El análisis cualitativo por UV-Vis se sustenta en la naturaleza de las transiciones electrónicas moleculares que ocurren cuando la materia absorbe fotones en el rango óptico y ultravioleta (200–800 nm). Las moléculas orgánicas, en función de su arquitectura, exhiben transiciones del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$, las cuales están asociadas directamente a la presencia de sistemas insaturados y grupos funcionales específicos conocidos como cromóforos (grupos carbonilo, dobles enlaces conjugados, anillos aromáticos y sistemas azo) (Zhang et al., 2023).

La posición energética de estas bandas de absorción, materializada en la longitud de onda de máximo rendimiento (λ max), no es un dato aislado, sino que actúa como una auténtica huella dactilar electrónica. Asimismo, la influencia de grupos auxocromos (como hidroxilos, aminos o halógenos) modifica de forma cualitativa el perfil espectral al desplazar las bandas hacia longitudes de onda mayores mediante efectos batocrómicos (Mäntele & Deniz, 2017). No obstante, el analista debe comprender que, a diferencia del infrarrojo que mapea enlaces individuales y vibraciones específicas del esqueleto molecular, el UV-Vis proporciona una visión global de sistemas de resonancia y cromóforos conjugados, lo que define tanto su utilidad diagnóstica como sus limitaciones de especificidad (Rocha et al., 2018).

7.3 Estrategias metodológicas para el cotejo y la identificación cualitativa

La aplicación cualitativa más directa y elemental en el laboratorio consiste en el cotejo y comparación de perfiles espectrales. Este procedimiento exige registrar el espectro de absorción ultravioleta-visible de una sustancia problema bajo condiciones experimentales rigurosamente estandarizadas empleando idéntico disolvente de grado espectroscópico, un control estricto del valor de pH, temperatura constante y celdas de cuarzo limpias— para proceder a su superposición directa con el espectro obtenido a partir de una sustancia patrón de referencia pura y certificada (Rocha et al., 2018).

La evidencia cualitativa de identidad se consolida cuando se observa una coincidencia simultánea y rigurosa en diversos parámetros críticos:

- La posición exacta de las longitudes de onda correspondientes a los máximos de absorción principal (λ max).
- La ubicación geométrica de los mínimos espectrales y los puntos de inflexión.
- El ancho de banda, la simetría y la morfología general de las señales de absorción a lo largo de todo el barrido espectral.

Sin embargo, en el rigor de la práctica analítica cualitativa, se debe asumir que la coincidencia de un espectro UV-Vis nunca constituye por sí sola una prueba de identificación absoluta o inequívoca. Esto se debe a que una enorme variedad de compuestos químicos totalmente distintos puede compartir núcleos insaturados o sistemas cromóforos idénticos,

arrojando perfiles de absorción superponibles en las regiones UV y visible, lo que hace indispensable el respaldo con otras técnicas instrumentales complementarias (Mäntele & Deniz, 2017; Rocha et al., 2018).

7.4 Resolución de sistemas complejos mediante espectrofotometría derivada

Uno de los mayores retos a los que se enfrenta el analista en el terreno cualitativo es el estudio de muestras reales, extractos naturales o mezclas multicomponentes, donde las bandas de absorción individuales de los diferentes analitos tienden a fundirse de manera caótica, generando espectros amplios, difusos y envueltos en fuertes pendientes de fondo que ocultan información crucial (Bosch Ojeda & Sánchez Rojas, 2013).

Para superar esta limitación sin necesidad de recurrir a etapas cromatográficas previas de separación física, la química analítica ha adoptado de forma extensiva el uso de la

espectrofotometría derivada (primera, segunda y órdenes superiores) (Sánchez Rojas & Bosch Ojeda, 2009). Mediante la transformación matemática del espectro convencional de orden cero con respecto a la longitud de onda, la espectroscopía derivada actúa como un filtro analítico avanzado que permite:

1. Eliminar por completo las interferencias provocadas por líneas base inclinadas o dispersiones físicas de luz en la celda.

2. Anular las señales molestas de componentes mayoritarios que enmascaran a los rastros menores.

3. Transformar bandas anchas y solapadas en picos agudos, discretos y bien definidos, facilitando la detección cualitativa de hombros ocultos, inflexiones sutiles y máximos secundarios invisibles a simple vista (Sánchez Rojas & Bosch Ojeda, 2009; Bosch Ojeda & Sánchez Rojas, 2013).

7.5 Aplicaciones sectoriales del análisis cualitativo UV-Vis

7.5.1 Control de identidad y autenticidad en la industria farmacéutica

En el ámbito farmacéutico, las aplicaciones cualitativas del UV-Vis son fundamentales para el control rutinario de materias primas, la verificación rápida de principios activos y la detección de procesos de descomposición o hidrólisis molecular. Investigaciones metodológicas han demostrado que el acoplamiento de sensores de fibra óptica con sistemas espectrofotométricos UV-Vis permite realizar análisis cualitativos no destructivos e in situ en formas farmacéuticas sólidas (Li et al., 2012). Mediante la evaluación estadística del grado de similitud espectral entre lotes de producción y patrones de referencia, es posible identificar con rapidez anomalías estructurales o falsificaciones en medicamentos complejos, tales como tabletas de piperazina ferato, garantizando la seguridad del paciente antes de su distribución comercial (Li et al., 2012; Kumar & Kumar, 2021).

7.5.2 Detección de adulteraciones y certificación de origen en alimentos

La industria alimentaria actual enfrenta constantes desafíos relacionados con el fraude económico y la falsificación de productos de alta gama. Para combatir este problema, el análisis cualitativo UV-Vis se ha fusionado estrechamente con la quimiometría y el reconocimiento multivariado de patrones (Martelo-Vidal & Vázquez, 2016; González-Domínguez et al., 2022). Matrices complejas como el aceite de oliva virgen extra, los vinos con denominación de origen, el café, los zumos de frutas y diversos derivados cárnicos poseen perfiles ópticos naturales muy característicos, determinados por la presencia intrínseca de familias de pigmentos (clorofilas, antocianinas, carotenoides) y compuestos fenólicos disueltos (Ghidini et al., 2019).

Cualquier alteración cualitativa como la dilución con aceites de menor categoría, la adición de colorantes sintéticos no autorizados o la sustitución fraudulenta de ingredientes provoca modificaciones sutiles, pero perfectamente detectables en la huella digital del espectro UV-Vis. Esto permite a los inspectores de calidad certificar la autenticidad y el origen geográfico de los alimentos de manera rápida y económica (Martelo-Vidal & Vázquez, 2016; Farag et al., 2022).

7.5.3 Caracterización ambiental de la materia orgánica disuelta (DOM)

En la química ambiental e ingeniería de aguas, la espectrofotometría UV-Vis desempeña un rol cualitativo indispensable para monitorizar la calidad de los cuerpos hídricos naturales y efluentes industriales

mediante el estudio detallado de la materia orgánica disuelta (DOM) (Li & Hur, 2017). A través del cálculo preciso de coeficientes de absorción específicos a longitudes de onda clave (como la absorbancia a 254 nm, empleada como un marcador cualitativo directo del grado de aromaticidad y contenido húmico) y la evaluación geométrica de las pendientes espectrales en el rango UV, los investigadores pueden caracterizar de forma rápida el origen alóctono o autóctono de los contaminantes orgánicos, estimar su peso molecular promedio y evaluar los cambios estructurales en los ecosistemas acuáticos afectados por la contaminación (Li & Hur, 2017).

7.6 Limitaciones metodológicas del análisis cualitativo UV-Vis

A pesar de su enorme valor práctico en los sectores farmacéutico, alimentario y ambiental, es imperativo que el analista reconozca las restricciones metodológicas inherentes a la técnica:

- **Falta de especificidad estructural absoluta:** Al basarse en transiciones electrónicas de cromóforos globales y no en vibraciones de enlaces individuales, diferentes compuestos con esqueletos insaturados similares pueden producir perfiles espectrales casi idénticos (Rocha et al., 2018).

- **Alta sensibilidad al medio químico:** Variables externas como fluctuaciones térmicas, variaciones en la fuerza iónica, cambios en el valor de pH o alteraciones en la polaridad del disolvente seleccionado pueden desplazar drásticamente las bandas espectrales de absorción, induciendo a errores de interpretación

cualitativa si no se mantienen controles estrictos (Mäntele & Deniz, 2017).

Por estas razones, en la práctica analítica avanzada, la espectrofotometría UV-Vis debe concebirse fundamentalmente como una técnica robusta de cribado rápido y diagnóstico preliminar, cuyos hallazgos cualitativos deben ser respaldados e integrados con métodos instrumentales de alta resolución como la cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas (HPLC-MS) o la espectroscopia infrarroja (FTIR) cuando el estudio exige una certeza absoluta en la elucidación estructural (Rocha et al., 2018).

CAPÍTULO VIII

8 TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS

8.1 Cromatografía

La cromatografía es una técnica utilizada para la determinación de la identidad de sustancias presentes en una muestra, como el analito, así como para la separación de los componentes de una mezcla y la purificación de compuestos. Aunque existen diferentes técnicas cromatográficas, todas se basan en un principio fundamental: la distribución de los componentes de una mezcla entre una fase estacionaria y una fase móvil (Pássaro Carvalho et al., 2016).

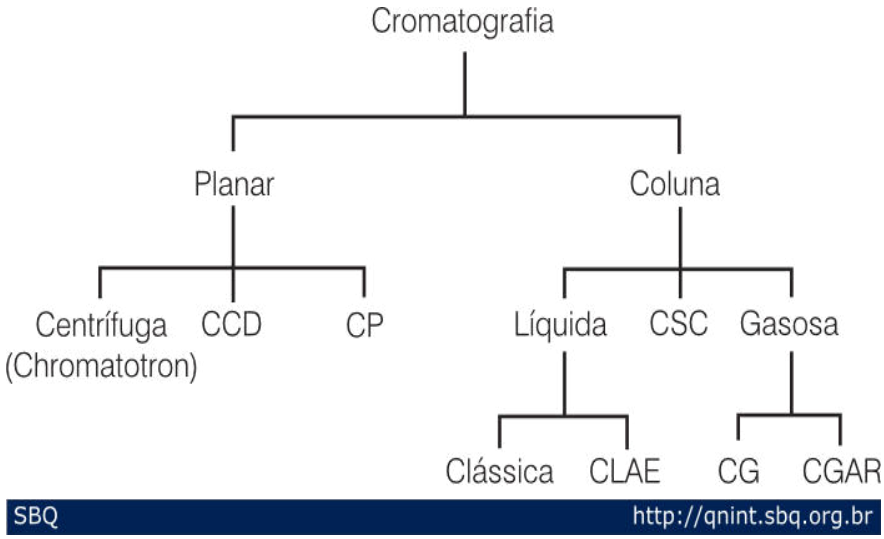


Figura 35. Clasificación de las técnicas cromatográficas.

Fuente: Degani et al. (1998).

La cromatografía comprende diferentes técnicas de separación, que pueden clasificarse de acuerdo con las características de las fases empleadas.

8.1.1 Fundamentos de separación cromatográfica

La separación cromatográfica ocurre mediante la participación de una fase móvil y una fase estacionaria.

- La **fase móvil** se encarga de desplazar los componentes de la muestra a través de la fase estacionaria. Las condiciones de esta fase, como su composición y velocidad de flujo, pueden variar de acuerdo a las características de los analitos para favorecer su separación.

- La **fase estacionaria**, por su parte, actúa como el medio con el que los componentes de la mezcla establecen diferentes interacciones durante su recorrido. Estas interacciones dependen de propiedades como la polaridad, afinidad, tamaño y carga de cada analito. Como consecuencia, los componentes se desplazan a distintas velocidades y presentan diferentes tiempos de retención, lo que permite separarlos e identificarlos mediante el análisis cromatográfico (Zubair & Premnath, 2026).

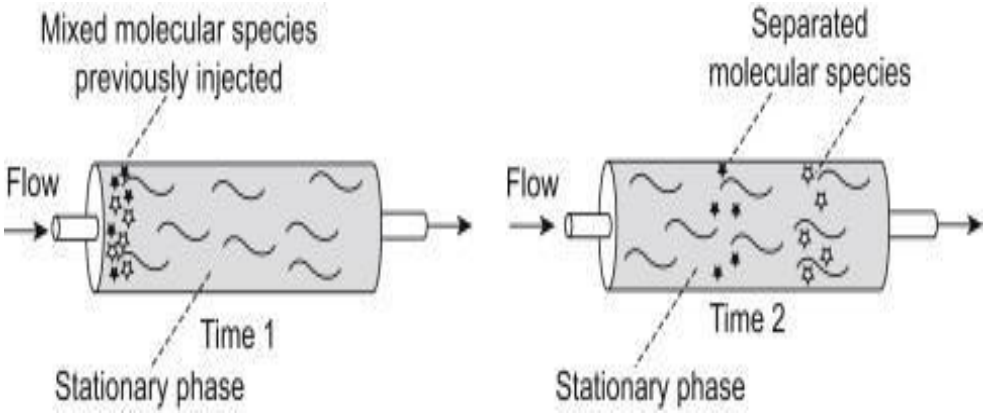


Figura 36. Representación simplificada de la separación de componentes entre la fase móvil y la fase estacionaria.

Fuente: Moldoveanu & Victor David (2013).

8.1.2 Señal analítica y cromatograma

Una vez que los componentes de una mezcla son separados y salen de la columna, pueden ser detectados mediante diferentes propiedades fisicoquímicas. La detección de estos componentes (analitos) genera una señal eléctrica que, al representarse gráficamente en función del tiempo, da lugar al cromatograma.

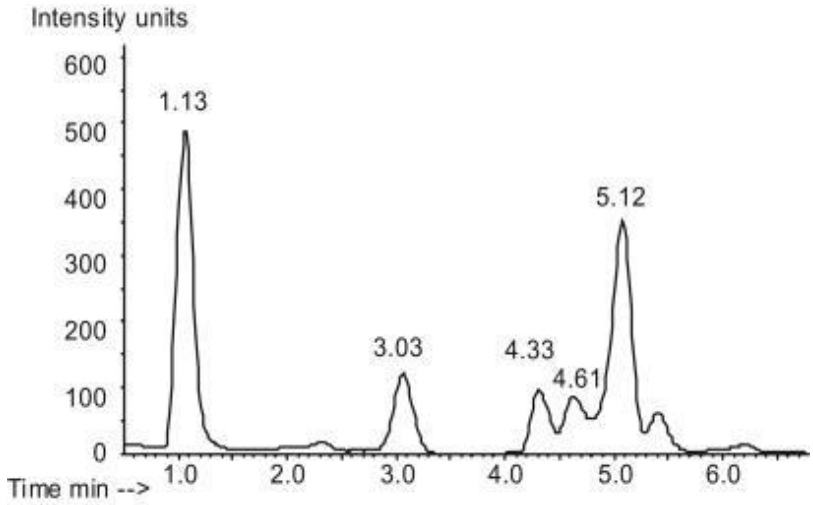


Figura 37. Cromatograma y representación de los picos correspondientes a los componentes (analitos) separados.

Fuente: Moldoveanu & Victor David (2013).

8.1.3 Tiempo de retención

El tiempo de retención corresponde al intervalo que transcurre desde la introducción de la muestra en el sistema cromatográfico hasta que el analito alcanza el máximo de su señal de detección.

Este tiempo es característico de cada compuesto bajo determinadas condiciones de análisis, ya que puede variar según factores como la fase estacionaria, la composición de la fase móvil, el caudal y la temperatura. Por ellos, el tiempo de retención permite diferenciar los componentes de una mezcla a partir de su posición en el cromatograma (Zubair & Premnath, 2026).

8.2 Cromatografía de gases (GC)

Entre las diferentes técnicas cromatográficas se encuentra la cromatografía de gases, utilizada para separar y analizar compuestos que pueden pasar a estado gaseoso sin descomponerse. Esta técnica permite evaluar la pureza de una sustancia y separar los distintos componentes presentes en una mezcla (Yadav et al., 2020).

8.2.1 Instrumentación de GC

Su sistema instrumental está compuesto por diferentes elementos que permiten introducir, transportar, separar y detectar los componentes de una muestra. Entre sus principales componentes se encuentran:

- El sistema de gas portador
- La columna cromatográfica (ubicada dentro del horno)
- El detector
- El sistema de registro y procesamiento de datos

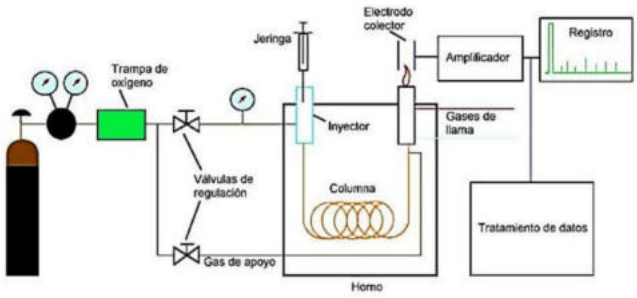


Figura 38. Esquema general de un equipo de cromatografía de gases.

Fuente: Pássaro Carvalho et al (2016).

En conjunto, estos elementos permiten transportar los compuestos a través de la columna, separarlos y posteriormente detectarlos para general el cromatograma tal como se muestra en la figura 3 (Aparicio Valdez, 2023).

8.2.2 Detectores de GC

Una vez separados los componentes de una muestra en la columna cromatográfica, es necesario detectarlos individualmente. Para ello, la cromatografía de gases emplea diferentes tipos de detectores, entre los ellos, dos principales:

- **Detector de conductividad térmica (TCD).** Se basa en los cambios de conductividad térmica del gas que sale de la columna. Cuando los componentes de la muestra se mezclan con el gas portador, modifican su conductividad y generan una señal que permite detectarlos.

- **Detector de ionización de llama (FID).** Los compuestos que salen de la columna son quemados con una mezcla de hidrógeno y aire, generando iones durante la combustión, produciendo una corriente eléctrica que se amplifica y se registra como una señal en el cromatograma.

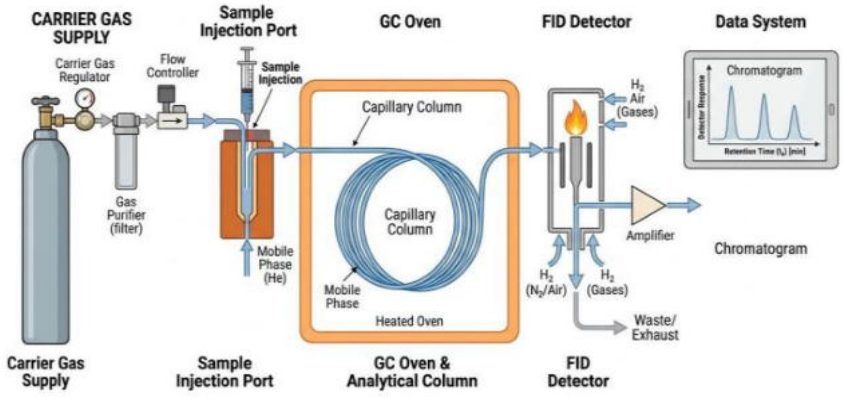


Figura 39. Representación de los detectores TCD y FID en cromatografía de gases.

Fuente: Srimyvizhy et al. (2026).

8.2.3 Aplicaciones de GC

La cromatografía de gases tiene diversas áreas de aplicación como:

- **Análisis ambiental.-** Permite analizar los gases de efecto invernadero presentes en el aire, pesticidas en agua y suelos.
- **Análisis clínico y forense.-** Permite detectar drogas y alcoholes en la sangre, además de sustancias relacionadas con incendios y explosivos.
- **Análisis de productos de consumo c**omo especies, fragancias y compuestos orgánicos.
- **Industria petroquímica y química.-** Permite evaluar la composición de gases de refinería y gasolina (Harvey, 2022).

- **Área agroalimentaria.-** Permitiendo analizar diferentes componentes presentes en los alimentos.

8.3 Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC)

Cuando nos adentramos en el funcionamiento de un equipo de HPLC, primero examinamos el funcionamiento interno del sistema, debido a que resulta evidente que no nos encontramos ante un instrumento aislado, sino ante un tren cromatográfico modular donde cada componente desempeña un papel determinante para lograr la resolución de mezclas complejas. Tomando bases importantes como lo son la revisión teórica y metodológica, el desglose instrumental se encuentra de la siguiente forma (Iriarte Perdigón, 2020):

8.3.1 Preparación, Acondicionamiento y Desgasificación de la Fase Móvil

- La selección de disolventes, trata en emplear solventes grados de cromatográfico como el acetonitrilo, metanol y agua ultrapura tipo HPLC, las cuales deben ser completamente miscibles entre sí y con la muestra (Snyder et al., 2010).

- La filtración y desgasificación, en este punto es primordial que la fase móvil debe entrar en un proceso de filtración a través de membranas que normalmente trabajan con medidas pequeñas como “0.45µm y 0.22µm” para eliminar partículas en suspensión. Asimismo, es importante someter esta muestra a un proceso de ultrasonido o a un sistema de desgasificación por vacío/helio para eliminar el oxígeno disuelto. De no seguir este proceso las

burbujas de aire producen una alteración en la línea base del detector y provocan cavitación en el cabezal de las bombas (Klooster et al., 1991).

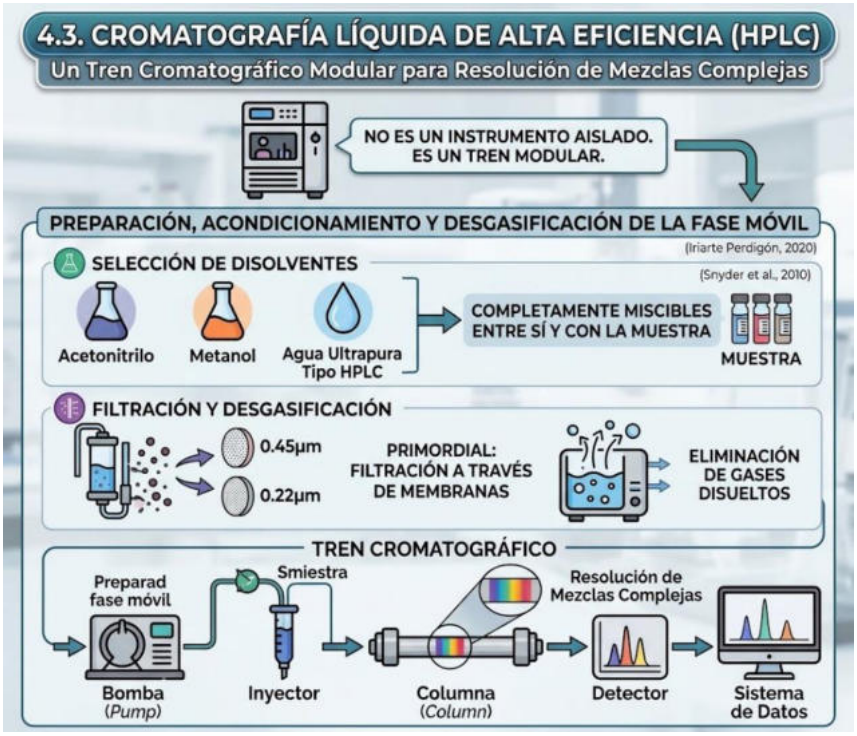


Figura 40. Esquema del tren cromatográfico modular y proceso de preparación de la fase móvil en HPLC.

Fuente: Adaptado de Iriarte Perdigón (2020) y Snyder et al. (2010).

8.3.2 Tratamiento y Preparación de la muestra

- Antes de la inyección, las matrices complejas son aquellas muestras biológicas, farmacéuticas y alimentarias, estas requieren procesos de extracción, disolución, centrifugación o filtración de

partículas finas para evitar la obstrucción inmediata del sistema. (Phenomenex, 2020)

- En metodologías de alta precisión cuantitativa, se adiciona un compuesto patrón estándar interno que posea propiedades físico-químicas similares al analito pero que trabaja en un tiempo diferente. Esto permite corregir los errores experimentales derivados de volúmenes de inyección variables o pérdidas durante la preparación de la muestra (Weber & Smedley, 1989).



Figura 41. Tratamiento de Preparación de la Muestra.

Fuente: Información resumida a partir de Phenomenex (2020) y Weber & Smedley (1989).

8.3.3 El Sistema de Bombeo y el Régimen de Elución

Impulsión a alta presión, la bomba asegura el flujo continuo de la fase móvil a través de la columna venciendo la resistencia hidrodinámica.

- **Isocrática:** La composición de la fase móvil permanece constante durante todo el análisis; es útil para muestras sencillas y de polaridad homogénea (Iriarte Perdigón, 2020).

- **Gradiente:** La proporción de los disolventes cambia de manera programada en el tiempo (gracias a bombas binarias o cuaternarias). Esta técnica resuelve el "problema de la elución general", permitiendo separar mezclas complejas con componentes de polaridades muy dispares en un tiempo razonable y con alta resolución de picos.

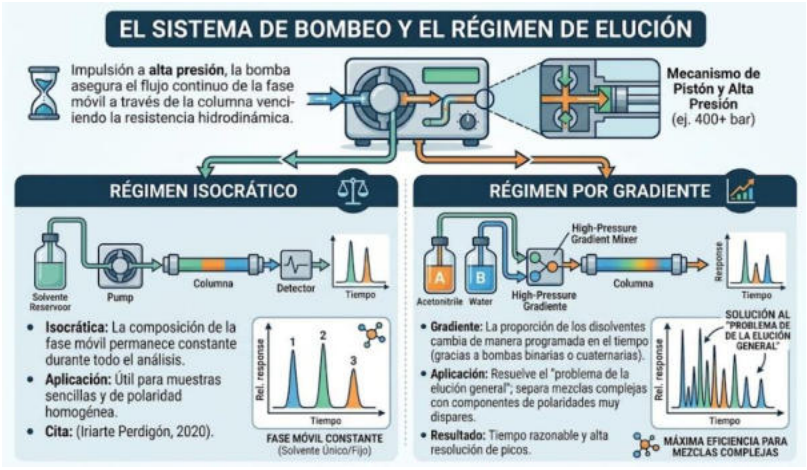


Figura 42. Gestionamiento sobre el sistema de Bombeo y Régimen de Elución.

Fuente: Adaptado de Iriarte Perdigón (2020).

8.3.4 Introducción de la Muestra "Sistema de Inyección - Autoinyectores"

La inyección se realiza mediante válvulas de conmutación de seis vías equipadas con un bucle (loop) de volumen calibrado (comúnmente entre

5 uL y 500 uL). Los autoinyectores modernos permiten automatizar este proceso con alta repetibilidad y mínima contaminación cruzada entre muestras (Ullman et al., 1999; Iriarte Perdigón, 2020).

8.3.5 El Tren Columnar "Pre-columnas y Columnas Analíticas"

- **Pre-columnas:** Se ubican antes de la columna principal. Su objetivo es actuar como un filtro de sacrificio que retiene impurezas irreversibles, compuestos insolubles o proteínas precipitadas que arruinarían la columna analítica (Bidlingmeyer & Warren, 1984).

- **Columna Analítica:** Es el núcleo de la separación, empacada con partículas porosas de sílice modificada, la separación obedece a la partición selectiva y a la cinética de transferencia de masa descrita por la ecuación de van Deemter (Snyder et al., 2010). El control estricto de la temperatura de la columna mediante hornos termostatizados garantiza la estabilidad de los tiempos de retención (Iriarte Perdigón, 2020).

8.3.6 Detección y Adquisición de Señal

Los analitos eluidos pasan a través de la celda de flujo del detector. Los detectores de Arreglo de Diodos (DAD/PDA) son los más robustos para la investigación, ya que registran espectros tridimensionales completos (190-900 nm), permitiendo realizar análisis de pureza de pico para descartar coeluciones ocultas (Pepe et al., 2015).

8.4 Cromatografía Iónica (IC)

La cromatografía iónica comparte la arquitectura general de la HPLC pero está diseñada específicamente para la separación cuantitativa de especies iónicas mediante intercambio electrostático reversible (Haddad & Jackson, 1990). Su proceso integral comprende:

8.4.1 Fundamento Cinético de Intercambio Iónico

El proceso se basa en la competencia estequiométrica entre los iones de la muestra y los contraiones de la fase móvil por los sitios activos con carga fija ubicados en la resina de la columna (Weiss, 2016).

8.4.2 Proceso de Análisis de Aniones y Supresión Química

- Fase estacionaria y móvil: Se emplean resinas con grupos de amonio cuaternario y eluyentes de baja concentración de carbonato/bicarbonato de sodio (Iriarte Perdigón, 2020).

- El módulo de supresión (Paso crítico de sustentación): Los eluyentes iónicos tradicionales poseen una alta conductividad eléctrica que satura el detector. Para solucionar esto, la instrumentación incorpora un supresor químico o de membrana. Este dispositivo intercambia los iones de sodio del eluyente por protones, transformando las sales del eluyente en ácido carbónico de bajísima conductividad, lo que amplifica masivamente la señal analítica y reduce el ruido de fondo, permitiendo detectar trazas a nivel de partes por billón (ppb) (Piotrowicz et al., 2018).

8.4.3 Proceso de Análisis de Cationes

Fase estacionaria y móvil: Utiliza resinas funcionalizadas con grupos sulfonato o carboxilato para retener selectivamente metales alcalinos, alcalinotérreos, y amonio (Iriarte Perdigón, 2020). Como fase móvil se utiliza ácido metanosulfónico (MSA) de alta pureza, el cual modula la competencia protónica y previene la precipitación de hidróxidos metálicos en el lecho cromatográfico (Weiss, 2016).

8.5 Parámetros de Validación del Método Analítico

Para que cualquier método por HPLC o IC tenga validez científica, debe validarse bajo normativas internacionales (como ICH o USP). Los parámetros que debes mencionar en tu trabajo son:

- **Linealidad:** Demuestra la proporcionalidad entre la concentración del analito y la respuesta del detector mediante una curva de calibración ($y = mx + b$), evaluada a través del coeficiente de correlación lineal (Eurolab España, 2016).

- **Selectividad - Especificidad:** Capacidad del método para medir inequívocamente al analito en presencia de otras sustancias o coadyuvantes en la matriz (Soininen et al., 2014).

- **Precisión (Repetibilidad y Reproducibilidad):** Grado de concordancia entre resultados independientes. Se evalúa estadísticamente mediante la Desviación Estándar Relativa (RSD) o el Coeficiente de Variación (CV) (Beesley et al., 2001).

- **Límite de Detección (LOD) y Límite de Cuantificación (LOQ):** Concentración mínima del analito que puede ser detectada y cuantificada con precisión y exactitud aceptables, calculadas a partir de la pendiente y el error estándar de la regresión (Miller & Miller, 2005).

- **Robustez:** Medida de la capacidad del método para mantenerse inalterado ante pequeñas variaciones deliberadas en los parámetros operativos como temperatura, pH o flujo (Beesley et al., 2001).

8.6 Técnicas de Caracterización Estructural: Difracción de Rayos X (DRX)

Mientras que las técnicas cromatográficas se enfocan en la separación y cuantificación de componentes en una mezcla, la Difracción de Rayos X (DRX) es una técnica instrumental no destructiva fundamental para la caracterización estructural de materiales sólidos. Su principio se basa en la interacción de los rayos X incidentes con los planos cristalográficos del material, cumpliendo con la Ley de Bragg. Esto permite identificar fases cristalinas, determinar estructuras atómicas y evaluar el grado de cristalinidad en matrices complejas, polímeros y nanomateriales (Pecharsky & Zavalij, 2009).

El proceso operativo y la interpretación instrumental de la DRX se despliegan en los siguientes puntos clave:

8.6.1 Fundamento y Patrones de Difracción

Cuando un haz de rayos X incide sobre una muestra policristalina, la radiación se difracta en direcciones específicas determinadas por la distancia interplanar de la red cristalina. El resultado es un difractograma que grafica la intensidad de la señal frente al ángulo de difracción. Cada sustancia cristalina posee un patrón de difracción único, el cual actúa como una "huella dactilar" inequívoca para su identificación mediante bases de datos cristalográficas estandarizadas.

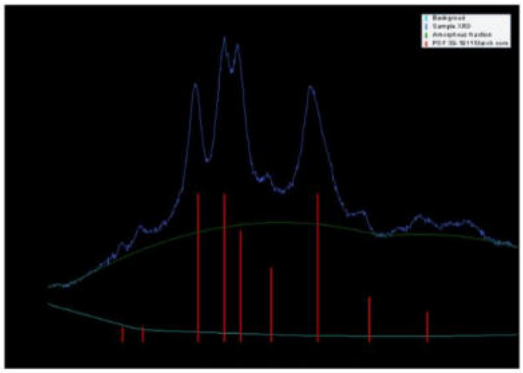


Figura 43. Análisis y ajuste de un difractograma de Rayos X (DRX).

Fuente: Barroso et al. (2019).

Análisis de Cristalinidad y Separación de Fases

La técnica de DRX tiene aplicaciones críticas en diversas áreas de la ciencia e ingeniería de materiales:

Control y evolución de fases en materiales avanzados y nanotecnología:

Permite monitorear procesos de síntesis y exfoliación de materiales bidimensionales, evaluando el desplazamiento de planos cristalográficos específicos.

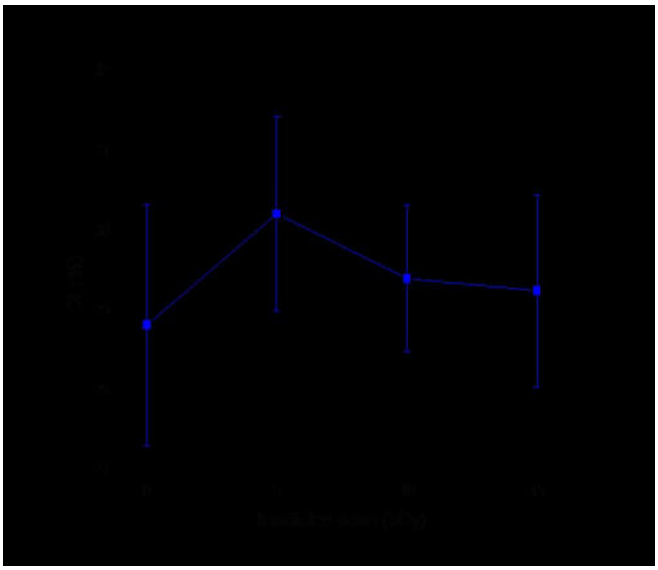


Figura 44. Difractogramas superpuestos que evalúan cambios estructurales y superposición de fases en materiales poliméricos o derivados.

Fuente: Barroso et al. (2019).

1. Cuantificación del índice de cristalinidad en biopolímeros y almidones:

En matrices alimentarias y agrícolas, la DRX es indispensable para calcular el porcentaje de zona cristalina (CR) frente a la zona amorfa (AM). Mediante la deconvolución de picos y el ajuste de la línea base, se logra determinar cómo tratamientos térmicos o de irradiación afectan la estructura interna del material sin alterar su naturaleza química global.

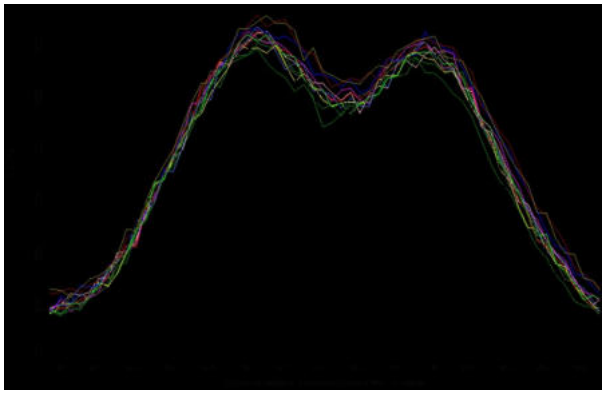


Figura 45. Desglose analítico de la región cristalina y amorfa en un difractograma de rayos X.

Fuente: Barroso et al. (2019).

CAPÍTULO IX

9 ELECTROQUÍMICA ANALÍTICA

La electroquímica analítica comprende un conjunto de técnicas que permiten obtener información cualitativa y cuantitativa a partir de la respuesta eléctrica de un sistema químico. Estas técnicas se basan principalmente en la medición de variables como el potencial, la corriente y la impedancia, generadas por procesos de transferencia electrónica que ocurren en la interfaz entre un electrodo y una solución. Debido a su sensibilidad, versatilidad y relativamente bajo costo instrumental, los métodos electroquímicos se utilizan en diferentes áreas del análisis químico, entre ellas la determinación de metales, compuestos orgánicos y contaminantes presentes en muestras ambientales (Hussain & Keçili, 2020).

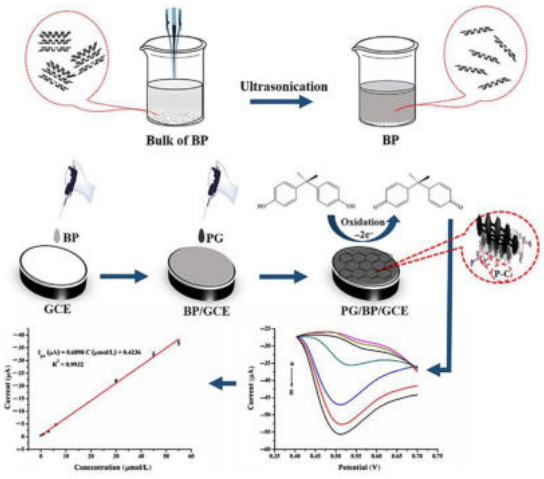


Figura 46. Representación esquemática de la preparación del sensor electroquímico.

Fuente: Hussain & Keçili (2020).

La Figura 46 representa el proceso de preparación de un sensor electroquímico basado en materiales conductores modificados. La incorporación de grafeno poroso y fosforeno negro incrementa el área electroactiva del electrodo y favorece la transferencia de electrones, características que pueden mejorar la respuesta analítica durante la detección de determinados contaminantes.

9.1 Voltametría cíclica (CV)

La voltametría cíclica es una técnica empleada para estudiar el comportamiento electroquímico de una especie mediante la variación controlada del potencial aplicado a un electrodo y el registro simultáneo de la corriente resultante. Durante el ensayo, el potencial se desplaza entre valores previamente establecidos y posteriormente cambia de dirección, generando un voltamperograma característico del sistema analizado. Los picos registrados durante el barrido permiten reconocer procesos de oxidación y reducción y proporcionan información relacionada con la reversibilidad de las reacciones, la transferencia de electrones y el comportamiento de las especies electroactivas en la superficie del electrodo (Climent & Feliu, 2018).

En análisis ambientales, esta técnica resulta particularmente útil para estudiar la respuesta de electrodos modificados frente a contaminantes presentes a bajas concentraciones. Carrera et al. (2017), por ejemplo, emplearon ultramicroelectrodos de fibra de carbono modificados con nanopartículas de oro para la determinación electroquímica de arsénico en aguas naturales. La modificación de la superficie favoreció la

respuesta del electrodo y permitió trabajar con concentraciones del analito del orden de microgramos por litro.

Para la determinación de contaminantes en aguas naturales, la CV ofrece una excelente capacidad para caracterizar las interacciones entre los electrodos modificados y los analitos de interés, como en el caso del análisis del arsénico en aguas subterráneas. El uso de electrodos de fibra de carbono ultramicro modificados con nanopartículas de oro mejora significativamente la sensibilidad y selectividad de la detección, permitiendo la cuantificación de arsénico en concentraciones tan bajas como 0.9 µg L^{-1}. Este tipo de modificación de electrodos no solo aumenta la eficiencia de la interacción entre el analito y el electrodo, sino que también mejora la repetibilidad de las mediciones, lo que es crucial para análisis ambientales donde se requieren resultados rápidos y precisos.

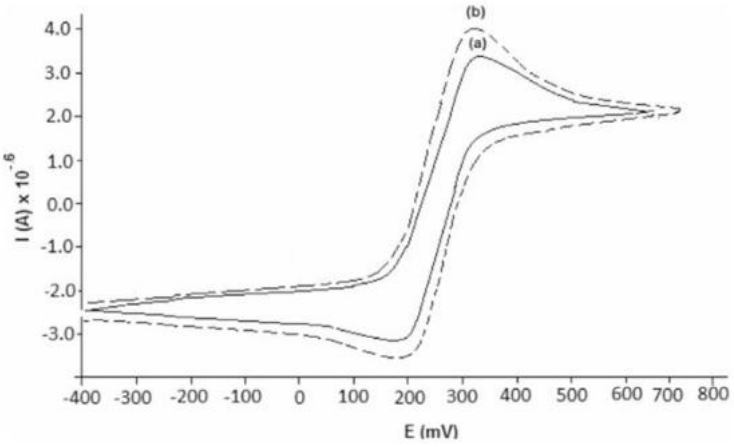


Figura 47. Voltammogramas cíclicos.

Fuente: Carrera et al. (2017).

La Figura 47 presenta voltamperogramas obtenidos con electrodos modificados con nanopartículas de oro. La variación de la corriente en función del potencial evidencia los procesos electroquímicos que ocurren sobre la superficie del electrodo y permite caracterizar la respuesta del sistema frente al arsénico (Carrera et al., 2017).

9.2 Voltametría de onda cuadrada (SWV)

La voltametría de onda cuadrada, conocida por sus siglas SWV, utiliza una secuencia de pulsos de potencial de dirección opuesta superpuestos sobre un barrido escalonado. La corriente se registra al final de cada pulso de avance y de retorno y, posteriormente, se calcula la diferencia entre ambas respuestas. Este procedimiento permite reducir parte de la corriente de fondo y mejorar la relación entre la señal analítica y el ruido (González-Hernández & Garcia-Céspedes, 2024).

Una de sus principales ventajas es la rapidez con la que puede realizarse el barrido, junto con una elevada sensibilidad para el análisis de especies electroactivas presentes a bajas concentraciones. Por estas características, la SWV se emplea tanto en determinaciones cuantitativas como en el desarrollo de sensores electroquímicos (González-Hernández & Garcia-Céspedes, 2024).

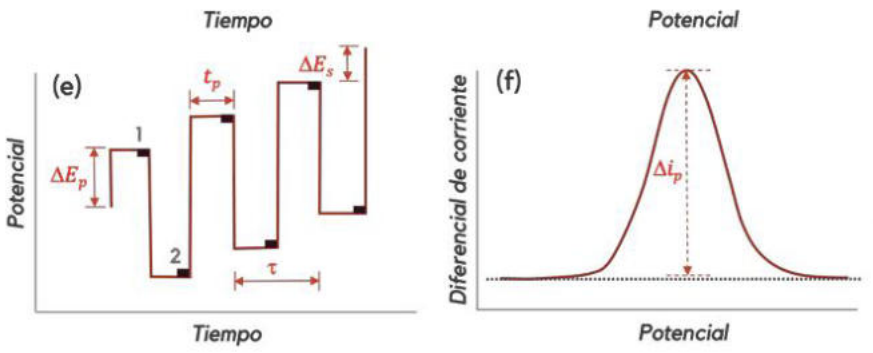


Figura 48. Señales escalonadas de pulsos de potencial y el perfil del voltamperograma resultante de la voltamperometría de onda cuadrada (SWV).

Fuente: González-Hernández & Garcia-Céspedes (2024).

La Figura 48 esquematiza la secuencia de pulsos utilizada durante el análisis y la respuesta obtenida en forma de voltamperograma. Las corrientes registradas en los pulsos directo e inverso se combinan para obtener una señal diferencial, cuyo máximo puede relacionarse con la concentración del analito.

9.3 Voltametría de redisolución anódica y catódica

9.3.1 Voltametría de redisolución anódica (ASV)

La voltametría de redisolución anódica se utiliza principalmente para la determinación de metales a nivel de trazas. El procedimiento comienza con una etapa de preconcentración, durante la cual los iones metálicos presentes en la muestra se reducen y se acumulan sobre la superficie del electrodo. Posteriormente, el potencial se desplaza hacia valores más positivos y las especies depositadas vuelven a oxidarse. Durante esta etapa se generan picos de corriente a potenciales característicos para

cada especie. La posición de los picos contribuye a identificar los metales presentes, mientras que su intensidad se relaciona con la cantidad acumulada y, por tanto, con su concentración en la muestra (Abollino et al., 2019).

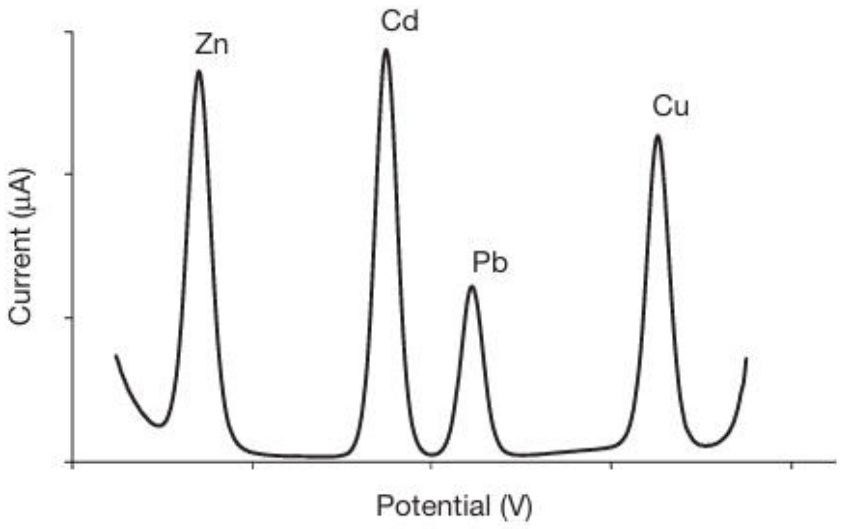


Figura 49. Voltammograma de ASV para Metales Pesados.

Fuente: Abollino et al. (2019)

La Figura 49 muestra de manera esquemática las señales correspondientes a zinc, cadmio, plomo y cobre. La separación entre los picos permite distinguir las distintas especies metálicas, mientras que la magnitud de la respuesta puede emplearse para su determinación cuantitativa.

9.3.2 Voltametría de redisolución catódica

La voltametría de redisolución catódica sigue un principio de preconcentración similar, pero la etapa de redisolución se realiza

mediante un barrido hacia potenciales más negativos. En este caso, el analito o una especie derivada de este se acumula previamente sobre la superficie del electrodo y posteriormente experimenta un proceso de reducción. Esta modalidad puede emplearse para analizar determinadas especies inorgánicas y orgánicas capaces de formar depósitos o películas electroactivas sobre el electrodo. Debido a la etapa previa de acumulación, la CSV también ofrece una elevada sensibilidad y puede aplicarse al análisis de especies presentes a nivel de trazas (Abollino et al., 2019).

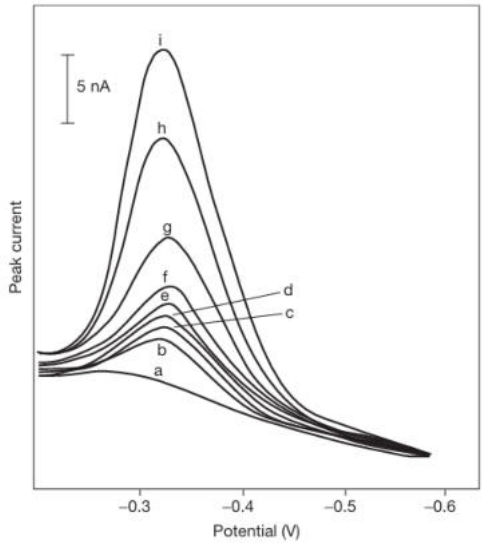


Figura 50. Voltammograma de CSV para Compuestos Orgánicos.

Fuente: Abollino et al. (2019).

La Figura 50 presenta un ejemplo de la respuesta obtenida mediante esta técnica. El aumento progresivo de la señal de corriente refleja la variación en la cantidad de especie acumulada sobre la superficie del electrodo.

9.4 Espectrofotometría de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopía de impedancia electroquímica es una técnica que permite estudiar los procesos que tienen lugar en una interfaz electrodo-electrolito mediante la aplicación de una pequeña perturbación sinusoidal de potencial o corriente. La respuesta del sistema se registra en un intervalo de frecuencias y se expresa mediante parámetros relacionados con la impedancia electroquímica. A diferencia de las técnicas voltamétricas, la EIS permite examinar diversos fenómenos que contribuyen al comportamiento del sistema, entre ellos la resistencia a la transferencia de carga, los procesos capacitivos de la interfaz, la difusión de especies y la formación de películas sobre la superficie del electrodo (Magar et al., 2021).

Una de sus aplicaciones más relevantes se encuentra en los estudios de corrosión y recubrimientos protectores. La variación de la impedancia permite evaluar el comportamiento de una película frente al medio electrolítico y determinar su capacidad para limitar los procesos de transferencia de carga asociados con la corrosión. Debido a que el análisis puede realizarse sin destruir el recubrimiento, esta técnica resulta apropiada para estudiar su estabilidad y evolución durante la exposición a medios corrosivos (Vera et al., 2014).

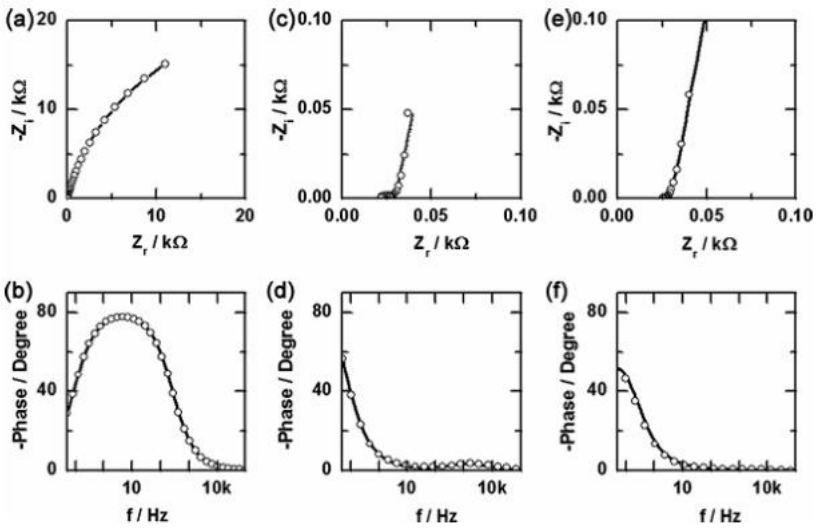


Figura 51. . Diagramas de Nyquist y Bode para (a) y (b) SS/NaCl 0,1 M; (c) y (d) SS/PPy-pTS/NaCl 0,1 M y (e) y (f) Pt/PPy-pTS/NaCl 0,1.

Fuente: Vera et al. (2014).

Datos experimentales; (O) Datos ajustados (SS/NaCl 0,1 M con circuito equivalente I y SS/PPy-pTS/NaCl 0,1 M y Pt/PPy-pTS/NaCl 0,1, ambos con circuito equivalente II).

Los resultados obtenidos mediante EIS suelen representarse mediante diagramas de Nyquist y Bode. La Figura 51 muestra este tipo de representación para diferentes sistemas electrodo/recubrimiento/electrolito. Las diferencias observadas entre las curvas permiten analizar cómo la presencia del recubrimiento modifica la respuesta electroquímica de la superficie y su resistencia frente al medio de exposición.

9.5 Fundamentos De Celdas De Electroquímica

9.5.1 Celdas Electroquímicas

Las celdas electroquímicas son dispositivos que convierten energía química en energía eléctrica a través de reacciones redox. Estas celdas consisten en dos electrodos (un ánodo y un cátodo) sumergidos en un electrolito, que es una solución iónica o un medio conductor. Cuando ocurre una reacción redox en los electrodos, se generan electrones que fluyen a través de un circuito externo, lo que produce corriente eléctrica (Delgado-Galicia, 2023).

Los procesos electrometalúrgicos tienen lugar en unidades llamadas celdas electroquímicas que tienen las siguientes partes:

- **La celda:** Es un recipiente que contiene el electrolito y los electrodos. En algunos casos, la celda puede ser constituida por dos mitades, conectadas entre sí por un puente salino.

- **El electrolito:** Un medio acuoso, que contiene los iones del metal a depositar y otros iones que migran permitiendo el paso de la corriente entre los electrodos.

- **El ánodo:** Material sólido conductor en cuya superficie se realiza un proceso de oxidación con liberación de electrones. Ejemplo: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-$

- **El cátodo:** Electrodo sólido conductor en cuya superficie se realiza un proceso de reducción con los electrones provenientes del ánodo. Ejemplo: $Cu^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Cu$

- **Puente Salino:** El puente salino es un tubo en U que contiene una solución concentrada de un electrolito fuerte como KCl (ac) o NaNO3(ac) incorporado en un gel (agar- agar) para que la solución del electrolito no escurra cuando se invierta el tubo.

Los iones del electrolito del puente salino deben ser inertes respecto a las soluciones de las dos medias celdas y respecto a los electrodos. A medida que se produce la oxidación y la reducción en los electrodos los iones del puente salino migran para neutralizar las cargas en los compartimentos de las celdas.

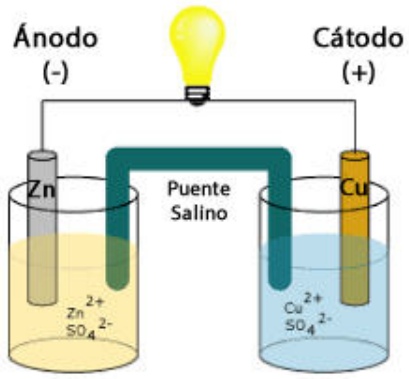


Figura 52. Ilustración de Puente Salino.

Fuente: Alcántara Sebastián (2026).

9.5.2 Tipos de Celdas Electroquímicas

- **Celdas Galvánicas (o Voltaicas):** Generan electricidad de forma espontánea a partir de una reacción química. Su potencial mide de manera directa la actividad o concentración de un ion específico (base de los electrodos indicadores y potenciometría). Reacciones

redox espontáneas que generan un diferencial de potencial medible (John, 2022).

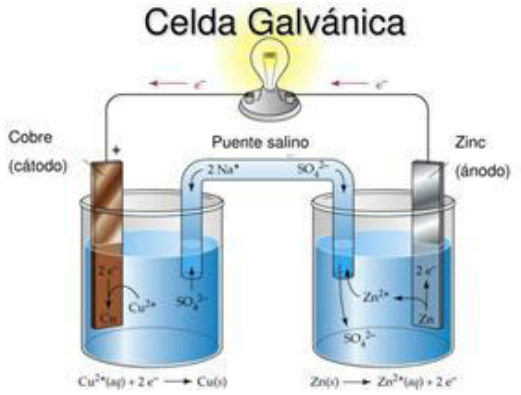


Figura 53. Ejemplo de Celda Galvánica.

Fuente: Zapata Fanny (2026).

- **Celdas Electrolíticas:** Requieren una fuente de energía externa para forzar una reacción no espontánea. Se emplean en técnicas como la electrogravimetría o voltametría para depositar o identificar elementos particulares. Y una fuente externa de corriente continua para impulsar reacciones redox no espontáneas En este tipo de celda, el flujo de corriente provoca la oxidación en el ánodo y la reducción en el cátodo, impulsando así la reacción (John, 2022).

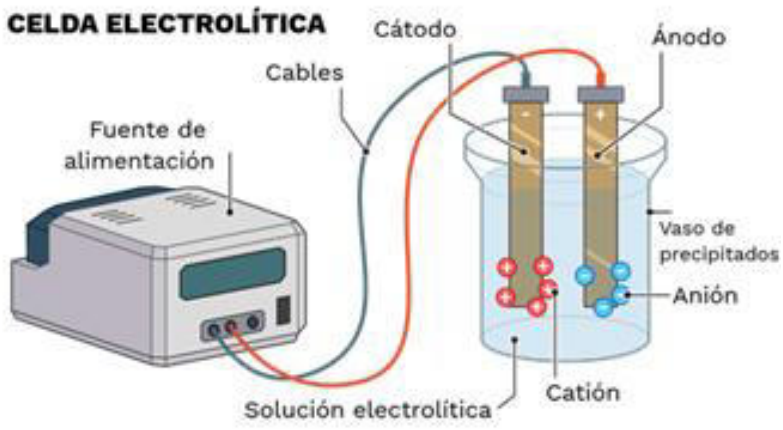


Figura 54. Ejemplo de Celda Electrolítica.

Fuente: Lifeder (2022).

9.6 Composición de las Celdas Electroquímicas

9.6.1 Electrodos

En las celdas electroquímicas se generan o consumen corrientes eléctricas. Para asegurar un adecuado flujo de los electrones tiene que haber materiales que sean buenos conductores de la electricidad. Es aquí donde entran los electrodos y el circuito externo, provisto de cableados de cobre, plata u oro.

Los electrodos son los materiales que aportan la superficie donde se desarrollarán las reacciones en las celdas electroquímicas. Los hay de dos tipos según la reacción que ocurre en ellos:

- Ánodo, electrodo donde ocurre la oxidación.
- Cátodo, electrodo donde ocurre la reducción.

Los electrodos pueden estar hechos de un material reaccionante, como en el caso de la celda de Daniel (zinc y cobre); o bien, de un material inerte, como sucede cuando están hechos de platino o grafito.

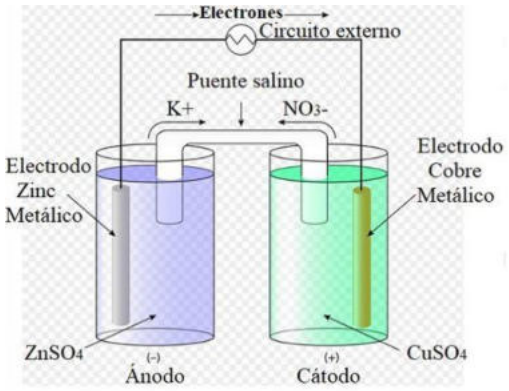


Figura 55. Ejemplo de Celda Electroquímica con sus Componentes.

Fuente: Bolívar Gabriel (2026).

9.6.2 Electrolitos

Es una solución o medio conductor de iones que permite el flujo de corriente entre los electrodos. El electrolito puede ser líquido o sólido, dependiendo del tipo de celda electroquímica.

- **Electrolito líquido:** Consiste en una solución acuosa de sales, ácidos o bases, que contiene iones que pueden conducir la electricidad.

- **Electrolito sólido:** Puede ser un material sólido iónico o un polímero conductor que facilita el transporte de iones entre los electrodos.

El agua del mar, por ejemplo, conduce mucho mejor la electricidad que el agua destilada, con menor concentración de iones. Es por eso que las celdas electroquímicas cuentan con una disolución de electrolitos fuertes entre sus componentes.

9.7 Fundamentos de Celdas Electroquímicas

9.7.1 Reacciones redox

Los procesos electroquímicos son reacciones redox en las cuales la energía liberada por una reacción espontánea se convierte en electricidad o la energía eléctrica se aprovecha para provocar una reacción química no espontánea. Las reacciones redox son aquellas en las que se transfieren electrones de una sustancia a otra.

En una celda, ocurre una reacción de reducción en el cátodo y una reacción de oxidación en el ánodo.

En una celda, el ánodo es por definición, el electrodo donde se lleva a cabo la oxidación, y el cátodo es el electrodo donde se lleva a cabo la reducción. Potencial de electrodo.

9.7.2 Potencial de electrodo

El potencial de electrodo es el potencial de una celda electroquímica que contiene un electrodo de referencia. Hay que considerar que el potencial de la celda puede ser negativo o positivo dependiendo de la energía de los electrones del electrodo en estudio. Es decir, cuando esta energía es mayor que la del electrodo estándar de hidrógeno, el potencial del

electrodo es negativo; cuando la energía de los electrones del electrodo es menor, el potencial es positivo.

Debemos tener cuidado de los signos que adjudicamos a los electrodos de una celda voltaica. Hemos visto que se liberan electrones en el ánodo conforme el zinc se oxida y fluyen al circuito externo. Puesto que los electrones tienen carga negativa, adjudicamos un signo negativo al ánodo. Por el contrario, los electrones fluyen hacia el cátodo, donde se consumen en la reducción del cobre. En consecuencia, se confiere un signo positivo al cátodo porque parece atraer a los electrones negativos.

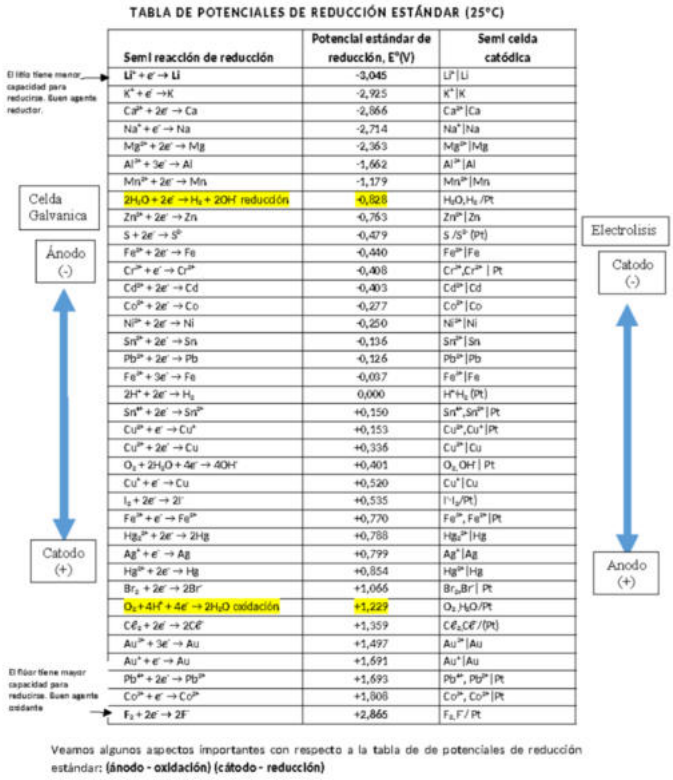


Figura 56. Tabla de Potencial de Reducción.

Fuente: Studocu (2022).

Las celdas electroquímicas permiten identificar especies químicas, determinar su estado de oxidación o evaluar su comportamiento redox a través de sus propiedades eléctricas características (potencial, corriente o impedancia).

- **Potenciometría:** Se mide el potencial de un electrodo indicador respecto a uno de referencia. Es fundamental para determinar el punto de equivalencia en valoraciones, permitiendo identificar analitos según su actividad iónica. Celda galvánica en condiciones de corriente nula (I=0). Compara un electrodo indicador frente a uno de referencia. Identificación de iones específicos mediante electrodos de membrana selectiva.

- **Voltamperometría:** Se analiza la corriente en función del potencial aplicado. Los "picos" de corriente a voltajes específicos actúan como una "huella dactilar" para identificar metales pesados y especies electroactivas en solución. Celda de 3 electrodos (trabajo, referencia y auxiliar) sometida a un barrido de potencial variable. Identificación de especies por su potencial de media onda o potencial de pico.

- **Conductimetría:** Mide la capacidad de una solución para conducir corriente, útil para detectar la presencia de iones disueltos.

- **Electrogravimetría:** Identificación de metales mediante su deposición selectiva sobre un electrodo al aplicar un potencial específico.

9.8 Ley de Faraday

La cantidad de sustancia que se oxida o reduce en los electrodos está relacionada con la cantidad de electricidad que fluye a través de la celda, según la Ley de Faraday. Esta relación cuantitativa permite realizar mediciones electroquímicas.

9.9 Ecuación de Nernst

La ecuación de Nernst relaciona el potencial de celda con las concentraciones de las especies químicas presentes en la celda. Esta ecuación proporciona una herramienta valiosa para calcular potenciales y entender la relación entre el potencial y la concentración. Las celdas electroquímicas se basan en reacciones redox que ocurren en dos electrodos, un ánodo y un cátodo, separados por un electrolito. Estas reacciones generan corriente eléctrica.

Para representar matemáticamente las reacciones y el potencial de una celda electroquímica, se utilizan las siguientes ecuaciones:

9.10 Energía Libre Estándar

La energía libre estándar (ΔG) se refiere a la cantidad de energía disponible para realizar trabajo útil en un sistema químico a una temperatura y presión específicas, conocidas como condiciones estándar. Se calcula utilizando las energías de Gibbs (ΔG) de los productos y reactivos involucrados en una reacción química, y proporciona información sobre si una reacción será espontánea o no a temperatura constante.

9.10.1 La Ecuación de la Energía Libre Estándar

La Ecuación de la Energía Libre Estándar para la conversión completa de productos en reactivos es la siguiente:

$$\Delta G = -nFE$$

Donde:

- **ΔG:** energía libre estándar.
- **n:** número de electrones transferidos en la reacción.
- **F:** constante de Faraday (aproximadamente 96,485 C/mol).
- **E celda:** potencial de celda.

9.11 Ecuación de Nernst

La ecuación de Nernst relaciona el potencial de una celda electroquímica con la concentración de los reactivos y productos en la celda. Esta ecuación es:

$$E = E° - RTnFlnQ$$

Donde:

- E es el potencial de la celda.
- E° es el potencial estándar de la celda.
- R es la constante de los gases ideales (8.314 J/(mol·K)).

- T es la temperatura en Kelvin.
- n es el número de electrones transferidos en la reacción redox.
- F es la constante de Faraday (96,485 C/mol).
- Q es el cociente de reacción, que se calcula como la relación de concentraciones de los productos y reactivos elevados a sus coeficientes estequiométricos.

Observe que el potencial celular será el mismo que E° sólo si Q es unidad. La ecuación de Nernst se escribe más comúnmente en forma logarítmica de base 10 y para 25 °C:

$$E = Eo - 0.059\, nlog10Q$$

Lo que nos dice que un potencial de media celda cambiará en 59 milivoltios por cambio de 10 veces en la concentración de una sustancia involucrada en una oxidación o reducción de un electrón.

9.12 Ecuación de la Ley de Faraday

La ley de Faraday relaciona la cantidad de carga eléctrica transferida en una celda electroquímica con la cantidad de sustancia que se está oxidando o reduciendo. La ecuación es:

$$Q = nF$$

Donde:

- Q es la cantidad de carga eléctrica transferida en Coulombs (C).

- n es el número de moles de electrones transferidos
- F es la constante de Faraday (96,485 C/mol).

9.13 Sensores electroquímicos y enzimáticos

9.13.1 Introducción

A partir de la década de los noventa del siglo XX, la investigación y desarrollo en el campo de los sensores electroquímicos ha crecido exponencialmente debido a los avances en las áreas de la electrónica, la miniaturización de los electrodos y el desarrollo de nuevos materiales en escala nanométrica, para ser utilizados en la modificación de la superficie electroódica. Este crecimiento también se ha impulsado por el gran potencial comercial de los sensores electroquímicos en sectores como la industria farmacéutica, los ensayos clínicos, la industria de alimentos, la industria automotriz, la industria petroquímica y el control ambiental. En las primeras dos décadas del siglo XXI se han logrado avances significativos en la tecnología de sensores electroquímicos en términos de selectividad, sensibilidad, dimensión de los electrodos, portabilidad, tiempo de respuesta y costo. En este último se incluyen la construcción y la facilidad de uso del sensor, lo cual depende de las características propias de funcionamiento de cada tipo de sensor (Larmat, 2022).

Un sensor químico según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, 1991) es “un dispositivo que convierte datos químicos, desde la concentración de un único componente de la muestra hasta el análisis completo de su composición, en una señal

analíticamente útil". Es decir, un dispositivo que recibe y responde a una señal o estímulo. Un sensor electroquímico es un dispositivo químico que responde a cambios específicos en el potencial o en la corriente eléctrica como consecuencia de la presencia de una especie química que interactúa con él. Dicho elemento químico sensor se selecciona de tal manera que interactúe con la especie a analizar (analito) de manera muy exclusiva o selectiva. Para aumentar la selectividad del sensor se pueden utilizar elementos bioquímicos o biológicos (enzimas, anticuerpos, ácidos nucleicos, células, tejidos, microorganismos) como elementos sensores de tal manera que se obtiene un biosensor. (Baeza, 2015).

Generalmente, tanto los sensores electroquímicos como los biosensores se componen de dos unidades funcionales esenciales: un receptor y un transductor fisicoquímico. Los receptores son variables y pueden abarcar desde superficies activadas o dopadas hasta macromoléculas complejas que generan interacciones altamente específicas con el analito (Baranwal, Brajesh , Gianluca, & Broncova, 2022).

Esta configuración tan simple de reconocimiento y transducción es la que ha permitido el diseño de una instrumentación con características prácticas e innovadoras en el campo del análisis químico. El aspecto fundamental de este diseño es la generación de una señal suficientemente intensa entre el sustrato (analito) y un receptor selectivo de éste (elemento de reconocimiento molecular). Mientras más simple y confiable sea el proceso de reconocimiento, más lo será el dispositivo resultante (Gómez & Salvador, 2018).

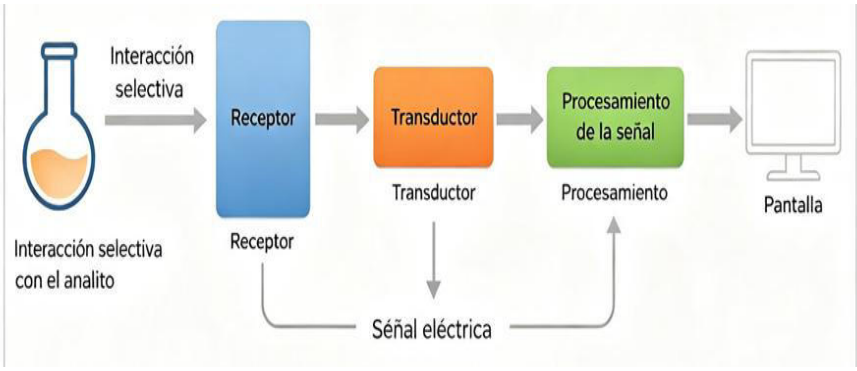


Figura 57. Esquema general de funcionamiento de un sensor electroquímico y un biosensor.

Fuente: Nagaraj P. Shetti (2019).

Ambos comparten la misma estructura: el receptor interactúa de forma selectiva con el analito; el transductor transforma esa interacción en señal; tras su procesamiento, el resultado se muestra en pantalla. En el biosensor, el receptor está formado por elementos biológicos (Nagaraj P. Shetti, 2019).

9.13.2 Sensores Electroquímicos

Durante la pasada década, los sensores basados en transductores electroquímicos fueron los que más publicaciones científicas generaron. Hecho que estaba claramente ligado al hecho de que estos dispositivos son más robustos, su fabricación es más simple y económica que la del resto de transductores, y además, poseen un amplio intervalo de linealidad y tiempos de respuesta muy cortos. Así mismo, los equipos necesarios para recoger y procesar la señal, tales como potenciostatos y conductímetros, son económicos, de fácil mantenimiento, manejo y

miniaturización y son de uso común en la mayoría de laboratorios de análisis (Cano, 2008).

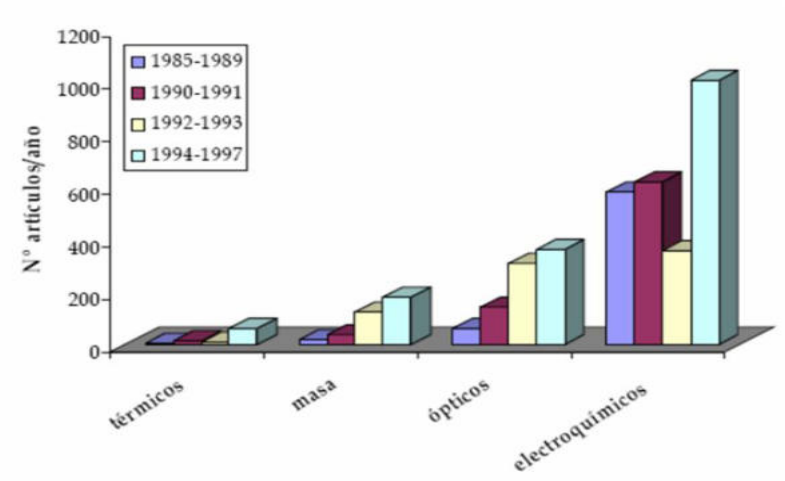


Figura 58. Número de publicaciones en sensores químicos durante la pasada década.

Fuente: Imagen tomada. (Cano, Diseño y Aplicación de Sensores Electroquímicos basados en Moléculas Orgánicas Conductoras, 2008).

Un sensor electroquímico es un dispositivo capaz de convertir la información química derivada de una interacción con la sustancia analizada en una señal eléctrica medible y cuantificable. Todo sensor se compone de tres elementos esenciales:

9.13.3 Elemento de reconocimiento

La selectividad de un sensor electroquímico está determinada por la especificidad con la que el analito interactúa con la capa selectiva del dispositivo; la respuesta del sensor debe ser proporcional a los cambios en la concentración del analito. Desde el punto de vista termodinámico,

estas interacciones pueden ser reversibles como ocurre en los electrodos selectivos de iones (ISE) o irreversibles, como en los electrodos enzimáticos. No obstante, si la respuesta del sensor varía de forma proporcional con la concentración del analito, el sistema puede considerarse reversible a efectos prácticos de medición.

$$\mathrm{A} + \mathrm{S} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{AS}$$

Donde la constante de equilibrio (Keq) se define a partir de las constantes de velocidad de reacción directa (k1) e inversa (k2):

$$K_{\mathrm{eq}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{a_{\mathrm{AS}}}{a_{\mathrm{A}}\, a_{\mathrm{S}}}$$

Al alcanzarse el equilibrio, los valores de (k1) y (k2) se mantienen constantes en el tiempo, al igual que la velocidad neta de la reacción. En esta expresión, (aAS), (aA) y (aS) representan, respectivamente, la actividad del analito unido al sensor, la actividad del analito libre en la muestra y la actividad de los sitios de unión del sensor. Las velocidades de reacción y el transporte de masa de las especies involucradas en la etapa de reconocimiento definen las características de la respuesta del sensor. El sitio de unión puede formar parte de la matriz del material de forma homogénea o constituir una fase separada integrada en la capa selectiva (Larmat, SENSORES ELECTROQUÍMICOS: Teoría y aplicaciones, 2022).

9.13.4 Transductor

El transductor es el núcleo funcional del sensor; es el componente que transforma la energía química liberada durante la reacción en una señal eléctrica cuantificable. Su diseño, materiales y configuración determinan directamente la sensibilidad, precisión, rango de medición y tiempo de respuesta del dispositivo. Se clasifican según la magnitud eléctrica que miden:

Tabla 3. Clasificación de transductores según la magnitud eléctrica que mide.

Tipo de transductor	**Señal que mide**	**Mecanismo de conversión**	**Configuración de electrodos**
Amperométrico	Corriente (en amperios)	Aplicación de un potencial fijo; se mide la corriente generada por la transferencia de electrones en la reacción de oxidación o reducción	Electrodo de trabajo, contraelectrodo y electrodo de referencia (sistema de 3 electrodos)
Potenciométrico	Diferencia de potencial (en voltios) a corriente cero.	Se establece un equilibrio de cargas en la interfase entre el electrodo y la solución; el potencial varía según la concentración del ion de interés.	Electrodo indicador + electrodo de referencia.
Conductimétrico	Conductividad o resistencia eléctrica.	Cambio en la movilidad o en la cantidad de iones presentes en la solución tras la reacción.	Dos electrodos paralelos de metal inerte.

Impedimétrico	Respuesta a señales de corriente alterna.	Variación de las propiedades dieléctricas o de resistencia en la superficie del electrodo.	Electrodo de trabajo + electrodo de referencia.

9.13.5 Sistema de procesamiento y lectura

La señal que entrega el transductor es muy débil y en formato analógico, por lo que requiere procesamiento para transformarse en un valor comprensible. Este sistema cumple cinco etapas:

- **Acondicionamiento de la señal:** Se amplifica la señal, que puede ser de nanoamperios y se filtra el ruido eléctrico para eliminar interferencias. También se corrigen desviaciones por temperatura o desajustes del circuito (González, Galán, Morales, García, & Reyes, 2018).

- **Conversión analógico-digital:** Un convertidor pasa la señal de formato analógico a valores numéricos, para que el microprocesador pueda leerla, calcularla y guardarla (C, L, & Condonier, 2018).

- **Control del potenciostato:** Es el componente central en sensores amperométricos: mantiene fijo el potencial aplicado y mide la corriente generada. Existen equipos de laboratorio y también versiones de bajo costo construidas con microcontroladores tipo Arduino (Potenciostato asequible con Arduino., 2024).

- **Cálculo y calibración:** El sistema aplica la curva de calibración previamente establecida con patrones de concentración conocida,

convirtiendo la señal eléctrica en concentración real (Morales, Cano, & Lodoño, 2019).

Salida de resultados: Los valores se muestran en pantalla, se envían a computadora o se transmiten de forma inalámbrica para su registro y seguimiento.

9.13.6 Diseño del sensor

- **Elemento de reconocimiento biológico:** Se emplea un aptámero de ADN de secuencia específica que reconoce y se une exclusivamente a la patulina. A diferencia de las enzimas, los aptámeros son cadenas de ácido nucleico sintetizadas en laboratorio de gran estabilidad y alta afinidad por su diana.

- **Electrodo base:** Electrodo de grafito de escritura desechable (PGE), económico y de un solo uso, lo que evita contaminación entre mediciones.

- **Activación superficial:** El electrodo se trata con una mezcla de EDC/NHS para crear enlaces químicos que fijan el aptámero de forma estable a la superficie.

- **Principio de medición:** En ausencia de patulina, la señal de la sonda redox $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ es alta. Cuando la patulina está presente, se une al aptámero y provoca un cambio de conformación que actúa como barrera al paso de electrones, reduciendo la corriente registrada.

Mayor concentración de patulina → menor corriente → mayor nivel de contaminación (Erdem & Senturk, 2024).

9.13.7 Técnica electroquímica y equipo empleado

- **Técnica:** Voltametría de pulso diferencial (DPV). Se seleccionó por su alta sensibilidad, bajo ruido de fondo y capacidad de medir concentraciones muy bajas. Se registra la corriente de reducción del sonda ferrocianuro/ferricianuro a un potencial de +0,22 V.

- **Equipo de laboratorio:** Analizador electroquímico μAUTOLAB III con software NOVA, conectado a un sistema de tres electrodos:

- **Electrodo de trabajo:** grafito de escritura (donde se inmoviliza el aptámero).

- **Electrodo de referencia:** Ag/AgCl/KCl 3 M (mantiene el potencial estable).

- **Contraelectrodo:** hilo de platino (cierra el circuito eléctrico).

- **Dispositivo portátil:** Potenciostato Galvanoplot conectado por puerto USB a un teléfono inteligente, donde se visualizan y procesan los resultados en tiempo real. Es el primer estudio que integra un aptasensor para patulina con lectura desde celular en muestras de jugo de manzana.

- **Procedimiento:** La muestra de jugo se diluye 1:50 en solución amortiguadora fosfato (PBS, pH 7,4), sin necesidad de extracción o purificación compleja. El electrodo se sumerge en la muestra

durante 30 minutos para que ocurra la interacción patulina–aptámero; luego se realiza la medición. Todo el proceso se completa en aproximadamente 120 minutos (Erdem & Senturk, 2024).

9.13.8 Respuesta del sensor y rendimiento analítico

- **Mecanismo de señalización:** La unión patulina–aptámero reduce la corriente de la sonda redox. El porcentaje de disminución es proporcional a la cantidad de toxina presente en la muestra.

- **Rango lineal de medición:** De 1 pg/mL a 10^4 pg/mL. Cubre sobradamente los límites de seguridad establecidos.

- **Límite de detección:** 0,18 pg/mL en medio tampón y 0,47 pg/mL en jugo de manzana diluido. Mucho más sensible que métodos cromatográficos y fluorimétricos reportados anteriormente.

- **Precisión en muestra real:** Los valores de recuperación obtenidos al añadir cantidades conocidas de patulina al jugo de manzana oscilaron entre 91,24 % y 93,47 %, confirmando que el sensor funciona fiablemente incluso en la matriz compleja del alimento.

- **Selectividad:** Frente a otras micotoxinas que pueden confundirse o coexistir, (ocratoxina A, fumonisina B1 y deoxinivalenol) el sensor no mostró respuesta significativa; solo la patulina produjo una disminución marcada de la señal demostrando que el aptámero la reconoce de forma específica.

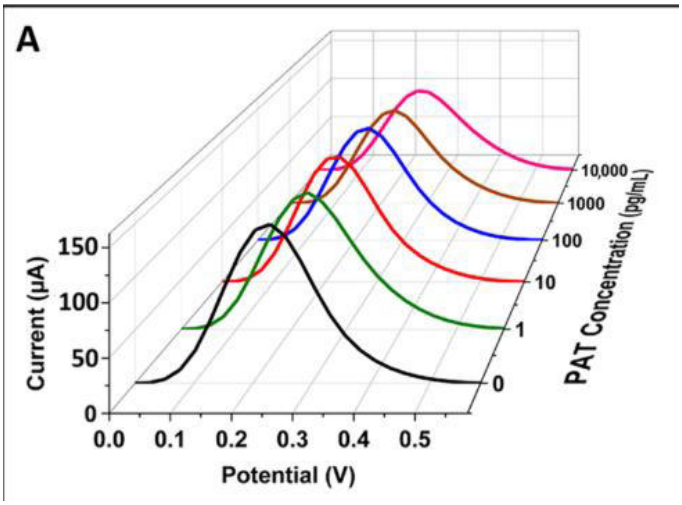


Figura 59. (A) Voltamogramas representativos que muestran las señales de la sonda redox en distintas concentraciones de patulina.

Fuente: Erdem, A. & Senturk, H. (2024).

Como se puede observar la figura 59(A), la línea de color negro corresponde a la muestra sin patulina como valor de referencia. La línea verde representa 1 pg/mL de patulina. La línea roja indica 10 pg/mL de patulina. La línea azul equivale a 100 pg/mL de patulina. La línea marrón muestra 1000 pg/mL de patulina y la línea rosa corresponde a la concentración más alta de 10 000 pg/mL de patulina.

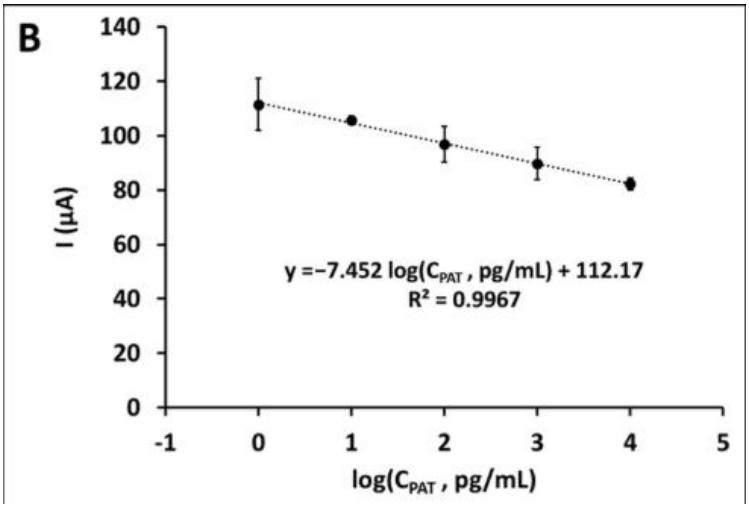


Figura 60. (B) Curva de calibración del sensor.

Fuente: Erdem, A. & Senturk, H. (2024).

En la figura 60(B) se presenta los valores promedio de corriente obtenidos para cada concentración de patulina. La relación lineal observada permite calcular la cantidad de toxina presente en la muestra a partir de la señal registrada.

9.14 Biosensores

9.14.1 Introducción

Los biosensores son dispositivos utilizados para detectar y analizar sustancias de interés a partir de reacciones biológicas o químicas. Estas reacciones generan una señal que puede ser medida e interpretada para determinar la presencia o concentración de un analito. Para ello, los biosensores utilizan componentes biológicos capaces de reconocer determinadas sustancias y sistemas que transforman esa interacción en una señal medible (Bhalla et al., 2016).

El uso de los biosensores se ha extendido a diferentes áreas debido a su capacidad para detectar sustancias específicas. Entre sus aplicaciones se encuentran el monitoreo de enfermedades, la detección de contaminantes y microorganismos patógenos, además del control de los alimentos. También pueden utilizarse para identificar sustancias relacionadas con enfermedades presentes en fluidos corporales como la sangre, la orina, la saliva y el sudor (Bhalla et al., 2016).

Los biosensores pueden clasificarse de acuerdo con el tipo de biorreceptor que utilizan para reconocer una sustancia determinada. Entre estos se encuentran los sistemas basados en enzimas, anticuerpos, ADN, microorganismos y aptámeros. La especificidad de estos elementos se relaciona con su capacidad de reconocer determinadas moléculas mediante procesos de reconocimiento molecular. También existen materiales que pueden imitar algunas de las características de los biorreceptores naturales y ser utilizados en sistemas de detección (Karunakaran et al., 2015).

Otra forma de clasificar los biosensores es según el tipo de transductor empleado para transformar el reconocimiento del analito en una señal. Entre ellos se encuentran los biosensores ópticos, piezoeléctricos, magnetoelásticos, calorimétricos y electroquímicos. Estos últimos presentan características como un tamaño reducido y un costo relativamente bajo, por lo que son utilizados en aplicaciones de diagnóstico en el punto de atención. Además, su funcionamiento y sus características electroanalíticas permiten su empleo en diferentes sistemas de análisis (Karunakaran et al., 2015).

9.14.2 Fundamentos y principio de funcionamiento de los biosensores

El funcionamiento de un biosensor comienza cuando el analito presente en una muestra entra en contacto con el elemento de reconocimiento. Este elemento puede ser una biomolécula capaz de reconocer de manera selectiva una sustancia determinada. Al producirse esta interacción, se genera un cambio que puede ser utilizado para obtener información sobre el analito presente en la muestra (Smutok & Katz).

Para que esta detección pueda ser medida, el elemento de reconocimiento se encuentra inmovilizado sobre la superficie del transductor. De esta manera, la interacción entre el analito y la biomolécula de reconocimiento ocurre en una zona específica del biosensor. Dependiendo del tipo de reacción que se produzca, se puede generar una señal química que posteriormente será transformada en una señal medible (Smutok & Katz).

El transductor es el encargado de convertir el cambio producido durante la detección en una señal que pueda ser analizada. Esta señal puede obtenerse mediante diferentes métodos, como técnicas ópticas o electroquímicas. Posteriormente, la señal puede ser procesada electrónicamente para facilitar la obtención y presentación del resultado del análisis (Smutok & Katz).

Además, el biosensor cuenta con un sistema electrónico que procesa la señal obtenida. El elemento de reconocimiento identifica el analito y el transductor transforma esta interacción en una señal medible. Estos dispositivos pueden utilizar transductores electroquímicos, ópticos,

térmicos, electrónicos o gravimétricos, dependiendo del principio de detección y de las características del analito (Naresh & Lee, 2021).

9.14.3 Componentes de un biosensor

9.14.3.1 Elementos principales de un biosensor

Un biosensor está formado por un componente biológico inmovilizado que interactúa con el analito y se encuentra conectado a un transductor de señal. Cuando ocurre esta interacción, se produce un cambio en el entorno que puede ser detectado por el sistema. El transductor se encarga de transformar este cambio en una señal que pueda ser utilizada para realizar la detección (Ahmed, 2020).

Además, el sistema de un biosensor puede incorporar un amplificador que permite mejorar la señal obtenida y facilitar su análisis. Dependiendo del principio de funcionamiento, estos dispositivos pueden detectar cambios relacionados con la composición química, el calor, la luz o las vibraciones, los cuales son transformados en señales que pueden ser procesadas para obtener información sobre el analito (Ahmed, 2020).

9.14.3.2 Componentes del biosensor electroquímico

Los biosensores electroquímicos están formados por varios componentes que trabajan en conjunto para detectar un analito. Entre los principales se encuentran el biorreceptor, el transductor, el amplificador, el procesador de señales y la unidad de visualización. El biorreceptor reconoce específicamente el analito, mientras que el transductor

transforma la interacción producida en una señal eléctrica que puede ser procesada posteriormente (Shanbhag et al., 2023).

Después de obtener la señal, el amplificador permite aumentar su intensidad y el procesador la convierte en un formato que pueda ser interpretado. Finalmente, la unidad de visualización presenta el resultado mediante valores, gráficos u otras formas comprensibles para el usuario. Estos componentes permiten que la interacción entre el analito y el biorreceptor pueda convertirse en información útil para el análisis (Shanbhag et al., 2023).

9.14.4 Clasificación y tipos de biosensores

9.14.4.1 Biosensores microfluídicos miniaturizados

Los biosensores microfluídicos miniaturizados permiten realizar análisis utilizando pequeñas cantidades de muestra y pueden integrarse en dispositivos portátiles para obtener resultados rápidos. La microfluídica facilita el control de los fluidos dentro de pequeños canales, mejorando la precisión y eficiencia del análisis. Para su fabricación pueden utilizarse materiales como vidrio, papel, silicona, grafeno, PDMS y PMMA. Estos sistemas tienen aplicaciones en el análisis de alimentos y en el monitoreo ambiental, donde pueden utilizarse para detectar microorganismos, pesticidas y otras sustancias de interés (Kulkarni et al., 2022).

9.14.4.2 Tecnologías de transductores para biosensores y sus aplicaciones portátiles

Los transductores son componentes fundamentales de los biosensores porque convierten los cambios producidos durante la interacción entre el analito y el biorreceptor en una señal detectable. Según el mecanismo utilizado, pueden emplearse sistemas electroquímicos, ópticos, térmicos o gravimétricos. Además, la miniaturización de estos componentes permite integrarlos en dispositivos portátiles para el seguimiento de diferentes biomarcadores y parámetros de salud (Polat et al., 2022).

Entre los sistemas electroquímicos se encuentran los biosensores amperométricos, voltamétricos, potenciométricos, conductimétricos e impedimétricos. Estos pueden utilizarse para detectar diferentes sustancias y adaptarse a dispositivos portátiles. Por ejemplo, se han desarrollado sistemas capaces de analizar glucosa, lactato, sodio, potasio y ácido úrico presentes en el sudor o la saliva, incluso mediante dispositivos que permiten transmitir los resultados de forma inalámbrica (Polat et al., 2022).

9.14.5 Aplicaciones de los biosensores en análisis cualitativo

9.14.5.1 Detección e identificación de microorganismos

Los biosensores pueden utilizarse para detectar e identificar microorganismos patógenos presentes en los alimentos. Estos dispositivos reconocen contaminantes específicos y generan una señal que permite detectar su presencia de manera rápida, siendo útiles para el control de la seguridad alimentaria (Ali et al., 2020).

También se han desarrollado biosensores ópticos, electroquímicos y mecánicos para detectar bacterias como Salmonella, Staphylococcus aureus y Campylobacter jejuni. Además, algunos métodos basados en ATP permiten evaluar la presencia de microorganismos y la contaminación en alimentos y superficies (Ali et al., 2020).

9.14.5.2 Detección de bacterias y virus en alimentos y agua

Los biosensores permiten detectar bacterias y virus presentes en alimentos y agua de manera rápida y específica. A diferencia de algunos métodos convencionales, pueden ofrecer respuestas en poco tiempo, requieren pequeñas cantidades de muestra y tienen potencial para ser utilizados en dispositivos portátiles (Kotsiri et al., 2022).

Además, estos dispositivos pueden emplear diferentes sistemas de detección, como transductores ópticos, acústicos y electroquímicos. Su aplicación permite identificar microorganismos y realizar el monitoreo de la calidad de alimentos y agua, aunque su sensibilidad y especificidad pueden verse afectadas por la complejidad de las muestras (Kotsiri et al., 2022).

9.14.6 Aplicaciones de los biosensores en el análisis de alimentos

9.14.6.1 Evaluación de la frescura y calidad de los alimentos

Los biosensores pueden utilizarse para evaluar cualitativamente la frescura y calidad de los alimentos. Estos dispositivos permiten detectar cambios o sustancias relacionadas con el estado del alimento de forma rápida, selectiva y con poca preparación de la muestra (Turasan & Kokini, 2021).

Además, los biosensores pueden emplearse para identificar características relacionadas con la frescura, el deterioro y la presencia de sustancias no deseadas. Su rapidez, portabilidad y posibilidad de realizar análisis sin destruir la muestra los hacen útiles para el control de la calidad de los alimentos (Turasan & Kokini, 2021).

9.14.6.2 Evaluación de calidad, autenticidad y adulteración de alimentos

Los biosensores y otros sensores biológicos pueden emplearse para evaluar la calidad y autenticidad de los alimentos, así como para detectar posibles adulteraciones. Estos dispositivos utilizan elementos de reconocimiento, como enzimas, anticuerpos o aptámeros, que permiten identificar sustancias específicas relacionadas con las características del alimento. De esta manera, pueden analizar materias primas, comprobar la autenticidad de productos y detectar sustancias que indiquen contaminación o adulteración (Mustafa & Andreescu, 2018).

Además, estos sistemas pueden detectar compuestos relacionados con la calidad de los alimentos, como alérgenos, toxinas y sustancias producidas durante el deterioro. También se han aplicado en el seguimiento de indicadores de frescura y en envases inteligentes, donde algunos sensores pueden mostrar cambios visibles para informar sobre el estado del alimento durante su almacenamiento y comercialización (Mustafa & Andreescu, 2018).

9.14.7 Aplicaciones de los biosensores en otras áreas

9.14.7.1 Aplicaciones de los biosensores en el monitoreo ambiental

Los biosensores pueden utilizarse para la detección cualitativa de contaminantes presentes en muestras ambientales como agua, suelo y aire. Se han desarrollado sistemas capaces de identificar plaguicidas como paraoxón, metilparatión, clorpirifos y atrazina, además de elementos potencialmente tóxicos como mercurio y plomo. Para estas detecciones pueden emplearse enzimas, anticuerpos, aptámeros y ácidos nucleicos, permitiendo obtener respuestas rápidas y realizar análisis en muestras ambientales reales (Justino et al., 2017).

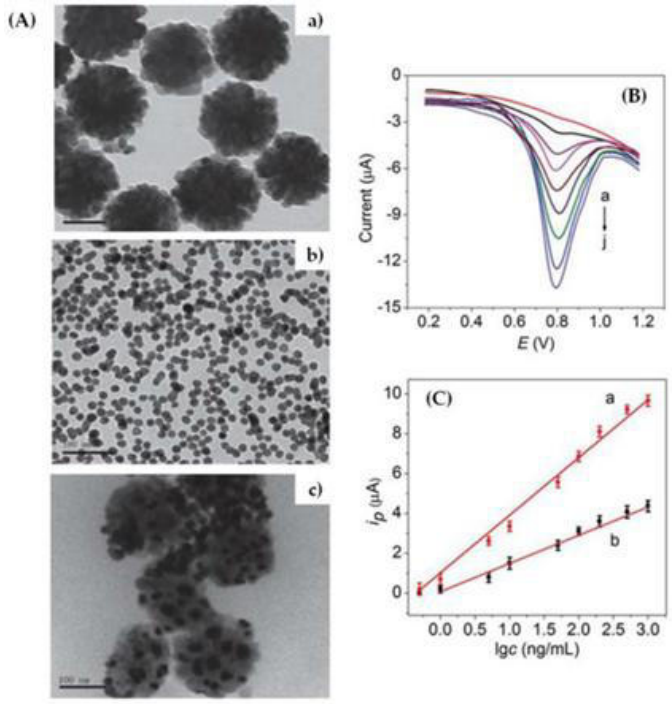


Figura 61. Detección de metilparatión mediante un biosensor.

Fuente: Justino et al. (2017).

9.14.7.2 Aplicaciones de los biosensores en el análisis clínico mediante biomarcadores

Los biosensores permiten detectar de forma rápida diferentes patógenos bacterianos y virales mediante elementos de reconocimiento como anticuerpos, enzimas y ácidos nucleicos. Además, el uso de nanomateriales puede mejorar su sensibilidad y selectividad, permitiendo desarrollar sistemas ópticos, electroquímicos y piezoeléctricos para identificar microorganismos como Escherichia coli, Salmonella y diversos virus (Castillo-Henríquez et al., 2020).

9.14.8 Ventajas y limitaciones de los biosensores

9.14.8.1 Ventajas de los biosensores

Los biosensores presentan varias ventajas frente a los métodos analíticos convencionales, entre ellas la rapidez de análisis, alta sensibilidad y selectividad, además de requerir pequeñas cantidades de muestra y poca preparación. También pueden utilizarse mediante procedimientos sencillos y en dispositivos portátiles, lo que facilita su aplicación directamente en el lugar donde se necesita realizar el análisis (Bankole et al., 2022).

9.14.8.2 Limitaciones de los biosensores

A pesar de sus ventajas, los biosensores todavía presentan algunas limitaciones que dificultan su aplicación a gran escala. Entre ellas se encuentran problemas de estabilidad, reutilización y esterilización, además de la necesidad de mejorar algunos dispositivos para que puedan

utilizarse de manera práctica fuera del laboratorio (Neethirajan et al., 2018).

También existen dificultades relacionadas con la fabricación y comercialización de estos dispositivos. En algunos casos, los sistemas pueden presentar una preparación compleja de las muestras, problemas de estabilidad de las biomoléculas y una sensibilidad limitada. Por ello, todavía se requiere mejorar su diseño para conseguir biosensores más prácticos, estables, portátiles y accesibles (Neethirajan et al., 2018).

CAPÍTULO X

10 IONES COMPLEJOS

10.1 Introducción

Los iones complejos desempeñan un papel fundamental en los procesos de separación e identificación analítica, lo que justifica un análisis detallado de su formación y comportamiento. De hecho, la cantidad de especies iónicas complejas supera a la de los iones simples, y si se considera la hidratación universal de los iones en solución, entonces los iones simples en estado puro no existirían. Un ion complejo se genera a partir de la coordinación de un ion central con ligandos, los cuales pueden ser moléculas neutras o aniones. En el primer caso, se encuentran ejemplos como el catión diaminoargentato (I) $[Ag(NH_3)_2]^+$, y el catión tetraminocadmiato (II),

$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, donde los iones Ag^+ y Cd^{2+} establecen interacciones con moléculas de amoníaco. Por otro lado, los iones complejos en los que los ligandos son de naturaleza aniónica incluyen especies como el dicianoargentato (I), $Ag(CN)_2^-$, el bicarbonato, HCO_3^-, y el hidrogenofosfato, HPO_4^{-2}. El proceso de formación de dichos iones se indica en las igualdades a continuación:

$$Ag^+ + 2CN^- \leftrightarrows [Ag(CN)_2]^-$$

$$CO_3^{2-} + H^+ \leftrightarrows HCO_3^-$$

$$PO_4^{3-} + H^+ \leftrightarrows HPO_4^{2-}$$

Es una práctica común considerar los iones SO_4^{2-}, NO_3^-, ClO_3^- y CN^- como especies iónicas simples, aunque en realidad corresponden a estructuras complejas. Del mismo modo, el ión amonio NH_4^+ puede interpretarse como un complejo resultante de la coordinación entre una molécula de amoníaco NH_3 y un protón H^+.

Cuando se agrega una cantidad suficiente de solución amoniacal a una suspensión de cloruro de plata AgCl, este sólido se disuelve debido a la formación de un ion complejo. Los estudios experimentales demuestran que la composición de dicho complejo corresponde a la especie $[Ag]^+$, la cual presenta una carga neta positiva. Este proceso ocurre a través de la interacción del ión plata liberado por la disolución parcial de AgCl con dos moléculas de amoníaco NH_3, según la ecuación de equilibrio:

$$AgCl + 2NH_3 \leftrightarrows [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

Dado que esta reacción es reversible, la solución amoniacal retiene una cierta concentración de iones Ag, conforme al siguiente equilibrio dinámico:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \leftrightarrows Ag^+ + 2NH_3$$

Al aplicar la ley de equilibrio químico a esta reacción, se obtiene la expresión de la constante de equilibrio, también denominada constante de disociación del complejo:

$$\frac{C_{Ag^+} \; x \; C^2{}_{NH^3}}{C_{[Ag(NH_3)_2]^+}} = K \quad (1)$$

El valor de K, determinado experimentalmente por Bodländer, es $6{,}8\times10^{-8}$, lo que indica que el ion complejo es relativamente estable. En esta ecuación, se observa que la concentración de iones Ag^+ en equilibrio con el amoníaco es inversamente proporcional al cuadrado de la concentración de NH_3; por lo tanto, al aumentar la concentración de amoníaco, la cantidad de iones Ag^+ en solución disminuye.

La concentración de iones Ag^+ liberados por la disolución de AgCl se rige por la constante del producto de solubilidad:

$$C_{Ag^+} \times C_{Cl^-} = K_{AgCl} \quad (2)$$

En una solución acuosa saturada de AgCl, la concentración de Ag^+ es significativamente mayor que la permitida en equilibrio con NH_3. En consecuencia, el exceso de iones Ag^+ reacciona con el amoníaco para formar más $[Ag(NH_3)_2]^+$, lo que reduce la concentración de Ag^+ en solución. Esta disminución provoca que el producto C_{Ag^+} por C_{Cl^-} se vuelva inferior al valor de K del AgCl, lo que facilita su disolución adicional. A medida que la concentración de Ag^+ se vuelve nuevamente elevada en solución, se forma más ion complejo $[Ag(NH_3)_2]^+$, impulsando aún más la solubilización del AgCl, dicho proceso seguirá hasta que se disuelva todo el $AgCl$ o que todo el NH_3 se convierta en $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Ejemplos:

Ejemplo 1. Calcular C_{Ag^+} en una solución de $[Ag(NH_3)_2]^+$ 0.05 M, supuesto que en la formación del complejo $[Ag(NH_3)_2]^+$ se ha evitado

el empleo de un exceso de $NH_3 K_{[Ag(NH_3)_2]^+} = 6.8 \times 10^8$. La igualdad para la disociación del complejo es:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$$

En el equilibrio tenemos que:

$$\frac{C_{Ag^+} \times C_{NH_3}^2}{C_{[Ag(\mathrm{NH_3})_2]^+}} = 6{,}8 \times 10^{-8}$$

Hagamos $x = C_{Ag^+}$, conforme a la igualdad (1), tendremos entonces que $2x = C_{NH_3}$, y como se disocia $[Ag(NH_3)_2]^+$ en la cantidad indicada por el valor numérico de su constante de disociación, podemos considerar que $C_{[Ag(NH_3)_2]^+} \approx 0{,}05$ sin cometer error apreciable. Sustituidos estos valores en (2), tenemos:

$$\frac{x \cdot 2x^2}{0.05} = 6.8 \times 10^{-8}$$

$$4x^3 = 0{,}34 \times 10^{-8}$$

$$x^3 = 0{,}08 \times 10^{-8} = 0{,}08 \times 10^{-9}$$

$$x = 0{,}9 \times 10^{-3} = 9 \times 10^{-4} = C_A$$

$$C_A = 2x = 1{,}8 \times 10^{-3}$$

Los cationes pueden ejercer intensas acciones atractivas sobre los grupos negativos o sobre los extremos negativos de moléculas neutras polares, dando lugar a la formación de combinaciones de orden superior MLn que se denominan complejos. Al ion metálico se le denomina ion

central del complejo y los grupos L, denominados ligando, se unen al ion central mediante un enlace covalente coordinado (coordinado dativo).

En el enlace covalente coordinado que se forma en el complejo, el ion metálico es el aceptor de pares de electrones, en tanto que el ligando actúa donando los pares de electrones para establecer el enlace.

$$M\ (aceptor) + \ L\ (donador) \leftrightarrow MLn\ (complejo)$$

Por tanto, la formación de complejos se puede explicar por la teoría ácido-base de Lewis. Así, el ion central es un aceptor de pares de electrones o ácido de Lewis y cada ligando un dador de pares de electrones o base de Lewis.

Muchas sustancias biológicas importantes están compuestas de coordinación. La hemoglobina y la clorofila son ejemplos.

La hemoglobina es una proteína que transporta oxígeno en la sangre. Contiene iones Fe^{2+} enlazados a grandes anillos porfirina.

10.2 Teoría de werner:

Los metales de transición tienen una tendencia particular a formar iones complejos, que a su vez se combinan con otros iones o iones complejos para formar compuestos de coordinación. Un compuesto de coordinación es una especie neutra que contiene uno o más iones complejos.

El azul de Prusia, descubierto accidentalmente a comienzos del siglo dieciocho, fue quizás el primer compuesto de coordinación conocido.

Sin embargo, pasó casi un siglo antes de poder apreciar la singularidad de estos compuestos. En 1798, B.M. Tassaert, obtuvo cristales amarillos de un compuesto de fórmula $CoCl_3 6NH_3$ a partir de una mezcla de $CoCl_3$ y $NH_{3(ac)}$. Lo que pareció inusual fue que los dos compuestos, $CoCl_3$ y $NH_{3(ac)}$ son estables, capaces de existir independientemente y aun así se combinan entre ellos para formar otro compuesto estable. Estos compuestos son los denominados compuestos de coordinación.

En 1851, se descubrió otro compuesto de coordinación de $CoCl_3$ y $NH_{3(ac)}$, de fórmula $CoCl_{3.5}NH_3$ que formaba cristales morados.



Figura 62. Complejos de metales de transición con diferentes colores debido a su estructura y tipo de ligandos.

Fuente: Jüstel (2025, p. 12).

Dos compuestos de coordinación. El compuesto de la izquierda es $[CoCl(NH_3)_5]Cl_3$. El compuesto de la derecha es $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$.

El misterio de los compuestos de coordinación aumentaba a medida que se estudiaban y descubran más. Por ejemplo, al tratar el primer

compuesto con $AgNO_{3(ac)}$, formaba tres moles de $AgCl_{(s)}$, como era de esperar, pero el compuesto segundo formaba sólo dos moles de $AgCl_{(s)}$.

La química de coordinación inorgánica fue un campo de investigación punta en la última mitad del siglo XIX y todas las piezas encajaron con el trabajo del químico sueco Alfred Werner (químico suizo que recibió el Premio Nobel de Química en 1913 por su Teoría iones complejos 47 de los compuestos de la coordinación) quién preparó y caracterizó muchos de ellos. En 1893, a la edad de 26 años, Werner propuso la Teoría que hoy se conoce como teoría de la coordinación de Werner.

Esta teoría explicaba las reacciones de los dos compuestos anteriores con $AgNO_{3(ac)}$ considerando que en disolución acuosa estos dos compuestos se ionizan de la siguiente manera:

$$[CoCl(NH_3)_6]Cl_{3(s)} \leftrightarrows [Co(NH_3)_6]^{3+}_{(ac)} + 3Cl^{-}_{(ac)}$$

$$[CoCl(NH_3)_6]Cl_{3(s)} \leftrightarrows [Co(NH_3)]^{3+}_{(ac)} + 3Cl^{-}_{(ac)}$$

Así el compuesto (a) produce tres moles de Cl^{-} por mol del compuesto necesario para precipitar tres moles de AgCl_((s)) mientras que el compuesto (b) produce solamente dos moles de Cl^{-}. Para proponer este esquema de ionización, Werner se basó en amplios estudios sobre la conductividad eléctrica de los compuestos de coordinación. El compuesto (a) es mejor conductor que el compuesto (b), ya que produce cuatro iones por fórmula unidad comparados con tres iones que produce el compuesto (b). El compuesto $CoCl_3 \cdot 4NH_3$ es todavía peor conductor y le corresponde la fórmula $[CoCl_2.(NH_3)_4]Cl$.

El compuesto $COCl_3 \cdot NH_3$ es un electrolito y le corresponde la fórmula $[CoCl_3(NH_3)_3]$.

Werner postuló que cada metal tiene dos clases de valencia: primaria y secundaria. La valencia primaria o ionizable corresponde al número de oxidación, es a direccional y sólo puede satisfacerse por iones negativos o por moléculas neutras. La valencia secundaria corresponde al número de coordinación, y están dirigidas en el espacio según una disposición geométrica que minimiza las fuerzas de repulsión de las nubes de electrones. Así, el $Ag(NH_3)^{2+}$ para indicar qué grupos son los que se encuentran unidos al átomo central por valencias secundarias, se encierra el átomo junto con los grupos coordinados dentro de un corchete cuando escribamos su fórmula. El conjunto encerrado en el corchete se conoce como primera esfera de coordinación o esfera interna. El complejo mantiene su identidad cuando está disuelto, aunque a veces se disocia parcialmente en los componentes de su esfera.

$$[Ag(NH_3)_3]^+$$

Como átomo central (aceptor de electrones) actúan todos los cationes, aunque no con el mismo grado. Los mejores aceptores son los que combinan la capacidad para atraer electrones con la disponibilidad para alojarlos en sus capas electrónicas.

El tamaño pequeño y la carga catiónica elevada favorecen la atracción electrónica, los electrones son atraídos fuertemente por el núcleo positivo del catión, así como los orbitales externos vacíos o vacantes, que proveen espacio para alojar a los electrones. Por esto, los elementos que con mayor facilidad forman complejos son los iones de los metales

de transición. Por el contrario, los alcalino y alcalinotérreos, son poco aceptores debido a su gran diámetro, pequeña carga y a no poseer orbitales –GII incompletos, forman pocos complejos.

Los ligandos son las especies que actúan como donadores de pares electrónicos y pueden ser moléculas o aniones que contienen en su estructura al menos un par de electrones no compartidos. Algunas moléculas que actúan como donadores: H_2O, NH_3, CO_2, NO_2. Aniones que actúan como ligandos: CN^-, OH^-, X^-.

10.3 Estructura de los complejos:

Se denomina número de coordinación de un átomo central al número de pares de electrones que acepta de los ligandos situados en la primera esfera de coordinación. Este número de coordinación coincide con la valencia secundaria de Werner y en el caso de ligandos monodentados con el número de los mismos unidos al átomo central.

La direccionalidad de las valencias secundarias que determinará la estructura del complejo viene impuesta por el hecho de que las uniones de los ligandos con el átomo central sean uniones covalentes coordinadas. En efecto, el par de electrones del átomo dador tendrá que situarse en el orbital molecular resultante de la superposición del orbital de procedencia con la orbital atómica vacante correspondiente del átomo central.

El número de coordinación no solo depende de las orbitales vacantes del átomo central, sino que también su función del tamaño de los ligandos,

de modo que un átomo central definido puede actuar con más de un número de coordinación.

Como ya hemos comentado la formación, los metales de transición son elementos especialmente aptos para construirse en átomos centrados por disponer de orbitales vacíos de baja energía que pueden aceptar con facilidad pares de electrones.

En la siguiente figura 63 se muestran las geometrías idealizadas para los índices de coordinación más comunes.

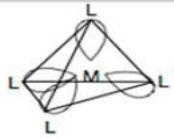
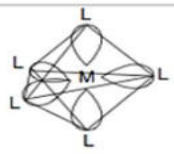
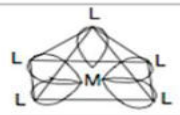
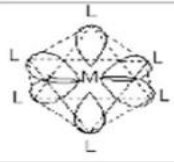
Indice Coordinación	Geometría	Hibridación	Ejemplos
2		LINEAL sp	$[Ag(NH_3)_2^+]$ $[Cu(CN)_2]^-$
4		TETRAEDRICA sp3	$[Zn(CN)_4]^{2-}$ $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$
4		PLANO CUADRADA dsp^2 o sp^2d	$[Ni(CN)_4]^{2-}$ $[Cu(OH_2)_4]^{2+}$ $[PtCl_2(NH_3)_2]$
5		BIPIRAMIDE TRIGONAL dsp^3	$[Fe(CO)_5]^{3+}$ $[CuCl_5]^{3-}$
5		PIRAMIDAL CUADRADA d^2sp^2	$[Ni(CN)_5]^{3-}$ $[MnCl_5]^{3-}$
6		OCTAEDRICA d^2sp^3 o sp^3d^2	$[Fe(CN)_6]^{4-}$ $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$

Figura 63. Geometrías idealizadas para los índices más comunes.

Fuente: (Torri, Catán, & Pacheco Rudz, 2017).

Para índices de coordinación 5 son comunes las estructuras bipiramidal trigonal y piramidal cuadrada. Las energías asociadas a estas estructuras son muy próximas. Las geometrías tetraédricas y plano cuadrada son comunes para complejos con índice de coordinación 4. Las geometrías tabuladas son geometrías ideales. Las estructuras reales están a veces distorsionadas, especialmente si los ligandos no son todos los mismos. Las distorsiones se deben a compensaciones de los desiguales campos eléctricos generados por los diferentes ligandos.

10.4 Factores que influyen en la estabilidad de los complejos



Figura 64. Constantes de estabilidad de complejos.

Fuente: Wikiwand (2023).

La causa que más afecta a la estabilidad de un complejo es la fortaleza de la unión ligando-metal. La fortaleza de esta unión nos dará una medida de su estabilidad. Ya hemos dicho que un complejo será tanto más estable cuanto mayor sea la carga del catión, menor sea su tamaño y tenga más orbitales vacíos. Sin embargo, hay otra serie de causas que

también influyen en la estabilidad de un complejo como son el efecto quelato, el tamaño del anillo, el efecto estérico.

10.5 Efecto quelato

Cuantas más uniones presentes un mismo ligando con el catión central, más difícil será romperlas, y, por tanto, más estable será el complejo. La estabilidad de un complejo aumenta en general, si se sustituyen n ligandos monodentados por un ligando n-dentado.

El incremento en la estabilidad de los complejos con ligandos polidentados proviene principalmente de un efecto entrópico. Se puede entender con base en consideraciones termodinámicas las dos tendencias que rigen las reacciones químicas: la disminución de la entalpía (liberación de calor) y el aumento de entropía (mayor desorden).

10.6 Aspectos cuantitativos de la relación precipitación

10.6.1 Disolución de precipitación por formación de complejos.

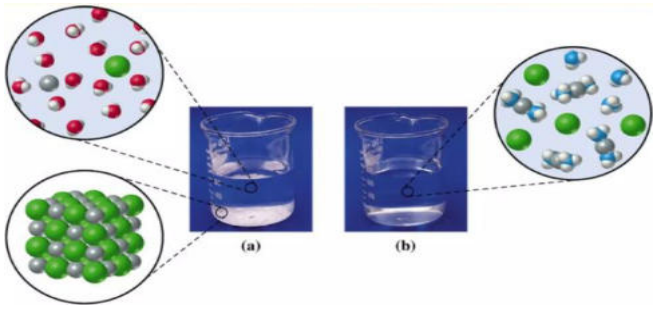


Figura 65. Solubilidad en disolventes polares.

Fuente: Valdés (2018).

Formación de un ión complejo disolución de $AgCl_{(s)}\ en\ NH_{3_{(aq)}}$.

Una disolución saturada de cloruro de plata en contacto con exceso de $AgCl_{(s)}$.

Cuando se añade $NH_{3\ (aq)}$, se disuelve el exceso de $AgCl_{(s)}$ por formación del ión complejo $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Como se muestra en la figura anterior, cuando se añade NH^3 (aq) de concentración moderada a una disolución saturada de cloruro de plata en contacto con AgCl (s) sin disolver, el sólido se disuelve. La clave de este proceso de disolución es que los iones Ag^+ del AgCl se combinan con moléculas de NH_3 para formar iones $[Ag(NH_3)_2\ ]^+$, que junto con los iones Cl^- permanecen en disolución como el compuesto soluble de $Ag(NH_3)_2Cl$.

$$AgCl_{(s)} + 2NH_3 \leftrightarrows [Ag(NH_3)_2]^+_{(ac)} + Cl^-_{(ac)}$$

Existen dos equilibrios simultáneos:

$$AgCl_{(s)} \leftrightarrows Ag^+{}_{(ac)} + Cl^-{}_{(ac)}$$

$$Ag^+{}_{(ac)} + 2NH_3(ac) \leftrightarrows [Ag(NH_3)_2]^+{}_{(ac)}$$

El equilibrio de la segunda reacción está muy desplazado hacia la derecha, ya que $[Ag(NH_3)_2\ ]^+$, es un ión complejo estable. La concentración en el equilibrio de $Ag^+{}_{(ac)}$ en el segundo equilibrio se mantiene tan baja que el producto iónico $[Ag^+\ ][Cl^-]$ no alcanza el valor de Kps y el AgCl permanece en disolución.

10.7 Nomenclatura de iones complejos:

En las fórmulas de los compuestos de coordinación van primero los cationes, y después los aniones, aunque en los nombres primero se nombra el anión, como se hace en los compuestos iónicos sencillos: cloruro de sodio, NaCl.

Los aniones que actúan como ligandos se nombran utilizando la terminación o. Normalmente, las terminaciones uro cambiando las terminaciones ito y ato no cambian.

Las moléculas neutras que actúan como ligandos generalmente no modifican su nombre. Por ejemplo, el nombre etilendiamina se utiliza tanto para la molécula libre como para el ligando. Acuo, amin, carbonilo, y nitrosilo son las principales excepciones.

El número de ligandos de un determinado tipo, se indica con un prefijo. Los prefijos habituales son mono = 1, di = 2, tri = 3, tetra = 4, penta = 5 y Hexa = 6. El prefijo mono se suele omitir. Si el nombre del ligando es un nombre compuesto que a su vez contiene un prefijo numérico como etilendiamina, se encierra el nombre con un paréntesis precedido por bis = 2, tris = 3, tetrakis = 4, y así sucesivamente.

Así, dicloro significa dos iones Cl^- como ligandos, pentáculo significa cinco moléculas de H_2O. Para indicar la presencia de dos ligandos etilendiaminas (en), escribimos EN (etilendiamina).

Para nombrar un complejo, se nombran primero los ligandos por orden alfabético, seguidos por el nombre del metal central. El estado de oxidación del metal central se indica con números romanos. Si el

complejo es un anión, el metal lleva la terminación -ato. Los prefijos (di, tri, bis, tris,...) no se tienen en cuenta al establecer el orden alfabético. Así, el nombre de $[CrCl_2(H_2O_4)]^+$ es el ión tetraacuodiclorocromo (III); de $[CoCl_2(en)]^+$ es el ión diclorobis (etilendiamina) cobalto (III) y de $[Cr(OH)_4]^-$ es el ión tetrahidroxocromato (III). Para los aniones complejos de algunos metales, se utiliza el nombre en latín dado en la siguiente tabla. Así el de $[CuCl_4]^{2-}$ es el ión tetraclorocuprato (II).

Al escribir la fórmula de un complejo, se escribe primero el símbolo químico del metal central, seguido de las fórmulas de los aniones y después las moléculas neutras. Si hay dos o más aniones o moléculas neutras diferentes como ligandos, se escriben en orden alfabético de acuerdo con el primer símbolo químico de sus fórmulas. Así, en la fórmula del ión tetraamminclorocloronitrocobalto (III), el Cl^- precede al NO^{2-} , y ambos se colocan antes de las moléculas neutras de NH_3: de $[CoCl(NO_2)(NH_3)_4]^+$.

Tabla 4. Metales y sus nombres en los aniones.

Nombres de algunos metales en los aniones	
Hierro	Ferrato
Cobre	Cuprato
Estaño	Estannato
Plata	Argentato

Plomo	Plumbato
Oro	Aurato

Fuente: Elaboración propia.

Nombres comunes o vulgares: ferrocianuro para el de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ y ferricianuro para el de $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Estos nombres vulgares indican el estado de oxidación de los iones metálicos centrales mediante las designaciones o e i (o para el ión ferroso, Fe^{2+}, en el $[Fe(CN)_6]^{4-}$ e i para el ión férrico, Fe^{3+}, en el $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Sin embargo, estos nombres vulgares no indican que los iones metálicos tienen un número de coordinación 6. Los nombres sistemáticos, hexacianoferrato (II) y hexacianoferrato (III), dan más información.

Tabla 5. Moléculas y sus nombres como ligando.

Molécula	**Nombre**	**Nombre como ligando**
Moléculas neutras		
NH_3	Amoníaco	Amin
H_2O	Agua	Acua
CO	Monóxido de carbono	Carbonil
PH_3	Fosfina	Fosfin

NO	Óxido nítrico	Nitrosil
CH_3NH_2	Metilamina	Metilamina
C_5H_5N	Piridina	Piridina

Aniones

F^-	Fluoruro	Fluoro
Cl^-	Cloruro	Cloro
Br^-	Bromuro	Bromo
I^-	Ioduro	Yodo
$O_2{}^-$	Anión óxido	Oxo
OH^-	Hidróxido	Hidroxo
$-CN$	Cianuro	Ciano
CN^-	Isocianuro	Isociano
SO_4 -2	Sulfato	Sulfato
$S_2O_3^{-2}$	Tiosulfato	Tiosulfato
NO^-	Nitrito	Nitrito-N o Nitro

ONO^-	Nitrito	Nitrito-O
SCN^-	Sulfocianuro	Tiocianato-S
$-NCS$	Sulfocianuro	Tiocianato-N

Fuente: Elaboración propia.

- Ventajas. - Se necesita muy poca cantidad de muestra y un corto espacio de tiempo.

- Importancia. - Muy útiles en el análisis mineralógico. Al realizarse sobre la muestra original sin necesidad de ninguna transformación previa, permite obtener indicaciones sobre el tratamiento a que esta debe someterse, tanto en lo que se refiere a métodos de disolución y disgregación como a la posterior marcha a seguir.

CAPÍTULO XI

11 CATIONES

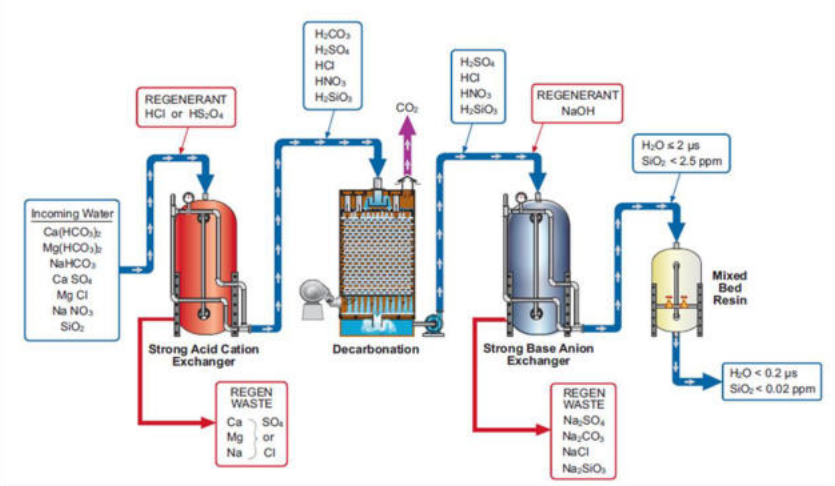


Figura 66. Tratamiento de agua por intercambio de cationes y aniones en desmineralización.

Fuente: ChemTreat (2023).

11.1 Metales del grupo 1

Iones plata, plumboso y mercurioso

11.1.1 Plata:

Estado natural. - La plata se encuentra en estado libre en la naturaleza, hecho que está en armonía con su posición en la parte baja de la serie de F.E.M. combinada con otros elementos se encuentra en los minerales: Argentita, Ag_2S; Pirargirita, Ag_3SbS_3 y Clorargirita (plata córnea), AgCl. La Argentita se encuentra asociada con muchos minerales de

cobre y plomo. Estos constituyen el origen principal de la plata del comercio.

Propiedades. - La plata es un metal blanco, de densidad 10,5 y punto de fusión 961°C. Es maleable y dúctil. Expuesta al aire puro, permanece inalterable, pero se ennegrece cuando contiene H_2S u otros compuestos de azufre, debido a la formación de Ag_2S negro. El mejor disolvente de la plata es el ácido nítrico, siendo el más eficaz el de concentración 1:1.

El HCl y el H_2SO_4 diluidos no actúan sobre el metal, pero el H_2SO_4 concentrado, en caliente, lo disuelve fácilmente formándose sulfato, con desprendimiento de SO_2. La acción del H_2SO_4 concentrado y caliente se utiliza con frecuencia para extraer la plata de sus aleaciones con oro y platino. Los álcalis cáusticos no atacan a la plata (distinción del platino); por tanto, los crisoles, las cápsulas de plata se emplean siempre que se ha de fundir una sustancia con sosa o potasa cáustica.

El óxido más importante de plata es el Ag_2O, de color negro pardusco y muy soluble en agua. La solución acuosa, aún muy diluida, tiene reacción marcadamente alcalina. El óxido calentado a 250°C se descompone en plata metálica y oxígeno. Reacciona con casi todos los ácidos para formar sales.

De las sales corrientes de plata, son fácilmente solubles en agua el nitrato y el fluoruro. El acetato, clorato, nitrito y sulfato son medianamente solubles, todas las demás son poco solubles. Las sales de plata son todas blancas o incoloras, con las excepciones notables siguientes: bromuro (amarillo pálido) yoduro, arsenito, fosfato

(amarillo), sulfuro (negro), cromato (rojo), arseniato (pardo rojizo) y ferricianuro (anaranjado).

Reacciones del ión plata

El ácido clorhídrico o un cloruro soluble da un precipitado blanco cuajoso de cloruro de plata (AgCl), que se oscurece expuesto a la luz. El precipitado es insoluble en agua, siendo la solubilidad $1{,}5\times10^{-3}$ gramos / litro; es también insoluble en ácidos diluidos. Tratado con solución de amoniaco 1), el AgCl se disuelve, debido a la formación del ión complejo.

$$Ag^+ + Cl^- \leftrightarrow AgCl$$

$$AgCl + 2NH_3 \leftrightarrow [Ag(NH_3)_2] + Cl^-$$

Se puede precipitar al AgCl de la solución amoniacal por adición de ácido nítrico o ión hidronio, H3O+

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2H^+ \leftrightarrow AgCl + 2NH_4^+$$

La reacción anterior no es una excepción, sino un caso bastante general del modo como un ión complejo muy estable (k=10-7 aproximadamente) puede disociarse completamente en sus componentes, si se eliminan uno o ambos componentes a medida que se forman. Una solución amoniacal de AgCl contiene no solamente todo el Cl- (primitivamente existe en el AgCl) y el ión complejo $[Ag(NH_3)_2]^+$, sino también los productos de la disociación de este último: Ag+ y NH_3, con los que se halla en equilibrio:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \leftrightarrow Ag^+ + 2NH_3$$

La reacción anterior sólo se cumple en muy pequeña escala de izquierda a derecha, especialmente en presencia de un exceso de NH_3. Por consiguiente, la CAg^+ es muy pequeña, añadiendo poco a poco H_3O^+, parte del NH_3 se neutraliza con formación de NH_4^+. La disminución de la CNH_3, produce la disociación del ión complejo, aumentando, por consiguiente, la CAg+. Por adición continuada de H_3O^+ se acelera la disociación del complejo, entonces no solamente se elimina el NH_3 a medida que se forma, sino que la CAg^+ adquiere pronto un valor tal, que hace que se precipite AgCl (principio de solubilidad). El lector comprenderá claramente que cuando la solución es ácida todo el ión complejo se habrá disociado por completo y que todo el Ag^+ se había prácticamente se habrá precipitado en forma de AgCl y todo el NH_3 convertido en NH_4^+.

El cloruro de plata se disuelve un poco en HCl concentrado, así como en las soluciones concentradas de cloruros alcalinos, sobre todo con ayuda del calor. La solubilidad se debe probablemente a la formación del anión complejo $AgCl3^=$

$$AgCl + 2Cl^- \leftrightarrow [AgCl_3]^{2-}$$

Por dilución, se precipita AgCl.

Las soluciones de cianuro potásico y tiosulfato sódico disuelven fácilmente el AgCl.

$$AgCl + 2CN^- \leftrightarrow Ag(CN)_2^- + Cl^-$$

A partir de la solución de AgCl en Na_2SO_3 se obtiene la sal compleja, $(Na_2SO_3)_3$. $Ag_2S_2O_3$, o $Na_4[Ag_2(S_2O_3)]$; por lo tanto, la solución

contiene probablemente el ión complejo $[Ag_2(S_2O_3)_3]^{==}$ y la igualdad iónica es, por consiguiente:

$$2AgCl + 3S_2O_3^{=} \leftrightarrow [Ag_2(S_2O_3)]^{==} + 2Cl^{-}$$

Primeramente, se forma la sal insoluble $Ag_2S_2O_3$, pero se disuelve en exceso de tiosulfato para producir el ión complejo indicado en la igualdad anterior. La reacción tiene una gran importancia en fotografía, porque mediante una solución de tiosulfato (hiposulfito) se disuelve el bromuro de plata no alterado. Al calentar cuidadosamente, el cloruro de plata funde sin descomponerse. El AgCl es algo soluble en solución de $Hg(NO_3)_2$, por formarse $[HgCl_4]^{=}$. Otras propiedades del AgCl véanse en reacción 1 de cloruros.

El sulfuro de hidrogeno y los sulfuros solubles precipitan sulfuro de plata, Ag_2S, negro, apenas soluble en agua. Su solubilidad es $=1x10^{-11}$ g por litro. Es insoluble en los ácidos diluidos, en frío, en los hidróxidos y sulfuros alcalinos y en las soluciones diluidas de cianuro potásico. En cambio, se disuelve fácilmente en ácido nítrico diluido, dando Ag+, NO, S y H_2O.

La acción del HNO3 diluido sobre el Ag_2S no es peculiar de este compuesto, pues se verifica una reacción análoga con los sulfuros de Pb, Bi, Cu, Cd, Ni, Co, Mn, Zn y los sulfuros de otros metales. Por consiguiente, ha de considerarse como general. Al formular la reacción, es mejor escribirla al principio en forma esquemática. Para ello es preciso conocer las substancias reaccionantes y los productos de la reacción.

$$Ag_2S + H^+ + NO_3^- \leftrightarrow Ag^+ + NO + S + H_2O \quad Incompleta$$

Esta es, evidentemente, una reacción redox y por tanto debe desdoblarse en dos reacciones, una de oxidación y otra de reducción.

La igualdad parcial de oxidación es:

$$Ag_2S \leftrightarrow 2Ag^+ + S + 2e^- \qquad (1)$$

Para ajustar esta igualdad hay que añadir, evidentemente, 2 electrones a la parte derecha de la misma.

Ahora bien, la reacción (1) no puede tener lugar más que en presencia de alguna sustancia capaz de fijar los electrones eliminados.

Este es el papel del oxidante, el ión nitrato, cuando el ácido nítrico es diluido, el producto de la reducción en NO.

La segunda igualdad parcial se escribe así:

$$NO_3^- \leftrightarrow NO \quad Incompleta$$

Es un hecho que esta reducción no se verifica, excepto en presencia de una elevada concentración de H3O+. En la igualdad anterior se observa que hay disponibles dos átomos de oxígeno. Estos requieren 4H+ para formar 2H2O. Y la igualdad, por tanto, será ahora:

$$NO_3^- + 4H^+ \rightarrow NO + 2H_2O$$

Esta es una igualdad iónica, que debe ajustarse eléctricamente.

La carga resultante de la izquierda es +3, mientras que la de la derecha es 0. Para igualar las cargas, deben añadirse 3 electrones al lado izquierdo, así:

$$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \leftrightarrow NO + 2H_2O$$

Como la ganancia de electrones debe ser igual a la pérdida, habrá, necesariamente, que multiplicar la igualdad (1) por (3), y la (2) por 2, antes de combinarlas. Sumadas (1) y (2), tenemos:

$$\begin{array}{rl} 3\times & AgS \leftrightarrow 2Ag^+ + S + 2e^- \\ \hline 2x & NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \leftrightarrow NO + 2H_2O \end{array}$$

$$3Ag_2S + 2NO_3^- + 8H^+ \leftrightarrow 6Ag^+ + 3S + 2NO + 4H_2O$$

No es necesario, como regla, escribir la igualdad molecular correspondiente a cada igualdad iónica. Sin embargo, si para los cálculos fue necesario en este caso, se puede hacerse fácilmente.

Como todo el H^+ lo suministra el HNO_3, y se precisan $8H^+$ en la igualdad, se desprende que se necesitan 8 moléculas de HNO_3. Hay que hacer notar que en esta reacción solo donde ellas obran como oxidantes. Las otras 6 necesitan para formar 6 $AgNO_3$. La igualdad molécula, entonces será:

$$3Ag_2S + 8HNO_3 \leftrightarrow 6AgNO_3 + 3S + 2NO + 4H_2O$$

Los hidróxidos potásicos y sódicos producen un precipitado pardo de Ag_2O, insoluble en exceso de reactivo. Se disuelve fácilmente en NH_3 y en ácido nítrico.

$$2Ag^+ + 2OH^- \leftrightarrow Ag_2O + H_2O$$

$$Ag_2O + 4NH_3 + H_2O \leftrightarrow 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2OH^-$$

El hidróxido diamino-argéntico es una base fuerte. En reposo se forma un nitruro muy explosivo, que tiene probablemente la fórmula Ag_3N o Ag_2NH.

El amoniaco añadido gota a gota produce un precipitado negro-pardusco de Ag_2O (como en la reacción 3), soluble en exceso de reactivo.

$$2Ag^+ + 2NH_3 + H_2O \leftrightarrow Ag_2O + 2NH_4^+$$

$$Ag_2O + 4NH_3 + H_2O \leftrightarrow 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2OH^-$$

El carbonato sódico precipita carbonato de plata blanco, Ag_2CO_3, que se vuelve ligeramente amarillo, debido a la descomposición parcial de Ag_2O y CO_3.

Los bromuros y yoduros solubles precipitan, respectivamente, AgBr amarillo pálido y AgI amarillo que poseen propiedades semejantes a las del cloruro correspondiente.

Sin embargo, son más insolubles en agua que el cloruro. Un litro de agua a 20°C resuelve $8{,}4x10^{-5}$. De AgBr y $3{,}5x10^{-6}$g de AgI. El AgBr es sólo ligeramente soluble NH_3, mientras que el AgI es prácticamente insoluble en este reactivo.

De manera análoga al AgCl, el bromuro y el yoduro se disuelven fácilmente en KCN y en $Na_2S_2O_3$. Son asimismo algo soluble en las soluciones concentradas de los haluros correspondientes.

El cobre, cinc, mercurio y hierro metálico que se encuentran encima de la planta en la serie de f.e.m. reducirán los iones plata a plata metálica.

$$2AgCl + Zn \leftrightarrow 2Ag + Zn^{2+} + 2Cl^{-}$$

11.1.2 Plomo

Reacciones del ión plomo

El ácido clorhídrico y los cloruros solubles dan, con las soluciones de las sales de plomo no demasiado diluidas, un precipitado blanco de $PbCl_2$ algo soluble en agua fría y mucho más soluble en agua caliente.

$$Pb^{2+} + 2Cl^{-} \leftrightarrow PbCl_2$$

Un litro de agua disuelve 9,9g de $PbCl_2$ a 20° y 33,4g a 100°. De la solución caliente, por enfriamiento, se separa $PbCl_2$ en forma de agujas. El $PbCl_2$ es menos soluble en HCl diluido o en solución de NaCl que en agua (efecto del ion común), si el ácido o la solución salina es concentrada, ocurre lo contrario, debido a la formación del ion complejo $[PbCl4]^{-}$:

$$PbCl_2 + 2Cl^{-} \leftrightarrow [PbCl_4]^{2-}$$

De la solución del ion complejo se precipita PbCl2 por dilución. La presencia de HNO_3 muy concentrado impide la precipitación por HCl de cantidades grandes de plomo.

A pesar de la disminución que experimenta la soldabilidad de PbCl2 cuando el agua contiene HCl, queda sin precipitar por HCl suficiente

PbCl2 para que este reactivo no se vea adecuado para la investigación de cantidades pequeñas de plomo.

Por tanto: (1) el plomo se precipita e investiga en el grupo 1 sólo cuando se encuentra en cantidades grandes y en ausencia de mucho ácido nítrico. (2) debido a su solubilidad relativamente grande, el $PbCl_2$ nunca se precipita completamente en el grupo 1. (3) Si precipita en el grupo 1, se investigará también en el grupo 2, a causa de la sensibilidad mucho mayor del H2S como precipitante del plomo. En el análisis sistemático, el plomo se precipita y se separa completamente en el grupo 2.

El amoniaco transforma el $PbCl_2$ en un cloruro básico Pb(OH)Cl. Este es insoluble en agua y tiene tendencia al estado coloidal y a pesar a través del filtro. Un exceso de NH_3 transforma el $PbCl_2$ en $Pb(OH)_2$.

El ácido sulfúrico diluido y los sulfatos solubles precipitan PbSO4 blanco, prácticamente insoluble en agua ($4{,}3x10^{-2}$ gramo/litro), pero mucho más insoluble en ácido sulfúrico diluido o en alcohol. Por esta razón, al precipitar el plomo de soluciones diluidas, es conveniente añadir un exceso de ácido sulfúrico diluido.

El sulfato de plomo es algo soluble en ácido nítrico diluido, debido a la formación del ácido HSO4, relativamente débil.

$$PbSO_4 + H^+ \leftrightarrow Pb^{2+} + HSO_4^-$$

Para participar completamente el plomo al estado de sulfato, se ha de evaporar la solución, después de la adición de H_2SO_4, hasta que aparezcan humos de SO_3. En esta operación se eliminan los ácidos volátiles tales como HNO_3, o HCl, que tienen una acción disolvente

sobre $PbSO_4$. Una vez fría, se trata la mezcla con agua, quedando prácticamente separado todo el plomo al estado de $PbSO_4$. Los álcalis cáusticos y las soluciones acuosas concentradas calientes de acetato o tartrato amónico disuelven fácilmente el sulfato de plomo. Se puede precipitar el sulfato de plomo de estas soluciones añadiendo ácido sulfúrico diluido.

$$PbSO_4 + 3OH^- \leftrightarrow Pb(OH)_3^- + SO_4^{2-}$$

$$PbSO_4 + 2C_2H_3O_2^- \leftrightarrow Pb(C_2H_3O_2)_2 + SO_4^{2-}$$

La solución de $PbSO_4$ en acetato amónico es debida a la formación de $Pb(C_2H_3O_2)_2$, el cual está muy poco ionizado en presencia de exceso de ión acetato. Con H_2SO_4 diluido, la reacción anterior tiene lugar en sentido contrario, precipitándose $PbSO_4$. De la solución de $PbSO_4$ en $NH_4C_2H_3O_2$, el cromato potásico precipita $PbCrO_4$ (véase más adelante).

El $PbSO_4$ se transforma rápidamente en el correspondiente carbonato al hervirlo con una solución concentrada de Na_2CO_3.

$$PbSO_4 + CO_3^{2-} \leftrightarrow PbCO_3 + SO_4^{2-}$$

El $PbCO_3$ es más insoluble que el $PbSO_4$; la solubilidad del primero es $6x10^{-4}$g/l. Por tanto, en presencia de exceso de CO_3^{-2}, la reacción tiene lugar hacia la derecha. Se utiliza esta reacción para conseguir la disolución del PbSO4, cuando se halla mezclado con otras sustancias insolubles.

El cromato potásico precipita cromato de plomo, $PbCO_4$, amarillo, fácilmente soluble en hidroxido sódico, soluble con dificultad en ácido nítrico diluido, pero insoluble en amoniaco y en ácido acético. Es solo muy poco soluble en agua ($2x10^{-4}$g/l).

$$Pb^{2+} + CrO_4^{-2} \leftrightarrow PbCrO_4$$

De la solución de PbSO4 en acetato amónico, el cromato potásico precipita cuantitativamente PbCrO4.

$$Pb(C_2H_3O_2)_2 + CrO_4^{-2} \leftrightarrow PbCrO_4 + 2C_2H_3O_2^-$$

El sulfuro de hidrógeno precipita PbS negro de solucione neutra, alcalina o ligeramente ácida.

$$Pb^{2+} + H_2S \leftrightarrow PbS + 2H^+$$

En las soluciones que contienen mucho HCl, el sulfuro de hidrógeno o no precipita o bien lo produce un precipitado rojo de sulfocloruro de plomo, Pb_2SCl_2; este último se transforma gradualmente en sulfuro negro al diluir la solución y pasar más H_2S. El cambio puede efectuarse también al tratar el precipitado con sulfuro amónico. El sulfuro de plomo es insoluble en los hidróxidos alcalinos que contienen una pequeña concentración de S^{-2}. También es insoluble en lo sulfuros alcalinos y en los ácidos diluidos; pero se disuelve bien en ácido nítrico diluido y caliente con separación de azufre:

$$3x \qquad PbS \leftrightarrow Pb^{2+} + S + 3e^-$$

$$2x \qquad NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \leftrightarrow NO + 2H_2O$$

$$3PbS + 2NO_3^- + 8H^+ \leftrightarrow 3Pb^{2+} + 3S + 2NO + 4H_2O$$

La gran solubilidad del PbS en agua ($4{,}9x10^{-11}$g/l) explica porque el H_2S es un reactivo tan sensible para el reconocimiento de plomo. En una solución neutra que contenga una parte de plomo en 100.000 partes de agua, se puede reconocer el plomo mediante el H_2S.

El HNO_3 concentrado y caliente, así como el H_2O_2, oxida al PbS y lo transforman en sulfato.

El hidróxido sódico o potásico precipitan $Pb(OH)_2$ blanco:

$$Pb^{+2} + 2OH^- \leftrightarrow Pb(OH)_2$$

El hidróxido de plomo se disuelve poco en agua. La solución tiene reacción alcalina, lo que indica que el hidróxido de plomo es una base.

Reacciona con los ácidos y bases y da respectivamente Pb^{+2} e ión plúmbico, $[Pb(OH)_3]^-$.

$$Pb(OH)_2 + 2H^+ \leftrightarrow Pb^{2+} + 2H_2O \qquad (1)$$

$$Pb(OH)_2 + OH^- \leftrightarrow [Pb(OH)_3]^- \qquad (2)$$

Debido a su reacción con los ácidos y bases, el $Pb(OH)_2$, es anfótero.

Tratada la solución del plumbito con H2S, se obtiene un precipitado de PbS.

$$[Pb(OH)_3]^- + H_2S \leftrightarrow PbS + 2H_2O + OH^-$$

La reacción anterior con el H_2S es mucho más sensible para investigar el plomo que en el caso de añadir el mismo reactivo a una solución ácida porque en el primer caso es utilizable una concentración mucho mayor de $S^=$ del H_2S.

El amoniaco precipita una sal básica blanca insoluble en agua y en exceso de reactivo (distinción de Ag, Cu y Cd).

11.1.3 Mercurio:

Reacciones del ion mercurioso

El ácido clorhídrico y los cloruros solubles dan con las soluciones de las sales mercuriosas un precipitado blanco de Hg_2Cl_2 (Calomelanos) insoluble en agua y en ácido nítrico diluido, en frío. Su solubilidad en agua es de $2{,}1x10^{-3}$ gramo/litro a 18°C.

$$Hg^{2+} + 2Cl^- \leftrightarrow Hg_2Cl_2$$

La solución de amoniaco transforma los calomelanos en una mezcla de color negro, de mercurio finalmente dividido (negro) y cloroamiduro mercúrico (blanco).

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \leftrightarrow Hg(NH_2)Cl + Hg + NH_4^+ + Cl^-$$

Que es soluble en agua regia y da $HgCl_4^=$.

Igualdad para la reacción del NH3 con el HgCl2 en forma esquemática es la siguiente:

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \leftrightarrow Hg(NH_2)Cl + Hg \qquad incompleta$$

Evidentemente, se trata de una reacción redox interna, puesto que parte del Hg_2Cl_2 se oxida y parte del mismo compuesto se reduce 1. La igualdad parcial que indica la oxidación, escrita en forma esquemática es la siguiente:

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \leftrightarrow 2Hg(NH_2)Cl \qquad incompleta$$

Es obvio que esta reacción exige dos moléculas de NH_3 para dar $2Hg(NH_2)Cl$ + 2H+ se unirán a dos moles adicionales de NH_3 para dar 2 NH_4^+. Por tanto, la primera igualdad parcial se formulará así:

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \leftrightarrow 2Hg(NH_2)Cl + 2NH_4^+ + 2e^- \qquad (1)$$

Ha sido necesario añadir dos electrones en el miembro de la derecha para ajustar eléctricamente la igualdad. La segunda igualdad parcial es:

$$Hg_2Cl_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Hg + 2Cl^- \qquad (2)$$

Sumadas (1) y (2), tenemos la igualdad final:

$$2Hg_2Cl_2 + 4NH_3 \leftrightarrow 2Hg(NH_2)Cl + 2Hg + 2NH_4^+ + 2Cl^-$$

Que se puede simplificar por división de todos los miembros por acción del agua regia. El agua regia es una mezcla de HCl y HNO_3 concentrados. En esencia, es una solución que contiene una gran concentración de Cl^-, H_+ y NO_3^- oxidante. Una solución concentrada de H_2SO_4 que contuviese $NaNO_3$ y NaCl produciría el mismo efecto que el agua regia pero una solución de ácido acético que contuviera las misma ales ya no actuaría en la misma forma, porque el ácido acético no tiene una gran concentración de H+. La función del Cl^- es producir un ión complejo estable como $PtCl_6$=, $AuCl_4$-, $HgCl_4^=$ o bien un cloruro que lo

disocie muy poco, como $HgCl_2$. Como todas las reacciones producidas por el agua regia son redox, deben formularse con dos reacciones parciales, una para la oxidación y otra para la reducción. Las igualdades parciales correspondientes a la disolución de Pt, Au, Hg y HgS en agua regia son las siguientes:

$$Pt + 6Cl^- \leftrightarrow PtCl_6^{2-} + 4e^-$$

$$Au + 4Cl^- \leftrightarrow AuCl_4^- + 3e^-$$

$$Hg + 4Cl^- \leftrightarrow HgCl_4^{2-} + 2e^-$$

$$Hg + 4Cl^- \leftrightarrow HgCl_4 + 4e^-$$

En todas las anteriores igualdades parciales hay pérdida de electrones. Por consiguiente, necesitamos en cada caso un oxidante que los fije al reducirse. La función del ión nitrato es tomar los electrones cedidos; pero, como indica la igualdad final, para ello se requiere una gran concentración de H^+ . Con agua regia el producto predominante de la reducción de ión nitrato es NO. Por tanto, la igualdad parcial es la misma que daba para la reducción del ácido nítrico cuando actúa sobre el Ag_2S

$$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \leftrightarrow NO + 2H_2O$$

Combinada esta igualdad parcial con cualquiera de las igualdades anteriores, obtenemos la igualdad iónica final para la reacción del agua regia sobre el Pt, Au, Hg o HgS Antes de sumar las igualdades parciales será necesario multiplicar en cada caso cada una de ellas por un factor que iguale el número de electrones en cada igualdad. Así, para el Pt tenemos:

$$3x \qquad Pt + 6Cl^- \leftrightarrow PtCl_6^{2-} + 4e^-$$

$$4x \quad NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \leftrightarrow NO + 2H_2O$$

$$3Pt + 4NO_3^- + 18Cl^- + 16H^+ \leftrightarrow 3PtCl_6^{2-} + 4\,NO + 8H_2O$$

Igualdad para la solución del Hg (NH_3) Cl + Hg en agua regia. Como esta es una mezcla de dos sustancias, debemos considerar la acción del disolvente sobre cada componente por separado. Para la solución del Hg tenemos:

$$3x \qquad Hg + 4Cl^- \leftrightarrow HgCl_4^- - 2e^-$$

$$2x \qquad NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \leftrightarrow NO + 2H_2O$$

$$3Hg + 2NO_3^- + 8H^+ + 12Cl^- \leftrightarrow 3HgCl_4^- + 2NO + 4H_2O$$

Del mismo modo, para la solución del Hg(NH_2)Cl, tenemos:

$$Hg(NH_2)Cl + 3Cl^- \leftrightarrow HgCl_4^{2-} + \frac{1}{2}\,N_2 + 2H^+ + 3e^-$$

$$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \leftrightarrow NO + 2H_2\,O$$

$$Hg(NH_2)Cl + 3Cl^- + NO_3^- + 2H^+ \leftrightarrow HgCl_4^{2-} + \frac{1}{2}\,N_2 + NO + 2H_2O$$

Igualdades para las reacciones comprendidas en el ensayo para confirmar el mercurio.

El sulfuro de hidrogeno con soluciones de sal mercuriosa da un precipitado negro formado por una mezcla de sulfuro mercúrico, HgS,

y mercurio finamente dividido. Se puede suponer que primeramente se forma sulfuro mercurioso, pero que se descompone rápidamente.

$$Hg_2^{2+} + H_2S \leftrightarrow Hg_2S + 2H^+$$

$$Hg_2S \leftrightarrow HgS + Hg$$

El amoniaco precipita mezclas de color negro, de mercurio y sales amidomercuriales.

$$2Hg_2(NO_3)_2 + 4NH_2 + H_2O \leftrightarrow (HgNH_2NO_3)(HgO) + 2Hg + 3NH_4^+ + 3NO_3^-2$$

La acción del NH3 sobre el Hg2Cl2 ha sido tratada en 1.

Los hidróxidos alcalinos producen un precipitado negro de Hg2O insoluble en exceso de precipitante.

$$2Hg^+ + 2OH^- \leftrightarrow Hg_2O + H_2O$$

Los reductores, como FeSO4 o SnCl2, reducen rápidamente las sales mercuriosas a mercurio metálico.

$$Hg_2^{2+} + Sn^{+2} + 6Cl^- \leftrightarrow 2Hg + [SnCl_6]^{2-}$$

Reacciones del ion mercúrico

El Sulfuro de Hidrógeno, haciéndole pasar a través de una solución de HgCl, produce un precipitado, al principio de color blanco, después amarillo pardo y finalmente negro. Estos precipitados intermedios de colores claros son mezclas de $HgCl_2$ y HgS en proporciones variables. Son solubles en ácido nítrico y se convierte en HgS al continuar al

tratamiento con HS al continuar al tratamiento con H_2S o con sulfuro alcalino.

$$3HgCl_2 + 2H_2S \leftrightarrow (HgCl_2 2HgS) + 4H^+ + 4Cl^-$$

$$HgCl_2 - 2HgS + H_2S \leftrightarrow 3HgS + 2H^+ + 2Cl^-$$

De todos modos, los compuestos de mercurio, el sulfuro es el que menos se disuelve en agua (la solubilidad es aproximadamente 4.6 X 10^{-25} g x lt).

Por esta razón, todos los compuestos mercúricos se pueden convertir en el sulfuro a causa de producir el último la menor concentración Hg^{+2}. El sulfuro mercúrico bien lavado libre de cloruros solubles o de ácido clorhídrico, es prácticamente insoluble en ácido nítrico diluido e hirviendo (distinción y método de separación del Pb, Bi, Cu, Cd). También es insoluble en HCl y H_2SO_4 diluidos.

Se disuelve medianamente en soluciones de K_2S o Na_2S o en KOH que contenga S^{2-}, por formarse el complejo $[HgS_2]^{2-}$.

$$HgS + S^{-2} \leftrightarrow [HgS_2]^{-2}$$

Por dilución, expuesto al aire o con ácidos, el HgS se precipita.

$$[HgS_2]^{2-} + H_2O \leftrightarrow HgS + HS^- + OH^-$$

$$[HgS_2]^{2-} + 2H^+ \leftrightarrow HgS + H_2S$$

El sulfuro mercúrico se disuelve fácilmente en agua regia, agua de bromo, agua de cloro o una mezcla de HCl y de $KClO_3$.La reacción con el agua regia es la siguiente:

$$3x \qquad HgS + 4Cl^- \leftrightarrow HgCl_4^{-2} + S + 4e^-$$

$$4x \qquad NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \leftrightarrow NO + 2H_2O$$

$$3HgS + 12Cl^- + 4NO_3^- + 16H^+ \leftrightarrow 3[HgCl_4]^{-2} + 4NO + 8H_2O + 3S$$

Cloruro estannoso. - La adición de este reactivo en pequeñas cantidades produce, $HgCl_2$, un precipitado blanco de Hg_2Cl_2.

$$2HgCl_2 + 2e^- \leftrightarrow Hg_2Cl_2 + 2Cl^-$$

$$Sn^{+2} + 6Cl^- \leftrightarrow SnCl_6^{-2} + 2e^-$$

$$2HgCl_2 + Sn^{+2} + 4Cl^- \leftrightarrow Hg_2Cl_2 + (SnCl_6)^{-2}$$

Por adición del $SnCl_2$, el precipitado blanco de Hg_2Cl_2 (hexacloro estannico) se reduce a precipitado gris de mercurio metálico.

$$Hg_2Cl_2 + 2\,e^- \leftrightarrow 2Hg + 2Cl^-$$

$$Sn^{2+} + 6Cl^- \leftrightarrow SnCl_6^{2-} + 2e^-$$

$$H_2Cl_2 + Sn^{+2} + 4Cl^- \leftrightarrow 2Hg + SnCl_6^{-2}$$

El hidróxido sódico o potásico. - Añadido en pequeñas cantidades produce una sal básica pardo rojiza, que por más adición de reactivo se transforma en HgO amarillo. El precipitado es insoluble en exceso de reactivo, pero se disuelve fácilmente en ácidos.

$$Hg^{+2} + 2OH^- \leftrightarrow HgO + H_2O$$

Como ocurre en la plata, probablemente se forma primero el hidróxido, pero por ser inestable se descompone en óxido y agua. En presencia de sales amónicas, el hidróxido sódico da un precipitado blanco semejante al producido por el NH_3.

El hidróxido de amonio. - Con soluciones de cloruro mercúrico produce un precipitado blanco de cloroamiduro mercúrico, soluble en ácidos.

$$HgCl_2 + 2NH_3 \leftrightarrow Hg(NH_2)Cl + NH_4^+ + Cl^-$$

Con el $Hg(NO_3)_2$ se forma un precipitado blanco, que tiene la fórmula: $HgNO_3NH_2.HgO$

El yoduro potásico. - Añadido en pequeña cantidad a una solución de iones mercúricos precipita el HgI_2, dando color rojo.

$$Hg^{2+} + 2I^- \leftrightarrow HgI_2$$

El precipitado es soluble en exceso de reactivo con formación de complejo: $(HgI_4)^{-2}$

$$HgI_2 + 2I^- \leftrightarrow [HgI_4]^{-2}$$

El Cu, Zn, y Fe metálicos. - Todos ellos situados encima del Hg en la serie de F.E.M, precipitación de mercurio metálico.

$$Hg^{2+} + Cu \leftrightarrow Hg + Cu^{2+}$$

Algunas veces se utiliza la reacción anterior como ensayo para comprobar el mercurio. Se deja actuar varios minutos una gota de disolución que contenga Hg^{+2} o Hg_2^{+2} sobre un trozo de chapa de cobre limpio y brillante.

Después se seca y se frota el depósito con un paño y si hay Hg, la especie se vuelve de color blanco argentino, debido a la formación de amalgama de Cu.

Ensayo por vía seca para el Hg. - Si hay una mezcla seca de una sal mercúrica y Na_2CO_3 se calienta en un tubo cerrado por un extremo, el vapor de mercurio se desprende y se condensa en forma de espejo blanco de plata, en las porciones superiores del tubo.

11.1.4 Bismuto:

Reacciones del ion bismuto.

El hidróxido sódico potásico y el amoniaco. - Precipitan $Bi(OH)_3$ blanco, insoluble en exceso de solución de NaOH o KOH, en frío (diferencia de Sb y Sn). También es soluble en un exceso de NH_3 (distinción y método de separación del Cu^{+2} y Cd^{+2}).

$$Bi^{3+} + 3(OH)^- \leftrightarrow Bi(OH)_3$$

El sulfuro de hidrógeno. - Con los iones bismuto produce un precipitado negro - pardo de Bi_2S_3.

$$2Bi^{3+} + 3H_2S \leftrightarrow Bi_2S_3 + 6H^+$$

El sulfuro de bismuto es insoluble en ácidos diluidos, en frío, y en solución de KOH), pero se disuelve en ácido nítrico diluido hirviendo y en HCl concentrado caliente.

$$(1\times) \qquad Bi_2S_3 \leftrightarrow 2Bi^{+3} + 3S + 6e^-$$

$$(2\times) \qquad NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \leftrightarrow NO + 2H_2O$$

$$Bi_2S_3 + 2NO_3^- + 8H^+ \leftrightarrow 2Bi^{+3} + 3S + 2NO + 4H_2O$$

El estannito sódico. - (Preparado por adición del NaOH a $SnCl_2$ hasta que se disuelva el precipitado primeramente formado) reduce los iones bismuto, así como sus compuestos y da un precipitado negro de bismuto metálico.

$$(2\times) \qquad Bi(OH)_3 + 3e^- \leftrightarrow Bi + 3(OH)^-$$

$$3\times) \qquad Sn(OH)_3 + 3(OH)^- \leftrightarrow Sn(OH)_6^- + 2e^-$$

$$2Bi(OH)_3 + 3Sn(OH)_3^- + 3OH^- \leftrightarrow 2Bi + 3Sn(OH)_6^{-2}$$

11.1.5 Cobre:

Reacciones del ión cúprico

El amoniaco. -Añadido en cantidad muy pequeña y en solución muy diluida precipita una sal básica azul claro, fácilmente soluble en exceso de reactivo, dando una solución oscura, debido a la formación del ión complejo $[Cu(NH_3)_4]^{++}$.

$$2Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 2NH_3 + 2H_2O \leftrightarrow Cu_2(OH)_2SO_4 + 2NH_4^+$$

$$Cu_2(OH)_2SO_4 + 8NH_3 \leftrightarrow 2[Cu(NH_3)_4]^{+2} + SO_4^{2-} + 2OH^-$$

En presencia de sales amoniacas o ácido libre, puede ser tan reducida en ionización de OH^-, que se obtiene la solución azul sin formación intermedia de la sal básica.

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + 2NH_3 \leftrightarrow 2[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O$$

Tanto el compuesto con el agua como en el complejo amoniaco.

Como el azul se produce en soluciones muy diluidas de Cu^{+2}, con frecuencia se emplea la reacción con el NH_3, para el ensayo de iones cobre, excepto cuando se halla en pequeñas cantidades. Los iones níquel con NH_3 dan una solución azul rojiza, pero el color es menos intenso. En algunos casos que también se encuentre él Ni^{+2}, es preferible usar el ferrocianuro o un clavo de hierro para el ensayo de cobre.

El hidróxido de sodio. -Produce un precipitado gelatinoso azul claro de $Cu(OH)_2$ Hervida la mezcla, el precipitado se forma el CuO (NEGRO).

$$Cu^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow Cu(OH)_2$$

$$Cu(OH)_2 \leftrightarrow CuO + H_2O$$

El hidróxido cúprico se disuelve en gran exceso de solución concentrada de NaOH, y se obtiene una solución azul. Esta es debida bien a la formación del ión complejo $[Cu(OH)_4]^{-2}$ a la acción de peptizante del NaOH concentrado, sobre el hidróxido de cobre, haciendo que este forme una suspensión coloidal. En presencia de suficiente cantidad de tartrato, citrato o arsenito, el NaOH no precipita, dando lugar a una solución azul oscuro.

El sulfuro de hidrogeno. - En soluciones de iones cúpricos produce un precipitado negro de CuS, insolubles en ácidos diluidos y en solución de KOH con una pequeña concentración de ión sulfuro. Es algo soluble en sulfuro amónico, sobre todo en caliente y si contiene algo de disulfuro S_2^{2-}. El sulfuro sódico, libre de poli sulfuro, no disuelve apreciablemente al CuS aun en caliente. El sulfuro de cobre es insoluble en ácido sulfúrico diluido y caliente (distinción del Cd).

Recién precipitado, se disuelve fácilmente en cianuro potásico. El ácido nítrico diluido hirviente es el disolvente más apropiado para el CuS.

$$3CuS + 2NO_3^- + 8H^+ \leftrightarrow 3Cu^{2+} + 4H_2O + 2NO + 3S$$

Expuesto al aire, estando húmedo, el CuS se oxida fácilmente a $CuSO_4$, por lo que el precipitado se ha de lavar con agua que contenga un poco de H_2S.

El ferrocianuro potásico. - Da un precipitado pardo-rojizo de ferrocianuro cúprico.

$$2Cu^{2+} + [Fe(CN)_6]^{-4} \leftrightarrow Cu_2[Fe(CN)_6]$$

El precipitado es insoluble en ácidos diluidos, pero soluble en NH_3, con la formación de una solución azul. El hidróxido potásico es la más sensible en los ensayos corrientes de iones cobre; con soluciones muy diluidas, el reactivo da una coloración rojiza.

Los metales. - Situados encima del cobre en la serie F.E.M reducen los iones cúpricos, aquel se recubre de un depósito rojizo de cobre metálico.

El yoduro potásico. - Produce un precipitado blanco de CuI, con separación de yodo; este comunica a la solución de color pardo.

$$2Cu^{2+} + 4I^{-} \leftrightarrow 2CuI + I_2$$

Coloración a la llama. - Las sales de cobre calentadas en la llama Bunsen, le comunica una coloración verde o azul, que se intensifica si la solución tiene HCl

11.1.6 Cadmio:

Reacciones del ion cadmio

El hidróxido potásico o sódico. - Precipita $Cd(OH)_2$ blanco, insoluble en el exceso de reactivo.

$$Cd^{2+} + 2OH^{-} \leftrightarrow Cd(OH)_2$$

El amoniaco. - Produce $Cd(OH)_2$, blanco soluble en exceso de reactivo (distinción Pb, Bi), con formación de ion complejo $[Cd(NH_3)_4]^{+2}$.

$$Cd(OH)_2 + 4NH_3 \leftrightarrow [Cd(NH_3)_4]^{2+} + 2(OH)^{-}$$

El sulfuro de hidrogeno. - Produce un precipitado Amarillo de CdS a partir de soluciones que no sean demasiadas acidas. El precipitado es prácticamente insoluble en ácidos minerales, en frio de concentración de 03 M, así como en sulfuro antimónico y en hidróxidos alcalinos. Es también insoluble en cianuro potásico (distinción del CuS). El CdS se disuelve con facilidad en soluciones concentradas de cloruro, bromuro, y yoduros alcalinos, más fácilmente en el último, por formarse iones complejos. Se disuelve en H_2SO_4 diluido y caliente (Distinción del CuS), y es fácilmente soluble en ácido nítrico diluido e hirviendo, con separación de azufre.

$$3CdS + 2NO_3^- + 8H^+ \leftrightarrow 3Cd^{2+} + 2NO + 4H_2O + 3S$$

El color, la descomposición, así como el tamaño de las partículas del precipitado varían con las condiciones de acidez y la temperatura de la solución. En las soluciones en frio alcalinas, neutras y ligeramente acidas se forma CdS de color amarillo claro. Aumentada la acides y la temperatura, se forman precipitados que varía de color desde amarillo-anaranjado al rojo. Al ser lavado con agua, el CdS tiene tendencia a adquirir el estado coloidal y pasar a través del filtro; por esta razón, el precipitado se ha de lavar con agua conteniendo un electrolito, tal como nitrato amónico.

El cianuro potásico. - Con soluciones de iones cadmio da un precipitado blanco de $Cd(CN)_2$, fácilmente soluble en exceso de reactivo, con formación del ión complejo $[Cd(CN_4)]^{-2}$.

$$Cd^{+2} + 2CN^- \leftrightarrow Cd(CN)_2$$

$$Cd(CN)_2 + 2CN^- \leftrightarrow [Cd(CN_4)]^{-2}$$

La constante de ionización de $[Cd\ (CN_4)]^{-2}$ es 1.4×10^{-17},mientras la de $[Cu(CN)_3]^{-2}$ es 0.5×10^{-27}.Por consiguiente , el primero produce una concentración mayor de cationes sencillos que el complejo de cobre .Como consecuencia , si se pasa H_2S a través de una solución de complejo de cianurado de cadmio , se obtiene un precipitado de CdS (distinción y método de separación del Cu), a pesar del hecho de que la constante del producto de solubilidad del CdS es numéricamente mayor que la del CuS o Cu_2,S.

$$Cd[(CN)_4]^{2-} + H_2S \leftrightarrow CdS + 2HCN + 2CN^-$$

Al llevar a cabo esta separación del Cd del Cu en el análisis sistemático, a veces se obtiene un precipitado rojo cristalino si no hay cadmio, al pasar H2S a través de la solución cianurada.

11.1.7 Arsénico:

Reacciones de los compuestos arsenioso:

El sulfuro de hidrogeno. - Al pasar por una solución acida de un arsenito da un precipitado amarillo de As_2S_3

$$2\ HAsO_2\ + 3H_2S \leftrightarrow As_2S_3 + 4H_2O$$

El sulfuro arsenioso, es insoluble en HCl:12M, en caliente (diferencia y método de separación de Sb_2S_3 y SnS_2). Una solución de amoniaco o de hidróxido sódico o potásico disuelve fácilmente al As_2S_3. De la solución en KOH puede obtenerse arsenito potásico $KAsO_2$, y tio arsenito potásico $KAsS_2$.

Por consiguiente, la solución en KOH contiene los iones AsO_2^- y AsS_2^- .

$$2As_2S_3 + 4(OH)^- \leftrightarrow AsO_2^- + 3AsS_2 + 2H_2O$$

De esta solución, el HCl precipita al As_2S_3 en virtud de la reacción en sentido contrario:

$$AsO^{2-} + 3AsS^{2-} + 4H^+ \leftrightarrow 2As_2S_3 + 2H_2O$$

La solubilidad de los sulfuros de As, Sb, Sn (ico) en solución de KOH tiene gran importancia analítica, porque este hecho se utiliza para separar estos metales de todos los demás que integran el grupo 2, excepto el mercurio. Cuando el As_2S_3 se disuelve en KOH, se obtiene una solución que contiene una mezcla de AsS_2^- y AsO_2^- en equilibrio.

Reacciones de los compuestos arsénico

Sulfuro de hidrógeno. - Cuando se hace pasar H_2S por una solución en frío, y ligeramente ácida de un arsenito, parte del arsénico se separa y forma un precipitado denso, constituido por una mezcla de $As_2S_3^+$ S. Primeramente el H_2S reacciona con el ión $H_2AsO_4^-$ para formar el tioarseniato, $H_2AsO_3S^-$; el cual en presencia del ión hidrógeno se descompone lentamente dando $HAsO_2$, H_2O y S. Después el H_2S reacciona con HAsO2 de modo usual y da As_2S_3.

Las igualdades para estas reacciones son las siguientes:

$$H_2AsO_4 + H_2S \leftrightarrow H_2AsO_3S^- + H_2O \qquad (1)$$

$$H_2AsO_3S^- + H^+ \leftrightarrow HAsO_2 + H_2O + S \quad (2)$$

$$HAsO_2 + 3H_2S \leftrightarrow As_2S_3 + 4H_2O \qquad (3)$$

La combinación de las igualdades (1) y (2) muestran claramente que la primera acción del H_2S es reducir al arsénico pentavalente a trivalente. Esta reacción se verifica muy lentamente, pero se puede acelerar por aumento de la temperatura y la concentración del ión hidronio de la solución. Si la del HCl es grande, la corriente del H_2S es rápida, y la solución está fría, todo el arsénico puede precipitarse en forma de As_2S_3.

$$2H_2AsO^- + 5H_2\,S + 2H^+ \leftrightarrow As_2\,S_5 + 8H_2O$$

Cuando en las mismas condiciones de acidez se calienta la solución y luego se trata con una rápida corriente de H_2S, se obtiene una mezcla de As_2S_5 y As_2S_3.

El pentasulfuro de arsénico es amarillo, análogamente al trisulfuro insoluble en HCl^-12M, pero soluble en amoniaco, hidróxidos y sulfuros alcalinos y en carbonato amónico.

11.1.8 Antimonio:

Reacciones de los compuestos antimonioso

El sulfuro de hidrógeno. - Pasada a través de una solución no demasiada fuertemente ácida precipita Sb_2S_3 (rojo -anaranjado).

$$2SbCl_6^{3-} + 3H_2S \leftrightarrow Sb_2S_3 + 6H^+ + 12Cl^-$$

Como indica esta igualdad, una gran concentración de iones de hidronio evitará la precipitación, o será causa de que esta sea incompleta. El ácido

clorhídrico (12 M) disuelve fácilmente al sulfuro de antimonio (diferencia y método de separación de As_2S_3 y HgS.)

$$Sb_2S_3 + 6H^+ + 12Cl^- \leftrightarrow 2SbCl_6^{3-} + 3H_2S$$

Análogamente al As_2S_3, el sulfuro de antimonio es soluble en solución de KOH y da una mezcla en equilibrio $Sb(OH)_4^-$ y SbS_4^- (iones antimonito y tioantimonito)

$$2Sb_2S_3 + 4(OH)^- \leftrightarrow Sb(OH)_4^- + 3SbS_2^-$$

Al acidular la solución se verifica la anterior reacción en sentido contrario, y se precipita Sb_2S_3:

$$Sb(OH)_4^- + 3SbS_2^- + 4H^+ \leftrightarrow 2Sb_2S_3 + 4H_2O$$

El estaño metálico añadido a una solución de antimonio en cualquier estado de oxidación precipita antimonio en forma de polvo negro. La acción se puede acelerar si se introduce en la solución un pedazo de lámina de platino, sobre la cual se coloca un trozo de estaño que forman un par de Sn-Pt. En estas condiciones se obtiene rápidamente sobre la lámina de Platino un depósito negro azabache de antimonio metálico.

$$2x \qquad SnCl_6^{3-} + 3e^- \leftrightarrow Sb + 6Cl^-$$

$$3x \qquad Sn \leftrightarrow Sn^{+2} + 2e^-$$

$$2SnCl_6^{3-} + 3Sn \leftrightarrow 2Sb + 3Sn^{3+} + 12Cl^-$$

Hierro si se calienta una solución de antimonio, acidulada con ácido clorhídrico, con un clavo de hierro brillante, todo el antimonio se precipitará en forma de copos negros (diferencia del estaño). Si la solución antimonio contiene mucho estaño, al estado de $SnCl_6^{-3}$, este se reducirá primero, de modo que no se precipitará antimonio, o en caso de hacerlo será poco.

Reacciones de los compuestos antimónicos

Sulfuro de hidrogeno. - De las soluciones mediamente acidas de $SbCl_5$, el sulfuro de hidrogeno precipita Sb_2S_5 de color rojo anaranjado.

$$2SbCl_6 + 5H_2S \leftrightarrow Sb_2S_5 + 10H^+ + 12Cl^-$$

El HCl concentrado disuelve el precipitado y da $SbCl_6^{-3}$ desprendimiento de H_2S y separación se S.

$$(1\times) \qquad Sb_2S_5 + 12Cl^- + 10H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2SbCl_6^{-3} + 5H_2S$$

$$(2\times) \qquad H_2S \leftrightarrow 2H^+ + S + 2e^-$$

$$Sb_2S_5 + 12Cl^- + 6H^+ \leftrightarrow 2SbCl_6^{3-} + 3H_2S + 2S$$

El pentasulfuro de antimonio se parece al trisulfuro por ser soluble también en los álcalis cáusticos. Pero no se disuelve en el carbonato amónico (diferencia del trisulfuro).

$$Sb_2S_5 + 6(OH)^- \leftrightarrow SbS_4^{3-} + SbO_3S^{-3} + 3H_2O$$

El yoduro de potasio. -En solución clorhídrica reduce a $SbCl_6^-$ a $SbCl_6^{3-}$ y deja yodo libre (diferencia de los compuestos antimoniosos):

$$SbCl_6^- + 2I^- \leftrightarrow SbCl_6^{3-} + I_2$$

11.1.9 Estaño:

Reacciones de los compuestos estannosos:

El hidróxido sódico, el amoniaco, o el carbonato sódico. - Da un precipitado blanco de $Sn(OH)_2$.

$$Sn^{2+} + 2(OH)^- \leftrightarrow Sn(OH)_2$$

$$Sn^{2+} + CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow Sn(OH)_2 + CO_2$$

El hidróxido estannoso es anfótero, puesto que se disuelve lo mismo en el exceso de Na(OH) que en el HCl.

$$Sn(OH)2 + (OH)^- \leftrightarrow Sn(OH)_3^-$$

$$Sn(OH)_2 + 2H^+ \leftrightarrow Sn^{+2} + 2H_2O$$

Sulfuro de hidrógeno. - De las soluciones que son medianamente ácidas (HCl: 0.3 M), el H_2S da un precipitado pardo de SnS:

$$Sn^{+2} + H_2S \leftrightarrow SnS + 2H^+$$

El sulfuro estannoso es soluble en HCl concentrado (diferencia de As_2S_3 y HgS), pero es prácticamente insoluble en KOH. Por esta razón, si se emplea KOH para separar los subgrupos del grupo 2, el estaño debe oxidarse a ión estannico antes de precipitarse por H_2S. Sin embargo el

SnS es soluble en polisulfuro amónico $(NH_4)_2$. Es insoluble tanto en NH_3, como en $(NH_4)_2CO_3$.

Cinc metálico. - Reduce a los iones estannoso y de cloro estannato a estaño metálico, el cual se deposita sobre el cinc en forma de masa esponjosa.

$$Zn + Sn^{2+} \leftrightarrow Zn^{2+} + Sn$$

$$2Zn + SnCl_6^{2-} \leftrightarrow 2Zn^{2+} + Sn + 6Cl^-$$

La solución no debe contener una concentración demasiado grande H3O+, porque este disuelve fácilmente al estaño metálico.

$$Sn + 2H^+ \leftrightarrow 2Zn^{2+} + Sn + 6Cl^-$$

Reacciones de los compuestos estannicos

Los álcalis cáusticos, amoniaco y carbonato sódico. -Producen un precipitado blanco gelatinoso de hidróxido estannico $Sn(OH)_4$, el cual desecado sobre H_2SO_4 concentrado, se transforma en H_2SnO_3 (ácido estannico).El precipitado se disuelve en exceso de hidróxidos alcalinos, así como en soluciones de Na_2CO_3.

Es también soluble con ácidos con tal de que estos contengan un anión capaz de formar un ión complejo con el Sn, por ejemplo, el Cl^-.

$$SnCl_6^{2-} + 4(OH)^- \leftrightarrow Sn(OH)_4 + 6Cl^-$$

$$Sn(OH)_4 + 2(OH)^- \leftrightarrow Sn(OH)_6^{2-} \ (ión\ estannato)$$

$$Sn(OH)_4 + 6Cl^- + 4H^+ \leftrightarrow Sn(Cl)_6^{2-} + 4H_2O \ \ (ión\ cloroestannato)$$

Sulfuro de hidrogeno. - Con soluciones acidas (que no excedan de HCl: 0.3 M), el H_2S produce un precipitado amarillo claro de sulfuro estannico (SnS_2), con algo de $Sn(OH)_4$. Con soluciones diluidas la precipitación tiene lugar lentamente, debido a la tendencia del SnS_2 a formar un sol. Por calor o por adición de una sal a la solución, se acelera la precipitación.)

$$SnCl_6^{2-} + 2H_2S \leftrightarrow SnS_2 + 4H^+ + 6Cl^-$$

El sulfuro estannico se disuelve fácilmente en HCl a 6M (diferencia de As_2S_3 y HgS y método de separación de los mismos.)

$$SnS_2 + 4H^+ + 6Cl^- \leftrightarrow SnCl_6^{-2} + 2H_2S$$

También se disuelve en solución de KOH y forma una mezcla en equilibrio de iones estannato $Sn(OH)_6^{-2}$ y tioestannato SnS_3^{2-}

El sulfuro estannico no es precipitado por H_2S en presencia de mucho ión oxalato, por formarse un ión complejo estable (diferencia del antimonio y método de separación del mismo.) Cuando se caliente fuertemente en contacto con el aire, el SnS_2 se transforma cuantitativamente en SnO_2.

El hierro metálico. - Añadido a una solución clorhídrica de $SnCl_6^{-2}$, reduce a este ión en estannoso.

$$SnCl_6^{2-} + 2e^- \leftrightarrow Sn^{+2} + 6Cl^-$$

$$Fe \leftrightarrow Fe^{+2} + 2e^{-}$$

$$SnCl_6^{2-} + Fe^{+2} \leftrightarrow Sn^{+2} + Fe^{+2} + 6Cl^{-}$$

11.2 Metales del grupo 3

Aluminio, cromo, hierro, níquel, cobalto. Magnesio y Cinc

11.2.1 Metales del grupo 3A

Al^{+3}, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Cr^{+3}

11.2.2 Aluminio:

Reacciones del ión aluminio:

El amoniaco produce un precipitado blanco gelatinoso de $Al(OH)_3$

$$Al^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \leftrightarrow Al(OH)_3^{-} + 3NH_4 \ +$$

$$Al(H_2O)_6^{+3} + 3NH_3 \leftrightarrow Al(OH)_3 + 3NH_4 \ + \ + 3H_2O$$

Una pequeña porción del precipitado permanece disuelta en forma de hidróxido alumínico coloidal. Esta forma se denomina hidróxido alumínico. Cuando se hierve esta solución o por adición de una sal soluble, tal como NH_4Cl, el sol, se coagula y da un precipitado de $Al(OH)_3$ conocido como hidróxido alumínico gel. El hidróxido alumínico es ligeramente soluble en exceso de NH_3, y se disminuye el efecto disolvente de éste por la presencia de sales amónicas (efecto del ión común). Por tanto, para precipitar completamente $Al(OH)_3$ con

amoniaco, la solución de aluminio debe contener alguna sal amónica, el NH_3 se añade en ligero exceso y hierve la mezcla hasta que solo se perciba en el líquido un olor débil del reactivo .El $Al(OH)_3$, es anfótero recién precipitado, se disuelve fácilmente en ácidos y bases fuertes. La solubilidad del $Al(OH)_3$r (esto es cierto para otros muchos hidróxidos anfóteros, precipitados) en ácidos está influenciada por el tratamiento a que ha sido sometido después de la precipitación. Así, el precipitado filtrado, puesto en contacto prolongado con aire, agua o una solución salina hace que sea difícilmente soluble en ácidos,) Para conseguir su disolución es necesario un largo tratamiento con ácido concentrado y caliente. El $Al(OH)_3$ en contraste con los hidróxidos de Ni, Co y Zn , no forma cationes complejos con NH_3 esta diferencia se utiliza con frecuencia para su separación.

El hidróxido sódico o potásico precipita $Al(OH)_3$, soluble en exceso de reactivo, con formación de potasios.

$$Al(OH)_3 + OH^- \leftrightarrow [Al(OH)_4]^-$$

El $Al(OH)_3$ puede considerarse como un complejo molecular de fórmula $Al(OH)3\ (H_2O)_3$ que contiene grupos hidroxilo y moléculas de agua. Los primeros, por su capacidad de asociarse a protones, comunican propiedades básicas al compuesto, mientras que las segundas, debido a su capacidad de disociar protones, le comunican a su vez propiedades ácidas.

La reacción anterior es reversible. Cualquier reactivo que disminuya suficientemente la concentración de OH^- de la solución hará que se verifique teóricamente la reacción en sentido contrario con la

consiguiente precipitación de $Al(OH)_3$. De acuerdo con esto vemos que por adición de cantidades adecuadas de un ácido, como HCl o H_2S, o una sal amónica como NH_4Cl, se precipita hidróxido de aluminio. Por adicción hidrosa de HCl a la solución de aluminato se precipita $Al(OH)_3$.

$$[Al(OH)_4]^- + H^+ \leftrightarrow Al(OH)_3 + H_2O$$

Si se añade un exceso de ácido, el precipitado se disuelve.

$$Al(OH)_3 + 3H^+ \leftrightarrow Al^{3+} + 3H_2O$$

El sulfuro amónico precipita $Al(OH)_3$ y no el sulfuro. La explicación radica en que el sulfuro de amonio se hidroliza mucho en solución acuosa, y proporciona a la solución S_2, HS^-, y OH.

$$S^{2-} + H_2O \leftrightarrow HS^- + OH^-$$

$$HS^- + H_2O \leftrightarrow H_2S + OH^-$$

$$(3\times) \qquad S^{2-} + 2H_2O \leftrightarrow H_2S + 2OH^-$$

$$(2\times) \qquad Al^{3+} + 3OH^- \leftrightarrow Al(OH)_3$$

$$2Al^{3+} + 3S^{2-} + 6H_2O \leftrightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

El carbonato y cianuro sódicos también precipita $Al(OH)_3$ porque estas sales en solución acuosa, a causa de la hidrólisis, suministran iones OH^-. Así, con NaCN la reacción es:

$$(3\times) \qquad CN- + H2O \leftrightarrow HCN + OH-$$

$$Al^{3+} + 3OH^{-} \leftrightarrow Al(OH)_3$$

$$Al^{3+} + 3H_2O + 3CN^{-} \leftrightarrow Al(OH)_3 + 3HCN$$

Nota: La materia orgánica no volátil presente que contienen grupos OH, como por ejemplo los tartratos, azúcar, glicerina o almidón, impiden la precipitación del $Al(OH)_3$ por NH_3r Na_2CO_3 y $(NH_4)_2S$. Esta propiedad la presentan también el $Fe(OH)_3$ y el Cr(OH)3 y es debida probablemente a |la formación de un ión complejo estable que contiene el metal. Por lo tanto, en el análisis sistemático hay que destruir o quitar la materia orgánica antes de investigar el Al^{3+}; Fe^{3+} y Cr^{3+}.

11.2.3 Hierro:

Compuestos Ferrosos. Las sales ferrosas hidratadas son verdes y las anhídridas son blancas o amarillas. Sus soluciones acuosas son prácticamente incoloras, si son diluidas, y verdes, si son concentradas. Expuestas al aire, se oxidan para formar sales férricas básicas, que tienen color pardo y son prácticamente insolubles en agua. Las sales ferrosas corrientes son: el sulfato ferroso, $FeSO_4(H_2O)_7$r y la sal de molar , ambos reductores enérgicos.

Compuestos férricos. Las sales férricas hidratadas son amarillas o pardas; estas sales sufren hidrólisis mucho más acentuada que las sales ferrosas. En este aspecto se parecen a los compuestos de aluminio y cromo. En solución acuosa, el ión férrico es hidratado probablemente a

ión hexa-acuo férrico, $Fe(H_2O)_6^{+3}$. Sus soluciones acuosas tienen color amarillo debido a la presencia de $Fe(OH)_2$ coloidal, y la solución acuosa tiene reacción ácida porque el ión hidratado es un ácido. Las sales férricas corrientes son el cloruro férrico, $FeCl_3(H_2O)_6$ terrones amarillos: el alumbre férrico amónico $[Fe_2(SO_4)_3]$ $[(NH_4)_2SO_4]$ $(H_2O)_2$4r cristales de color violeta pálido; y el sulfato férrico, $Fe_2(SO_4)_3$, polvo blanco grisáceo.

Reacciones del ión ferroso

El amoniaco y los hidróxidos sódico o potásico añadidos a una solución neutra producen un precipitado blanco gelatinoso de $Fe(OH)_2$, que expuesto al aire se oxida rápidamente y toma primero color verde sucio, después negro y finalmente pardo-rojizo.

$$Fe^{+2} + 2OH^- \leftrightarrow Fe(OH)_2$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \leftrightarrow 4Fe(OH)_3$$

Igualmente, como ocurre con otros metales divalentes (Mn, Zn, Ni, Co, y Mg)r el ion ferroso no precipita por HNO_3, si existe suficientemente NH_4Cl, porque este, debido al efecto del ion común, disminuye la concentración del OH- a tal grado, que no se alcanza la constante del producto de solubilidad del $Fe(OH)_2$ (distinción del ion férrico). La exposición anterior es verdadera en tanto se mantiene el hierro en estado ferroso. Sin embargo, si la solución amoniacal se expone al aire, se forma primero un precipitado de hidróxido ferroso-férrico negro $Fe(OH)_2$*$Fe(OH)_3$ y eventualmente hidróxido férrico pardo-rojizo.

El sulfuro amónico precipita FeS negro fácilmente soluble en ácidos, con desprendimiento de H_2S.

$$Fe^{+2} + S^{2-} \leftrightarrow FeS$$

$$FeS + 2H^{+} \leftrightarrow Fe^{2+} + H_2S$$

Expuesto al aire el precipitado húmedo se vuelve pardo-rojizo, debido a su oxidación a sulfato férrico básico. Las soluciones muy diluidas de sal ferrosa tratadas con $(NH_4)_2S$ toman color verde, debido a la formación de FeS coloidal. La coagulación de este se puede efectuar con NH_4CI, si se calienta la mezcla a ebullición y se deja entonces la solución en reposo algún tiempo.

El ferrocianuro potásico, en ausencia completa de aire, produce un precipitado blanco de ferrocianuro ferroso potásico o ferrocianuro ferroso, que depende de las cantidades relativas de sal ferrosa, y de reactivo.

$$Fe^{2+} + 2K^{+} + [Fe(CN)_6]^{-4} \leftrightarrow K_2Fe[Fe(CN)_6]$$

$$2Fe^{2+} + [Fe(CN)_6]^{-4} \leftrightarrow Fe_2[Fe(CN)_6]$$

Sin embargo, en las condiciones atmosféricas corrientes se obtiene un precipitado azul claro, debido a la oxidación parcial. Por exposición prolongada se convierte completamente en un precipitarlo azul oscuro de Prusia.

El ferrocianuro potásico, aun con soluciones muy diluidas de sal ferrosa, produce un precipitado azul oscuro de azul Turnbull.

$$3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \leftrightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2$$

EI azul de Tunrbull es insoluble en HCl, pero se descompone por los álcalis cáusticos, con formación de hidróxido ferroso y ion ferricianuro.

$$Fe_3[Fe(CN)_6]_2 + 6OH^- \leftrightarrow 3Fe(OH)_2 + 2[Fe(CN)_6]^{3-}$$

El hidróxido ferroso se oxida rápidamente a $Fe(OH)_3$ así que los productos lineales son $Fe(OH)_3$ y $[Fe(CN)_6]^{-3}$

El cianuro potásico precipita Fe(OH) pardo, soluble en exceso de reactivo, con formación de ferrocianuro.

$$Fe^{2+} + 2CN^- \leftrightarrow Fe(CN)_2$$

$$Fe(CN)_2 + 4CN^- \leftrightarrow [Fe(CN)_6]^{-4}$$

El lincianato potásico no reacciona con el ión ferroso (distinción del ión férrico).

Reacciones del ion férrico:

El amoniaco produce un precipitado gelatinoso pardo rojizo de $Fe(OH)_3$

$$Fe^{2+} + 3NH_3 + 3H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 3NH_4^+$$

$$Fe(H_2O)_6^{3+} + 3NH_3 \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 3NH_4^+$$

La precipitación tiene lugar aun en presencia de sales amónicas (distinción de Fe (oso), Ni, Co, Mn, Zn y Mg), a causa de ser pequeña la constante del producto de solubilidad del $Fe(OH)_3$. El exceso de NH_3, no disuelve el hidróxido férrico por dos razones: primero, porque no es

anfótero en el sentido en generalmente se emplea este término (distinción del Al y Cr), segundo, porque no forma catión complejo con NH_3 (distinción del Ni, Co y Zn), El hidróxido férrico se disuelve fácilmente en ácidos.

$$Fe(OH)_3 + 3H^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + 3H_2O$$

El hidróxido fuertemente calentado pierde agua y se convierte en óxido. El Fe_2S_3 calcinado es difícilmente soluble en ácidos diluidos, pero se disuelve por tratamiento prolongado con HCl concentrado.

El hidróxido sódico o potásico también precipita hidróxido férrico, insoluble en exceso de reactivo.

El sulfuro amónico con soluciones ácidas da un precipitado consistente en FeS y S. Con soluciones alcalinas, se precipita sulfuro férrico, Fe_2S_3, negro:

$$2Fe^{3+} + 3S^{-2} \leftrightarrow Fe_2S_3$$

El precipitado se disuelve fácilmente en HCl, con separación de S y formación de Fe^{+2}.

El ferrocianuro con el ion férrico produce un precipitado azul de ferrocianuro férrico, conocido como azul de Prusia:

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \leftrightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

El precipitado es insoluble en HCI diluido pero se disuelve en ácido oxálico y en gran exceso del precipitante, con formación de una solución

azul. El azul de Prusia se descompone por los álcalis cáusticos, y de los productos $Fe(OH)_3$ y el ion ferrocianuro.

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12OH^- \leftrightarrow 4Fe(OH)_3 + 3[Fe(CN)_6]^{4-}$$

El ferrocianuro potásico se emplea corrientemente como reactivo para el reconocimiento del ion férrico, porque el precipitado formado tiene un color azul muy intenso, y es insoluble en agua y en ácidos diluidos.

El ensayo con $K_4[Fe(CN)_6]$ tiene la desventaja de que casi todos los metales, a excepción de los alcalinos, NH_4, Sr y Mg, producen precipitado con este reactivo y enmascaran los resultados del ensayo. Para hacer esta reacción es importante que la solución contenga sólo una pequeña cantidad de ácido concentrado, porque éste favorece la disociación del $[Fe(CN)_6]^{-4}$, con formación de suficiente ion ferroso para dar precipitado o coloración con el reactivo no alterado. Al ensayar mínimas cantidades de hierro debe evitarse un exceso de reactivo, pues su color amarillo enmascararía el color debido a la reacción.

El cianato potásico con el ion férrico da una solución de color rojo oscuro, debido a la formación del ion complejo $Fe[Fe(CNS)_6]^{-3}$

$$Fe^{3+} + 6CNS^- \leftrightarrow [Fe(CNS)_6]^{3-}$$

La reacción es reversible, así que la adición de exceso de reactivo aumenta la sensibilidad del ensayo. Con este reactivo se puede reconocer hasta 1 parte de hierro en 1.600.000 partes de agua. Se puede aumentar la sensibilidad de este ensayo sí se añade un poco de éter puro y se agita. El éter extrae el $Fe[Fe(CNS)_6]$ y así lo concentra.

11.2.4 Cromo:

Reacciones del ion crómico:

El amoniaco produce un precipitado gelatinoso de $Cr(OH)_3$ el cual es verde grisáceo si se parte de soluciones verdes de sales crómicas, y violeta azulado si es precipitado de soluciones violeta. El precipitado es algo soluble en exceso de reactivo con formación de una solución violeta rosa. Al hervir esta última, se precipita $Cr(OH)_3$. Recién precipitado, se disuelve fácilmente en ácidos y en hidróxido sódico.

El hidróxido sódico o potásico precipita $Cr(OH)_3$ soluble en exceso de reactivo, en frío con formación de una solución verde que contiene cromito, $Cr(OH)_4$ por ebullición de esta solución, se precipita $Cr(OH)_3$ (distinción del Al). El precipitado es anfótero y se disuelve fácilmente en los ácidos.

$$Cr^{3+} + 3OH^- \leftrightarrow Cr(OH)_3$$

$$Cr(OH)_3 + OH^- \leftrightarrow Cr(OH)_4^-$$

$$Cr(OH)_3 + 3H^+ \leftrightarrow Cr^{3+} + 3H_2O$$

El sulfuro amónico y los carbonatos y tiosulfatos alcalinos precipitan $Cr(OH)_3$ por razones semejantes a las dichas en el aluminio. El Cr_2S_3 se hidroliza completamente en solución acuosa. La presencia de compuestos orgánicos no volátiles, con grupos OH, tales como el ácido tartárico, azúcar y almidón, impiden la precipitación del hidróxido.

Los acetatos alcalinos no se precipitan con los iones cromo, ni en frío, ni hirviendo la solución. Si se parte de soluciones de sal crómica con

cantidades relativamente grandes de hierro (Fe^{3+}) y aluminio, por ebullición precipita $Cr(OH)_3$. La precipitación de los metales trivalentes de este grupo por el acetato es siempre incompleta en presencia de cromo, a menos que el hierro o el aluminio se hallen en cantidades relativamente grandes.

11.3 Metales del grupo 3b

Níquel, Cobalto, Manganeso, Cinc

11.3.1 Níquel:

Reacciones del ión níquel:

El hidróxido potásico o sódico da un precipitado gelatinoso, verde claro de hidróxido niqueloso, insoluble en exceso de reactivo.

$$Ni^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow Ni(OH)_2$$

El precipitado se disuelve fácilmente en ácidos y también en amoniaco y sales amónicas.

El amoniaco, muy diluido y añadido en pequeñas cantidades a una solución neutra exenta de sales amónicas, da lugar a una turbidez verde, debido a la formación de una sal básica.

$$Ni^{2+} + Cl^- + NH_3 + H_2O \leftrightarrow Ni(OH)Cl + NH_4^+$$

El precipitado se disuelve en exceso de reactivo, y da una solución azul rojiza, que contiene un catión complejo.

$$Ni(OH)Cl + 6NH_3 \leftrightarrow Ni(NH_3)_6^{2+} + OH^- + Cl^-$$

El amoniaco no da precipitado con las soluciones de níquel en presencia de sales amónicas, porque el efecto del ión común de éstas reduce la concentración de OH^- a tal grado, que no se llega a alcanzar la constante del P.S. del Ni(OH)Cl o del $Ni(OH)_2$. Si esta explicación es correcta, es lógico que ocurra cualquier otro hidróxido metálico cuya constante del P.S. sea mayor o ligeramente menor que la, de $Ni(OH)_2$ no precipite en presencia de suficientes sales amónicas. Experimentalmente se demuestra que de los metales divalentes corrientes el Fe^{+2}, Co^{+2}, Mn^{+2}, Zn^{+2} y Mg^{+2} pertenecen a esta clase. Por el contrario, no se impide la precipitación, en presencia de sales amónicas, de los hidróxidos de los iones trivalentes Al^{+3}, Fe^{+3}, Cr^{+3} y Mn^{+3}, porque sus constantes de P.S. son mucho menores que las de la clase primera. Muchas veces se aprovecha esta diferencia de comportamiento para secar Al, Cr, y Fe (ico) de los otros metales de este grupo.

El sulfuro de hidrógeno no precipita con soluciones de níquel que contengan ácidos minerales o mucho ácido acético. Sin embargo, si la solución contiene una cantidad relativamente grande de acetato alcalino o si la solución se alcaliniza con NH_3, el sulfuro de hidrógeno precipita completamente el níquel al estado de sulfuro de níquel hidratado, NiS negro. Con soluciones de sales neutras, sin ácido libre, solamente tiene lugar una precipitación parcial, debido a la acumulación de H_3O^+.

$$Ni^{2+} + H_2S \leftrightarrow NiS + 2H^+$$

$$Ni^{2+} + H_2S + 2C_2H_3O_2 \leftrightarrow NiS + 2HC_2H_3O_2$$

El sulfuro amónico con soluciones neutras o alcalinas precipita sulfuro de níquel hidratado, negro, en apariencia ligeramente soluble en exceso

de reactivo, particularmente en presencia de NH_3 con formación de una solución parda oscura (distinción del Co). Esta solución no es una verdadera solución, sino una suspensión coloidal de NiS. Si se hierve el sulfuro de níquel o si se acidula con ácido acético y se hierve, el coloide se coagula. La presencia de cantidades grandes de NH_4Cl impide la peptización del NiS. El sulfuro de níquel es prácticamente insoluble en HCl diluido en frío (distinción de los sulfuros de Mn, Zn y Fe). Es también insoluble en ácido acético, pero se disuelve fácilmente en ácido nítrico concentrado y caliente y en agua regia, con separación de azufre. Este generalmente se separa de la solución caliente en un estado plástico y aparece negro a causa de la presencia de algo de NiS incluido en él.

$$NiS \leftrightarrow Ni^{2+} + S + 2e^-$$

$$(2\times) \qquad NO_3^- + 2H^+ + 1e^- \leftrightarrow NO_2 + H_2O$$

$$NiS + 2NO_3^- + 4H^+ \leftrightarrow Ni^{2+} + 2NO_3 + 2H_2O + S$$

Si se continúa algún tiempo el tratamiento con ácido nítrico o agua regia, gran parte del azufre se oxida a ión bisulfato.

$$S + 4H_2O \leftrightarrow HSO_4^- + 7H^+ + 6e^-$$

$$(6\times) \qquad NO_3^- + 2H^+ + 1e^- \leftrightarrow NO_2 + H_2O$$

$$S + 6NO_3^- + 5H^- \leftrightarrow HSO_4^- + 6NO_2 + 2H_2O$$

La facilidad con que NiS se disuelve en agua regia se debe probablemente a la formación del ión complejo $[NiC_4]^-$. Al diluir la solución, este último se disocia fácilmente en Ni^{+2} y $4Cl^-$.

Los sulfuros de Ni y Co tienen la propiedad particular de no precipitar de las soluciones con HCl diluido, y sin embargo, una vez formados no se disuelven en HCl medianamente concentrado.

El comportamiento excepcional de estos sulfuros se explica en el supuesto de que cada uno de ellos existe en dos formas que tienen diferente solubilidad en los ácidos.

El sulfuro de níquel húmedo expuesto al aire, se oxida a $NiSO_4$

El dimetilglioxima da con las soluciones de níquel un precipitado voluminoso de color rojo, de níquel - dimetilglioxima.

Este es un quelato. Se observará que el par de electrones libres de cada átomo de nitrógeno de los grupos NOH forman con el níquel un enlace coordinado covalente. Este ensayo fue propuesto por Tclm Jeff, quien probó que es capaz de mostrar 1 parte de níquel en 400,000 partes de agua. No perjudican cantidades medianamente grandes de cobalto. Pero una concentración grande de iones hidronio, haría que la reacción se verifica en sentido contrario, porque la dimetilglioxima es un ácido débil. Por esta razón las soluciones ácidas de Ni^{+2} no dan esta reacción; y es costumbre alcalinizarlas con amoniaco antes de añadir la glioxima. Sin embargo, debe evitarse un exceso de amoniaco, porque el Ni^{+2} tiene una gran tendencia a formar un complejo amoniacal. Es preferible acidular la solución con ácido acético y regular con muchos iones

acetato. De esta manera la acidez de la solución puede mantenerse con una concentración pequeña que permita la precipitación cuantitativa del Ni. No obstante, al efectuar este ensayo, si existe cobalto en gran cantidad, éste se combina preferentemente con la dimotilglioxima para dar un ión complejo de color oscuro, motivo por el cual es preciso emplear un exceso de reactivo cuando se halle en presencia de cobalto.

El cianuro potásico con soluciones neutras precipita cianuro de níquel, verde, $Ni(CN)_2$ fácilmente soluble en exceso de reactivo, con formación de un ión complejo estable.

$$Ni^{2+} + 2CN \leftrightarrow Ni(CN)_2$$

11.3.2 Cobalto:

Reacciones del ion cobaltoso:

El hidróxido sódico precipita sal básica azul en soluciones, en frío. Por el calor, con exceso de base, el precipitado se transforma en hidróxido de cobalto rosa.

$$Co^{+} + Cl + OH^{-} \leftrightarrow Co(OH)Cl$$

$$Co(OH)Cl + OH^{-} \leftrightarrow Co(OH)_2 + Cl^{-}$$

El precipitado es insoluble en exceso de reactivo. Expuesto al aire, el hidróxido se vuelve pardo, debido a la oxidación (analogía con Fe^{2+}, Mn^{2+} y distinción del Ni^{2+})

El amoniaco, en ausencia de sales amónicas, produce el mismo precipitado que en la reacción anterior. Este se disuelve en exceso de

precipitante y da una solución amarillo pardusca y separación de un precipitado, en copos, verde claro. Expuesta al aire, la solución parda se vuelve rojiza, debido a la formación de un complejo con amoniaco del cobalto trivalente, tal como $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.

Las soluciones de cobalto con sales amónicas o ácido libre no precipitan con NH_3.

Como en el caso del Al, Cr y Fe, la precipitación del $Co(OH)_2$ se impide por la presencia de ácidos orgánicos no volátiles o azúcar.

El sulfuro de hidrógeno actúa de igual manera que con el níquel.

El sulfuro amónico con soluciones neutras o alcalinas da precipitado negro, de sulfuro de cobalto hidratado, CoS, el precipitado, a diferencia del NiS, no manifiesta tendencia a pasar al estado coloidal, y por lo tanto es insoluble en exceso de precipitante. La presencia de NH_4Cl favorece la precipitación. El sulfuro de cobalto es prácticamente insoluble en HCI (distinción del Mn, Zn y Fe). También es insoluble en ácido acético, pero se disuelve fácilmente en ácido nítrico concentrado y caliente y en agua regia, con separación de azufre (véanse las igualdades en la reacción 4 en Níquel).

El nitrito potásico añadido en exceso a una solución medianamente concentrada de cobalto acidulada con ácido acético, da precipitado cristalino, amarillo, de hexanitrocobaltiato potásico, $K_3[Co(NO_2)_6](H_2O)_3$](distinción y método de separación del Ni). Con soluciones diluidas el precipitado aparece al calentar la solución y dejarla en reposo algún tiempo.

$$Co^{2+} + 6NO_2^- + 3K^+ \leftrightarrow K_3[Co(NO_2)_6] + 1e^-$$

$$NO_2^- + 2HC_3H_3O_2 + 1e^- \leftrightarrow NO + H_2O + 2C_2H_3O_2^-$$

$$Co^{+2} + 7NO_2^- + 3K^+ + 2HC_2H_3O \leftrightarrow K_3[Co(NO_2)_6] + NO + H_2O + 2C_2H_3O_2^-$$

El precipitado es algo soluble en agua, pero solo ligeramente soluble en soluciones concentradas de sales potásicas (efecto del ión común). Es insoluble en alcohol y en exceso de solución de KNO_2. Por tanto, para precipitar rápidamente cobalto al estado de $K_3[Co(NO_2)_6]$ la solución de cobalto ha de concentrarse por evaporación, si contiene ácido mineral se reemplaza por el ácido acético, la solución se satura con KCI y entonces se trata con exceso de solución de KNO_2. Si luego se calienta la mezcla y se agita fuertemente, la precipitación se verifica al poco tiempo.

El cianuro potásico con soluciones neutras precipita cianuro cobaltoso, pardo claro $Co(CN)_2$, fácilmente soluble en exceso de precipitante, en frío, con formación de cobalto cianuro potásico.

$$Co^{2+} + 2CN^- \leftrightarrow Ni(CN)_2$$

$$Co(CN)_2 + 2CN^- \leftrightarrow [Ni(CN)_4]^{2-}$$

11.3.3 Manganeso:

Reacciones del ion manganeso:

El hidróxido sódico o potásico producen precipitado blanco de hidróxido manganoso, el cual rápidamente se oxida en el aire, se vuelve primero pardo y finalmente pardo oscuro (casi negro), debido a la formación de manganito manganoso. Los cambios sucesivos se representan por las reacciones siguientes:

$$Mn^{3+} + 2OH^{-} \leftrightarrow Mn(OH)_2$$

$$2Mn(OH)_2 + O_2 \leftrightarrow 2H_2MnO_3$$

$$H_2MnO_3 + Mn(OH)_2 \leftrightarrow MnMnO_3 + 2\,H_2O$$

El amoniaco añadido a una solución neutra de sal manganosa, que no contenga sal amónica, precipita $Mn(OH)_2$ de color blanco, el cual se oxida a H_2MnO_4 como en la reacción anterior.

$$Mn^{+2} + 2NH_3 + 2H_2\,O == Mn(OH)_2 + 2NH_4^{+}$$

En presencia de suficiente ion amonio, no se forma precipitado, debido a la disminución de la concentración del ion OH^-. Si se deja esta solución en reposo al aire, el Mn^{+2} se oxida lentamente y da lugar al ácido manganoso pardo, insoluble, que precipita; y si la solución se deja expuesta al aire suficiente tiempo, todo el manganeso precipita. Este comportamiento del manganeso tiende a detenerse en su separación de los metales trivalentes, Al, Cr y Fe.

El sulfuro amónico precipita sulfuro manganoso hidratado rosa claro.

$$Mn^{2+} + S^{2-} \leftrightarrow\ MnS$$

Expuesto al aire, el precipitado se vuelve pardo, debido a la oxidación. La presencia de NH_4Cl favorece la precipitación, porque el sulfuro primeramente formado es coloidal. Se disuelven fácilmente en ácidos diluidos (distinción de Ni y Co), hasta en acético (distinción Zn, así como Ni y del Co).

11.3.4 Cinc:

Reacciones del ion cinc:

El hidróxido sódico o potásico produce un precipitado gelatinoso, blanco, de hidróxido de cinc, fácilmente soluble en exceso de reactivo, con formación de un cincato (como el Al y distinción del Fe (ico) y Mn)

$$Zn^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow Zn(OH)_2$$

$$Zn(OH)_2 + 2OH^- \leftrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$$

El hidróxido de cinc es anfótero, y por tanto actúa como base y ácido débiles.

Su solubilidad en bases y ácidos concentrados se puede representar de la manera siguiente:

$$Zn(OH)_2 + 2H^+ \leftrightarrow Zn^{+2} + 2H_2O$$

$$Zn(OH)_2 + 2OH^- \leftrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$$

El amoniaco. Con soluciones neutras exentas de sales amónica, produce precipitado blanco de $Zn(OH)_2$ fácilmente soluble en exceso de reactivo y en sales amónicas.

$$Zn + 2\ + 2NH_3 + 2H_2O \leftrightarrow Zn(OH)_2 + 2\ NH_4^{\mp}$$

La solubilidad del $Zn(OH)_2$ se debe a la formación del catión complejo $[Zn(NH_3)_4]^{-2}$ o $[Zn(NH_3)_6]^{-2}$ (semejanza con Ni y Co y distinción de Al, Cr, Fe y Mn).

$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 \leftrightarrow (Zn(NH_3)_4]\text{^}(2+)\ + 2OH -$$

La explicación de la solubilidad del $Zn(OH)_2$ en sales amónicas, así como la dificultad del Zn2+ para producir precipitado de hidróxido en presencia de sales amónicas, es la misma que la mencionada para el níquel en la segunda reacción de identificación.

El sulfuro de hidrógeno, no precipita ZnS a partir de las soluciones ácidas de cinc que contengan una concentración de ión hidronio igual o mayor que la que corresponde a una solución de HCl 0.3 M. En estas condiciones la concentración de S^{-2} es demasiado pequeña para exceder la constante del p, s, del ZnS. A partir de soluciones de sales de cinc de ácidos inorgánicos o de soluciones ácidas cuyo pH es mayor que 0,6 tiene lugar la precipitación parcial del sulfuro. En el primer caso se verifica la acumulación de H_3O^- y por lo tanto se impide la precipitación completa.

$$Zn^{2+} + H2S \leftrightarrow ZnS + 2H^+$$

Se puede efectuar la precipitación completa en los casos anteriores por adicción a la solución de una cantidad moderada de acetato alcalino. Este reduce la concentración de H_3O^- y así aumenta la concentración de S^{-2}. De soluciones de $Zn(C_2H_3O_2)_2$ el H_2S precipita todo el cinc al estado de sulfuro, por ebullición.

El sulfuro amónico con soluciones neutras o alcalinas produce precipitado blanco de sulfuro de cinc hidratado.

$$Zn^{2+} + S^{2-} \leftrightarrow ZnS$$

El precipitado es insoluble en exceso de reactivo, pero se peptiza por un exceso de H_2S o por bisulfuro alcalino. La presencia de NH_4Cl ayuda a la precipitación al coagular el ZnS coloidal que se forma, primeramente. El sulfuro de cinc se disuelve en ácidos minerales diluidos, pero es insoluble en ácido acético y en álcalis acústicos.

11.4 Metales del grupo 4

Bario, estroncio y calcio

Estos cationes precipitan con carbonato de amonio $(NH_4)CO_3$ en ausencia de sales amoniacas como carbonatos, todos de color blanco.

11.4.1 Bario:

Reacciones del ión bario:

El carbonato amónico o sódico. Con las soluciones neutras o alcalinas de las sales de Ba^{+2}, producen un precipitado blanco en forma de copos de $BaCO_3$, el cual se vuelve cristalino por el reposo o con ayuda de calor.

$$Ba^{2+} + CO_3^{-2} \leftrightarrow BaCO_3$$

El precipitado es ligeramente soluble en las sales amónicas de ácidos fuertes. Así, para precipitar cantidades pequeñas de $BaCO_3$, la solución ha de estar exenta de sales amónicas. El que el $(NH_4)CO_3$ no precipite

pequeñas cantidades de los metales alcalinotérreos al estado de carbonato en presencia de sal amoniacas, se puede explicar de la manera siguiente: Como el ion NH_4^+ es un ácido reacciona fácilmente con la base. ion carbonato, CO_3^{-2}; este ion es la base porque se asocia a protones y forma el ion bicarbonato, HCO_3^-. La reacción puede formularse como sigue:

$$NH_4^+ + CO_3^{-2} \leftrightarrow NH_3 + HCO_3^-$$

El objeto de esta reacción es hacer disminuir la concentración de iones CO_3^{2-} de la solución hasta un grado tal, que no puede alcanzarse el valor de la constante del producto de solubilidad para el $BaCO_3$ cuando es pequeña la concentración de Ba^{+2}. La explicación anterior tiene también en cuenta la pequeña pero apreciable solubilidad de los carbonatos de los metales alcalinotérreos en cloruro amónico. Para estos casos, la concentración de CO_3^{2-} derivada de la solución del precipitado es disminuida por el NH_4^+ y en consecuencia debe disolverse una nueva cantidad de precipitado. Los cambios anteriores se pueden presentar brevemente por la reacción siguiente:

$$BaCO_3 + NH_4^+ \leftrightarrow Ba^{2+} + HCO_3^- + NH_3$$

El carbonato bárico se disuelve fácilmente en ácidos aún en los ácidos carbónico y acético.

$$BaCO_3 + H^+ \leftrightarrow Ba^{2+} + HCO_3^-$$

$$HCO_3^- + H^+ \leftrightarrow H_2O + CO_2$$

El ácido sulfúrico diluido.

O cualquier sulfato soluble da aún con soluciones muy diluidas de sales de Ba, precipitado blanco, denso finamente dividido, de $BaSO_4$, prácticamente insoluble en agua (la solubilidad es aproximadamente 2,5 mg por litro). El precipitado es insoluble en HCl o en HNO_3 diluidos, si bien, es algo soluble en los ácidos concentrados. En H_2SO_4 diluido es aún menos soluble que en agua, debido al efecto del ion común.

Su ligera solubilidad en HCl o en HNO_3 concentrados se debe a la formación de HSO_4^-:

$$BaSO_4 + H^+ \leftrightarrow Ba^{2+} + HSO_4^-$$

La cantidad de $BaSO_4$ disuelta por el ácido tiene que ser muy pequeña, porque como el $BaSO_4$ es tan poco soluble en agua, solamente puede proporcionar a la solución una concentración muy pequeña de iones SO_4^-. Por adición de H_2SO_4 concentrado y caliente al $BaSO_4$ se disuelven cantidades pequeñas del precipitado.

El cromato potásico.

Da precipitado amarillo con solución neutra o acética de iones de Ba^{+2}.

$$Ba^{2+} + CrO_4^{-2} \leftrightarrow BaCrO_4$$

El oxalato amónico:

Con soluciones medianamente diluidas de iones de Ba^{2+} de precipitado blanco de oxalato bárico, $BaC_2O_4(H_2O)$. El precipitado es algo soluble en agua (0.09gr. por litro a 18°C) y soluble en ácido acético hirviente (distinción del Ca).

Ferricianuro potásico. Con soluciones concentradas de iones de bario produce un precipitado cristalino de ferrocianuro de potasio y bario BaK_2 $[Fe(CN)_6]$ $(H_2O)_3$. Si hay sales amónicas, se forma un precipitado de ferrocianuro de amonio, bario y potasio, de composición variable.

11.4.2 Estroncio:

Reacciones del ión estroncio.

El carbonato amónico.

Da precipitado blanco de $SrCO_3$, más insolubles en agua que el $BaCO_3$, por otra parte posee las mismas solubilidades que el $BaCO_3$.

El ácido sulfúrico diluido.

O cualquier sulfato soluble, produce precipitado blanco de $SrSO_4$. El precipitado es más soluble en agua (110mg por litro a 20°C) que la sal de Ba^{2+}. Se disuelve alga en ácido diluido y concentrado, debido a la formación de HSO_4^-, si bien es menos soluble que $CaSO_4$ se puede transformar en ele carbonato correspondiente al hervirlo con solución concentrada de Na_2CO_3.

$$SrSO_4 + CO_3^{-2} \leftrightarrow SrCO_3 + SO_4^{-2}$$

Los cromatos alcalinos:

No precipitan cromatos de estroncio de soluciones diluidas y ni de soluciones concentradas que contengan ácidos acéticos (distinción de los métodos de separación de los iones de Ba^{+2}).La explicación, de porque el K_2CrO_4 no precipita $SrCrO_4$, en solución acética.

Reacción de la llama:

Las sales de estroncio de preferencia el cloruro, calentadas en llama Bunsen, le comunican un color carmesí característico.

11.5 Metales del grupo 5

Magnesio, Potasio, Amonio y Sodio

11.5.1 Magnesio:

Reacciones del ión magnesio:

El amoniaco con soluciones neutras de magnesio exentas de sales amónicas, produce precipitación parcial de hidróxido magnésico blanco, gelatinoso, $Mg(OH)_2$.

$$Mg^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \leftrightarrow Mg(OH)_2 + 2NH_4^+$$

El que no sea complete la precipitación se debe al aumento de la relación de NH_4^+ a OH^+ a medida que la reacción anterior progresa, y hace que la concentración de OH^- a medida que la reacción anterior progresa, y hace que la concentración de OH^-, que ya de por si es pequeña, llegue a reducirse tanto, que mucho Mg^{+2} queda sin precipitar. El $Mg(OH)_2$ se disuelve fácilmente en ácidos. También se disuelve en presencia de sales amoniacas, de suficientes sales amónicas. Esta propiedad del Mg^{+2} la poseen también el Fe^{+2}, Mn^{+2}, Zn^{+2}, Ni^{+2} y Co^{+2}.

$$Mg(OH)_2 + 2NH_4^+ \leftrightarrow Mg^{+2} + 2NH_3 + 2H_2O$$

El hidróxido sódico o el hidróxido cálcico en ausencia de sales amónicas dan el mismo precipitado que en 1. El $Mg(OH)_2$ es insoluble en exceso de reactivo, pero recién precipitado se disuelve fácilmente en soluciones de sales amónicas.

$$Mg^{2+} + 2OH^{-} \leftrightarrow Mg(OH)_2$$

$$Mg(OH)_2 + 2NH_4^{+} \leftrightarrow Mg^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O$$

El carbonato amónico no precipita a los iones magnesio en presencia suficientes sales amónicas. Estas reducen la concentración del ión CO_3^{-2} suficientemente para impedir que se alcance la constante de P.S. del $MgCO_3$.

$$NH_4^{+} + CO_3^{-2} \leftrightarrow NH_3 + HCO_3^{-}$$

En soluciones que no contengan sales amónicas precipita una sal básica, blanca, de composición variable, despejada en reposos o por ebullición.

$$4Mg^{2+} + 4CO_3^{-2} + H_2O \leftrightarrow Mg_4(CO_3)_3(OH)_2 + CO_2$$

El fosfato di sódico añadido a una solución neutra de sal de magnesio produce precipitado en copo de $MgHPO_4(H_2O)_7$ sin embargo, a la solución magnésica se le añade amoniaco y cloruro amónico antes de agregar sulfato di sódico, se forma un precipitado blanco, cristalino, característico.

$$HPO_4^{2-} + Mg^{2+} \leftrightarrow MgHPO_4$$

La solución se alcaliniza con NH_3 por dos razones: 1. Para ser completa la precipitación, pues de otra manera el H^{+}, producido como producto

secundario de la reacción, tendría un efecto disolvente sobre el precipitado, como aparece en la reacción reversible siguiente:

$$HPO_4^{2-} + OH^- \leftrightarrow H_2O + PO_4^{3-}$$

$$PO_4^{-3} + NH_4^+ + Mg^{2+} \leftrightarrow NH_4MgPO_4$$

Según la reacción anterior, cualquier ácido que sea más fuerte que el HPO_4^{-2} disolverá el NH_4MgPO_4. Así, el ácido acético, que en solución 0,1 N ioniza el 1,3 por 100 lo disolverá porque el HPO_4^{-2} en solución 0,1 N está ionizado solo el 0,001 por 100, drolisis según la reacción:

$$HPO_4^{2-} + Mg^{+2} + NH_4^+ \leftrightarrow NH_4MgPO_4 + H^+$$

Por consiguiente, es evidente que la adición de NH_3, hace menor esta tendencia.

La presencia de NH_4Cl impide la precipitación del $Mg(OH)_2$ cuando la solución se alcaliniza con NH_3. También, por efecto del ión común, ayuda a la precipitación.

Con soluciones diluidas, el precipitado se forma lentamente (debido a su tendencia a formar soluciones sobresaturadas), pero se puede acelerar por enfriamiento y fuerte agitación de la mezcla. El precipitado es algo soluble en agua (8,6 x 10. g. por litro a 20°C), si bien es prácticamente insoluble en agua amoniacal al 2,5 por 100.

El oxalato amónico con soluciones diluidas de sales magnésicas no produce precipitado; sin embargo, en soluciones concentradas se forma

precipitado de MgC_2O_4 $(H_2O)_2$. La presencia de las sales amónicas hace que la precipitación sea incompleta.

El H_2S, $(NH_4)_2S$ (en presencia de sales amónicas) y el H_2SO_4 no precipita con el ión magnesio.

El 0-p-dihidroximonoazt» p-nitrobenceno, aun con soluciones muy diluidas, da una laca azul celeste. El ensayo se realiza de la manera siguiente: se añade una gota de reactivo a la solución magnésica ligeramente acidulada con HCl, y al alcalinizar luego con solución diluida de NaOH, se forma la laca azul. El Al, Mn y los metales alcalinotérreos no dan esta reacción. Si hay sales amónicas se eliminan previamente. El Ni y el Co dan precipitados, pero estos tienen un matiz diferente que la laca de Mg.

El ferrocianuro potásico en presencia de NH_4^+ precipita el magnesio en forma de KNH_4 $(Fe(CN)_6)$.

11.5.2 Potasio:

Reacciones del ión potasio.

El cobaltinitrito sódico, $Na_3[Co(NO_2)_6]$, con soluciones de sales de potasio, aciduladas con ácido acético, da precipitado amarillo de cobaltinitrito sódico-potásico:

$$Na^+ + [Co(NO_2)_6]^{-2} + 2K^+ \leftrightarrow K_2Na[Co(NO_2)_6]$$

La composición del precipitado varía con Ias cantidades relativas del reactivo y de la sal potásica (Cunningham y Perkins, Jour. Am, Ch. Soc.,

1996). Si la sal potásica está en exceso, se forma $K_3[CO(NO_2)_6]$. Con soluciones diluidas, se puede acelerar la precipitación por el calor.

Sin duda alguna, este reactivo es el mejor conocido para la investigación del potasio, para su empleo se han de tomar las precauciones siguientes: (1) Como las sales amónicas dan precipitado semejante, éstas se han de eliminar completamente. (2) La solución no debe ser alcalina, pues precipitaría $Co(OH)_2$. (3) Los yoduros y otros agentes reductores perjudican en este ensayo; los yoduros son oxidados a I_2 por el nitrito. Así, pues, para reconocer el potasio en el KI, se trata éste en una cápsula con exceso de HNO_3, y se evapora la solución a sequedad. Se disuelve el residuo en un poco de agua, se acidula con ácido acético y se añade el reactivo.

El ácido cloroplatinico (H_2PtCl_6) con soluciones concentradas de sales de potasio produce precipitado amarillo cristalino de cloroplatino potásico.

$$2\,K^+ + [PtCl_6]^{-2} \leftrightarrow K_2PtCl_6$$

Si se parte de soluciones medianamente diluidas, se verifica la precipitación sólo después de algún tiempo, si bien se puede acelerar si se enfría, agita o sacude fuertemente la mezcla, en un tubo de ensayo.

Las soluciones de yoduro o cianuro potásico no dan esta reacción debido a que estos aniones actúan sobre el reactivo, así que estas sales primeramente se deben transformar en cloruro por evaporación, dentro de la vitrina, con HCl concentrado. Las sales de amonio con este reactivo

dan un precipitado semejante; por consiguiente, se han de eliminar antimonio para hacer aplicación de este ensayo.

El ácido tartárico ($H_2C_4H_4O_6$) con soluciones neutras concentradas de sales potásicos produce precipitado blanco cristalino de tartrato potásico ácido:

$$K^+ + +H_2C_4H_4O_6 \leftrightarrow KHC_4H_4O_6 + H^+$$

Se puede acelerar la precipitación por la fuerte agitación de la mezcla. El precipitado es soluble en álcalis y en ácidos minerales.

$$KHC_4H_4O_6 + OH^- \leftrightarrow K^+ + H_2O + C_4H_4O_4^{-2}$$

$$KHC_4H_4O_6 + H^+ \leftrightarrow K^+ + H_2C_4H_4O_6$$

Puesto que las sales amónicas dan un precipitado semejante con este reactivo, han de ser eliminadas antes de aplicar este ensayo.

El sulfito de circonio, $Zr(SO_4)$, produce un precipitado de sulfato doble cuando se añade a una solución acuosa concentrada de K^+. Este ensayo es aplicable a Ias soluciones que contienen grandes cantidades de NH_4^+, Na^+, Li^+, Rb^+ y Cs^+.

Ensayo a la llama. Las sales de potasio, con preferencia el cloruro y el nitrato, se comunican a la llama Bunsen color violeta. Bunsen determinó la sensibilidad de este ensayo, siendo 0,001 mg. la cantidad de KCl que se puede apreciar. En este ensayo perjudican cantidades pequeñas de compuestos de sodio, porque enmascaran el color.

El cloruro potásico calentado, sin llegar al rojo, no se volatiliza (distinción de las sales amónicas).

11.5.3 Amonio:

Reacciones del ion amonio:

El hidróxido sódico (o la solución concentrada de cualquier base fuerte), añadido a una sal amónica sólida o a una solución suficientemente concentrada de ésta, descompone la sal amónica, con desprendimiento de gas amoníaco. Este se puede reconocer por su olor característico o por su aptitud para volver azul el papel húmedo de tornasol.

$$NH_4^+ + OH^- \leftrightarrow NH_3 + H_2O$$

El NH_3 desprendido se puede identificar también por su propiedad de ennegrecer un papel de nitrato mercurioso: Con soluciones diluidas de sales amónicas o si la mezcla sólida contiene un tanto por ciento pequeño de NH_4^+, necesario calentar la mezcla después de agregar el álcali. (Léase la nota a continuación antes de empezar a calentar).

Nota. Este ensayo no se puede realizar con seguridad personal en un tubo de ensayo, debido a la tendencia a saltar que tiene la mezcla cuando se calienta, con el peligro posible de que la mezcla alcalina alcance a los ojos. Por consiguiente, el ensayo ha de realizarse siempre en un vaso pequeño. Se pueden reconocer fácilmente cantidades moderadas de NH_4^+ sin calentar evita un gran exceso de álcali y se agita bien la mezcla, sin embargo, si se han de reconocer cantidades pequeñas, ha de calentarse suavemente la mezcla (sin llegar al punto de ebullición), y agitar constantemente, teniendo gran cuidado de no coloca la cara

directamente sobre el vasito, por el peligro indicado antes ¡No oler los vapores mientras se calienta la mezcla! Después de calentar la mezcla aproximadamente un minuto a pequeña llama, se separa de la misma el vasito y con precaución se huele el vapor.

El cobaltinitrito sódico da un precipitado amarillo semejante al que se forma con los compuestos de potasio. Así pues, para reconocer el potasio con este reactivo, han de eliminarse previamente las sales amónicas. Esto se lleva a cabo cuando se calienta la mezcla en una cápsula de porcelana justamente al llegar al rojo, hasta que no se desprendan más humos de sales amónicas.

Acción del calor sobre las sales amónicas. Todas las sales amónicas, a una temperatura justamente al llegar al rojo, se volatilizan o se descomponen (distinción y método de separación del K y del Na). En muchos casos en que el ácido es volátil, el vapor de la sal sufre gran disociación en el ácido y en el amoniaco; pero éstos rápidamente se combinan por enfriamiento, y forman de nuevo la sal. Así con el NH_4Cl la acción se puede representar por la reacción reversible:

$$NH_4Cl \leftrightarrow NH_3 + HCl$$

EI ácido cloroplatinico (H_2PtCl_6) precipita cloroplatinato amónico amarillo, cristalino, en Ias mismas condiciones dadas para las sales de potasio.

$$2NH_4^+ + [PtCl_6]^{-2} \leftrightarrow (NH_4)_2\, PtCl_6$$

El precipitado se descompone por exceso de NaOH con desprendimiento de NH_3 (distinción de las sales de potasio).

$$(NH_4)_2PtCl_6 + OH^- \leftrightarrow PtCl_6 + 2NH_3 + 2H_2O$$

Reactivo de Nessler. Para reconocer cantidades muy pequeñas de amoniaco o de NH_4^+, en el agua potable, se emplea la solución alcalina de yoduro mercúrico potásico. Cantidades normales de NH_4^+ dan precipitado pardo rojizo, mientras que cantidades muy pequeñas producen coloración amarilla. Moderadas de NH_4^+ dan precipitado pardo rojizo, mientras que cantidades muy pequeñas producen coloración amarilla.

$$2(Hgl_4)^{-2} + 4OH^- + NH_4^+ \leftrightarrow NHg_2I(H_2O) + 3\,H_2O + 7I^-$$

11.5.4 Sodio:

Reacciones del ión sodio:

1. El acetato de uranio y magnesio con las soluciones de sodio que no sean demasiado diluidas, da precipitado cristalino, de acetato de uranilo, magnesio y sodio NaMg $(UO_2)_3$ $(C_2H_3O_2)_9$ (H_2O) no verifican esta reacción, Cuando el reactivo se prepara tal como se indica en el Apéndice puede investigarse con el mismo, 1 mg. de Na^+ en presencia de 100 mg. de K. Véase más adelante el procedimiento para determinar la cantidad de sodio.
2. El ácido cloroplatinico, ácido tartárico y cobaltinitrita sódico no, precipitan con las sales de sodio,
3. Ensayo a la llama. Los compuestos de sodio comunican a la llama Bunsen coloración amarilla, aun cuando la cantidad sea muy pequeña. Bunsen y Kirchhoff establecieron que una cantidad tan pequeña 8 x 10^{-6} de miligramo de sodio, da este ensayo a la llama.

> Para distinguir entre una insignificancia y una cantidad ya apreciable, se ha de considerar tanto la intensidad como la duración de la coloración.

El litio existe muy repartido, aunque en pequeñas cantidades, en diversas clases de rocas, arcillas y en muchas aguas minerales. Puede investigarse presencia mediante el espectroscopio. El espectro del litio posee un rayo rojo intenso.

CAPÍTULO XII

12 ANIONES

Los aniones tienen importancia en la ingeniería química por su uso en varios procesos químicos industriales, tales como: proceso de cianuración de oro (Figura 34).

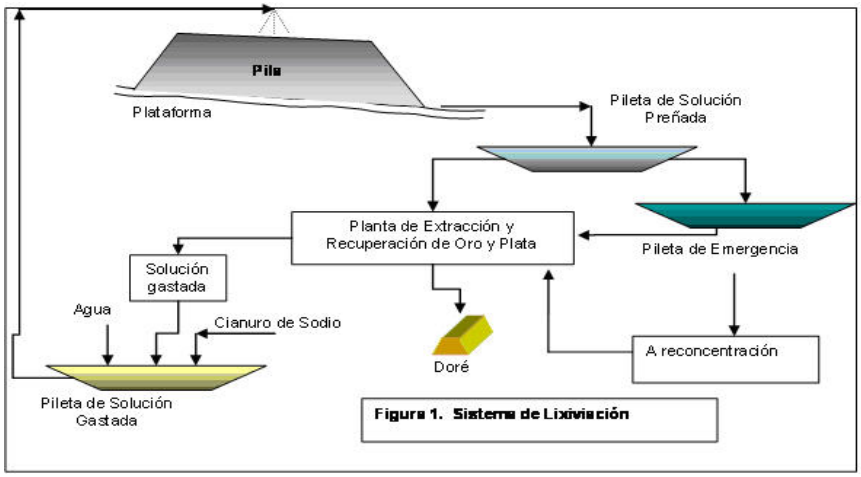


Figura 67. Uso del cianuro en el proceso de lixiviación en la minería del oro.

Fuente: La Rosa, R., & Vargas Trujillo, C. (2014).

12.1 Ácidos o aniones

Frecuentemente se hace referencia a los aniones o iones negativos como si se tratase de los ácidos. Su clasificación está basada en la acción sobre ellos de dos reactivos, a saber: (1) $BaCl_2$ o una mezcla de $BaCl_2$ y $CaCl_2$, y (2) $AgNO_3$ en solución nítrica. Así se distinguen tres grupos.

El grupo I o grupo del Sulfato incluye los ácidos o aniones que se pueden precipitar por $BaCl_2$ o una mezcla de $BaCl_2$ y$CaCl_2$ en solución neutra

o amoniacal. Estos son: ión sulfato, SO_4^{2-} ,ión carbonato, CO_3^{2-}; ión sulfito, SO_3^{2-}; ión tiosulfato, $S_2O^{3\ 2-}$; ión silicato, SiO_3^{2-}; ión cromato, CrO_4^{2-}; ión fosfato, PO_4^{2-}; ión arsenito, AsO_2^{2-}; ión arseniato, AsO_4^{2-}; ión borato, BO_2^- ; ión fluoruro, F^- ; ión oxalato, $C2O_4^{2-}$; y ión tartrato, $C_4H_4O_6^{2-}$

El grupo II o grupo del Cloruro incluye los ácidos o aniones que pueden precipitar por $AgNO_3$ en solución nítrica. Estos son: ión cloruro, CL^- ; ión bromuro, Br^-; ión yoduro, I^-; ión sulfuro, S^{2-}; ión cianuro, CN-; ión tiocianato, CNS^-; ión ferrocianuro, $Fe(CN)_6^{2-}$ y ión ferricianuro, $Fe(CN)_6^{2-}$.

El grupo III o grupo de Nitrato incluyen los ácidos o aniones que no precipitan por 〖$BaCl_2$, $CaCl_2$ o $AgNO_3$. Estos son: ión nitrato, NO_3^- ; ión nitrito, NO_2^-; ión clorato, ClO_3^-, y ión acetato, $C_3H_3O_2^-$.

12.2 Ácidos del grupo I. Grupo del Sulfato

12.2.1 Carbonatos:

El ácido carbónico es un ácido dibásico débil. Existe solamente en solución y se obtiene al pasar dióxido de carbono a través del agua. A 25ºC y a la presión de una atmósfera, 100 gramos de agua disuelven 0,145 g. de CO_2. La solución resultante es, por consiguiente, 0,084 M. Los equilibrios que existen en la solución se pueden formular de la manera siguiente:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H_3O^+ \leftrightarrow CO_3^{2-} + H_3O^+ \quad (1)$$

Las constantes de la ionización primaria y secundaria son:

$$K_1 = 3{,}5 \times 10^{-7}\,, K_2 = 3{,}7 \times 10^{-11}$$

Por la debilidad del ácido carbónico, los carbonatos normales de los metales alcalinos, disueltos en agua, sufren hidrólisis, con formación de soluciones alcalinas.

$$CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + OH^- \qquad (2)$$

En la reacción anterior, el ion bicarbonato, HCO_3^-, se forma por la unión de H^+ del agua con el CO_3^{-2} de la sal. El porcentaje de esta combinación se determina por la constante de la ionización secundaria del ácido carbónico (K_2) 1), la que también regula la reacción inversa, a saber, la ionización del HCO_3^- en H_3O^+ y en CO_3 ; puesto que en toda reacción reversible el punto de equilibrio alcanzado es el mismo, independiente de la dirección por la que se llega a él. Por ser H_2CO_3 un ácido débil, el ión bicarbonato formándose (1) es una base fuerte y puede tomar H^+ del agua, según la reacción siguiente:

$$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 + OH^- \qquad (3)$$

En la reacción anterior, la formación de H_2CO_3 se regula por la constante de la ionización primaria (K_1) del ácido carbónico. Debido a que K_1 es mucho mayor que K_2, la reacción (2) se verifica en un grado relativamente despreciable. Además, la reacción (2) está dificultada en alguna extensión por la presencia de los OH^- formados en la reacción (1). Así, pues, al calcular el tanto por ciento de hidrólisis en los carbonatos alcalinos normales se obtienen resultados suficientemente seguros, si se considera que la reacción tiene lugar solamente según (1).

La solución acuosa de un bicarbonato alcalino es también alcalina, debido a la hidrólisis que tiene lugar según la reacción (2).1) Como se ha explicado en Hidrólisis, esta reacción está también influenciada por el producto iónico del agua.

$$CH_3O^+ + xCOH^- = 10^{-14}$$

Puesto que esta última reacción se verifica en un grado menor que la (1), es lógico que la solución acuosa de Na_2CO_3 sea más alcalina que la solución correspondiente de $NaHCO_3$. Los experimentos confirman esta deducción; para soluciones 0,1 M, el carbonato normal se hidroliza en el 4 por 100 en tanto que el bicarbonato se hidroliza sólo en el 0,06 por 100.

El ión bicarbonato, además de reaccionar como una base y tomar H^+ del agua para formar H_2CO_3 y OH^- según la reacción (2), puede actuar como un ácido e ionizar, y dar H^+ a la base agua, de la manera siguiente:

$$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + CO_3^{2-} \qquad (4)$$

Esta reacción tiende a hacer la solución ácida, pero como la solución acuosa de $NaHCO_3$ es alcalina, la deducción natural es que la reacción (2) tiene lugar en un grado mayor que lo hace la (3).

Los carbonatos alcalinos normales calentados fuertemente funden sin descomposición apreciable. Por calcinación, el carbonato amónico se volatiliza mientras los bicarbonatos alcalinos se transforman en los carbonatos normales, con desprendimiento de CO_2 y H_2O.

$$2\,NaHCO_3 \leftrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

El carbonato bárico requiere la temperatura del rojo blanco para descomponerse. Todos los otros carbonatos calentados fuertemente se descomponen fácilmente en los óxidos metálicos y CO_2 Si el óxido es inestable a la temperatura de calcinación, se descompone en el metal y oxígeno.

Todos los carbonatos metálicos son blancos, a no ser que el metal combinado produzca un ion coloreado. A excepción de los carbonatos de los metales alcalinos y amonio, todas las sales normales son insolubles en agua. Los bicarbonatos de los metales alcalinos son menos solubles en agua que las sales normales.

Si se hace pasar dióxido de carbono a través de una solución de $Ca(OH)_2$, se forma un precipitado de $CaCO_2$.

$$Ca^{2+} + 2\,OH^- + CO_2 \leftrightarrow CaCO_3 + H_2O$$

Si la suspensión continúa sometida a la acción del CO_2, el precipitado se disuelve, debido a la formación de $Ca(HCO_3)_2$.

$$CaCO_3 + H_2CO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$

Al hervir la solución, la reacción se invierte, se precipita $CaCO_2$ y se desprende CO_2. Reacciones análogas tienen lugar con los carbonatos de Ba, Sr y Mg.

Reacciones de los Carbonatos

Los ácidos minerales diluidos descomponen los carbonatos con efervescencia, debido al desprendimiento de CO_2; este último se puede

reconocer por la propiedad que tiene de enturbiar una solución de $Ba(OH)_2$:

$$CaCO_3 + 2H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + H_2CO_3 \leftrightarrow H_2O + CO_2$$

$$CO_2 + Ba^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow BaCO_3 + H_2O$$

Desde el punto de vista analítico, esta es la reacción principal de los carbonatos. Ciertos carbonatos naturales, como la siderita, dolomita y giobertita, no producen efervescencia al ser tratados por un ácido, a menos que estén finalmente pulverizados. La reacción se favorece al calentar el ácido. La acción del ácido depende finalmente de la formación del H2CO3 sin disociar y de la reducción de la ionización de éste por el exceso de ácido.

Todo ácido cuya constante de ionización sea mayor que la del ácido carbónico, motivará la formación de H2CO3. Así, pues, el ácido cianhídrico, el sulfuro de hidrógeno y el ácido bórico no descomponen los carbonatos.

Los equilibrios que lleva consigo esta reacción se puede formular en detalle de la manera siguiente:

(1) (2) (3)

$$CaCO_3 + H_3O^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + H_2O + HCO_3^- + H_2CO_3 \leftrightarrow H_2O + CO_2$$

$$H_3O^+ \quad + \quad H_2O \quad + \quad CO_2$$

Para disolver el $CaCO_3$, la $CaCO_3$ de la solución se ha de mantener continuamente tan baja, que nunca se alcance la constante del producto

de solubilidad del $CaCO_3$. Esto se cumple por la gran concentración de los H_3O^+ suministrados por el ácido relativamente más fuerte. Como se demuestra arriba, la acción tiene lugar en tres etapas sucesivas: (1) Formación del HCO_3^{--}. Puesto que el HCO_3^- se ioniza muy poco ($K_2=7x10^{-11}$), la concentración de CO_3^{2-} que puede existir en equilibrio con H_3O^+ es muy pequeña. En el caso presente, la CH_3O^+ es muy grande (porque HCl es un ácido fuerte) y como consecuencia la $CaCO_3$ el remanente en equilibrio con H_3O^+ es muy pequeño y muchísimo más pequeño que la suministrada por la solución acuosa saturada de $CaCO_3$; por tanto, se forma algo de HCO_3^- sin ionizar. (2) Ahora bien, el HCO_3^- no puede existir en una concentración grande en contacto con H_3O^+, a causa de que el H_3CO_3 es un ácido débil su constante de ionización es un número muy pequeño ($K_1=5,7x\ 10^{-7}$). En presencia de una concentración grande de H_3O^+, tal como la suministrada por HCl, la $CHCO^{-1}$ se reduce considerablemente, así que casi todo el que se forma en la fase 1 se combina con el H_3O^+ para formar el H_2CO_3 no ionizado y H_2O. (3) El H_2CO_3 es un ácido muy inestable y a la temperatura ordinaria sólo puede existir en concentraciones muy pequeñas. Por tanto, las cantidades excesivas de H_2CO_3 formadas en la fase 2 inmediatamente se descomponen en H_2O y CO_3. Este último satura rápidamente la solución, después de lo cual el exceso se desprende en forma de gas. Cuanto más elevada sea la temperatura del ácido, más pequeña será la cantidad de CO_2 requerida para saturar la solución. Por esta razón, las reacciones sucesivas anteriores se favorecen al calentar el ácido.

El cloruro bárico o cálcico con soluciones de carbonatos normales dan precipitado blanco de $BaCO_3$ o $CaCO_3$. El precipitado es soluble en ácido carbónico.

$$CaCO_3 + H_2CO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$

Por ebullición de la solución la reacción se verifica en sentido contrario con precipitación de $CaCO_3$ y desprendimiento de CO_3.

El nitrato de plata precipita carbonato de plata, Ag_2CO_3, blanco. Si se hierve el precipitado se vuelve pardo, debido a la formación de algo de Ag_2O por la hidrólisis parcial que tiene lugar.

$$CO_3^{2-} + 2Ag^+ \leftrightarrow Ag_2CO_3$$

$$Ag_2CO_3 + H_2O \leftrightarrow 2AgOH + CO_2$$

$$2AgOH \leftrightarrow Ag_2O + H_2O$$

Reacciones de los bicarbonatos

Los bicarbonatos alcalinos sólidos calentados en tubo cerrado desprenden CO_2.

Si se hierve una solución acuosa de un bicarbonato alcalino, se desprende lentamente CO_2. Con las soluciones de los bicarbonatos de Mg, Ba, Sr y Ca se forma también el precipitado de carbonato normal.

El sulfato magnésico no da inmediatamente precipitado (distinción de los carbonatos normales que precipitan una sal básica).

El cloruro mercúrico no precipita (distinción de los carbonatos normales, que dan precipitado rojizo de óxido básico).

12.2.2 Sulfatos:

Reacciones de los sulfatos

El cloruro bárico con soluciones de iones SO_4^{-2} da un precipitado blanco de $BaSO_4$, insoluble en agua y en ácidos diluidos, aun a ebullición. Si se parte de soluciones diluidas, se forma precipitado solamente después de algún tiempo. La solución en que se ha de ensayar el SO_4^{2-}, primeramente, se ha de hacer ácida antes de añadir el reactivo, para impedir la precipitación de los ácidos, cuyas sales de bario son insolubles en solución alcalina, tales como CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, PO_4^{2-}. Debe haber un exceso de HCl para impedir la precipitación de grandes cantidades de $C_2O_4^{2-}$ y CrO_4^{2-} como sales de bario. No deben emplearse ácidos concentrados, pues del contrario puede formarse un precipitado cristalino de $BaCl_2$ o de $Ba(NO_3)_2$. Sin embargo, éstos no pueden confundirse con el de $BaSO_4$ porque se disuelven fácilmente si la mezcla se diluye con agua. Respecto a otras propiedades del $BaSO_4$, véase reacción en Bario.

El acetato de plomo da un precipitado blanco de $PbSO_4$, soluble en una solución concentrada y caliente de acetato o tartrato amónico.

Sulfatos insolubles. Se puede investigar la presencia del SO_4^{2-} en los sulfatos insolubles en agua, por ebullición de la sustancia con solución de Na2CO3 al 1,5 M y filtrando la mezcla. Puesto que por este tratamiento todos los sulfatos se transforman 1), el filtrado contendrá el

ión sulfato junto con el exceso de CO_3^{2-}. Para reconocer el primero se acidula la solución con HCl, se hierve para expulsar el CO_2 y después trata con $BaCl_2$.

12.2.3 Sulfitos:

Reacciones de los sulfitos

El ácido sulfúrico diluido o ácido clorhídrico añadido a un sulfito lo descompone con desprendimiento de SO_2

$$SO_3^{2-} + H_3O^+ \leftrightarrow HSO_3^- + H_3O^+ \leftrightarrow H_2SO_3 + H_2O + SO_{2(dis.)}$$

$$+ \qquad + \qquad \downarrow$$

$$H_2O \quad H_2O \qquad SO_2(gas)$$

El cloruro bárico con soluciones neutras de iones sulfitos produce precipitado blanco de sulfito bárico, fácilmente solubles en HCl o HNO_3.Generalmente, queda un residuo de $BaSO_4$, lo que indica que el sulfito contiene algo de sulfato.

Por la cantidad de este residuo se puede formar una idea de la pureza del sulfito. Se puede demostrar la presencia del SO_3^{-2} en el filtrado, si se separa por filtración el $BaSO_4$ y se añade agua de bromo o un poco de ácido nítrico concentrado a la solución para oxidar el SO_3^{-2} a SO_4^{-2}. Al hervir la solución, se forma un precipitado de $BaSO_4$.

$$SO_3^{2-} + Ba^{2+} \leftrightarrow BaSO_3$$

$$SO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^-$$

$$Br_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Br^-$$

$$SO_3^{2-} + H_2O + Br_2 \leftrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2Br^-$$

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow BaSO_4$$

El ácido sulfuroso no precipita con $BaCl_2$

Sulfuro de hidrógeno. Si el ácido sulfuroso a una solución de un sulfito acidulado con HCl se trata con H_2S, se forma un precipitado de azufre, debido a la oxidación del reactivo por el ácido sulfuroso. La reacción se ha dado en la discusión previa del ácido sulfuroso. También se forma al mismo tiempo algo se ácido pentatónico $H_2S_5O_6$.

$$(5\times) \qquad H_2S \leftrightarrow S + 2H^+ + 2e^-$$

$$5H_2SO_3 + 10H^+ + 10e^- \leftrightarrow H_2S_5O_6 + 9H_2O$$

$$5H_2S + 5H_2SO_3 \leftrightarrow H_2S_5O_6 + 5S + 9H_2O$$

El nitrato de plata con soluciones neutras produce un precipitado cristalino, blanco, de sulfito de plata.

$$SO_3^{2-} + 2Ag^+ \leftrightarrow Ag_2SO_3$$

Al hervir la suspensión de Ag_2SO_3 en parte se reduce la plata metálica gris y en parte se oxida a sulfato de plata.

$$2Ag_2SO_3 \leftrightarrow 2Ag + 2Ag^+ + SO_4^{2-} + SO_2$$

El sulfito de plata es soluble en ácido nítrico, amoniaco y exceso de sulfito alcalino.

$$Ag_2SO_3 + SO_3^{2-} \leftrightarrow 2[AgSO_3\,]^-$$

Si se hierve la solución, el ión complejo se descompone con separación de plata.

$$2[AgSO_3]^- \leftrightarrow 2Ag^+ + SO_4^{-2} + SO_2$$

La solución de yodo se descolora por el ácido sulfuroso.

$$H_2SO_3 + H_2O \leftrightarrow HSO_4^- + 3H^+ + 2e^-$$

$$I_2 + 2e^- \leftrightarrow 2I^-$$

$$H_2SO_3 + H_2O + I_2 \leftrightarrow HSO_4^- + 3H^+ + 2I^-$$

Una reacción semejante tiene lugar con cloro y bromo.

El permanganato potásico en solución sulfúrica diluida es también descolorido por el ácido sulfuroso; el producto de la oxidación es ácido ditiónico, $H_2S_2O_6$, o ácido sulfúrico, según sea la concentración y la temperatura de la solución.

$$H_2SO_3 + H_2O \leftrightarrow HSO_4^- + 3H^+ + 2e^-$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$5H_2SO_3 + 2MnO_4^- + H^+ \leftrightarrow 5HSO_4^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

El dicromato potásico se reduce por el ácido sulfuroso, y la reducción va acompañada de un cambio de color del anaranjadorrojizo al verde.

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$(3\times) \qquad H_2SO_3 + H_2O \leftrightarrow HSO_4^- + 6H^+ + 2e^-$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 3H_2SO_3 + 5H^+ \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 3HSO_4^- + 4H_2O$$

Cloruro estannoso. Si el ácido sulfuroso o una solución clorhídrica de un sulfito se trata con cloruro estannoso y la mezcla se calienta, el ión sulfito se reduce a H_2S y el Sn se oxida a $SnCl_6^-$. Pasando algún tiempo, este último precipita al estado de SnS_2. Esta reacción es interesante por mostrar cómo puede actuar como oxidante el ión SO_3^-.

$$(3\times) \qquad Sn^{2+} + 6Cl^- \leftrightarrow SnCl_6^{2-} + 2e^-$$

$$H_2SO_3 + 6H^+ + 6e^- \leftrightarrow H_2S + 3H_2O$$

$$3Sn^{2+} + H_2SO_3 + 18Cl^- + 6H^+ \leftrightarrow 3SnCl_6^{-2} + H_2S + 3H_2O$$

El ácido arsénico, H_3AsO_4, o una solución clorhídrica de un arseniato calentado con ácido sulfuroso se reduce a ácido arsenioso. La reacción se lleva a cabo con preferencia en una vasija cerrada de presión calentada en baño maría 1). Las sales férricas son también reducidas a sales ferrosas por el ácido sulfuroso.

$$H_2AsO_4^- + 3H^+ + 2e^- \leftrightarrow HAsO_2 + 2H_2O$$

$$H_2SO_3 + H_2O \leftrightarrow HSO_4^- + 3H^+ + 2e^-$$

$$H_2AsO_4^- + H_2SO_3 \leftrightarrow HAsO_2 + HSO_4^- + H_2O$$

12.2.4 Tiosulfatos:

Reacciones de los tiosulfatos:

El ácido clorhídrico o sulfúrico diluidos descomponen todos los tiosulfatos, con separación de azufre y desprendimiento de SO_2 (distinción de los sulfitos que no producen precipitado de S.

$$S_2O_3^{2-} + H^+ \leftrightarrow S + HSO_3^-$$

$$HSO_3^- + H^+ \leftrightarrow H_2SO_3 \leftrightarrow H_2O + SO_2$$

El nitrato de plata precipita tiosulfato de plata blanco, el cual rápidamente cambia de color, volviéndose primero amarillo, después pardo y finalmente negro, por formarse sulfuro de plata.

$$S_2O_3^{2-} + 2Ag^+ \leftrightarrow Ag_2S_2O_3$$

$$Ag_2S_2O_3 + H_2O \leftrightarrow Ag_2S + H^+ + HSO_4^-$$

El tiosulfato de plata se disuelve fácilmente en exceso de tiosulfato sódico, y se forma un ión complejo.

$$Ag_2S_2O_3 + 2S_2O_3^{2-} \leftrightarrow [Ag_2(S_2O_3)_3]^{4-}$$

El cloruro bárico con soluciones concentradas precipita BaS_2O_3 blanco, poco soluble en agua fría (1g en 500 c.c. aproximadamente, a 18°C) pero medianamente soluble en agua caliente.

La solución de yodo es reducida, y por tanto descolorida por la solución de tiosulfato este último se oxida a tetrationato.

$$2\,S_2O_3^{2-} \leftrightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^-$$

$$I_2 + 2e^- \leftrightarrow 2I^-$$

$$2\,S_2O_3^{2-} + I_2 \leftrightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

Acción de AgI: Una solución de tiosulfato disuelve los haluros de plata y forma un ion complejo. Este hecho se utiliza para mostrar la presencia del ion $S_2O_3^{-2}$ en ausencia del ion CN^-. Al efecto se procede como sigue: Se preparan unos 2 mg. de AgI y se lavan varias veces con agua para eliminar el exceso de Ag^+, que reaccionaría con el CO_3^{-2} de la solución preparada. Se pasa el AgI a un tubo de ensayo mediante 4 c.cc de agua, se agita enérgicamente la mezcla y la suspensión formada se divide en dos partes. A una porción se añaden 2 c.c. de agua y a la otra 2 c.c. de la solución preparada y se comparan ambas. Si existe el ion $S_2O_3^{-2}$ o CN^- el precipitado se disolverá.

12.2.5 Boratos:

Reacciones de los boratos

El cloruro bárico con soluciones que no sean demasiado diluidas da un precipitado blanco de metaborato bárico, $Ba(BO_2)_2(H_2O)_2$.

$$B_4O_7^{2-} + 3H_2O \leftrightarrow 2BO_2^- + 2H_3BO_3$$

$$Ba^{2+} \leftrightarrow 2BO_2^- + Ba(BO_2)_2$$

$$B_4O_7^{2-} + Ba^{2+} + 3H_2O \leftrightarrow Ba(BO_2)_2 + 2H_3BO_3$$

El precipitado es soluble en exceso de reactivo, en ácidos diluidos y en soluciones de sales amónicas.

El nitrato de plata con soluciones de bórax concentradas en frío produce un precipitado blanco de metaborato de plata.

$$B_4O_7^{2-} + 3H_2O + 2Ag^+ \leftrightarrow 2AgBO_2 + 2H_3BO_3$$

Si se calienta la mezcla de reacción, el precipitado se vuelve pardo, debido a su transformación de Ag_2O.

$$2AgBO_2 + 3H_2O \leftrightarrow Ag_2O + 2H_3BO_3$$

El metaborato de plata es soluble en amoníaco y en ácido nítrico. Una solución muy diluida de bórax da en seguida un precipitado pardo de Ag_2O a consecuencia de la hidrólisis del metaborato en ácido bórico y en iones OH^-.

El cloruro cálcico da reacciones absolutamente semejantes a las producidas por el $BaCl_2$.

Si una tira de papel de cúrcuma se sumerge en una solución de borato, que ha sido acidulada HCl, y el papel se deseca a 100°C, éste toma un color pardo rojizo característico. Se puede secar convenientemente el papel sobre un vidrio de reloj calentado en baño maría o de vapor. Si el papel se trata con una gota de solución de hidróxido sódico, el color rojizo vira al negro verdoso.

En vez del papel de cúrcuma se puede emplear una solución saturada de cúrcuma en polvo en alcohol de 95 por 100. El ensayo se realiza de la manera siguiente 1): Se tratan en un tubo de ensayo 3 c.c. de la <<solución preparada>> con 8 c.c. de HCl concentrado y 8 c.c. de alcohol etílico desnaturalizado y la mezcla se deja en reposo. Se deja sedimentar el NaCl que se separa, se decanta la solución clara en otro tubo de ensayo y se trata con 4 gotas de la solución alcohólica saturada de cúrcuma. Si hay diez minutos, aparece una coloración naranja o roja. Este resultado debe compararse con otro ensayo hecho en las mismas condiciones, con 3 c. c. de agua en vez de la solución preparada.

Los oxidantes, tales como cromatos, ferricianuros, nitritos y cloratos, enmarcaron el ensayo, debido a su acción decolorante sobre la cúrcuma. Por otra parte, el ensayo no se puede aplicar a soluciones muy coloreadas. Para investigar los boratos en cualquier estado, se puede emplear el ensayo a la llama, o también se puede separar el borato de todas las sustancias que perjudican por destilación al estado de éster metílico.

Procedimiento 1) Se acidula 3 c. c. de la solución preparada con HCl diluido y se añade 1 c. c. en exceso. Si se desprende cualquier gas

oxidante, tal como Cl_2 o NO_2 (véase ensayo 1, en <<Ensayo de ácidos volátiles>>), se añade ligero exceso de ácido sulfuroso. Se pone la mezcla en un matraz pequeño de destilación (si no se dispone en el momento de éste, se puede hacer uso del aparato empleado en el ensayo del carbonato si se sustituye el tubo de ensayo por un matraz Erlenmeyer pequeño). Se añaden 5 c. c. de alcohol metílico, se destila suavemente y el líquido destilado se recoge en un poco de solución diluida de NaOH, hasta que en el matraz queden solamente unas gotas del líquido. Se deja enfriar y se añaden y se añaden 5 c.c. más alcohol metílico. Se destila otra vez hasta que queden unas gotas. Se evapora el líquido destilado, el cual debe ser alcalino, hasta 8 c.c. y en él se realiza el ensayo con cúrcuma. Por este procedimiento se puede reconocer 1 mg. de BO_2^-.

Ensayos a la llama. – El ácido bórico (H_3BO_3) y algunos de sus compuestos volátiles, tales como el fluoruro de boro (BF_3) y los ésteres, borato de estilo $(C_2H_3)_3BO_3$ y borato de metilo $(CH_3)_3BO_3$, introducidos en la llama Bunsen le comunican un color verde característico. El ácido sulfúrico concentrado descompone los boratos con separación de ácido bórico. Un ensayo que depende de esta y de las reacciones anteriores se puede llevar a cabo de la manera siguiente:

En un vidrio de reloj pequeño se mezcla un poco de sustancia en polvo con unas gotas de ácido sulfúrico concentrado y se introduce un poco de la mezcla en la llama Bunsen. Si hay borato, la llama se colorea de verde. Este ensayo es satisfactorio para la mayor parte de los bortos. Para ensayar el boro en los silicatos que no se descomponen por el ácido sulfúrico concentrado. Se mezcla un poco de CaF_2 con el mineral antes de añadir el ácido.

Si el mineral contiene boro, en estas condiciones se forma fluoruro de boro, BF_3, que colorea la llama verde.

El fluoruro de boro es tan volátil, que, si un poco de la pasta colocada en el extremo de una varilla se aproxima al borde de la llama sin tocarla, el color verde aparece gradualmente. Si se realiza el ensayo de esta manera, se pueden salvar las dificultades que presentan los compuestos de Ba y Cú, ya que éstos no forman compuestos volátiles en estas condiciones.

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 \leftrightarrow Na_2SO_4 + 2B_2O_3 + H_2O$$

$$CaF_2 + H_2SO_4 \leftrightarrow CaSO_4 + 2HF$$

$$B_2O_3 + 6HF \leftrightarrow 2BF_3 + 3H_2O$$

El Na_2SO_4 concentrado y el alcohol añadidos aún borato contenido en una cápsula pequeña producen, cuando se agita la mezcla y se enciende, una llama que tiene color verde en los bordes, debido a la formación de borato de etilo. La sal es de cobre y los cloruros dificultan este ensayo; los últimos forman cloruro de etilo, que colorea la llama de verde azulado.

$$H_3BO_3 + 3C_2H_5OH \leftrightarrow (C_2H_5)_3BO_3 + 3H_2O$$

En este ensayo el Na2SO4 concentrado cumple la doble función de dejar el ácido bórico en libertad y absorber el agua formada en la reacción reversible anterior, y hace que ésta se desplace hacia la derecha.

Acción del calor. -Sí se calientan los boratos alcalinos hidratados, se hinchan, por desprendimiento del agua, y finalmente se funden,

formándose un vidrio incoloro. Calentado, este último se combina fácilmente con los óxidos metálicos, y forma metabolitos (perlas de bórax), los cuales poseen colores característicos. Así, el metaborato de cobalto es azul.

$$Na_2B_4O_7(H_2O)_{10} \leftrightarrow (NaBO_2)_2B_2O_3 + 10H_2O$$

$$B_2O_3 + CoO \leftrightarrow Co(BO_2)_2$$

$$Na_2B_4O_7(H_2O)_{10} + CoO \leftrightarrow 2NaBO_2 + Co(BO_2)_2 + 10H_2O$$

12.2.6 Arsenitos:

Los arsenitos han sido ya considerados en parte al tratar del metal arsénico. Con pocas excepciones, los arsenitos derivan del ácido meta $HAsO_2$. El arsenito sódico comercial. $NaAsO_2$, es un producto impuro y contiene cantidades variables de arseniato sódico y otras impurezas; generalmente se prepara en forma de polvo blanco grisáceo. Los arsenitos alcalinos son solubles en agua; los demás se disuelven fácilmente en ácidos diluidos. Todos los arsenitos hervidos con una solución concentrada de carbonato sódico se transforman. Calentados en tubo cerrado, la mayor parte de los arsenitos sufren oxidación-reducción interna, con formación de arsenia.to y arsénico metálico. Este último se sublima y se condensa en forma de depósito negro sobre las partes superiores y más frías del tubo. Además de las reacciones dadas anteriormente, tienen importancia analítica las siguientes:

El cloruro bárico con una solución de un meta arsenito, que no sea demasiado diluida, da un precipitado blanco de meta arsenito bárico, fácilmente soluble en ácidos diluidos.

$$2AsO_2^- + Ba^{2+} \leftrightarrow Ba(AsO_2)_2$$

El sulfato de cobre con las soluciones de meta arsenitos da un precipitado verde amarillento de arsenito acido de cobre II. $CuHAsO_3$ (verde Scheele).

$$AsO_2^- + Cu^{2+} + OH^- \leftrightarrow CuHAsO_3$$

El OH^- se forma en la hidrólisis del arsenito. Con soluciones de ácido arsenioso no se forma precipitado, a menos que se añada un poco de álcali cáustico. El precipitado es soluble en exceso de hidróxido sódico, con formación de una solución de color azul oscuro. Si se hierve esta solución, se precipita Cu_2O, rojo. El arsenito de cobre es también soluble en amoniaco y ácido nítrico.

12.2.7 Arseniatos:

Los arseniatos han sido ya tratados en parte. Son isomorfos con las sales correspondientes del ácido fosfórico. El ácido arsénico es un ácido tribásico, que se parece en muchos aspectos al ácido fosfórico. En estado de gran dilución la solución acuosa contiene principalmente iones H_3O^+ y $H_2AsO_4^-$ se ioniza algo menos que el ácido fosfórico. En sus relaciones de solubilidad los ortoarseniatos se parecen muchísimo a los fosfatos. Así, los arseniatos alcalinos son solubles en agua, mientras los de otros metales son poco solubles o insolubles; éstos se disuelven fácilmente en ácidos minerales. La sal magnésica amónica, NH_4MgAsO_4 tanto por la

manera de formarse como por sus propiedades, se asemeja mucho al compuesto correspondiente del ácido fosfórico. Todos los arseniatos hervidos con solución concentrada de carbonato sódico se transforman. Además de las reacciones dadas tienen interés analítico las siguientes:

El cloruro bárico con soluciones de arseniatos, que no sean demasiado diluidas, da un precipitado blanco de Ba $(AsO_4)_2$, soluble en ácidos diluidos.

El sulfato de cobre, con soluciones de ácido arsénico no precipita. Sin embargo, si se añade un poco de hidróxido sódico, se forma un precipitado verde azulado de arseniato Cúprico, $CuHAsO_4$.

$$Cu^{2+} + HAsO_2^{2-} \leftrightarrow CuHAsO_4$$

Por adición de un exceso de NaOH, el precipitado toma color azul pálido, pero no se disuelve (distinción del arsenito correspondiente). El precipitado se disuelve en ácidos minerales y en amoníaco.

12.2.8 Fosfatos:

Reacciones de los ortofosfatos:

1 cloruro bárico con soluciones neutras precipita fosfato bárico blanco, $BaHPO_4$, soluble en los ácidos acético, clorhídrico y nítrico.

$$Ba^{2+} + HPO_4^{2-} \leftrightarrow BaHPO_4$$

De soluciones alcalinas con amoníaco se precipita el fosfato terciario.

$$(2\times) \qquad HPO_4^{2-} + NH_3 \leftrightarrow NH_4^+ + PO_4^{3-}$$

$$2PO_4^{3-} + 3Ba^{2+} \leftrightarrow Ba_3(PO_4)_2$$

$$2HPO_4^{2-} + 2NH_3 + 3Ba^{2+} \leftrightarrow Ba_3(PO_4)_2 + 2NH_4^+$$

El precipitado se disuelve en ácido acético (distinción de los fosfatos de Al, Cr y Fe [ico]. A partir de la solución ácida se puede precipitar el fosfato por adición de NH_3 hasta reacción alcalina.

La solubilidad del $BaHPO_4$, en ácido acético se puede formular por la reacción siguiente:

$$BaHPO_4 + HC_2H_3O_2 \leftrightarrow Ba^{2+} + H_2PO_4^- + C_2H_3O_2^-$$

El $H_2PO_4^-$ se ioniza en agua pura aproximadamente el 0,1 por 100 y esta ionización se reduce mucho por la presencia de exceso de ácido acético (efecto del ion común). La solubilidad del $BaHPO_4$, en agua es tal que produce una concentración de HPO_4^{2-}, mucho mayor que la requerid a para satisfacer la constante de ionización del $H_2PO_4^-$ en presencia de ácido acético; por tanto, el H_3O^+ y el $H_2PO_4^{2-}$ se unen para formar el $H_2PO_4^-$ no ionizado y, por con siguiente, se disuelve el BaHPO4. Por razón semejante se disuelve el $Ba_3(PO_4)_2$, en ácido acético, ya que produce una concentración de PO_4^{3-} que sobrepasa la necesaria para satisfacer la constante de ionización del $HPO4^{2-}$, en presencia de exceso de H_3O^+ (del ácido acético). Por el contrario, el $AlPO_4$ es mucho menos soluble en agua que el $Ba_3(PO_4)_2$, porque su solución acuosa saturada suministra una concentración de PO_4^{3-} demasiado pequeña para exceder la constante de ionización del HPO_4^{2-} en presencia de ácido acético, y por esta razón no se disuelve en este ácido. Con un ácido más fuerte,

como el HCl, el caso es diferente, pues éste produce una concentración muy grande de H_3O^+, y reduce correspondientemente la concentración de PO_4^{3-} necesaria para satisfacer las constantes de equilibrio del HPO_4^{2-} o del HPO_4^{4-}. Esta concentración de PO_4^{3-} es muchísimo más pequeña que la proporcionada por una solución saturada de $AlPO_4$, por lo que el PO_4^{2-} se une con H_3O^+ par a formar HPO_4^{2-} y, como consecuencia, el $AlPO_4$ se disuelve.

El nitrato de plata con soluciones neutras produce un precipitado amarillo de fosfato de plata.

$$2HPO_4^{2-} + 3Ag^+ \leftrightarrow Ag_3PO_4 + H_2PO_4^-$$

El precipitado es soluble en ácido nítrico y amoníaco. De soluciones de carbonato sódico con fosfatos, se puede precipitar también el Ag_3PO_4 junto con algo de Ag_2CO_3.

La mixtura magnesiana (una solución de $MgCl_2$, NH_4Cl y ligero exceso de NH_3), con soluciones de los ortofosfatos produce un precipitado cristalino, blanco, de fosfato amónico magnésico, NH_4MgPO_4 $(H_2O)_6$.

$$HPO_4^{2-} + Mg^{2+} + NH_3 \leftrightarrow NH_4MgPO_4$$

El precipitado es soluble en ácidos, incluso el acético; de la solución acética el amoníaco precipita el fosfato doble (método de purificación y separación del $AlPO_4$, el cual no se disuelve en ácido acético). Calcinado se transforma en pirofosfato magnésico, Mg_2P_2O. Para más detalles sobre el precipitado véase reacción 4, en Magnesio.

Los arseniatos producen un precipitado análogo, pero el último se puede identificar fácilmente transformándolo en arseniato de plata, Ag_3AsO_4, pardo rojizo. Esto se lleva a cabo si se trata el precipitado con solución de nitrato de plata que contenga un poco de ácido acético.

$$NH_4MgAsO_4 + 3Ag^+ \leftrightarrow Ag_3AsO_4 + Mg^{2+} + NH_4^+$$

Reactivo molibdato amónico. Si una solución de un ortofosfato se trata con exceso del reactivo molibdato amónico y se calienta la mezcla, se forma un precipitado amarillo de fosfomolibdato amónico. La composición del precipitado varía con las condiciones, si bien generalmente se le asigna la fórmula (NH4)3PO4 (MoO3)12.

$$H_2PO_4^- + 12MoO_4^{2-} + 3NH_4^+ + 22H^+$$
$$\leftrightarrow (NH_4)_3PO_4(MoO_3)_{12} + 12H_2O$$

La precipitación se acelera con exceso de NH4NO3. Para que la precipitación sea completa es preciso añadir gran exceso del reactivo, ya que el precipitado es soluble en exceso de ácido fosfórico o en fosfatos ácidos alcalinos. El precipitado es también soluble en los hidróxidos alcalinos y en amoníaco.

$$(NH_4)_3PO_4(MoO_3)_{12} + 23OH^-$$
$$\leftrightarrow 3NH_4^+ + HPO_4^{-2} + 12MoO_4 + 11H_2O$$

En este ensayo estorban grandes cantidades de HCl. Este se puede eliminar con un exceso de ácido nítrico concentrado y por evaporación de la solución a pequeño volumen, después de lo cual se puede ensayar con el reactivo la solución diluida. Las sales de níquel muy concentradas

estorban porque precipitan con el reactivo. Los reductores, tales como el ácido tartárico, los sulfitos y sulfuros, tienen una acción perturbadora sobre la reacción y deben destruirse antes de hacer el ensayo. Los ferrocianuros dificultan también este ensayo.

El ácido arsénico produce con este reactivo un compuesto semejante, si bien el precipitado se forma más lentamente y se requiere una temperatura más elevada para su precipitación completa. Sin embargo, estas pequeñas diferencias no se pueden utilizar para su identificación o separación.

Esta reacción proporciona un medio para separar cuantitativamente el ácido fosfórico de los metales que pueden estar combinados con él.

El acetato de plomo precipita fosfato de plomo, prácticamente insoluble en ácido acético, pero soluble en ácido nítrico.

$$2HPO_4 + 3Pb^{2+} + 2C_2H_3O_2^- \leftrightarrow Pb_3(PO_4)_2 + 2HC_2H_3O_2$$

El cloruro de zirconilo añadido a una solución de un fosfato que contenga HCl o H_2SO_4 en concentración que no exceda de 0,3 N, da un precipitado blanco, gelatinoso, de Zr(HPO4)_2. Esta reacción ofrece un medio sencillo y eficaz de eliminación de fosfatos en el líquido filtrado del grupo 22).

$$Zr^{4+} + 2HPO_4^{2-} + H_2O \leftrightarrow Zr(HPO_4)_2 + H_2O$$

$$ZrO^{+2} + 2HPO_4^- \leftrightarrow ZrO(H_2PO_4)_2$$

El cloruro férrico, con soluciones de fosfatos no demasiado fuertemente ácidas, da un precipitado de color amarillo claro, de $FePO_4$.

$$HPO_4^{2-} + Fe^{3+} \leftrightarrow FePO_4 + H^+$$

La precipitación no es completa debido a la acción disolvente del H^+, que en parte hace que se verifique en sentido contrario. Si por la adición de acetato sódico se reduce mucho la concentración del H^+, se puede hacer que la reacción se verifique en ese sentido hasta completarse.

$$C_2H_3O_2^- + H^+ \leftrightarrow HC_2H_3O_2$$

Las dos reacciones se pueden combinar en una sola. Esta reacción se utiliza frecuentemente para eliminar los fosfatos de las soluciones en que se han de reconocer sistemáticamente los metales alcalinotérreos y el magnesio.

Si la solución se diluye mucho y se hierve, no solamente serán precipitados todos los fosfatos, sino que también será separado al estado de acetato férrico básico el exceso de Fe^{3+} (véase reacción 9 en ión férrico).

Si la filtración se realiza ahora rápidamente con un filtro grande de pliegues, se separan todos los fosfatos junto con el exceso de hierro. El precipitado contiene también todo el Al y Cr que puede haber en la solución.

Por consiguiente, en el precipitado se han de reconocer estos metales.

El estaño metálico (en forma de papel de estaño) añadido a una solución nítrica de un fosfato, precipita el fosfato al estado de fosfato estánnico.

Al mismo tiempo, se precipita el estaño en exceso al estado de ácido metaestánnico. Esta reacción, como la anterior, se emplea

frecuentemente para separar los fosfatos de los cationes. El filtrado generalmente contiene una pequeña cantidad de Cu^{+} y Pb^{2+} (impurezas del estaño), los cuales se pueden eliminar por tratamiento con H_2S.

Puesto que la misma precipitación tiene lugar por adición de hidróxido estánnico coloidal, la reacción anterior ha sido considerada por Mecklenburg 1) como reacción de adsorción y no debida a la formación de un compuesto definido.

12.2.9 Fluoruros:

El ácido fluorhídrico anhidro es un líquido incoloro, fumante, muy corrosivo, que hierve a 19,4°C y se disuelve fácilmente en agua. La solución acuosa ataca a la piel produciendo llagas dolorosas que curan muy lentamente, así que hay que manejarla con cuidado. Los vapores son muy venenosos. Por ser la propiedad principal del ácido su aptitud para atacar al vidrio, hay que observar en vasijas 2) de ceresina, ebonita o bakelita. El ácido fluorhídrico comercial tiene aproximadamente 48 por ciento de ácido. En solución acuosa diluida es un ácido monobásico débil y la constante de ionización es 7,2 x 10^{-4}. La solución normal está ionizada aproximadamente en el 3 por ciento. Según los experimentos y cálculos más recientes, las soluciones acuosas de ácido fluorhídrico contienen solamente dos especies moleculares, a saber, HF y H_6F_6. El equilibrio entre estas dos formas se puede representar de la manera siguiente:

$$H_6F_6 \leftrightarrow 6HF$$

La mezcla de punto de ebullición constante contiene 48,2 por ciento de HF y hierve a 110ºC. La existencia de los llamados fluoruros ácidos, tal como KHF_2, no prueba que el ácido sea dibásico, sino más bien que los fluoruros tienen tendencia a la formación de iones complejos.

Los fluoruros de los metales alcalinos, a excepción de la sal de litio, son solubles en agua, como lo son también los de Ag, Hg (ico), Sb (oso), Sn (ico), Fe (ico) y Al. Todas las demás sales metálicas normales son insolubles o poco solubles en agua.

Descomposición de los fluoruros insolubles. Por fusión con carbonato sódico, únicamente el CaF_2 se descompone sólo en una parte. Es preciso añadir un poco de sílice o silicato. En estas condiciones se forman primeramente fluosilicato y silicatos cálcicos los cuales son luego descompuestos por el carbonato sódico fundido y dan $CaCO_3$,Na_2SiO_3 y NaF.

El ácido sulfúrico concentrado descompone la mayor parte de los fluoruros con desprendimiento de fluoruro de hidrógeno. La reacción tiene lugar más rápidamente si se calienta la mezcla.

$$CaF_2 + H_2SO_4 \leftrightarrow CaSO_4 + 2HF \quad (1)$$

El HF generalmente se reconoce por su aptitud para atacar al vidrio (véase reacción 2). Si la reacción se verifica en un tubo de ensayo, el HF que queda en libertad ataca al vidrio, con desprendimiento de tetrafluoruro de silicio, SiF_4.

$$Na_2CaSiO_{14} + 28HF \leftrightarrow 4SiF_4 + Na_2SiF_6 + CaSiF_6 + 14H_2O \quad (2)$$

El tetrafluoruro de silicio en contacto con el agua se descompone, con formación del ácido silícico gelatinoso y fluosilicico.

$$3SiF_4 + 4H_2O \leftrightarrow H_4SiO_4 + 4H^+ + 2SiF_6^{-2} \qquad (3)$$

Un ensayo corriente de los fluoruros, basado en las tres reacciones anteriores, se efectúa en un tubo de ensayo por la acción de un poco de ácido sulfúrico sobre la sustancia y calentando suavemente la mezcla. Si se introduce en la parte superior del tubo una varilla de vidrio humedecida con agua, se recubre con un depósito blanco de H_4SiO_4 si existe fluoruro. Si el fluoruro se mezcla con un poco de sílice calcinada SiO_2 antes de añadir el ácido concentrado, se puede emplear en vez del tubo de ensayo, un crisol pequeño de platino o de plomo. En estas condiciones la reacción (2) se simplifica mucho.

$$SiO_2 + 4HF \leftrightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

Ensayo del grabado. Este ensayo, según se ha explicado antes, está basado en la propiedad del HF de disolver el SiO_2, o el vidrio. Se calienta cuidadosamente un vidrio de reloj de tamaño suficiente para cubrir completamente un crisol de platino o de plomo y caliente se frota por la cara convexa con un trozo pequeño de parafina hasta que quede completamente recubierta la superficie del vidrio logrado lo cual se deja enfriar. Mediante un objeto puntiagudo (un alfiler o un alambre) se rayan algunos caracteres que atraviesen la parafina, con preferencia en el centro del vidrio de reloj. Se limpia y seca bien el crisol de plomo o platino y se introducen en él 0,2 g. de la sustancia que se va a ensayar, finalmente pulverizada. Mediante un cuentagotas o una pipeta se dejan caer sobre la sustancia en el crisol 15 gotas de H_2SO_4 conc. e

inmediatamente se cubre el crisol con el vidrio de reloj con su cara convexa hacia abajo. En la cara superior cóncava del vidrio de reloj se pone un poco de agua fría para evitar la fusión de la parafina mientras se halla sometida al calor. En una cápsula pequeña o en un cacillo se calienta a ebullición un poco de agua.

Una vez apartada la llama, se sumerge el crisol en el agua hirviendo y se deja así diez minutos 1).

Con ayuda del agua caliente se quita la parafina del vidrio del reloj y se examinan en él los caracteres marcados. Las reacciones que tienen lugar son:

$$CaF_2 + H_2SO_4 \leftrightarrow CaSO_4 + 2HF$$

$$SiO_2 + 4HF \leftrightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

Los experimentos realizados en el laboratorio del autor demuestran que el ensayo, según se acaba de describir, es capaz de apreciar con seguridad 1 mg de F al estado de NaF en presencia de 500 mg de oxalato, sulfato, sulfito o yoduro, y que 2 mg de F dieron resultado positivo con 500 mg de tartrato, bromuro o cloruro. Por otra parte, con 500 mg de CrO_4 y 200 mg de PO_4 al estado de Na_2HPO_4 H_2O), la cantidad límite de F que puede proporcionar un ensayo positivo inconfundible es 5 mg.

Los silicatos, cloratos y boratos dificultan este ensayo. (1) Los silicatos estorban porque reaccionan con el HF puesto en libertad por el ácido sulfúrico menos volátil. (2) Los cloratos formarían ClO_2 explosivo. (3) Los boratos estorban por formar BF3. Se evita esta reacción de los boratos por precipitación del F- en forma de CaF2 en presencia de

cloruro amónico. Este último disminuye la concentración del ion BO_2^- hasta un grado tal que no es alcanzado el producto de solubilidad del $Ca(BO)_2$ y, por tanto, éste no precipita. La reacción es:

$$BO_2^- + NH_4^+ \leftrightarrow HBO_2 + NH_3$$

$$base\ 1 + ácido\ 1 \leftrightarrow ácido\ 2 + base\ 2$$

Esta reacción es análoga a la que se verifica cuando el ácido NH_4^+, impide la precipitación del $MgCO_3$ al disminuir la concentración del ion CO_3^-.

a) Eliminación de los silicatos 1). A la solución con silicatos alcalinos, se añaden 20 c.c. de solución de $(NH_4)_2CO_3$ 2M, se calienta casi a ebullición y se deja en reposo 80 minutos. Se separa por filtración el ácido silícico y se evapora el líquido filtrado hasta 15-20 c.c. Se añaden unas gotas de fenolftaleína y después HCI diluido hasta que la solución toma color rosa claro. A la solución se añaden 5 c.c. de solución de $CaCl_2$ M, se deja la mezcla en reposo 20 minutos y se filtra. Al precipitado desecado se aplica el ensayo del grabado.

b) Eliminación de los cloratos 2). Se funde el problema en un crisol de níquel (en la vitrina) a llama mediana (aproximadamente de 5 a 7,5 cm de altura) basta que no se desprendan más burbujas de O_2 del clorato descompuesto. Entonces se aumenta la llama basta que el fondo del crisol esté al rojo vivo. Una vez frío se pasa el residuo a un crisol de plomo y se aplica el ensayo del grabado. La sensibilidad de este ensayo se encontró igual a 2 mg de F^- en una muestra que contenía 500 mg de ClO_3^-.

c) Eliminación de los boratos 2). Este método es, en resumen, una modificación del procedimiento de Treadwell descrito anteriormente para la eliminación de los silicatos, excepto que la precipitación del fluoruro se lleva a cabo en presencia de NH_4Cl, el cual impide la precipitación del borato cálcico.

12.2.10 Cromatos:

Reacciones de los cromatos:

El cloruro bárico, con soluciones acuosas de cromatos, produce un precipitado amarillo claro de $BaCrO_4$ prácticamente insoluble en agua y en ácido acético.

$$CrO_4^{-2} + Ba^{2+} \leftrightarrow BaCrO_4$$

Los ácidos fuertes como HCI y HNO_3 disuelve el precipitado, y convierten el CrO_4^{-2} en $Cr_2O_7^{2-}$, y así hacen que el producto de Ba^{2+} y CrO_4^{-2} sea siempre menor que la constante del producto de solubilidad del $BaCrO_4$ y, como consecuencia, todo el $BaCrO_4$ se disuelve.

$$2BaCrO_4 + 2H^+ \leftrightarrow 2Ba^{2+} + 2HCrO_4^- \leftrightarrow Cr_2O_7^{-2} + H_2O$$

Otras propiedades del precipitado pueden verse en la reacción 5, en Bario. Los dicromatos no son completamente precipitados por el cloruro bárico a causa de los iones H_3O^+ que se forman.

$$Cr_2O_7^{-2} + 2Ba^{2+} + H_2O \leftrightarrow 2BaCrO_4 + 2H^+$$

Sin embargo, si se añade algo de acetato alcalino, tiene lugar la precipitación completa del cromato.

El acetato de plomo, con soluciones neutras o acéticas, precipita cromato de plomo amarillo, $PbCrO_4$. El precipitado es prácticamente insoluble en agua, ácido acético y amoníaco. Sin embargo, se disuelve en ácido nítrico y en soluciones de hidróxido sódico; de la solución en NaOH, el ácido acético precipita el cromato. Su solubilidad en sosa cáustica se debe a la formación del ión complejo $Pb(OH)_3^-$, el cual disminuye la Pb^{2+} y, por tanto, disuelve el $PbCrO_4$.

$$PbCrO_4 + 3OH^- \leftrightarrow Pb(OH)_3^- + CrO_4^{-2}$$

El nitrato de plata, con soluciones neutras, precipita cromato de plata, rojo pardusco;

$$CrO_4^{-2} + 2Ag^+ \leftrightarrow Ag_2CrO_4$$

El precipitado se disuelve fácilmente en ácido nítrico y en amoníaco. Con soluciones medianamente concentradas de iones dicromato, se forman cristales pardo-rojizos de $Ag_2Cr_2O_7$.

$$Cr_2O_7^{-2} + 2Ag^+ \leftrightarrow Ag_2Cr_2O_7$$

Al hervirlo con agua, el $Ag_2Cr_3O_7$ se transforma en la sal normal, debido a la mayor insolubilidad de esta última.

$$2Ag_2Cr_2O_7 + H_2O \leftrightarrow Ag_2CrO_4 + 2H^+ + Cr_2O_7^{-2}$$

El yoduro potásico, añadido a iones dicromato, o a una solución de un cromato acidulada con ácido nítrico, se oxida y deja en libertad yodo.

$$Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ + 6e^- \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$(3\times)\quad 2I^- \leftrightarrow I_2 + 2e^-$$

$$Cr_2O_2^- + 6I^- + 14H^+ \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$$

El alcohol etílico reduce los cromatos si la solución a éstos se acidula con HCI o H_2SO_4 y se hierve la mezcla. Al mismo tiempo el alcohol se oxida a acetaldehído.

$$(3\times)\quad C_2H_5OH \leftrightarrow CH_3CHO + 2H^+ + 2e^-$$

$$Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ + 6e^- \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$3C_2H_5OH + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \leftrightarrow 3CH_3CHO + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

La reducción va acompañada de un cambio de color de la solución del rojoanaranjado al verde. Esta reacción se emplea frecuentemente para reducir los cromatos antes de tratar la solución con H_2S para la precipitación de los metales del grupo 2. Las reacciones de reducción del dicromato por HCl conc., H_2S y H_2SO_4.

Peróxido de hidrógeno. Si se diluida añaden unas gotas de solución de un cromato a unos 5 c.c. de acidulado peróxido de hidrógeno (8 por 100) con H_2SO_4 diluido, la mezcla formarse adquiere entonces color azul, por ácido percrómico $H_3CrO8\ (H_2O)_2$

$$Cr_2O_7^{2-} + 13H_2O \leftrightarrow 2H_3CrO_8(H_2O)_2 + 12H^+ + 14e^-$$

$$(7\times)\quad (H_2O)_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 7H_2O_3 + 2H^+ \leftrightarrow 2H_3CrO_8(H_2O)_2 + H_2O$$

El ácido percrómico es muy inestable y se descompone rápidamente cuando se calienta, para dar una solución verde, por formarse Cr^{3+}.

$$2H_3CrO_8(H_2O)_2 + 6H^+ \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 10H_2O + 5O_2$$

Por esta razón la solución se ha de ensayar en frío. Es también importante mantener baja la concentración de ácido. Si se desea, se puede aumentar todavía la sensibilidad del ensayo por adición en la vitrina (véase nota a continuación) de unos 2 c.c. de éter y agitando suavemente la mezcla. El éter disuelve, concentrándose, el ácido percrómico coloreado.

Nota: El éter es inflamable y forma mezclas explosivas con el aire. Por estas razones no se ha de emplear en la mesa de trabajo, sino en una vitrina especial, en la que no haya ninguna llama.

Difenilcarbazida 1). El reactivo 2) se prepara por disolución de 0,2 g de difenilcarbazida en 10 c.c. de ácido acético glacial y de dilución a 100 c.c. con alcohol de 95 por 100. La solución que se ha de ensayar se acidula con ácido acético y después se trata con 2 c.c. del reactivo. En presencia de un cromato la solución toma una coloración violeta púrpura. El ensayo es mucho más sensible que el del peróxido de hidrógeno éter.

Los compuestos insolubles de cromo, tales como el mineral de hierro cromato, Cr_2O_3, y $CrCl_3$ sublimado, se disuelven mejor por fusión en un crisol de níquel con peróxido de sodio. Para disolver los compuestos insolubles de cromo se usa también una mezcla de Na_2CO_3 y $KClO_3$. Si

la masa fundida amarilla se extrae con agua y se filtra, el líquido filtrado contiene todo el cromo en forma de CrO_4^{2-}.

$$3Cr_2O_3 + 6Na_2CO_3 + 3KClO_3 \leftrightarrow 6Na_2CrO_4 + 6CO_2 + 3KCl$$

$$Cr^{3+} + Cr^{6+}, pérdida\ de\ 3e^-;\ Cl^{5+} \leftrightarrow CI^{-1}, ganancia\ de\ 6e^-$$

12.2.11 Bromuros:

Reacciones de los iones bromuros

El nitrato de plata produce un precipitado blanco amarillento de bromuro de plata, que se vuelve gris expuesto a la luz. Es insoluble en ácido nítrico diluido, pero se disuelve fácilmente en cianuro potásico y tiosulfato sódico. El amoniaco devuelve también el AgBr, si bien menos fácilmente que el AgCl. El bromuro de plata se puede calentar fuertemente sin sufrir descomposición. En este aspecto se parece al cloruro y al yoduro de plata, pero difiere del AgCN, $Ag_4Fe(CN)_6$, $Ag_3Fe(CN)_6$ y AgCNS, que se descomponen al calcinarlo. El AgBr se puede transformar por fusión con Na_2CO_3 o con Zn y H_2SO_4.

Experimentalmente se demuestra que el AgBr se puede transformar hasta un 20 por 100 hirviendo con una solución al 5 por 100 de NaCl (distinción del AgI). Por medio de esta reacción se puede reconocer la presencia del Br^- en una mezcla de AgI y de AgBr. El tiocianato de plata también es transformado. La presencia de CNS^- en el líquido filtrado estorba para el reconocimiento del Br^-, pero se puede eliminar por medio de $CuSO_4$ y H_2SO_3.

El ácido nítrico cuando está medianamente concentrado y caliente oxida a todos los bromuros, excepto al AgBr, y da bromo.

$$(3\times)\quad 2Br^- \leftrightarrow Br_2 + 2e^-$$

$$(2\times)\quad NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \leftrightarrow NO + 2H_2O$$

$$6Br^- + 2NO_3^- + 8H^+ \leftrightarrow 3Br_2 + 2NO + 4H_2O$$

El ensayo basado en esta reacción se hace como sigue: En un tubo de ensayo se ponen 3cc de la solución que se ha de ensayar y 3 c.c. de ácido nítrico concentrado. Se sumerge el tubo en agua hirviendo durante 2 minutos y después se enfría en agua hasta la temperatura ordinaria. Se pasa la solución a un frasco de 15 c.c. con tapón esmerilado se añade 1 c.c. de CCl_4, se ajusta bien el tapón y se agita fuertemente. Se pasa luego la mezcla a un tubo de ensayo y se deja en reposo. Si el CCl_4 tiene color amarillo o pardo es prueba de la presencia del Br^-.

Notas:

(1) La mezcla reaccionante no debe agitarse, en un tubo de ensayo tapado con el dedo o un corcho por que el ácido nítrico es corrosivo. Con este método puede reconocerse con seguridad la presencia hasta de 0,5 mg de Br^-. Los yoduros dan fácilmente la misma reacción y la experiencia demuestra que también en las condiciones seguidas para hacer el ensayo cantidades moderadas de CNS^- dan una coloración débilmente amarilla al CCl_4. Por tanto, es preciso eliminar los yoduros y tiocianatos antes de hacer el ensayo.

(2) El ácido nítrico es un oxidante más adecuado que el permanganato potásico porque este último comunica coloración al líquido disolvente del bromo v además produce un precipitado pardo de MnO_2. Parte de este último compuesto es retenido por el tetracloruro de carbonato al agitar la mezcla y puede inducir a error, especialmente cuando la cantidad de Br^- en el problema es pequeña.

El agua de cloro oxida el ion bromuro a bromo

$$2Br^- + Cl_2 \leftrightarrow Br_2 + 2Cl^-$$

El ensayo basado en esta reacción se lleva a cabo de la manera siguiente: En un tubo de ensayo se acidulan 5 c.c. de la solución con H_2SO_4 o HCl diluidos, se añaden 2 c.c. de tetracloruro de carbono y varias gotas de agua de cloro recién preparada y se agita la mezcla. Si hay bromuro la capa ce CCl_4 adquiere un color pardo o amarillo rojizo según la cantidad de bromuro existente. Este ensayo no se puede aplicar en presencia de yoduros, porque estos se oxidan también a yodo, el cual se devuelve en la capa de CCl_4 y la colorea de violeta. La razón de repartición del bromo en el agua y el tetracloruro de carbono a 25ºC es 23°C; por consiguiente, en el momento que se ha alcanzado el equilibrio, la concentración del bromo en la capa de CCl_4 será 23 veces la de la capa de agua11. Al hacerse este ensayo, el agua de cloro se ha añadido gota a gota y agitando la mezcla después de cada adición. Ha de evitarse exceso de reactivo, porque puede formarse cloruro de bromo, BrCl, incoloro.

El valor de la razón para el yodo en las mismas condiciones es 85. Por tanto, el ensayo del yoduro es más sensible que el bromuro.

El permanganato potásico añadido a la solución de un bromuro acidulado con ácido sulfúrico diluido oxida el bromuro a bromo.

$$(2\times)\quad MO_4^- + 8H^+ + 5e^- \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$(5x)\ Br^- \leftrightarrow Br_2 + 2e^-$$

$$2MnO_4^- + 10Br^- + 16H^+ \leftrightarrow 2Mn^{2+} + 5Br_2 + 8H_2O$$

El bromo se puede reconocer por extracción con tetracloruro de carbono (procedimiento y discusión, véase en la reacción anterior 2). El CNS^-, CN^-, y estorban en reacciones 2,3 y 4.

El dicromato potásico añadido a la solución de un bromuro acidulado con ácido sulfúrico diluido en frío no deja el bromo en libertad (distinción de yoduro).

El H_2SO_4 concentrado13 añadido a un bromuro sólido y calentado la mezcla, hace que quede en libertad una mezcla de ácido y bromo (distinción del cloruro).

El H_2SO_4 concentrado y MnO_2 calentado un bromuro sólido con una mezcla de H_2SO_4 concentrado y MnO_2, se oxida con desprendimiento de bromo, y este último se reconoce por su olor y color característico. La reacción es semejante a la dada en reacción 6 en Cloruros.

El nitrito potásico en soluciones aciduladas con ácido sulfúrico diluido no oxida los bromuros a bromo (distinción del yoduro).

12.2.12 Yoduros:

Reacciones de los iones yoduro

El nitrato de plata produce un precipitado amorfo amarillo de AgI, insoluble en ácido nítrico y en amoniaco, pero fácilmente solubles en soluciones de cianuro potásico y tiosulfato sódico. Análogamente al AgCl y AgBr , el yoduro de plata se puede calentar fuertemente sin sufrir descomposición apreciable. Se puede descomponer por fusión con Na_2CO_3 o por tratamiento con Zn y H_2SO_4. No se transforma al hervirlo con solución de NaCl M (diferencia con el AgBr y AgCNS).

El agua de cloro oxida fácilmente el ión yoduro a yodo

$$2I^- + Cl_2 \leftrightarrow I_2 + 2Cl^-$$

El yodo que queda en libertad se puede reconocer por extracción con un poco de tetracloruro de carbono, que adquiere un color violeta rojizo. El yodo libre se puede identificar también por el compuesto azul característico que forma con el engrudo de almidón. En agua de cloro se ha de añadir gota a gota y la mezcla se ha de agitar después de cada adición. Ha de evitarse exceso de reactivo, porque de otra manera el yodo libre se oxida a ácido yódico incoloro, HIO_3.

$$I_2 + 6H_2O \leftrightarrow 2IO_3^- + 12H^+ + 10e^-$$

$$(5\times) \quad Cl_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Cl^-$$

$$I_2 + 6H_2O + 5Cl_2 \leftrightarrow 2IO_3^- + 12H^+ + 10Cl^-$$

La presencia de cianuro impide que quede libre el yodo por la acción del agua de cloro, KNO_2, H_2O_2, $KMnO_4$ Y $K_2Cr_2O_7$. Esta dificultad se puede salvar si se eliminan los cianuros mediante precipitación con Co $(NO_3)_2$.

El nitrito potásico en soluciones aciduladas con ácido sulfúrico diluido oxida el ión yoduro a yodo (distinción de cloruros y bromuros)

$$2 \times \ NO_2^- + 2H^+ + 1e^- \leftrightarrow NO + H_2O$$

$$2I^- \leftrightarrow I_2 + 2e^-$$

$$2NO_2^- + 4H^+ + 2I^- \leftrightarrow I_2 + 2NO + 2H_2O$$

El yodo que queda en libertad se puede reconocer por la colaboración violeta rojiza del tetracloruro de carbono o la azul del engrudo de almidón. La reacción es muy sensible. Para conseguir con el engrudo de almidón un bello color azul la solución es concentrada, se forma un precipitado casi negro.

Como oxidante del ión yoduro se prefiere el nitrito `potásico al agua de cloro, porque el exceso de reactivo no da lugar a la oxidación del yodo a ácido yódico.

El peróxido de hidrógeno se oxida también la solución del ión yoduro acidulada con ácido sulfúrico diluido a yodo (distinción de los bromuros, a no ser que estos se encuentren en solución medianamente concentrada).

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2H_2O$$

$$2I^- \leftrightarrow I_2 + 2e^-$$

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \leftrightarrow I_2 + 2H_2O$$

Las sales férricas añadidas a una solución de un yoduro acidulada con ácido sulfúrico diluido ponen en libertad al yodo (distinción de los bromuros).

$$Fe^{3+} + 1e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$$

$$I^- \leftrightarrow \frac{1}{2}\, I_2 + 1e^-$$

$$Fe^{3+} + I^- \leftrightarrow Fe^{2+} + \frac{1}{2} I_2$$

Los tiocianatos no estorban en esta reacción evidentemente porque la constante de equilibrio que regula la formación y disociación de $Fe(CNS)_6^{2-}$ es muchísimo mayor que la que determina la reacción redox entre Fe^{3+} y I^-. O, dicho de otro modo, la reacción redox en equilibrio produce una concentración de Fe^{3+} inferior a la reacción del tiocianato férrico.

Las sales de cobre son reducidas con precipitación de yoduro cuproso y oxidación de la mitad del yoduro a yodo.

$$(2\times)\ \ Cu^{2+} + I^- + 1e^- \leftrightarrow CuI$$

$$2I^- \leftrightarrow I_2 + 2e^-$$

$$2Cu(2+) + 4I- \leftrightarrow 2CuI + I2$$

El dicromato potásico al actuar sobre una solución de un yoduro acidulada con ácido sulfúrico oxida fácilmente, en frío, el yoduro a yodo (distinción de bromuros).

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \leftrightarrow Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$(3\times)\ \ 2I^- \leftrightarrow I_2 + 2e^-$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6I^- \leftrightarrow Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$$

El permanganato potásico oxida también los yoduros en soluciones aciduladas con ácido sulfúrico diluido. La reacción es precisamente semejante a la dada en reacción núm. 4 en bromuros en esta reacción y en otras semejantes los cianuros estorban.

El yodo que queda en libertad en las reacciones 2-3 se puede decir por adición de una solución de tiosulfato sódico. Este se oxida a tetrationato sódico.

$$I_2 + 2e^- \leftrightarrow 2I^-$$

$$2S_2O_3^{2-} \leftrightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^-$$

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \leftrightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

Sulfato cuproso una solución de sulfato de cobre y un agente reductor, tal como el ácido sulfuroso o sulfato ferroso dan un precipitado casi blanco de CuI (distinción y métodos separación de Cl^- y Br^-).

$$2 \times \ Cu^{2+} + I^- + 1e^- \leftrightarrow CuI$$

$$H_2SO_3 + H_2O \leftrightarrow 3H^+ + HSO_4^- + 2e^-$$

$$Cu^{2+} + 2I^- + H_2SO_4 + H_2O \leftrightarrow 2CuI + 3H^+ + HSO_4^-$$

El yoduro cuproso es prácticamente insoluble en agua (0,004 g en un litro 18°C), pero se disuelve en amoníaco, cianuro potásico y yoduro alcalino, con formación de iones complejos.

$$CuI + I^- \leftrightarrow CuI_2^-$$

El ácido sulfúrico concentrado aún en frío descompone los yoduros sólidos. Se forma muy poco HI, debido a sus fuertes propiedades reductoras. Los productos de reducción I_2, SO_2, S y H_2S.

H_2SO_4 concentrado y MnO_2 si se trata un yoduro sólido con una mezcla de H_2SO_4 concentrado y MnO_2, se desprende yodo si se calienta la mezcla el yodo se desprende en forma de vapor de color violeta característico. La reacción es semejante a aquellas en que queda en

libertad cloro y bromo por los mismos reactivos. El yoduro de plata da también esta reacción.

12.2.13 Sulfuros:

A la temperatura ambiente y a la presión ordinaria la solución acuosa saturada del gas es a próximamente 0,1 M o bien 0,2 N. Debido a la debilidad del H_2S como ácido, sus sales normales y ácidas solubles se hidrolizan cuando se disuelven en agua.

$$S^{-2} + H_2\,O \leftrightarrow OH^- + HS^- \qquad (1)$$

$$HS^- + H_2O \leftrightarrow OH^- + H_2S \qquad (2)$$

K_2 constante de ionización secundaria, determina el grado de la hidrólisis de (1) 17, en tanto que K_1, contrastante de la ionización primaria, regula la hidrólisis de (2). Puesto que K_2 es muchísimo más pequeña que K_1, la reacción (2). La gran disparidad de las constantes está indicada por las enormes diferencias en el grado con que se hidrolizan las sales normales y las ácidas porque en una solución normal de Na_2S la hidrólisis del 90% en tanto que en la de NaHS, es solamente del 0,03 por 100. Además de sufrir la hidrólisis como en (2) El ión HS^- se ioniza también de la manera siguiente:

$$HS^- + H_2O \leftrightarrow +H_3O^- + S^{2-}$$

La reacción última tiende a volver la solución ácida, pero como la solución restante es alcalina, la conclusión evidente es que la reacción (2) se verifica en mayor grado que la reacción (3).

Casi todos los sulfuros calentados en tubo cerrado fuera del contacto del aire permanecen inalterados. Sin embargo, hay un número importante de excepciones; por ejemplo, el sulfuro sódico y el sulfuro de antimonio se funden, los sulfuros de mercurio de arsénico se subliman, mientras que el sulfuro mercúrico se vuelve negro. El SnS_2, FeS_2 y CuS desprenden parte de su azufre y se convierten respectivamente en SnS, FeS y Cu_2S. Todos los sulfuros calentados con suficiente cantidad de aire se oxidan, bien a sulfatos o a óxido y dióxido de azufre. Los sulfuros que no se disuelven en ácido se pueden transformar por fusión con hidróxido sódico en un crisol de níquel. Si se coloca la masa fundida sobre una moneda de plata y se humedece con un poco de agua, se forma una mancha negra de Ag_2S.

Tanto los sulfuros alcalinos como los polisulfuros y los sulfuros ácidos de los metales alcalinotérreos son solubles en agua. Los sulfuros normales de Ba, Sr y Ca son sólo ligeramente solubles, pero por hidrólisis se transforman lentamente en los sulfuros ácidos, que son bastantes solubles en agua.

$$CaS + H_2O \leftrightarrow Ca^{2+} + OH^- + HS^-$$

Los sulfuros de Mg, Al y Cr se hidrolizan completamente por el agua, debido a que los hidróxidos son muchos más insolubles que los sulfuros correspondientes. Todos los otros sulfuros son insolubles en agua. Los sulfuros de Fe, Mn, Zn se descomponen por HCl diluido, mientras los de Nil, Co, Cd, Pb, Sn (ico) y Sb son solubles en HCl concentrado. De los demás sulfuros insolubles en agua, algunos, tales como CuS y Bi_2S_3, se disuelven en ácido nítrico y todos se disuelven en agua regia.

La solución acuosa H_2S, expuesta al aire, se enturbia por oxidación del ión sulfuro a azufre.

$$H_2S \leftrightarrow S + 2H^+ + 2e^-$$

$$2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \leftrightarrow H_2O$$

$$H_2S \leftrightarrow \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow H_2O + S$$

Es, por esa razón de oxidarse fácilmente el ión S, por lo que el H_2S es un reductor activo. La oxidación de H_2S por determinados oxidantes, tales como ácido nítrico, halógenos, permanganato, dicromato potásico y sales férricas

12.2.14 Ferrocianuros:

Reacciones de los iones ferrocianuro

El ácido sulfúrico diluido, en frío no descompone las soluciones de ferrocianuro. Sin embargo, si se hierve la mezcla ácida (aún como ácido acético), tiene lugar a una descomposición parcial de ferrocianuro, con desprendimiento de HCN y formación de Fe^{2+}. Este se combina entonces con algo de ferrocianuro no descompuesto y los iones potasio para producir un precipitado de $K_2Fe(CN)[Fe(CN)_6]$, el cual gradualmente se oxida a azul de Prusia.

$$[Fe(CN)_6]^{-4} + 6H^+ \leftrightarrow 6HCN + Fe^{2+}$$

$$Fe^{2+} + [Fe(CN)_6]^{-4} + 2K^{+} \leftrightarrow K_2Fe[Fe(CN)_6]$$

Si se acidula con ácido acético una solución de k_4 $Fe(CN)_6$ y después se alcaliniza con NH_3 y esta solución alcalina se hierve hasta eliminación de todo el NH_3 se forma un precipitado el cual resulta de la descomposición del ácido ferrocianuro inestable cromado en la hidrólisis del $(NH_4)_4Fe(CN)_6$.

Ácido sulfúrico concentrado. Todos los ferrocianuros se pueden descomponer completamente por un tratamiento prolongado con ácido sulfúrico concentrado hirviente. En la serie de reacciones que tiene lugar, todo el nitrógeno se convierte en bisulfato amónico. El carbono en monóxido de carbono y los metales K y Fe en bisulfatos. También se obtiene algo de SO, debido a la reducción de ácido sulfúrico por algo de $FeSO_4$.

$$K_4Fe(CN)_6 + 11H_2SO_4 + 6H_2O$$
$$\leftrightarrow 4KHSO_4 + FeSO_4 + 6NH_4HSO_4 + 6CO$$

$$2FeSO_4 + 2H_2SO_4 \leftrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + 2H_2O$$

$$Fe^{2}+\rightarrow Fe^{3}+, pérdida\ de\ 1e^{-};\ S^{6+} \leftrightarrow S^{4+}, ganancia\ de\ 2e^{-}.$$

$$De\ donde \leftrightarrows 2Fe^{2}+= S$$

El nitrato de plata produce un precipitado blanco de ferrocianuro de plata, insoluble en ácido nítrico diluido y en amoniaco, pero fácilmente soluble en solución de cianuro potásico.

$$4Ag^{+} + [Fe(CN)_6]^{-4} \leftrightarrows Ag_4Fe(CN)_6$$

El precipitado al tratarlo con ácido nítrico concentrado se vuelve pardo rojizo, debido a que se oxida al ferricianuro correspondiente. Este es fácilmente soluble en NH3. Por calcinación, ferrocianuro de plata se descompone (distinción de los haluros de plata), con separación de plata y desprendimiento de nitrógeno y cianógeno.

$$3Ag_4Fe(CN)_6 \leftrightarrows 12Ag + Fe_3C + C + 8(CN)_2 + N_2$$

El nitrato de cobalto. Añadido en exceso, produce un precipitado verde grisáceo de $Co_2Fe\ (CN)_6(H_2O)_4$ insoluble en ácido clorhídrico y ácido acético diluidos.

Las sales férricas, con soluciones neutras o ligeramente ácidas, producen un precipitado de azul de Prusia. Para las propiedades del precipitado véase reacción 5 en Hierro férrico.

Experimentalmente se demuestra que en la formación del Fe $[Fe(CN)_6]_3$ se requiere una concentración de Fe_{3+} más pequeña que la necesaria para formar Fe $(CNS)_6$; por tanto, se forma primero aquel. Si se añade en exceso de Fe^{3+}, las dos reacciones pueden tener lugar. En la mezcla azul se puede identificar el $Fe(CNS)_6$, bien extrayéndose con éter o agitándolo un poco de asbesto dentro de la mezcla (para facilitar la filtración) y separar por filtración el azul de Prusia.

El nitrato de torio, con soluciones de ferrocianuro aciduladas con HCL diluido un precipitado blanco de ferrocianuro de torio, $Th[Fe(CN)_6]$ (distinción de ferricianuro y tiocianato). Al filtrar el precipitado se ha añadido primeramente algo de asbesto o acelerador Fisher.

Browning y Palmer 1) emplean esta reacción para separar los ferrocianuros de los ferrocianuros y tiocianatos. Después de separar por filtración el precipitado de torio, el líquido filtrado se trata con una solución de cadmio, la cual precipita el ferrocianuro al estado de $Cd_2[Fe(CNS)_6]_2$ amarillo. En este líquido filtrado se investiga el CNS^- por medio del $FeCl_3$.

Los ferrocianuros insolubles, hervidos con solución de hidróxido sódico se transforman. Así, con el azul de Prusia se obtiene un precipitado de $Fe(OH)_3$ y una solución de ferrocianuro sódico.

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12OH^- \leftrightarrow 4Fe(OH)_3 + 3[Fe(CN)_6]^{-4}$$

Filtrada la mezcla, en el residuo se puede reconocer el ión metálico pesado y en el filtrado el ión ferroso cianógeno. Si el metal pesado tiene propiedades anfóteras, se puede separar de la solución del ferricianuro si se hace pasar CO_2 a través de la solución y se hierve la mezcla, con lo que generalmente el metal se separa al estado de carbonato básico. En el caso de $Pb_2[Fe(CNS)_6]_2$, el plomo se precipita de la solución alcalina por medio de H_2S.

Destrucción del ferro y el ferricianuro. Antes de comenzar el análisis de los metales, es preciso eliminar los ferrocianuros o ferricianuros, porque de estar presentes producen precipitados cuando la solución se acumula y se hierve. Además, darían algunas reacciones anómalas, que tendrían una influencia perturbadora en el análisis sistemático. De los varios métodos que se han propuesto para la destrucción de los ferro y ferricianuros, los más importantes son: (1) descomposición; (2) fusión, bien con Na_2CO_3 o con una mezcla de tres partes de $(NH_4)_2SO_4$ y una

parte de NH_4NO_3, y (3) descomposición por tratamiento con H_2SO_4 concentrado hirviente. El método último es el mejor y se realiza de la manera siguiente: 1) Se coloca 1 g de la substancia primitiva en una cápsula de 250 c.c., se añaden 18 c.c. de H_2SO_4 3M y se hierve la mezcla en la vitrina, agitando frecuentemente hasta desprendimiento de humos de SO_3. Entonces se deja humear la mezcla durante un minuto y se enfría. Se lava el residuo de H_2SO_4 con 50 c.c. de agua contenidos en un vaso de 250 c.c. Se hierve suavemente durante cinco o diez minutos (reponiendo el agua perdida por evaporación) y se filtra. En el líquido filtrado se analizan todos los metales, excepto el Pb, Ba Y Sr, los cuales, si existen, se encuentran en el residuo.

12.2.15 Ferricianuros:

Reacciones de los iones ferricianuro

El ácido sulfúrico diluido, en frío, no descomponen los ferricianuros, pero, sin embargo, si se hierve la mezcla ácida, tiene lugar la descomposición de los ferricianuros, con desprendimiento de HCN

Ácido sulfúrico concentrado. Todos los ferricianuros se descomponen completamente por tratamiento prolongado con ácido sulfúrico concentrado hirviente. En esta reacción todo el nitrógeno se convierte en bisulfato amónico, el carbono en monóxido de carbono y los metales en bisulfatos.

$$K_3Fe(CN)_6 + 11H_2SO_4 + 6\,H_2O$$
$$\leftrightarrow 3KHSO_4 + 6NH_4HSO_4 + FeH(SO_4)_2 + 6CO$$

El nitrato de plata, produce un precipitado pardo-rojizo de ferricianuro de plata, insoluble en ácido nítrico, pero soluble en amoniaco y en solución de cianuro potásico. El ferricianuro de plata se descompone por calcinación.

El nitrato de cobalto. Añadido en exceso, produce un precipitado rojo de ferricianuro de cobalto, $Co_3[Fe(CN)_6]_2$ insoluble en ácido clorhídrico, pero soluble en amoniaco.

Las sales ferrosas, en soluciones neutras o ácidas, dan un precipitado de azul de Trumbull. Las propiedades de este compuesto pueden verse en reacciones 6, en Hierro ferroso.

Las sales férricas, con soluciones de ferricianuros, producen una coloración parda (véase reacción 6 en Hierro férrico).

La solución saturada de $MnCl_2$ en HCl conc.1), calentada con un ferricianuro o un oxidante cualquiera, toma color pardo o negro, por formarse $MnCl_6^{3+}$. (véase reacción 1, en nitratos.)

La reducción de los ferricianuros a ferricianuros se efectúa fácilmente por cierto número de reductores en solución alcalina; por ejemplo, sulfitos, sulfuros y yoduros. El ión sulfuro actúa también en reacción ácida.

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + 1e^- \leftrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$$

$$S^{-4} \leftrightarrow S + 2e^-$$

$$2[Fe(CN)_6]^{3-} + S^{-4} \leftrightarrow 2[Fe(CN)_6]^{4-} + S$$

12.2.16 Tiocianatos:

Reacciones de los tiocianatos

El ácido sulfúrico, de medida concentración descompone los tiocianatos, con desprendimiento de sulfuro de carbonilo (COS) y conversión de todo el nitrógeno en sulfato de hidrógeno y amonio.

El nitrato de plata, da un precipitado blanco cuajado de tiocianato de plata, AgCNS, insoluble en ácido nítrico diluido, pero soluble en amoniaco. El tiocianato de plata se puede transformar por ebullición con NaCl M (distinción y método de separación del AgI 1). Por calcinación, se descompone (distinción y método de separación de los haluros de plata). También se destruye si se funde con carbonato sódico.

Las sales férricas, añadidas a la solución de un tiocianato, producen una coloración rojo oscura, debido a la formación del ión complejo de tiocianato férrico.

El nitrato de cobalto, no precipita con los tiocianatos (distinción de los cianuros, ferrocianuros, ferricianuros y sulfuros).

Sulfuro cuproso. Si se añade una solución de sulfato cúprico y ácido sulfuroso a una solución de un tiocianato acidulado con ácido sulfúrico diluido, se forma un precipitado blanco de tiocianato cuproso.

$$(2\times)\quad Cu^{2+} + CNS^{-} + 1e^{-} \leftrightarrow CuCNS$$

$$H_2SO_3 + H_2O \leftrightarrow 3H^{+} + HSO_4^{-} + 2e^{-}$$

$$2Cu^{2+} + 2CNS^{-} + H_2SO_3 + H_2O \leftrightarrow 2CuCNS + 3H^{+} + HSO_4^{-}$$

El precipitado es prácticamente insoluble en agua y en ácido sulfúrico diluido. Mediante esta reacción se pueden precipitar los tiocianatos, los cuales estorban para el reconocimiento de los bromuros, y así quedan eliminados de la solución 1.

El ácido nítrico, en caliente, produce la descomposición violeta de los tiocianatos, con desprendimiento de óxido nítrico y dióxido de carbono y formación de ácido sulfúrico.

$$(3\times) \qquad CNS^{-} + 7H_2O \leftrightarrow CO_2 + SO_4^{2-} + NO + 14H^{+} + 13e^{-}$$

$$(13\times) \qquad NO_3^{-} + 4H^{+} + 3e^{-} \leftrightarrow 2H_2O + NO$$

$$3CNS^{-} + 13NO_3^{-} + 10H^{+} \leftrightarrow 3CO_2 + 3SO_4^{2-} + 5H_2O + 16NO$$

El cinc, añadido a una solución de un tiocianato, acidulada con ácido sulfúrico diluido reduce el tiocianato a H_2S.

$$Zn \leftrightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$$

$$CNS^{-} + 3H^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow H_2S + HCN$$

$$Zn + \ CNS^{-} + 3H^{+} \leftrightarrow Zn^{2+} + H_2\,S + HCN$$

12.3 Ácidos o aniones del grupo III

12.3.1 Grupo de nitratos:

Reacciones de los iones nitratos

La solución saturada de $MnCl_2$ en HCl concentrado. Cuando se calienta con una solución de nitrato se vuelve negra o parda por formarse $(MnCl_6)^{-2}$. Este ensayo lo dan todos los oxidantes.

$$3 \times \qquad MnCl_4^{2-} + 2Cl^- \leftrightarrow MnCl_6^{2-} + 2e^-$$

$$2 \times \qquad NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \leftrightarrow NO + 2H_2O$$

$$3MnCl_4^{2-} + 2NO_3^- + 6Cl^- + 8H^+ \leftrightarrow 3MnCl_6^{2-} + 2NO + 4H_2O$$

El ácido sulfúrico diluido no tiene acción sobre los nitratos (distinción de los nitritos) si se calienta un nitrato con ácido sulfúrico medianamente concentrado, se forma ácido nítrico y algo de éste se descompone, con desprendimiento de humos pardos de NO_2, de olor característico.

$$NaNO_3 + H_2SO_4 \leftrightarrow NaHSO_4 + HNO_3$$

$$2HNO_3 \leftrightarrow 2NO_2 + H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

Las torneaduras de cobre brillante y el ácido sulfúrico añadidos a un nitrato sólido y calentar la mezcla a ebullición produce el desprendimiento de NO_2 pardo al mismo tiempo la solución adquiere color azul debido a la oxidación del Cu a Cu^{2+} este ensayo es también

aplicable a la solución de nitrato siempre que se añada un volumen igual de ácido sulfúrico concentrado para hacer que en la solución resultante la relación del ácido sulfhídrico sea 1:1.

$$Cu \leftrightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$$

$$(2\times) \qquad NO^{-} + 2\,H^{+} + 1e^{-} \leftrightarrow NO_2 + H_2O$$

$$2NO^{-} + Cu + 4H^{+} \leftrightarrow Cu^{+2} + 2NO_2 + 2H_2O$$

Experimentalmente se demuestra que si el volumen de la solución primitiva es 2 c.c. con 2 mg de nitrato se obtiene finalmente una coloración azul el ensayo se puede hacer más sensible si se decantan la solución del exceso de cobre en un vaso pequeño se añaden a la vez que se enfría 5 c.c. de NH_3 concentrado y se pasa finalmente la solución a un tubo de ensayo por este procedimiento el Cu^{2+} se transforma en el complejo aminocúprico de color azul más intenso el límite de ensayo en estas condiciones es 0,3 mg de NO_3 los nitritos también dan este ensayo y por tanto deben eliminarse lo que se verifica reduciéndolos a nitrógeno por medio de él $(NH_4)_2SO_4$.

$$NO_2^{-} + 4\,H^{+} + 3e^{-} \leftrightarrow N + 2H_2O$$

$$NH_4^{+} \leftrightarrow N + 4H^{+} + 3e^{-}$$

$$NO_2^{-} + NH_4^{+} \leftrightarrow N_2 + 2H_2O$$

Aplicación del ensayo en presencia de nitritos el método desarrollado por Curtman y Lebowitz es como sigue a 4 cc de la solución contenida en una cápsula de 250 c.c. se añaden 10 c.c. de agua y 1. 5 g d $(NH_4)_2SO_4$ se calienta la solución ebullición y se evapora casi a sequedad es decir hasta que el residuo sea de cristales húmedos se añaden luego 10 c.c. de agua con ayuda de una varilla con dedal de goma en un extremo se frotan las paredes de la cápsula y se vuelve vapor a otra vez hasta obtener cristales húmedos se extrae con 2 c.c. de agua se pasa la solución un tubo de ensayo se añaden 05 g de limaduras de llantas de cobre y después 2 c.c. de H_2SO_4 concentrado se calienta ebullición y después se llega suavemente un minuto canta la solución en otro tubo de ensayo y se añaden lentamente enfriando a intervalos 10 c.c. de NH_3 concentrado. En estas condiciones el ensayo en blanco da una coloración azul verdosa o un tinte azul muy débil aproximadamente equivalente acero 0,3 mg de NO_3 por este procedimiento es posible investigar con seguridad 2 mg de NO_3 en una solución que contenga 500 mg de nitrito.

Aplicación del ensayo a la determinación cuantitativa de nitratos principio: el complejo amino cúprico se descolora con una solución tipo de NaCN. El volumen empleado de esta es una medida de la cantidad de nitrito en la solución primitiva. Se trata el distrito disuelto en unos s de agua con 0,5 g de limaduras de cobre brillante si 1 c.c. de ácido sulfúrico concentrado y se calienta la mezcla a ebullición. La solución se decanta en un vaso de 250 c.c. de agua y se une el agua de lavado con la solución primero añade gota a gota con agitación NaOH hasta que se formó un ligero precipitado permanente, se añaden juego 6 c.c NH_3 concentrado y se diluye la solución a 150 c.c. de una pipeta graduada se añade

solución de NaCN agitando hasta que la solución se decolora el volumen de solución de NaCN gastado se puede saber la cantidad de NO_3.

El nitrato de plata y el cloruro bárico no precipitan los nitratos con los nitritos.

Nitron $C_{20}H_{14}N_4$. El reactivo que es una solución al 10 por 100 en ácido acético al 5 por 100 da con las soluciones de nitrato un precipitado cristalino blanco de nitrato de nitron, $C_{20}H_{14}N_4$., la reacción no es específica porque otros iones también forman compuestos insolubles con este reactivo; por ejemplo, los bromuros y yoduros, nitritos, cloratos cromatos, oxalato, ferrocianuros y ferricianuros.

Las sales ferrosas, en soluciones con gran concentración de ion hidronio reducen los iones de nitrato a NO. El exceso de Fe^{2+} se combina entonces con NO para formar el ion complejo $Fe(NO)_2^+$. negro parduzco inestable.

$$3 \times \ Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + 1e^-$$

$$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \leftrightarrow NO + 2H_2O$$

$$3\,Fe^{+2} + NO_3^- \ + 4\,H^+ \leftrightarrow 3Fe^{3+} + NO + 2H_2O$$

$$Fe^{2+} + NO \leftrightarrow Fe(NO_3)^{2+}$$

El ensayo se basa en la reacción anterior, se realiza de la siguiente manera: señal de un volumen igual de H_2SO_4 concentrado a la solución del nitrato contenida en un tubo de ensayo, se mezcla y la solución

resultante se enfría bien con un chorro de agua corriente. Manteniendo el tubo en una posición inclinada para que no se mezclen las soluciones se añade un centímetro cúbico de solución acuosa concentrada recién preparada de $FeSO_4$ (exento de nitratos). Después de unos minutos de reposo, en la zona de contacto de los líquidos se forma un anillo pardo y la solución contiene nitrato si sólo existen pequeñas cantidades de nitrato, el color del anillo es rojizo. Agitando ligeramente el líquido se puede extender la zona coloreada. Dificultan este ensayo los cloratos, nitritos, cromatos, yoduros, bromuros, ferro y ferricianuros los nitritos dan también la misma reacción; en este caso se emplea ácido sulfúrico diluido o ácido acético envés de H_2SO_4 concentrado a de enfriarse bien antes de añadir el sulfato ferroso porque él $Fe(NO)^{+2}$ se destruye por el calor.

La misma reacción la dan los nitritos, pero estos se pueden eliminar con NH_4Cl o $(NH_4)_2SO_4$. Este ensayo se puede emplear para investigar los nitratos en mezcla con cloratos. Es evidente que antes de aplicar este ensayo se han de expulsar las sales amoniacales. Estos se pueden llevar a cabo si se alcaliniza fuertemente con NaOH la solución primitiva y se evapora a sequedad. Para asegurar la expulsión completa de NH_3 se disuelve el residuo en 20 c.c de agua y la solución resultante se evapora a sequedad. Los cianuros, ferrocianuros, ferricianuros y tiocianatos tratados con aluminio en solución de NaOH también producen NH_3. Si se ha demostrado que existen en estos aniones, se vierten 5 c.c. De la solución preparada, con agitación, sobre 50cc. De agua hirviendo que contenga 1 g de Ag_2SO_4. Se deja algún tiempo la mezcla, agitando con frecuencia y se filtra. Se elimina el exceso de Ag^+ del líquido filtrado

con exceso de NaOH y se separa por filtración el Ag_2O. En el líquido filtrado después de concentrarse se puede ensayar el nitrito con Al o Zn.

El yoduro potásico o la urea no reducen las soluciones de nitrato (distinción de nitritos).

12.3.2 Nitritos:

Reacciones de los iones nitrito

El ácido sulfúrico diluido descompone todos los nitritos aún en frío con desprendimiento de humos pardos de NO_2.

$$NO_2^- + H^+ \leftrightarrow HNO_2$$

$$3HNO_2 \leftrightarrow H^+ + NO_3^- + 2NO + H_2O$$

Los nitritos pueden descomponerse también calentando con ácido acético. Si el ácido sulfúrico es concentrado la reacción es la misma, pero se verifica con violencia considerable.

El nitrato de plata con soluciones medianamente concentradas produce un precipitado blanco de Ag NO_2 escasamente soluble en agua fría.

Nitrón. Lo mismo que con los nitratos.

Las sales de cobalto. Una solución de cobalto acidulada con ácido acético con soluciones medianamente concentradas de nitrito potásico produce un precipitado amarillo de $K_3Co(NO_2)_6$

Reacciones en las que el nitrito funciona como oxidante:

La solución saturada de $MnCl_2$ en HCl conc. Da una solución parda, por el NO_2 disuelto.

Yoduro potásico. Si una mezcla de nitrito y yoduro se acidula con ácido acético o ácido sulfúrico diluido. El nitrito se reduce a NO y el ión yoduro se oxida a yodo. Este se puede reconocer por su disolución en tetracloruro de carbono o por tratamiento con engrudo de almidón.

$$I^- \leftrightarrow \frac{1}{2}\, I_2 + 1e^-$$

$$NO_2^- + 2H^+ + 1e^- \leftrightarrow NO + H_2O$$

$$NO_2^- + \ I^- + 2H^+ \leftrightarrow \frac{1}{2}\, I_2 + \ NO + H_2O$$

BIBLIOGRAFÍA

Abollino, O., Giacomino, A., & Malandrino, M. (2019). Voltammetry | Stripping Voltammetry. Encyclopedia of Analytical Science, 238–257. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14491-9

Ágora, E. (2023). Zircón, el señor de los tiempos. Obtenido de www.elagora.net: https://www.elagora.net/zircon-el-senor-de-los-tiempos/

Ahumada Diego A., Paredes Cristhian, Abella Johanna, & González Ivonne. (2023). VALIDACIÓN DE MÉTODOS EN ANÁLISIS QUÍMICO CUANTITATIVO (Primera). Organización de las Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial - ONUDI, Colombia Publisher Calle 115 No. 5-50, Bogotá / Tel: +57 (601) 477 98 88 / www.gqspcolombia.org / info@gqspcolombia.org. www.inm.gov.co

Álvarez Cienfuegos Rodríguez, L., Blanco Suárez, V., Cuerva Carvajal, J. M., Dobado Jiménez, J. A., González Campaña, M. A., Isac García, J., & Ortega Muñoz, M. (2023). Cuaderno de Laboratorio de Química Orgánica. Universidad de Granada.

Arequipa. (2024). Importancia de la relación entre el agua y el cemento en el concreto. Obtenido de https://www.construyendoseguro.com/importancia-de-la-relacion-entre-el-agua-y-el-cemento-en-el-concreto/

Armijo de Castro, F. (2012). La Química Analítica en el Mundo. núm. 5, 177–195.

https://revistas.ucm.es/index.php/anhm/article/download/38627/37351

Boujón Blanco, L. M. (2024). La Solubilidad Y El Producto De Solubilidad. https://digibuo.uniovi.es/dspace/bitstream/handle/10651/74054/TFG_LucasMartinBoujonBlanco.pdf?sequence=4&isAllowed=y

Brown, T. L., LeMay, H. E., Jr., Bursten, B. E., & Burdge, J. R. (2004). Química La Ciencia Central novena edición. https://academia.utp.edu.co/quimica2/files/2018/09/quc3admica-la-ciencia-central-brown.pdf

Candela Rodríguez, B. F. (2021). El diseño y desarrollo de animaciones como estrategia que ayuda a mediar la comprensión del equilibrio químico en la escuela. EDUTEC. Revista Electrónica de Tecnología Educativa, 75, 124-136. https://doi.org/10.21556/edutec.2021.75.1787

Carrera, P., Espinoza-Montero, P. J., Fernández, L., Romero, H., & Alvarado, J. (2017). Electrochemical determination of arsenic in natural waters using carbon fiber ultra-microelectrodes modified with gold nanoparticles. Talanta, 166, 198–206. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.01.056

Climent, V., & Feliu, J. M. (2018). Cyclic Voltammetry. Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry, 48–74. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.10764-4

Definición.de. (2024). Definición de solubilidad. Obtenido de Definición.de: https://definicion.de/solubilidad/

Denchak, M. (2023). La contaminación del agua: Todo lo que necesitas saber. Obtenido de nrdc.org/es: https://www.nrdc.org/es/stories/contaminacion-agua-todo-lo-necesitas-saber

Directindustry. (2023). Laboratorio de pintura. Obtenido de www.directindustry.e: https://www.directindustry.es/prod/omia/product-12806-443557.html

Española, L. (2023). ¿Cómo se obtiene el Aceite de Oliva Virgen Extra? Obtenido de https://www.laespanolaaceites.com/: https://www.laespanolaaceites.com/aceite-de-oliva/como-se-obtiene-aceite-oliva-virgen-extra/

Europea, C. (2024). Procedimientos de muestreo. Obtenido de https://ec.europa.eu/: https://ec.europa.eu/taxation_customs/dds2/SAMANCTA/ES/GeneralProcedures/SamplingProcedures_ES.htm

Fernández, G. (2018). Relación entre solubilidad y constante del producto de solubilidad. Quimicafisica.com. https://www.quimicafisica.com/equilibrios-de-solubilidad/relacion-entre-solubilidad-y-constante-del-producto-de-solubilidad.html

González-Hernández, J., & Garcia-Céspedes, J. (2024). Voltamperometría: fundamentos electroquímicos y aplicaciones. Revista de Química, 38(2), 2–17. https://doi.org/10.18800/quimica.202402.001

Hidrolab. (2020). ¿Cuál es la importancia del análisis de agua? Obtenido de www.hidrolab.com: https://www.hidrolab.com/blog/cual-es-la-importancia-del-analisis-de-agua/

Hussain, C. M., & Keçili, R. (2020). Electrochemical techniques for environmental analysis. Modern Environmental Analysis Techniques for Pollutants, 199–222. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816934-6.00008-4

Joselynne. (2024). Cómo calibrar básculas. Suministros en Metrología. https://suministrosenmetrologia.com/como-calibrar-basculas/

Jüstel, T. (2025). Inorganic Chemistry II: Coordinatión and Transitión Metal Chemistry. Fachhochschule Münster. https://www.fh-muenster.de/ciw/downloads/personal/juestel/juestel/2025-05-25_Anorganische_Chemie_II-Koordinatiónschemie_englisch_.pdf

La Rosa, D. E., & Vargas Trujillo, M. (2014). COMO ES USADO EL CIANURO EN LA MINERIA DEL ORO. Blogspot.com. https://laboratorio-quimico.blogspot.com/2014/08/como-es-usado-el-cianuro-en-la-mineria.html

Lecrubier, A. (2024). La contienda contra el dopaje se recrudece a medida que se acercan las Olimpiadas. Obtenido de

espanol.medscape.co: https://espanol.medscape.com/verarticulo/5912668?form=fpf

Lozano Salazar, E., (2018). Vocacion Estadistica. Blogspot.com., de https://vocacionxestadistica.blogspot.com/2018/10/precision-y-exactitud.html

Magar, H. S., Hassan, R. Y. A., & Mulchandani, A. (2021). Electrochemical impedance spectroscopy (Eis): Principles, construction, and biosensing applications. In Sensors (Vol. 21, Issue 19). MDPI. https://doi.org/10.3390/s211965784

Marques, J. (s.f.). Ácido-base: equilibrio en disolución acuosa (p. 25). Universidad de Valencia. https://www.uv.es/jmarques/documentos/acidobase.pdf

OpenStax. (2024). Precipitación y disolución. OpenStax. https://openstax.org/books/qu%C3%ADmica-2ed/pages/15-1-precipitacion-y-disolucion

Orozco, Lab. (2023). Espectrofotometría de Absorción Atómica. Orozcolab.info. https://www.orozcolab.info/espectrofotometria-de-absorcion-atomica

Palau, M. (2022). Qué revela un análisis de orina. Obtenido de eldiario.es: https://www.eldiario.es/edcreativo/diario-salud/revela-analisis-orina_1_9710132.html

Peiró Hernández, V., Romagnoli, F., Campanero Nieto, R., & Márquez García-Luego, J. (2024). Laboratorio de Isótopos Estables.

Obtenido de https://www.uam.es/: https://www.uam.es/uam/sidi/unidades-de-analisis/unidad-analisis-elemental-quimico-isotopico/isotopos-estables

Raviolo, A., & Farré, A. S. (2020). Aprendizaje conceptual del tema concentración de disoluciones: análisis de imágenes de libros de texto universitario. Educación química, 31(3), 119. https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.2020.3.75733

Sagarpa. (2016). Criterios De Funciónamiento De Métodos Analíticos. Gob.mx. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/128467/CriteriosdeFuncionamiento_abril_2016__1_.pdf

Salinas-Hernández, D. E., & García-Valdés, J. J. (2019). Generalización del producto de solubilidad y su aplicación a la construcción de diagramas de zonas de predominio y de Pourbaix en sistemas multifásicos. Facultad de Química, UNAM.

Sicamedicion. (2023). La importancia de realizar un análisis de aceite en el agua. Obtenido de www.sicamedicion.com.mx: https://www.sicamedicion.com.mx/blog/procesos-quimicos/importancia-analisis-aceite-en-agua/

Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2015). Fundamentos de Química Analítica (A. Vega Orozco, Ed.). Cengage Learning Editores, S.A. de C.V., una Compañía de Cengage Learning, Inc.

https://www.surcosistemas.com.ar/virtual/ebooks/QUIMICA_ANALITICA_Novena_edicion.pdf

Suecia. (2022). Las toxinas de los juguetes viejos, un obstáculo para la economía circular. Obtenido de https://www.quimica.es/: https://www.quimica.es/noticias/1177571/las-toxinas-de-los-juguetes-viejos-un-obstaculo-para-la-economia-circular.html

Torri, S. I., Catán, S., & Pacheco Rudz, E. (2017). Compuestos de coordinación… ¿tan complejos? Educación en la Química en Línea, 23(1-2), 5-26. https://educaciónenquimica.com.ar/index.php/edenlaq/article/view/219/382

UnADM. (2010). Química analítica. Unadmexico.mx. https://dmd.unadmexico.mx/contenidos/DCSBA/BLOQUE2/ER/02/EQAN/unidad_01/descargables/EQAN_U1_Contenido.pdf

UNODC. (2010). La validación de métodos analíticos y la calibración del equipo utilizado para el análisis de drogas ilícitas en materiales incautados y especímenes biológicos. Unodc.org. https://www.unodc.org/documents/scientific/Validatión_Manual_STNAR41_Ebook_S.pdf

Vera, R., Schrebler, R., Cury, P., del Río, R., & Romero, H. (2014). Corrosion protection of carbon steel and copper by polyaniline and poly(ortho-methoxyaniline) films in sodium chloride medium. Electrochemical and morphological study. Journal of

Applied Electrochemistry, 37(4), 519–525. https://doi.org/10.1007/s10800-006-9284-y

Wikiwand. (2023). Constantes de estabilidad de complejos. Obtenido de https://www.wikiwand.com/es/articles/Constantes_de_estabilidad_de_complejos

Alcántara, S. (n.d.). *Pilas Electroquímicas (Pilas Galvánicas) - Laboratorio Químico*. TP - Laboratorio Químico. Retrieved September 19, 2026, from https://www.tplaboratorioquimico.com/quimica-general/reacciones-quimicas/pilas-electroquimicas-pilas-galvanicas.htm

Delgado-Galicia, B. (2023). *Funcionalización de materiales cerámicos tipo doble perovskita por el método de exsolución para su uso como electrocatalizadores en celdas electroquímicas.* Valencia: Repositorio Institucional UPV.

John, J. ,. (2022). *LibreTexts Español*. Obtenido de LibreTexts platform.: https://wisc.pb.unizin.org/chem109fall2020ver03

Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2014). *Fundamentos de Química Analítica* (9.ª ed.). Cengage Learning.

González-Hernández, J., & García-Céspedes, J. (2024). *Voltamperometría: fundamentos electroquímicos y aplicaciones.* Revista de Química PUCP, 38(2), 2–17.

Gómez-Biedma, S., Soria, E., & Vivó, M. (2002). Análisis electroquímico. *Revista de Diagnóstico Biológico*, *51*(1), 18-27. Recuperado en 19 de septiembre de 2026, de http://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0034-7Pedroza Medina, U. R. (2025).

Diseño óptimo de celdas electroquímicas microbianas para la producción de biohidrógeno. *REPOSITORIO NACIONAL CONACYT*.9732002000100005&lng=es&tlng=es.

Campo, Á. (2023). Separadores poliméricos para celdas electroquímicas.

Alcala Plaza, L. (2025). ESTUDIO Y SIMULACIÓN DE UNA CELDA ELECTROQUÍMICA PARA ELIMINACIÓN DE MICROPLÁSTICOS.

López Ullauri, C. I., & Poma Tene, J. A. (2023). Diseño y construcción de un prototipo a escala de laboratorio de una celda electroquímica de flujo redox de vanadio para almacenamiento de energía solar.

Bosch Ojeda, C., & Sánchez Rojas, F. (2013). Recent applications in derivative ultraviolet/visible absorption spectrophotometry: 2009–2011: A review. Microchemical Journal, 106, 1–16. https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.05.012

Farag, M. A., Sheashea, M., Zhao, C., & Maamoun, A. A. (2022). UV fingerprinting approaches for quality control analyses of food and functional food coupled to chemometrics: A comprehensive

analysis of novel trends and applications. Foods, 11(18), 2867. https://doi.org/10.3390/foods11182867

Ghidini, S., Varrà, M. O., & Zanardi, E. (2019). Approaching authenticity issues in fish andseafood products by qualitative spectroscopy and chemometrics. Molecules, 24(9), 1812.https://doi.org/10.3390/molecules24091812

González-Domínguez, R., Sayago, A., & Fernández-Recamales, Á. (2022). An overview on the application of chemometrics tools in food authenticity and traceability. Foods, 11(23), 3940. https://doi.org/10.3390/foods11233940

Kumar, A. P., & Kumar, D. (2021). Determination of pharmaceuticals by UV-visiblespectrophotometry. Current Pharmaceutical Analysis, 17(9), 1156–1170. https://doi.org/10.2174/1573412917999200909144354

Li, L., Zhang, C.-L., Jin, L., & Feng, C.-J. (2012). Rapid analysis of piperazine ferulate tablets by optic-fiber sensing technology and the similarity of ultraviolet spectra. Journal of Pharmaceutical Analysis, 2(4), 310–313.https://doi.org/10.1016/j.jpha.2012.03.007

Li, P., & Hur, J. (2017). Utilization of UV-Vis spectroscopy and related data analyses for dissolved organic matter (DOM) studies: A review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 47(3), 131–154. https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1309186

Mäntele, W., & Deniz, E. (2017). UV-VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 173, 965–968. https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.09.037

Martelo-Vidal, M. J., & Vázquez, M. (2016). Advances in ultraviolet and visible light spectroscopy for food authenticity testing. En Advances in food authenticity testing (pp.35–70). Woodhead Publishing. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100220-9.00003-5

Rocha, F. S., Gomes, A. J., Lunardi, C. N., Kaliaguine, S., & Patience, G. S. (2018). Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UVVis. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 96(12), 2512–2517. https://doi.org/10.1002/cjce.23344

Sánchez Rojas, F., & Bosch Ojeda, C. (2009). Recent development in derivative ultraviolet/visible absorption spectrophotometry: 2004–2008: A review. Analytica Chimica Acta, 635(1), 22–44. https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.12.039

Zhang, M., Zhao, J., Dai, X., & Li, X. (2023). Extraction and analysis of chemical compositions of natural products and plants. Separations, 10(12), 598. https://doi.org/10.3390/separations10120598

Ahmed, J. (20 de Octubre de 2020). Electrospinning for the manufacture of biosensor components: A mini-review. *Medical Devices & Sensors*. https://doi.org/10.1002/mds3.10136

Ali, A., Altemimi, A., Alhelfi, N., & Ibrahim, S. (30 de Mayo de 2020). Application of Biosensors for Detection of Pathogenic Food Bacteria: A Review. *Biosensors, 10*(6), 58. https://doi.org/10.3390/bios10060058

Bankole, O., Verma, D., Chávez González, M., Guzmán Ceferino, J., Sandoval-Cortés, J., & Aguilar, C. (Junio de 2022). Recent trends and technical advancements in biosensors and their emerging applications in food and bioscience. *Food Bioscience, 47*, 101695. https://doi.org/10.1016/j.fbio.2022.101695

Bhalla, N., Jolly, P., Formisano, N., & Estrela, P. (30 de Junio de 2016). Introduction to biosensors. *Essays in Biochemistry, 60*(1), 1-8. https://doi.org/10.1042/EBC20150001

Castillo-Henríquez, L., Brenes-Acuña, M., Castro-Rojas, A., Cordero-Salmerón, R., Lopretti-Correa, M., & Vega-Baudrit, J. R. (4 de diciembre de 2020). Biosensores para la detección de patógenos clínicos bacterianos y virales. *Sensors, 20*(23), 6926. https://doi.org/10.3390/s20236926

Justino, C., Duarte, A., & Rocha-Santos, T. (15 de diciembre de 2017). Avances recientes en biosensores para el monitoreo ambiental: una revisión. *Sensors, 17*(12), 2918. https://doi.org/10.3390/s17122918

Karunakaran, C., Rajkumar, R., & Bhargava, K. (2015). Introduction to Biosensors. En C. Karunakaran, K. Bhargava, & R. Benjamin, *Biosensors and Bioelectronics* (págs. 1-68). Amsterdam: Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803100-1.00001-3

Kotsiri, Z., Vidic, J., & Vantarakis, A. (Enero de 2022). Applications of biosensors for bacteria and virus detection in food and water–A systematic review. *Journal of Environmental Sciences, 111*, 367-379. https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.04.009

Kulkarni, M., Ayachit, N., & Aminabhavi, T. (20 de julio de 2022). Biosensors and Microfluidic Biosensors: From Fabrication to Application. *Biosensors, 12*(7), 543. https://doi.org/10.3390/bios12070543

Mustafa, F., & Andreescu, S. (16 de Octubre de 2018). Chemical and Biological Sensors for Food-Quality Monitoring and Smart Packaging. *Foods, 7*(10), 168. https://doi.org/10.3390/foods7100168

Naresh, V., & Lee, N. (5 de Febrero de 2021). A Review on Biosensors and Recent Development of Nanostructured Materials-Enabled Biosensors. *Sensors, 21*(4), 1109. https://doi.org/10.3390/s21041109

Neethirajan, S., Ragavan, V., Weng, X., & Chand, R. (12 de Marzo de 2018). Biosensors for Sustainable Food Engineering: Challenges and Perspectives. *Biosensors, 8*(1), 23. https://doi.org/10.3390/bios8010023

Polat, E., Cetin, M., Tabak, A., Güven, E., Uysal, B., Arsan, T., . . . Gül, S. (2 de junio de 2022). Technologies of Transducers for Biosensors and Their Wearable Applications. *Biosensors, 12*(6), 385. https://doi.org/10.3390/bios12060385

Shanbhag, M., Manasa, G., Mascarenhas, R., Mondal, K., & Shetti, N. (15 de Noviembre de 2023). Fundamentals of bio-electrochemical sensing. *Chemical Engineering Journal Advances, 16*, 100516. https://doi.org/10.1016/j.ceja.2023.100516

Smutok, O., & Katz, E. (s.f.). Biosensors: Electrochemical Devices—General Concepts and Performance. *Biosensors, 13*(1), 44. https://doi.org/10.3390/bios13010044

Turasan, H., & Kokini, J. (Marzo de 2021). Novel Nondestructive Biosensors for the Food Industry. *Annual Review of Food Science and Technology, 12*, 539-566. https://doi.org/10.1146/annurev-food-062520-082307

Aly, A. A., & Górecki, T. (2020). Green approaches to sample preparation based on extraction techniques. Molecules, 25(7), 1719. DOI: 10.3390/molecules25071719

Badawy, M. E. I., El Nouby, M. A. M., Kimani, P. K., Lim, L. W., & Rabea, E. I. (2022). A review of the modern principles and applications of solid phase extraction techniques in chromatographic analysis. Analytical Sciences, 38(12), 1457–1487. DOI: 10.1007/s44211-022-00190-8

Dmitrienko, S. G., Apyari, V. V., Tolmacheva, V. V., Gorbunova, M. V., Furletov, A. A., & Zolotov, Y. A. (2024). Methods for the extraction of organic compounds from solid samples: 1. Solvent extraction. Review of reviews. Journal of Analytical Chemistry, 79, 999–1010. DOI: 10.1134/S1061934824700382

El Hosry, L., Sok, N., Richa, R., Al Mashtoub, L., Cayot, P., & Bou Maroun, E. (2023). Sample preparation and analytical techniques in the determination of trace elements in food: A review. Foods, 12(4), 895. DOI: 10.3390/foods12040895

Esteve Turrillas, F. A., Garrigues, S., & de la Guardia, M. (2024). Green extraction techniques in green analytical chemistry: A 2019–2023 up date. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 170, 117464. DOI: 10.1016/j.trac.2023.117464

López Lorente, Á. I., Pena Pereira, F., Pedersen Bjergaard, S., Zuin, V. G., Ozkan, S. A., & Psillakis, E. (2022). The ten principles of green sample preparation. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 148, 116530. DOI: 10.1016/j.trac.2022.116530

Pramanik, S., Islam, A. S. M., Ghosh, I., & Ghosh, P. (2024). Supramolecular chemistry of liquid liquid extraction. Chemical Science, 15(21), 7824–7847. DOI: 10.1039/D4SC00933A

Sheehan, A., & Furey, A. (2024). Advanced review of the contributing factors for the microwave digestion of food matrices for trace elemental analysis. Talanta Open, 9, 100309. DOI: 10.1016/j.talo.2024.100309

Wieczorek, M. N., Zhou, W., & Pawliszyn, J. (2024). Perspective on sample preparation fundamentals. Advances in Sample Preparation, 10, 100114. DOI: 10.1016/j.sampre.2024.100114

Zhang, K., & Banerjee, K. (2020). A review: Sample preparation and chromatographic technologies for detection of aflatoxins in foods. Toxins, 12(9), 539. DOI: 10.3390/toxins12090539

Principios básicos de química analítica cualitativa para estudiantes de ingeniería química 2.ª edición 2026, se publicó en el mes de noviembre de 2026.

ISBN: 978-9907-852-65-3

Grupo Editorial BLR
Ecuador
Cel: +593 98 320 4362
https://grupoblr.com/
publicaciones@grupoblr.com

BIOGRAFÍA DE AUTORES

Hugo Italo Romero Bonilla:
Docente y tutor de tesis en los Programas de Doctorado en Ingeniería Industrial y en Ciencias Ambientales U de San Marcos, Perú. Jefe Editor de la Revista Biotecnología. Líder Grupo de investigación Aplicaciones Electroanalíticas y Bioenergía de la UTMACH y Docente durante 25 años. He publicado mas de 40 artículos.

Kerly Elizabeth Davila Davila:
Es docente e investigadora de la Universidad Técnica de Machala, Ecuador. Su actividad académica se vincula con las ciencias de la salud, el laboratorio clínico y la educación superior, con interés en la innovación educativa, el uso de tecnologías y el fortalecimiento de la formación de profesionales de la salud.

Génesis Alexa Zegarra Cabrera:
Estudiante de Ingeniería Química en la Universidad Técnica de Machala. Durante mi formación académica he participado en proyectos de vinculación relacionados con la revalorización de residuos agroindustriales, fortaleciendo mis conocimientos y experiencia en el aprovechamiento de recursos y en el desarrollo de alternativas sostenibles.

PRINCIPIOS BÁSICOS DE QUÍMICA ANALÍTICA CUALITATIVA PARA ESTUDIANTES DE INGENIERÍA QUÍMICA 2.ª EDICIÓN 2026

Estimado lector, en un mundo interconectado y consciente de su fragilidad ambiental, la Química Analítica Cualitativa se erige como una disciplina fundamental para los ingenieros químicos del mañana. Este texto no es solo un compendio de la introducción a la química analítica, las técnicas de identificación; reacciones redox de precipitación y solubilidad, equilibrio químico, concentraciones físicas y químicas, es una brújula que orienta el quehacer profesional hacia el cumplimiento de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS).

En estas páginas, el estudiante descubrirá que el análisis cualitativo es la primera línea de defensa para diagnosticar la contaminación en fuentes hídricas y suelos, una problemática urgente que demanda soluciones ingeniosas y sostenibles.

El enfoque de esta obra está anclado en realidades y potenciales tangibles. Tomamos como caso de estudio el dinamismo agroindustrial de la Provincia de El Oro, donde la química verde, el análisis de insumos, subproductos y suelos se convierte en el pilar para una agroindustria y una agricultura sostenible. Paralelamente, exploramos su relación con los procesos hidrometalúrgicos, desglosando cómo las técnicas cualitativas permiten monitorear arsénico en muestras de aguas residuales, aguas superficiales, o potable; y optimizar la lixiviación y recuperación de metales, minimizando el impacto ecológico.

Asimismo, al final, otorgamos una relevancia especial a la electroanalítica cualitativa, presentándola como una herramienta poderosa, de bajo costo y alta sensibilidad, ideal para el análisis in situ en contextos industriales y ambientales. Este libro, por tanto, busca formar profesionales que no solo identifiquen iones, sino que conecten ese conocimiento con la creación de una industria química más limpia, eficiente y alineada con el desarrollo sostenible de nuestra sociedad.

GRUPO BLR

Grupo Editorial BLR
Ecuador
Cel: +593 98 320 4362
https://grupoblr.com/
publicaciones@grupoblr.com

ISBN: 978-9907-852-65-3

UNIVERSIDAD TÉCNICA DE MACHALA 1969