

# La formación de precipitados bajo el efecto de la acidez en el método de Mohr

Kenia Chávez-Ramos y Dalia Bonilla-Martínez\*

## ABSTRACT (Influence of acidity in the precipitation process on Mohr's method)

The main goal of this study was to demonstrate the importance of acidity on precipitation process of  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  and  $\text{Ag}_2\text{O}$ , which can be formed in Mohr's method. This can be explained through the interpretation of a Predominance-Existence Diagram, which shows reliable results of a didactic experiment. The first part of this study consists of identifying two kinds of solids,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , which is reddish, and  $\text{Ag}_2\text{O}$  brownish. The second part shows that acidity affects in speciation of Cr (VI) by changes in the color of the aqueous solution. Finally, it has been demonstrated that pH affects on absence or formation of certain solids. These changes can be explained by a predominance-existence diagram, which is useful to identify a logarithmic curve related with conditional solubility of  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  or  $\text{Ag}_2\text{O}$ , the conditional solubility constant, and also concentration of silver at saturation. The finding of minimum solubility — without  $\text{Ag}_2\text{O}$  can be formed — justifies that optimal interval pH to titrate on Mohr's method is  $7.0 < \text{pH} < 10$ .

**KEYWORDS:** Mohr's method, silver (I) oxide, silver (I) chromate, conditional solubility, conditional solubility constant

## Resumen

El propósito de este trabajo es demostrar la importancia que tiene la acidez en la formación de los precipitados  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  y  $\text{Ag}_2\text{O}$  factibles de precipitar en el método de Mohr. La justificación se realiza a través de un diagrama existencia-predominio, y su relación congruente con los resultados de un experimento sencillo e ilustrativo. Una parte consiste en la identificación física de los precipitados  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , de color rojizo, y del  $\text{Ag}_2\text{O}$ , de color café. Posteriormente se manifiesta, por cambios en la intensidad de color de la solución, que la acidez causa cambios en la especiación del Cr(VI). Por último, se demuestra que el pH influye en la presencia o ausencia de precipitado y en el tipo de sólido formado. En el diagrama de existencia-predominio, se identifica que la trayectoria de saturación está relacionada logarítmicamente con la solubilidad condicional, la constante condicional de solubilidad y la concentración de saturación de plata(I), siendo diferente para los sólidos  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  y  $\text{Ag}_2\text{O}$ . El hallazgo del valor mínimo de la solubilidad sin la formación de  $\text{Ag}_2\text{O}$ , es útil para demostrar que el intervalo  $7 < \text{pH} < 10$  es el óptimo para realizar la valoración por el método Mohr.

**Palabras clave:** método de Mohr, óxido de plata(I), cromato de plata(I), solubilidad condicional, constantes de solubilidad condicional

## Introducción

El método de Mohr involucra la determinación cuantitativa de iones cloruro, bromuro o cianuro por medio de la titulación con una solución estándar de nitrato de plata utilizando cromato de sodio o potasio como indicador químico de fin de valoración. El fundamento consiste en que el catión  $\text{Ag}^+$  reaccionará en primer lugar con el anión  $\text{Cl}^-$  de la muestra; al consumirse cuantitativamente el  $\text{Cl}^-$ , el ion reaccionará con el primer exceso de  $\text{Ag}^+$  proveniente del titulante formando

el sólido rojizo  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , el cual marca el punto final de la titulación; el volumen de disolución de  $\text{Ag}^+$  requerido para que aparezca el  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  corresponde al punto de equivalencia. Así, la precisión y exactitud está señalada por la formación del sólido  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ . Dado que este compuesto debe precipitar, la hidrólisis de ión cromato debe evitarse, así como la formación del  $\text{Ag}_2\text{O}$  durante el análisis (Fischer y Peters, 1971).

Lo anterior puede explicarse a través de cálculos matemáticos. No obstante, el uso de diagramas en dos dimensiones que incluyen la especificación de la existencia de sólidos que coexisten en equilibrio con las especies en disolución ilustra ambos efectos. Este tipo de diagramas es útil porque permite explicar las condiciones bajo las cuales el método de Mohr es aplicable.

\* Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. Universidad Nacional Autónoma de México.

Correos electrónicos: dabonmar@yahoo.com.mx, ainek\_26@hotmail.com

Fecha de recepción: 4 de julio de 2013.

Fecha de aceptación: 9 de abril de 2014.

## Materiales y métodos

Se requieren las disoluciones siguientes:

- Nitrato de plata,  $\text{AgNO}_3$   $5.0 \times 10^{-2}$  M
- Cromato de potasio,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$   $1.0 \times 10^{-2}$  M
- Soluciones de ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$  2.2 M,  $2.2 \times 10^{-1}$  M,  $2.2 \times 10^{-2}$  M y  $2.2 \times 10^{-3}$  M.
- Soluciones de hidróxido de potasio,  $\text{KOH}$   $2.6 \times 10^{-1}$  M,  $1.0 \times 10^{-3}$  M y  $5.0 \times 10^{-4}$  M.
- Agua desionizada

La experimentación se divide en tres partes:

### Identificación de los precipitados $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ y $\text{Ag}_2\text{O}$

1. En un tubo de ensaye agregar 2.0 mL de la disolución de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$   $1.0 \times 10^{-2}$  M y añadir 0.1 mL de  $\text{AgNO}_3$ ,  $5.0 \times 10^{-2}$  M. Anotar las observaciones.
2. En otro tubo de ensaye adicionar 1.0 mL de solución de hidróxido de potasio  $2.6 \times 10^{-1}$  M y adicionar lentamente 0.20 mL de solución de  $\text{AgNO}_3$   $5.0 \times 10^{-2}$  M. Registrar las observaciones.

### El ión cromato y su dependencia con la acidez

1. Preparar una serie de ocho tubos. Añadir 2.0 mL de solución de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$   $1.0 \times 10^{-2}$  M a cada uno.
2. Al tubo núm. 1, añadir 2.0 mL de la solución de  $\text{HNO}_3$  2.2 M, al tubo núm. 2 la solución de  $\text{HNO}_3$   $2.2 \times 10^{-1}$  M y así en lo sucesivo hasta incorporar todas las soluciones ácidas. Al tubo núm. 5 adicionar 2.0 mL de agua desionizada. Al tubo núm. 6 agregar 2.0 mL de la solución de  $\text{KOH}$   $5.0 \times 10^{-4}$  M y así sucesivamente hasta cubrir la zona alcalina. Con lo anterior se tendrá una serie de ocho disoluciones de pH aproximados a 0.0, 1.0, 3.0, 7.0, 9.1, 10.4, 10.7 y 13.1, respectivamente. Registrar las observaciones.

### Influencia del pH sobre la formación de los sólidos $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ y $\text{Ag}_2\text{O}$

A la serie de tubos de la parte experimental B, adicionar 0.10 mL de la solución de  $\text{AgNO}_3$   $5.0 \times 10^{-2}$  M y registrar las observaciones correspondientes en lo referente a la formación del precipitado, el color de éste y grado de la turbidez.

## Resultados y discusión

### Identificación de los precipitados $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ y $\text{Ag}_2\text{O}$

La disolución de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  inicialmente amarilla a causa del ion  $\text{CrO}_4^{2-}$ , al mezclarse con la disolución incolora de  $\text{AgNO}_3$ , forma un precipitado  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , de color rojo característico; lo anterior es debido a la reacción del catión  $\text{Ag}^+$  con el anión  $\text{CrO}_4^{2-}$ , según la ecuación química 1:



El sólido  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$  poco soluble tiene un valor de  $K_{\text{PS}} = 10^{-11.95}$ , según Ringbom (1979). Su formación se justifica a través del cálculo del producto iónico (P.I.) definido por la Ecuación 1:

$$\text{P.I.} = (\text{C}_0^{\text{Ag}^+})^2(\text{C}_0^{\text{CrO}_4^{2-}}) \quad \text{Ec. 1}$$

Para ello se requiere el cálculo de la concentración inicial de cada ion en la mezcla considerando el volumen total. Al sustituirse esos valores en la Ecuación 1 se obtiene el P.I.:

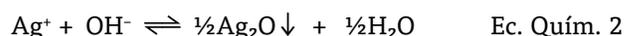
$$\text{P.I.} = (2.38 \times 10^{-3})^2(9.52 \times 10^{-3}) = 10^{-7.268}$$

Se forma el precipitado si se cumple la desigualdad siguiente:

$$\text{P.I.} > K_{\text{PS}}$$

Ya que el P.I. es mayor que la  $K_{\text{PS}}$  ( $10^{-7.268} > 10^{-11.95}$ ) se confirma la precipitación del  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  bajo las condiciones experimentalmente descritas.

Por otro lado, al adicionar  $\text{AgNO}_3$  en solución a la disolución incolora de  $\text{KOH}$ , se formó un precipitado color café pardo, que es  $\text{Ag}_2\text{O}$  termodinámicamente estable:



El  $\text{Ag}_2\text{O} \downarrow$  tiene un valor de  $K_{\text{PS}} = 10^{-7.7}$  según lo descrito por Burriel y col. (1989). El P.I. para confirmar la precipitación de  $\text{Ag}_2\text{O} \downarrow$  está dado por la Ecuación 2:

$$\text{P.I.} = (\text{C}_0^{\text{Ag}^+})(\text{C}_0^{\text{OH}^-}) \quad \text{Ec. 2}$$

Sustituyendo las concentraciones iniciales de ambos iones en la Ecuación 2 se tiene:

$$\text{P.I.} = (8.33 \times 10^{-3})(2.16 \times 10^{-1}) = 10^{-2.743}$$

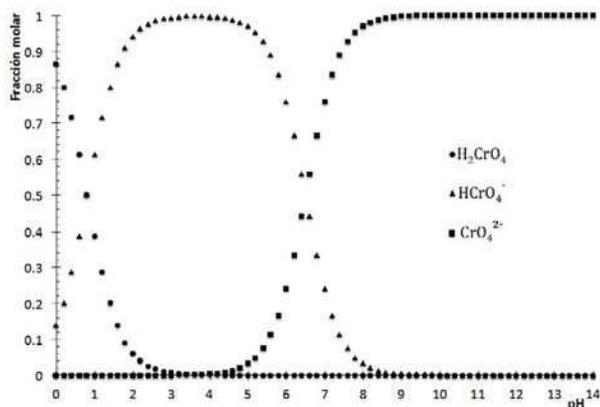
Como el P.I. es mayor que la  $K_{\text{PS}}$  ( $10^{-2.743} > 10^{-7.7}$ ) se confirma la formación del precipitado  $\text{Ag}_2\text{O} \downarrow$  bajo las condiciones experimentalmente descritas.

### El ion cromato y su dependencia con la acidez

En todos los tubos se tiene al Cr(VI) bajo distintos valores de pH. De acuerdo con el nivel de concentración del Cr(VI) se advierte cambio en la coloración entre las disoluciones de los tubos, presentándose un color amarillo intenso a valores de pH 0, 1 y 3; pero en aquellos de pH 7 a 13.1 el color amarillo es menos fuerte que en los primeros. Queda demostrado, entonces, que la especiación del Cr(VI) es dependiente de la acidez. Si la  $[\text{H}^+]$  es suficiente, el  $\text{CrO}_4^{2-}$  acepta  $\text{H}^+$  favoreciendo la especie  $\text{HCrO}_4^-$ , el cual es de color amarillo más intenso que el presentado por el ion  $\text{CrO}_4^{2-}$ , mas si el medio es altamente ácido, se forma ácido crómico  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , también intensamente amarillo.

Un diagrama de distribución de especies, DDE, relaciona la fracción molar de cada especie,  $\alpha$ , en función del pH. Si el valor  $\alpha$  de una especie es mayor que cualquier otra en un pH particular, se dice que predomina y es la responsable de las propiedades de un sistema.

La figura 1 muestra el DDE para las especies cromato en función del pH. Se visualiza que si el  $\text{pH} < 0.8$ , la especie



**Figura 1.** Diagrama de distribución de especies del ácido crómico en función del pH. Las constantes de disociación ácida utilizadas para el  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  son:  $K_{a1} = 10^{-0.8}$  y  $K_{a2} = 10^{-6.5}$  (Burriel, 1989).

predominante es  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , mientras que si el pH está en el intervalo  $0.8 < \text{pH} < 6.5$ , predomina  $\text{HCrO}_4^-$ , pero si  $6.5 < \text{pH}$ , lo hace el ión  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Así, los colores amarillo intenso se deben a  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  y  $\text{HCrO}_4^-$ , mientras que la especie  $\text{CrO}_4^{2-}$  es la responsable del amarillo claro en los tubos de menor acidez.

Pese a que existe un equilibrio entre  $\text{CrO}_4^{2-}$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (Burriel y col., 1989), la formación del dímero de Cr(VI) no tiene lugar bajo las condiciones del experimento, a causa de la baja concentración de cromato ( $5 \times 10^{-3}$  M). Ese equilibrio ha sido estudiado por Vicente (1985), quien demostró que la concentración total de Cr(VI) debe ser superior a  $3.0 \times 10^{-1.5}$  M para considerarlo. En este trabajo, por tanto, el  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  puede omitirse, dada la baja concentración analítica utilizada.

### Influencia del pH sobre la formación de los sólidos $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ y $\text{Ag}_2\text{O}$

Esta parte del experimento es crucial al exhibir la acidez como causa de: a) la presencia o ausencia de un sólido poco soluble, y b) el tipo de sólido formado, es decir  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  o  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

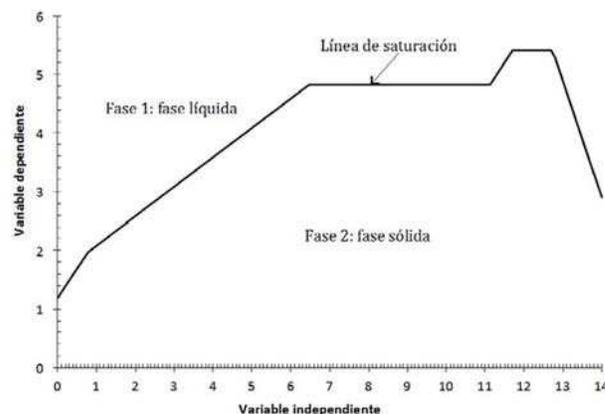
Al adicionar 0.10 mL de la solución de  $\text{AgNO}_3$  a cada uno de los tubos que contienen cromato bajo diferentes valores de pH, se observa que a valores de pH de 0 y 1 no existe cambio aparente en relación a la coloración inicial de la solución, permaneciendo ésta como amarillo intenso sin precipitado.

Para valores de pH de 3.0, 7.0, 9.1, 10.4 y 10.7 se aprecia la presencia  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  por el color rojizo. Este sólido apenas perceptible a pH 3 difiere de los demás por la turbidez roja más apreciable en aquéllos. Sin embargo, a pH 13.1 se identifica la formación de  $\text{Ag}_2\text{O}$  por el color café pardo.

Estas observaciones pueden justificarse a través del diagrama existencia-predominio.

### Diagrama existencia-predominio

Los diagramas de existencia-predominio, DEP, permiten de una forma sencilla y práctica discernir si las condiciones químicas, como pH o pL, entre otras, causan la saturación de una fase condensada. Si la condición de saturación se favoreció,



**Figura 2.** Representación general de un diagrama de existencia-predominio.

también es posible identificar el equilibrio químico de solubilidad entre el precipitado y la especie química predominante en la solución acuosa. Esto es particularmente importante para los sistemas en los que la formación de más de un sólido es posible. La identificación de la ecuación química de solubilidad bajo la condición establecida permite calcular con exactitud la constante condicional del proceso —ya que las constantes termodinámicas son conocidas—, la concentración de saturación del metal y la solubilidad condicional. Concretamente se dará la aplicación del diagrama existencia predominio para el sistema  $\text{Ag}^+ - \text{CrO}_4^{2-} - \text{H}^+$  en el plano  $\text{pAg}''/\text{pH}$  a fin de explicar el motivo por el cual el sólido  $\text{Ag}_2\text{O}$  es favorecido a pH alcalino en lugar del  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , y por qué el  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  no se forma si la acidez es elevada.

Si se favorece la saturación, entonces dos fases coexisten simultáneamente: la fase líquida —disolución acuosa— y la fase sólida —el precipitado—. La condición de saturación, señalada por la trayectoria, distingue la fase líquida de la fase sólida y se denomina línea de saturación; en esta situación se origina un tipo de equilibrio químico entre ellas: el de solubilidad (figura 2).

El DEP es una gráfica que representa el equilibrio químico que se establece entre un sólido con la especie disuelta en solución acuosa, según los eventos químicos en un sistema. Relaciona dos variables, cada una en un eje, los cuales corresponden al logaritmo negativo de la concentración de especies. La variable independiente corresponderá al factor de estudio, tal como pH, mientras que la dependiente es pAg. Para la elaboración de este diagrama fue necesario un análisis químico matemático previo basado en la predominancia de especies bajo el número de amortiguamientos en la fase acuosa según Rojas y Ramírez (1991) y en la existencia de precipitados, según los procesos químicos que ocurren en fase sólida —por medio de un diagrama de fases condensadas— de acuerdo con Trejo y col. (1996) (figura 3).

La figura 3 permite dilucidar cuál de los dos precipitados existentes en el sistema heterogéneo es el que participará en el equilibrio de solubilidad según el dominio de pH. Al trazar una línea que corresponda al del método (en este caso

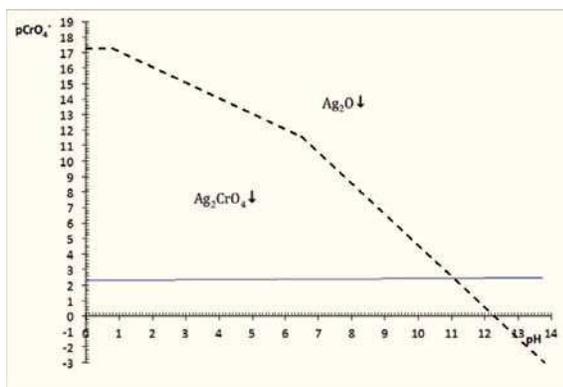
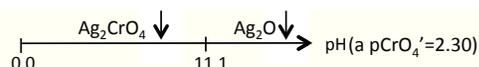


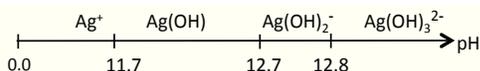
Figura 3. Diagrama de fases condensadas para el sistema  $\text{CrO}_4^{2-} - \text{Ag}^+ - \text{H}_2\text{O}$  en el plano  $\text{pCrO}_4'/\text{pH}$ .

el  $\text{pCrO}_4^{2-} = 2.30$ ). Se logra identificar que el  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  existe en el intervalo de  $\text{pH}$  0 a 11.1, mientras que el  $\text{Ag}_2\text{O}$  de 11.1 a 14, obteniéndose un diagrama lineal de existencia:



Por otro lado, para identificar cuál de las diferentes especies de plata(I) predomina en solución acuosa según el dominio de  $\text{pH}$ , se considera el diagrama de distribución de especies (figura 4).

Con base en la figura 4, se traza el diagrama lineal de zonas de predominio en función del  $\text{pH}$ :



Si en la figura 2 se colocan las especies de  $\text{Ag(I)}$  por su predominancia en la parte superior de la trayectoria de saturación y en la parte inferior las especies sólidas según su existencia, se obtiene la figura 5.

La elección de  $\text{pAg}''$  como variable dependiente se puede

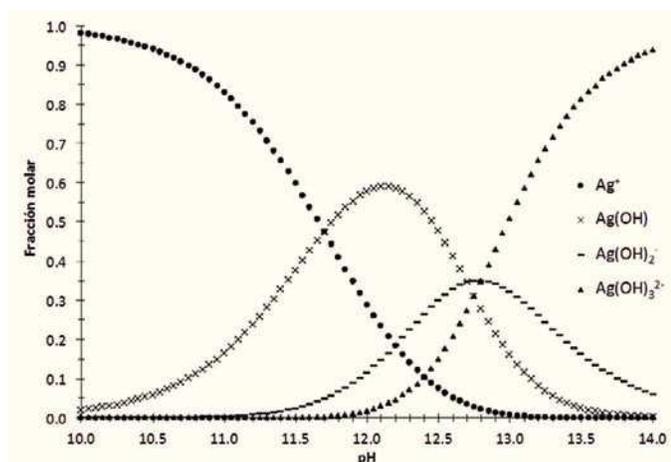


Figura 4. Diagrama de distribución de especies para el sistema  $\text{Ag}^+ - \text{H}_2\text{O}$  en función del  $\text{pH}$ . Las constantes utilizadas son las mostradas en la escala de  $\text{pH}$ ,  $K_{a1}=10^{-1.17}$ ,  $K_{a2}=10^{-12.7}$  y  $K_{a3}=10^{-12.8}$  (Ringbom, 1979).

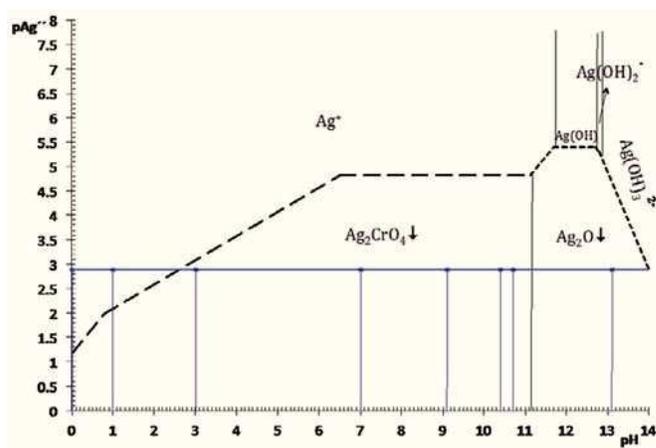


Figura 5. Diagrama de existencia predominio para el sistema  $\text{Ag}^+ - \text{CrO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ , válido a  $5.0 \times 10^{-3}$  M de cromato. Se muestran los valores de  $\text{pH}$  experimentales. El doble apóstrofe en  $\text{pAg}''$  denota la dependencia del  $\text{pH}$  y  $\text{pCrO}_4'$ .

explicar por el razonamiento de la Ecuación 1. Para un valor propuesto de  $C_0^{\text{CrO}_4^{2-}}$ , si el  $\text{P.I.} < K_{\text{PS}}$  no se producirá precipitado y la  $[\text{Ag}^+]$  en la solución acuosa es igual al valor  $C_0^{\text{Ag}^+}$ , a causa de que no hay reacción de precipitación. En contraste, si el  $\text{P.I.} > K_{\text{PS}}$  implica que las especies  $\text{Ag}^+$  y  $\text{CrO}_4^{2-}$  reaccionarán, y  $[\text{Ag}^+]$  estará definida por lo que el equilibrio de solubilidad permite. Por tanto, la  $[\text{Ag}^+]$  es una variable que depende del evento químico de precipitación. Al aplicar el logaritmo negativo a ese valor se obtiene  $\text{pAg}$  pero al depender de la acidez y del  $\text{pCrO}_4'$ , entonces se definirá  $\text{pAg}''$ . La concentración de  $\text{CrO}_4'$  en el experimento es empíricamente constante y no constituye una variable.

### Predicción de la condición de saturación

Para interpretar el diagrama de existencia-predominio se requiere calcular el valor de  $\text{pAg}''$  en la mezcla, en adelante "pAg de trabajo", sin importar si el proceso de precipitación ha ocurrido:

$$\text{pAg}''_{\text{trab}} = -\log(C_0^{\text{Ag}^+}) \quad \text{Ec. 3}$$

La concentración de  $\text{Ag}^+$ , considerando el volumen total de la mezcla para el cálculo de  $\text{pAg}_{\text{trab}}$  es:

$$\text{pAg}''_{\text{trab}} = -\log(1.219 \times 10^{-3}) = 2.914$$

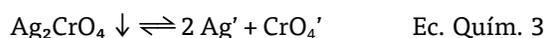
Este valor no constituye una concentración de equilibrio, solo permite identificar si existe sólido o no a determinado valor de  $\text{pH}$ .

En la gráfica de la figura 5 se sitúa el valor anteriormente calculado a los valores de  $\text{pH}$  impuestos experimentalmente, observándose que el  $\text{pAg}''_{\text{trab}} = 2.9$  se encuentra por:

- Arriba de la línea de saturación a los valores de  $\text{pH}$  0 y 1.
- Debajo de la línea de saturación a valores de  $\text{pH}$  3, 7, 9.1, 10.4, 10.7 y 13.1.

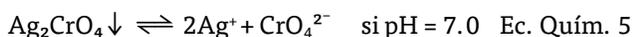
Por tanto, al ubicar el par coordinado (pH,  $pAg''_{trab}$ ), se observa que no existe precipitado a pH 0 ni a 1; esto es, que el catión  $Ag^+$  no precipita en esas condiciones, está totalmente soluble, la disolución no está saturada y no es posible escribir una ecuación química de precipitación. Esto concuerda perfectamente con los resultados experimentales de esta parte.

Por otro lado, en valores de pH 3, 7, 9.1, 10.4 y 10.7 se observa en el diagrama de la figura 5, que el precipitado formado es el  $Ag_2CrO_4 \downarrow$ ; comparando esta información con los resultados experimentales se advierte perfecta concordancia. El sólido  $Ag_2CrO_4 \downarrow$ , al estar en contacto con la disolución acuosa, establece un equilibrio según la ecuación química de solubilidad siguiente:



### Identificación de la ecuación química representativa de solubilidad

La ecuación química representativa se obtiene fácilmente al interpretar el diagrama. Para cada valor de pH en cuestión, ya sea 3.0, 7.0, 9.1, 10.4 y 10.7, hay que situar el punto en la línea de saturación —esto es posible porque existe sólido—. Se observa que para todos estos valores de pH, la especie de  $Ag(I)$  que colinda en la trayectoria es  $Ag^+$ ; sin embargo, el balance por cromo (VI) es diferente. La figura 1 permite identificar la predominancia del cromato como  $HCrO_4^-$  a pH = 3, pero a pH = 7 está  $CrO_4^{2-}$ . Sustituyendo estas especies en la Ecuación Química 3 se tiene:



El balance por  $H^+$  por tanteo se hace después de escribir las especies predominantes de  $Ag(I)$  y  $Cr(VI)$ .

En contraste, si el pH es mayor que 11.1, el precipitado formado es  $Ag_2O \downarrow$  según la figura 5. Al comparar esta información gráfica con el resultado experimental a pH 13.1 se corrobora la validez del diagrama. Aquí, la ecuación química de solubilidad no requiere del balance por  $Cr(VI)$ :

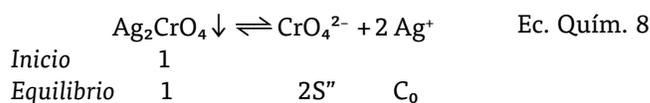


El balance por compensación de átomos de oxígeno y  $H^+$ , si es que se requieren, se efectúa posterior a la especie predominante de  $Ag(I)$ . Por ejemplo, a pH 12, la ecuación química de solubilidad es:



### Relación de la constante de solubilidad y la concentración de saturación del metal

El diagrama de existencia-predominio permite conocer el valor numérico de la solubilidad condicional ( $S''$ ). Para ello, en el diagrama a cierto valor de pH se localiza el  $pAg''_{sat}$  en la trayectoria. Así, en el intervalo de pH 6.5 a 11.1, el  $pAg''_{sat} \approx 4.8$ , esto implica que  $[Ag(I)'' ]_{sat} \approx 10^{-4.8}$  M. La relación entre este valor con la  $S''$  se deduce con la ecuación química de solubilidad al intervalo de pH asociado y su estado de equilibrio, considerando que la concentración de  $CrO_4^{2-}$  es constante:



Del estado de equilibrio de la Ecuación Química 8 se deduce que  $[Ag^+]_{sat}$  se relaciona con la  $S''$  así:

$$[Ag(I)'' ]_{sat} \cong 2S'' \quad \text{Ec. 4}$$

La  $S''$  en este intervalo se calcula al sustituir la  $[Ag(I)'' ]_{sat} \approx 10^{-4.8}$  M, y dividirla por 2:

$$S'' \cong \frac{[Ag(I)'' ]_{sat}}{2} \cong 7.924 \times 10^{-6} \text{ M}$$

El tratamiento formal sin considerar que la concentración de cromato es constante conduce a un polinomio de tercer grado en la solubilidad presencia de ion común ( $S_{I.C.}$ ) =  $7.924 \times 10^{-6}$  M. Si con éste se verifica la  $[Ag(I)'' ]_{sat}$  con la Ecuación 4:

$$2(7.484 \times 10^{-6}) = 1.497 \times 10^{-5} = 10^{-4.825} \text{ M}$$

Se corrobora que el valor exacto es  $pAg''_{sat} = 4.825$ . Lo relevante de este dato es que gráficamente coincide con el  $pAg''_{sat} \cong 4.8$ , en el intervalo de pH 6.5 a 11.1. Asimismo, con el  $pAg''_{sat}$  se puede deducir la constante condicional de la ecuación química de solubilidad, EQS, para el mismo intervalo de pH:

$$\text{EQS: } Ag_2CrO_4 \downarrow \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + 2Ag^+ \quad K_{PS} = 10^{-11.95}$$

$$= \frac{[CrO_4^{2-}] [Ag^+]^2}{1}$$

Como la concentración de  $CrO_4^{2-}$  es constante, se agrupa del lado del término de la  $K_{PS}$ , definiendo la constante de solubilidad condicional,  $K''_S$ , así:

$$K''_S = \frac{K_{PS}}{[CrO_4^{2-}]} = \frac{10^{-11.95}}{10^{-2.30}} = 10^{-9.65} \quad \text{Ec. 5}$$

La concentración sustituida de  $10^{-2.30}$  M es válida para  $HCrO_4^-$  o  $H_2CrO_4$ . Al final, la expresión queda:

**Tabla 1.** Ecuaciones químicas de solubilidad, constantes y solubilidades condicionales a los valores de pH experimentales.

| pH <sub>exp</sub> | Ecuación química de solubilidad   | pAg <sup>''</sup> <sub>sat</sub> | [Ag(I)'] <sub>sat</sub> | K <sub>S</sub> <sup>''</sup> | S <sup>''</sup>      |
|-------------------|---|----------------------------------|-------------------------|------------------------------|----------------------|
| 0.0               | 2H <sup>+</sup> + Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ↓ ⇌ 2Ag <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> | 1.175                            | 10 <sup>-1.175</sup>    | 10 <sup>-2.350</sup>         | 10 <sup>-1.476</sup> |
| 1.0               | H <sup>+</sup> + Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ↓ ⇌ 2Ag <sup>+</sup> + HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>   | 2.075                            | 10 <sup>-2.075</sup>    | 10 <sup>-4.150</sup>         | 10 <sup>-2.376</sup> |
| 3.0               | H <sup>+</sup> + Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ↓ ⇌ 2Ag <sup>+</sup> + HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>   | 3.075                            | 10 <sup>-3.075</sup>    | 10 <sup>-6.150</sup>         | 10 <sup>-3.376</sup> |
| 7.0               | Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ↓ ⇌ 2Ag <sup>+</sup> + CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                    | 4.825                            | 10 <sup>-4.825</sup>    | 10 <sup>-9.650</sup>         | 10 <sup>-5.126</sup> |
| 9.1               | Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ↓ ⇌ 2Ag <sup>+</sup> + CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                    | 4.825                            | 10 <sup>-4.825</sup>    | 10 <sup>-9.650</sup>         | 10 <sup>-5.126</sup> |
| 10.4              | Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ↓ ⇌ 2Ag <sup>+</sup> + CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                    | 4.825                            | 10 <sup>-4.825</sup>    | 10 <sup>-9.650</sup>         | 10 <sup>-5.126</sup> |
| 10.7              | Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ↓ ⇌ 2Ag <sup>+</sup> + CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                    | 4.825                            | 10 <sup>-4.825</sup>    | 10 <sup>-9.650</sup>         | 10 <sup>-5.126</sup> |
| 13.1              | 5H <sub>2</sub> O + Ag <sub>2</sub> O ↓ ⇌ 2Ag(OH) <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup>            | 4.900                            | 10 <sup>-4.900</sup>    | 10 <sup>-9.800</sup>         | 10 <sup>-5.201</sup> |

$$K''_S = [\text{Ag}^+]^2_{\text{sat}} \quad \text{Ec. 6}$$

Un razonamiento análogo a las Ecuaciones 5 y 6 se aplica a las demás EQS; si aparecen H<sup>+</sup> y CrO<sub>4</sub><sup>'</sup>, ambas concentraciones se considerarán constantes, obteniéndose así la tabla 1 a partir de los pH experimentales.

Con los datos de la tabla 1 y analizando el diagrama de existencia-predominio es fácil encontrar los valores límite del intervalo de pH para que la valoración de Mohr tenga resultados precisos y exactos. La experimentación permite distinguir que a pH 3.0, 7.0, 9.1, 10.4 y 10.7 se forma el precipitado Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> ↓. En la figura 5 se aprecia que la mínima solubilidad del Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> está en el intervalo cerrado 6.5 a 11.1. Fuera de este intervalo aumenta S<sup>''</sup> o precipita Ag<sub>2</sub>O, dificultando la detección del punto final de la valoración. Por ello, varios autores sugieren que intervalo de pH idóneo para trabajar el método de Mohr es de 7 a 10 (Sheen, 1938; Fischer, 1971), alejándose de los valores cota de pH "no deseables".

Así se comprende que si el pH es ácido o ligeramente ácido, no se recomienda valorar, dado que la solubilidad está aumentada causando una sobreestimación del volumen de vire de Ag<sup>+</sup> para detectar el punto final; el experimentador —quien puede ser de nivel técnico—, podría pensar que la muestra analizada tiene alto contenido de Cl<sup>-</sup>, lo cual sería un error craso. Es crucial ajustar el pH de un modo conveniente antes de empezar a titular (Christian, 2009).

## Conclusiones

De acuerdo con lo realizado experimentalmente y la discusión presentada:

- Se planteó la propuesta de un diagrama de existencia-predominio que involucra claramente la participación de dos sólidos, Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> y Ag<sub>2</sub>O. Hasta la fecha, no se ha publicado un diagrama que involucre la contribución de ambos sólidos en sólo un diagrama. El diagrama

propuesto en este trabajo simplifica sobremanera los cálculos matemáticos más complicados. En él, dos efectos son notables: aumento de la solubilidad si el pH disminuye y la formación del Ag<sub>2</sub>O si el pH aumenta.

- Se demostró experimental y gráficamente que el intervalo de pH 7.0 ≤ pH ≤ 10.0 favorece la formación del Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> sin la precipitación de Ag<sub>2</sub>O.
- Con el DEP para el sistema Ag<sup>+</sup>-CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-H<sup>+</sup> en el plano pAg(I)''/pH a pCrO<sub>4</sub><sup>'</sup> = 2.30 se identificó el equilibrio químico de solubilidad, K<sub>S</sub><sup>''</sup>, [Ag<sup>''</sup>]<sub>sat</sub> y la S<sup>''</sup> del precipitado a pH empíricos.

## Referencias

- Burriel, M. F., Lucena, C. F., Arribas, J. S., Hernández, M. J., Propiedades analíticas y reactivos de los elementos metálicos y de sus cationes. En: Arribas, J. S., Hernández, M. J. (eds.), *Química Analítica Cualitativa* (pp. 592, 598). Madrid, España: Thomson, 1989.
- Christian, G. D., Reacciones de precipitación y titulaciones, en Christian, G. D. (ed.), *Química Analítica* (pp. 350). México, D.F., México: McGraw-Hill, 2009.
- Fischer, R. B. y Peters, D. G., Valoraciones de precipitación: Valoración de Mohr. En: Fischer, R. B. y Peters, D. G. (eds.), *Compendio de Análisis Químico Cuantitativo* (pp. 228-229). México, D. F., México: Interamericana, 1971.
- Ringbom, A., Tablas: Constantes de estabilidad de complejos metálicos con iones hidróxido. En: Ringbom, A, Johnston, H. L., Cuta y Garrett (editores), *Formación de complejos en química analítica* (pp.347). Madrid, España: Alhambra, 1979.
- Rojas, H. A. y Ramírez, S. M. T., Constantes condicionales de un equilibrio químico bajo condiciones de amortiguamiento. En Rojas, H. A. y Ramírez, S. M. T. (eds.), *Colección de Química Analítica: II. Equilibrio químico de disoluciones con medio amortiguado* (pp. 3-14). México, D.F., México: Universidad Nacional Autónoma de México, 1991.
- Vicente, P. S., Sistemas que intercambian varias partículas: Sistemas AX<sub>n</sub>/AX<sub>n-1</sub>/.../AX/A, en Vicente, P. S. (ed.), *Química de las disoluciones: diagramas y cálculos gráficos* (pp.135-137). Madrid, España: Alhambra, 1985.
- Sheen, H. T. y Kahler, H. L., Effect of ions on Mohr method for chloride determination, *Industrial and Engineering Chemistry Analytical Edition*, **10**(11), 628-629, 1938. Versión electrónica de este artículo en la URL: <http://pubs.acs.org/action/doSearch?action=search&author=Sheen%2C+H.+T.&qSearchArea=author>
- Trejo Córdova, G., Rojas Hernández, A. y Ramírez Silva, M.T, Principios Teóricos: Teoría Condensada: Estudio del comportamiento químico bajo amortiguamiento. En: Trejo, Rojas y Ramírez (eds.), *Diagramas de zonas de predominio aplicados al análisis químico* (pp. 207-210). México, D.F., México: Universidad Autónoma Metropolitana, 1996.