



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**SINTESIS, ESTUDIO Y CARACTERIZACION  
DE HETEROPOLIMOLIBDATOS**

**T E S I S**

Que para obtener el Título de  
**INGENIERO QUIMICO**

**P r e s e n t a**

**CARLOS ALFONSO CRUZ RAMOS**

**MEXICO, D.F.**

**1973**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS Tesis  
AÑO 1973  
FECHA \_\_\_\_\_  
PROG. Met. 78  
S \_\_\_\_\_



QUÍMICA

## JURADO

PRESIDENTE	PROF. FRANCISCO ESPARZA HERRADA
VOCAL	PROF. JACOBO GOMEZ LARA
SECRETARIO	PROF. ANTONIO CAMPERO CELIS
1er. SUPLENTE	PROF. MARTHA RODRIGUEZ PEREZ
2do. SUPLENTE	PROF. EMILIO BARRAGAN HERNANDEZ

Sitio donde se  
desarrolló el tema: Instituto Mexicano del Petróleo

Sustentante: Carlos Alfonso Cruz Ramos

Asesor: Dr. Antonio Campero Celis

Supervisor Técnico: M. en C. Saúl Holguín Q.

A mis padres,

Carlos A. Cruz Burguete y  
Consuelo R. de Cruz,

a quienes todo debo,  
con mi cariño y admiración.

A mis hermanos:

Ma. Susana, Consuelo Guadalupe,  
Ma. Elena, Ana Ma. y Jorge Antonio,

con mi mayor afecto.

A la memoria de mis abuelos,  
con mi más profundo respeto.

A mis familiares y amigos,  
con mi gratitud y estimación.

Es de destacarse la importancia que tuvo el M. en C. Saul Holguín Q. en la realización de esta tesis. Los heteropolícompuestos, campo de su especialidad, fueron puestos a mi alcance por él, por lo que deseo expresarle mi agradecimiento.

Al Dr. Antonio Campero C. debo su asesoría personal y sus consejos para el mejoramiento del presente estudio, así como la explicación de ciertos principios teóricos de la química de coordinación. Por ello agradezco sinceramente su intervención.

Asimismo, hago patente mi gratitud al Fis. Raúl Montiel, a la Química Rosa de Jesús Hernández Álvarez y a todas aquellas personas de quienes recibí ayuda en varios puntos del análisis y la caracterización.

Agradezco a las autoridades del Instituto Mexicano del Petróleo, Ing. Bruno Mascanzoni, Dr. Leopoldo García-Colín Scherer y Dr. Guillermo Etienne, el haber brindado todas las facilidades para llevar a cabo este trabajo.

## AGRADECIMIENTOS.

	INTRODUCCION.	1
I.	GENERALIDADES.	2
II.	ANTECEDENTES.	3
III.	CLASIFICACION.	6
IV.	NOMENCLATURA.	12
V.	FORMULACION.	15
VI.	OBTENCION.	16
VII.	PRINCIPALES PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS.	18
VIII.	DILUCIDACION DE LA ESTRUCTURA.	19
IX.	EL AGUA DE HIDRATACION.	37
X.	SOLUBILIDAD.	39
XI.	ESPECTROS DE ABSORCION.	40
XII.	OTRAS MEDICIONES FISICAS.	41
XIII.	USOS.	42
XIV.	LOS HETEROPOLICOMPUESTOS DE LA SERIE 6 Y LOS 6-MOLIB- DOALUMINATOS.	49
XV.	SINTESIS DE LOS COMPLEJOS.	52
XIV.	ANALISIS POR RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA.	63
XVII.	ANALISIS INFRARROJO.	63
XVIII.	ANALISIS POR RAYOS X.	69
XIX.	DENSIDAD Y SOLUBILIDAD.	85
XX.	ESTUDIO DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DEL COMPLEJO DE LITIO.	90

XXI.	SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA DEL 6-MOLIBDOALUMINATO DE LITIO.	91
XX.	CONCLUSIONES.	94
	BIBLIOGRAFIA.	96

## INTRODUCCION

A medida que el desarrollo de la investigación ha permitido una mejor comprensión de las propiedades de los compuestos químicos, el interés sobre la química de coordinación y, en particular, por los heteropolícompuestos, ha aumentado de tal modo que su estudio forma ya una rama dentro de la química inorgánica. Esto se debe a que, además de las características especiales que poseen estos compuestos, tienen una gran aplicación tecnológica y científica.

El uso de los heteropolícompuestos abarca desde su empleo como reactivos analíticos, hasta su aprovechamiento como catalizadores en varios procesos químicos, pasando por la separación de iones de metales alcalinos y la protección (como inhibidores de la corrosión) que dan a los aceros las sales de algunos de ellos.

El propósito de este trabajo es un estudio comparativo de los  $\delta$ -molibdoaluminatos de sodio, potasio, rubidio, cesio, amonio y litio, así como la caracterización de esta última sal, cuya síntesis ha sido efectuada por primera vez.

Con el fin de dar una idea acerca de los heteropolícompuestos y para situar los arriba mencionados, se dan a continuación algunos principios fundamentales y otros datos de interés para llevar a cabo su estudio.

## A. PRINCIPIOS FUNDAMENTALES

### I. GENERALIDADES.

Los heteropolicompuestos forman un grupo muy amplio de ácidos polibásicos y sus sales respectivas. Cada miembro de esta familia se caracteriza por contener un anión complejo de elevado peso molecular, compuesto por uno o más átomos centrales rodeados por iones de oxígeno en calidad de ligandos. Estos, a su vez, coordinan a óxidos de elementos metálicos de los subgrupos V B y VI B de la tabla periódica. Los átomos centrales son iones positivos de radios que varían entre 0.15 y 1.02 Å. Como elementos metálicos se encuentran, por lo regular, el molibdeno o el tungsteno hexavalentes y, con menos frecuencia, niobio, vanadio y tantalio /1, 2/.

La fórmula general de los heteropolicompuestos es la siguiente /1/:  $H_s M O_n (Me O_m)_r$ , donde M es el átomo central formador del complejo, Me es un metal de los grupos V B y VI B de la tabla periódica y n, m, r, s, son números variables que dependen del compuesto que se trate.

Como ejemplos se pueden citar: el ácido 12-tungstosilícico,  $H_8[Si(W_2O_7)_2]$ ; el 6-molibdoaluminato de sodio,  $Na_3[Al(HMoO_4)_6] \cdot 8 H_2O$ ; el ácido tungstoniquélico (II),  $H_4[NiW_6O_{24}H_6]$  etc. Siendo los átomos centrales el Si (IV), Al (III) y Ni (II) respectivamente.

Aproximadamente 36 elementos se han reportado como átomos cen

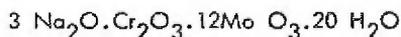
trales en distintas heteropolianiones /3/, es más, un gran número de ellos pueden actuar en más de una serie de este tipo de compuestos. Así, el P (V) interviene en 6 especies distintas y estables y el P (III) en otras dos, por lo menos. El número total de ácidos y sales posibles es, obviamente, enorme.

## II. ANTECEDENTES.

Los primeros heteropolícompuestos fueron preparados en 1854 por Struve /4/, quien describió los heteropolimolibdatos de Cr (III) y Fe (III) como sales dobles.

En 1862, Marignac /5/ preparó el ácido tungstosilícica y reconoció que este tipo de sustancias pertenecía a una clase distinta de la que había supuesto Struve.

Antes de 1908 ya se habían descrito numerosos compuestos similares y después se comprobó que se trataba de heteropolielectrolitos. En esas investigaciones incipientes se reportaron dichos compuestos en la literatura por medio de fórmulas combinadas, como por ejemplo:



Tales fórmulas fueron únicamente un medio de expresar la composición elemental o los resultados analíticos y no cubrían la información estructural en un sentido moderno.

El primer intento sistemático para explicar la estructura de los heteropolícompuestos fue hecho por Mialati /6/ en 1908, quien sugirió una conformación lógica basándose en la teoría iónica y en la teoría de coordinación de Werner. Posteriormente, la teoría de Mialati fue extensamente desarrollada y aplicada por Rosenheim y sus colaboradores /7/. Los resultados de ambos investigadores, tomadas en conjunto, formaron la teoría de Mialati-Rosenheim, que tenía la ventaja de que al concebir a los compuestos como electrolitos, colocaba correctamente a los átomos de estado de oxidación positiva en los aniones, en una proporción adecuada. En ese tiempo, la gran mayoría de los átomos centrales de esos complejos habían sido investigados, demostrándose que presentaban una coordinación de tipo octaédrico. Aunque no se había confirmado la existencia de ciertos radicales de molibdeno y wolframio propuestos por Rosenheim, éste se supuso era factible, por analogía con otros formados por el cromo, que se encuentra en el mismo grupo de la tabla periódica al que aquellos pertenecen. Asimismo, en un esfuerzo por encontrar justificación experimental a las elevadas basicidades indicadas por sus formulaciones, el mismo Rosenheim trabajó en la síntesis de algunas sales normales y encontró que los resultados concordaban con los que él esperaba.

En 1929, Linus Pauling dió un paso muy importante para dilucidar la estructura de los heteropolícompuestos /8/. Pauling aplicó "las reglas que gobiernan las estructuras de los cristales iónicos complejos" /9/ a la estructura interna de los heteropolianiones. Estas reglas vienen a precisar la geometría de aglomeración de átomos cargados, basándose en la relación de radios ióni-

cos. Por otro lado, la geometría de la unión entre los poliedros resultantes - busca el mayor acercamiento posible a la neutralidad eléctrica local y trata - de evitar las repulsiones electrostáticas fuertes entre los cationes. En el caso de los 12-heteropoliácidos, Pauling consideró que el Mo (VI) o W (VI) están - presentes en los centros de los octaedros  $\text{MoO}_6$  o  $\text{WO}_6$ , que están ligados, - compartiendo tres vértices cada uno, con el octaedro vecino.

Poco después, en los años 1934 y 1935, Keggín y sus colegas - /10, 11, 12/ demostraron, por medio de estudios de difracción de rayos X, - que varios 12-heteropolianiones contienen un átomo central rodeado por 6 áto- mos de oxígeno pertenecientes a los octaedros  $\text{WO}_6$  o  $\text{MoO}_6$ , colocados alre- - dador del octaedro  $\text{XO}_6$ , siendo X el átomo central. Investigaciones posterior- res en este campo vinieron a confirmar varias suposiciones del grupo de Keggín.

En 1937 Anderson /13/ propuso una estructura para los 6-heteropo- lianiones que verificó después Evans /14, 15/ por técnicas de difracción de ra- yos X.

Finalmente, los trabajos más importantes para dilucidar la estructu- ra y la composición de los heteropolicompuestos, así como la síntesis de nue- - vos miembros de la familia, han sido efectuados por Tsigidinos /18/, Baker - /16, 17/ y Perloff /19, 20/. En lo que se refiere a los compuestos que son - motivo de este trabajo, cabe mencionar que los 6-molibdoaluminatos de cesio y rubidio fueron sintetizados y estudiados por primera vez en la U. R. S. S. por Holguín /21/.

### III. CLASIFICACION.

Básicamente, se puede afirmar que existen dos grandes grupos de heteropolicompuestos /1/:

1. Los que contienen el mismo metal en todos sus ligandos, como por ejemplo el 6-molibdoaluminato de amonio, con fórmula  $(\text{NH}_4)_3 [\text{Al}(\text{HMoO}_4)_6] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , donde los seis grupos alrededor del Al (III) poseen átomos de Mo (VI). Para diferenciarlos del otro grupo se pueden considerar como heteropolicompuestos simples.

2. Heteropolicompuestos que incluyen diferentes tipos de metales en sus ligandos, como el ácido vanodotungstosilícico,  $\text{H}_8 [\text{Si} (\text{W}_2\text{O}_7)_5 (\text{V}_2\text{O}_6)]$ , donde algunos grupos contienen átomos de W (VI) y otro de V (V). Varios autores dan a estos complejos el nombre de "heteropolicompuestos mezclados" /1, 3/.

Por otra parte, si el átomo central del compuesto y los metales en los ligandos son del mismo elemento, entonces al complejo se le denomina isopolicompuesto y al ácido correspondiente, isopoliácido /24/. Este tipo de compuestos forma parte del primer gran grupo. Un complejo de esta clase es el 2-cromocromato de potasio,  $\text{K}_2 [\text{CrO}_4(\text{CrO}_3)_2]$ .

Desde el punto de vista del número de átomos formadores de complejo, los heteropolianiones pueden ser mononucleares o polinucleares. El ácido 12-tungstosilícico,  $\text{H}_8 [\text{Si O}_8(\text{WO}_3)_{12}]$  es mononucleado, ya que un solo

átomo de silicio funciona en la posición central. En cambio, el ácido 18-molibdofosfórico (V),  $H_6[P_2O_8(Mo_2O_6)_9]$ , es binucleado, pues dos átomos de fósforo funcionan como centros del complejo de coordinación.

Sobre la existencia de heteropolianiones con más de dos núcleos, únicamente ha podido verificarse la formación del 18-tungsto-3-fosfato y cuatro de sus sales /22/, pues no se tienen pruebas categóricas sobre otros compuestos similares reportados en la literatura.

Lo más frecuente es encontrar heteropolícompuestos mononucleados y con ligandos de un solo metal.

En cuanto a átomos centrales se refiere, varios iones positivos pueden actuar como tales. La Tabla I muestra los elementos que han sido identificados como núcleos formadores de complejo /2, 3/.

La clasificación aceptada universalmente toma como base la relación de átomos centrales por número de átomos metálicos en los ligandos. Se forman así las series 1:12, 1:11, 1:10, 1:9, 1:8, 1:7, 1:6, 1:5, conocidas también como Series 12, 11, 10, 9, etc. Para complejos polinucleados se tienen las series 2:10, 2:18 y 3:18.

Un heteropolícompuesto de la serie 6, por ejemplo, posee un átomo central por cada 6 del elemento metálico que contienen los ligandos, como sucede en el 6-molibdoaluminato de sodio,  $Na_3 [Al(HMoO_4)_6] \cdot 7H_2O$ .

La Tabla II ilustra las principales series de heteropolimolibdatos reportados y la Tabla III algunos cuya estructura y composición no han sido esclarecidos en forma definitiva.

TABLA I.

Elementos capaces de actuar como átomos centrales en los heteropolicompuestos.

GRUPO	ELEMENTO (a)
I	H (b), $\text{Cu}^{2+}$
II	$\text{Be}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$
III	$\text{B}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Ga}^{3+}$ , $\text{In}^{3+}$ (?), (c), $\text{Ce}^{3+}$ , $\text{Ce}^{4+}$
IV	$\text{Si}^{4+}$ , $\text{Ge}^{4+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ (?), $\text{Ti}^{4+}$ , $\text{Zr}^{4+}$ , $\text{Th}^{4+}$ , $\text{Hf}^{4+}$
V	$\text{N}^{5+}$ (?), $\text{P}^{3+}$ , $\text{P}^{5+}$ , $\text{As}^{3+}$ , $\text{As}^{5+}$ , $\text{V}^{4+}$ (?), $\text{V}^{5+}$ , $\text{Sb}^{3+}$ (?), $\text{Bi}^{3+}$
VI	$\text{Cr}^{3+}$ , $\text{S}^{4+}$ , $\text{Se}^{4+}$ , $\text{Te}^{4+}$ , $\text{Te}^{6+}$ ,
VII	$\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Mn}^{4+}$ , $\text{I}^{7+}$
VIII	$\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Co}^{3+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Ni}^{4+}$ , $\text{Rh}^{3+}$ , $\text{Pt}^{4+}$ (?), $\text{Ir}^{3+}$

(a) Un signo de interrogación indica existencia dudosa del heteropoli-  
anión.

(b) Se demostró que dos iones de hidrógeno están unidos a los átomos  
de oxígeno dentro de la cavidad tetraédrica de la estructura de  
Keggin del anión metatungstato,  $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{-6}$ .

(c) Es posible que algunos lantánidos puedan intervenir.

TABLA II.

Principales series de heteropolimolibdatos.

Número de átomos

X:Mo	Principales átomos centrales	Fórmulas Típicas
1:12	Serie A: $N^{5+}$ (?), $P^{5+}$ , $As^{5+}$ $Si^{4+}$ , $Ge^{4+}$ , $Sn^{4+}$ (?), $Ti^{4+}$ , $Zr^{4+}$	$[X^{n+}Mo_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$
1:12	Serie B: $Ce^{4+}$ , $Th^{4+}$ , $Sn^{4+}$ (?)	$[X^{n+}Mo_{12}O_{42}]^{(12-n)-}$
1:11	$P^{5+}$ , $As^{5+}$ , $Pt^{4+}$ (?)	$[X^{n+}Mo_{11}O_{39}]^{(12-n)-}$  (posiblemente diméricos)
1:10	$P^{5+}$ , $As^{5+}$ , $Pt^{4+}$ (?)	$[X^{n+}Mo_{10}O_x]^{2x-60-n-}$
1:9	$Mn^{4+}$ , $Ni^{4+}$	$[X^{n+}Mo_9O_{32}]^{(12-n)-}$
1:6	Serie A: $Te^{6+}$ , $I^{7+}$	$[X^{n+}Mo_6O_{23}]^{(12-n)-}$
1:6	Serie B: $Co^{3+}$ , $Al^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $Rh^{3+}$ , $Ga^{3+}$ , $Ni^{2+}$	$[X^{n+}Mo_6O_{23}H_6]^{(6-n)-}$
2:18	$P^{5+}$ , $As^{5+}$	$[X_2^{n+}Mo_{18}O_{62}]^{(16-2n)-}$
2:17	$P^{5+}$ , $As^{5+}$	$[X_2^{n+}Mo_{17}O_x]^{(2x-102-n)-}$

TABLA III.

Heteropolimolibdatos de estructura y/o  
composición no dilucidada aún.

Número de átomos

X:Mo	Principales átomos centrales	Fórmula Típica
1m:6m m = ?	Co <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Se <sup>4+</sup> , p <sup>3+</sup> , As <sup>3+</sup> , p <sup>5+</sup>	$[X^n Mo_6 O_x]_m^{m(2x-36-n)-}$
1: < 6	p <sup>3+</sup> , As <sup>3+</sup> , Sb <sup>3+</sup> (?), p <sup>5+</sup> , As <sup>5+</sup> , S <sup>4+</sup> , Se <sup>4+</sup> , V <sup>5+</sup> , Co <sup>3+</sup>	-
1: > 6 (pero 6: < 12)	p <sup>5+</sup> , Mn <sup>4+</sup> (?)	-

#### IV. NOMENCLATURA.

La literatura muestra una gran inconsistencia en la nomenclatura de los heteropolícompuestos. Antiguamente se acostumbraba usar el nombre del átomo central como prefijo que designaba al radical metálico en cada ligando (molibdato, tungstato, etc., en el caso de las sales y molibdico, túngstico, etc., en el caso de los ácidos), de tal modo que se reportaban, por ejemplo, fosfomolibdatos o silicotungstatos. Se utilizaban, además, prefijos griegos para indicar el número de átomos metálicos en los ligandos por cada átomo central, como es el caso del ácido dodecatungstosilfícico.

En el sistema propuesto por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) en 1960, los nombres de los heteropolianiones empiezan con un número arábigo que indica la relación más simple de átomos metálicos en los ligandos con el átomo central. Luego sigue el prefijo molibdo, tungsto, etc. y después viene el nombre del anión (o ácido) basado en el que tiene el átomo central. Si existe duda sobre el estado de oxidación de este último, puede designarse por un número romano que va al final. En la Tabla IV se dan algunos ejemplos de esta nomenclatura.

Tsigdínos /3/ propone en 1969 un sistema de nomenclatura que extiende el anterior, tomando en consideración la estructura del complejo, su grado de polimerización, el estado de oxidación del átomo central y la carga del heteropolianión. Primero, se indica con un número arábigo la proporción de átomos metálicos periféricos por átomo central. Los prefijos oct, tet, etc.

marcan la estereoquímica (octaédrica, tetraédrica, etc.) en que se hallan dispuestos todos los anteriores. Los prefijos molibdo, tungsto, vanado, tienen igual significación que en la nomenclatura de la IUPAC y el átomo central se nombra de la misma manera. El estado de oxidación correspondiente a este último viene dado por un número romano entre paréntesis. Un número arábigo utilizada como índice al final del nombre del heteropolianión indica la carga respectiva y el término "dímérico", por ejemplo, que sigue después, da idea del grado de polimerización del anión complejo.

Además, la letra griega  $\mu$  designa la existencia de un puente entre los átomos centrales.

La Tabla IV contiene ejemplos de algunos compuestos denominados por medio de este sistema.

TABLA IV.

Fórmula	Nomenclatura IUPAC	Nomenclatura de Tsigdinos
$\text{Na}_3 [\text{P}_2\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]$	12-molibdofosfato trisódico	12-oct-molibdo-tet-fosfato (V) <sup>3</sup> sódico
$(\text{NH}_4)_6 [\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]$	18-molibdofosfato (V)	9-oct-molibdo-tet-fosfato (V) <sup>6</sup> amónico dimérico
$\text{Na}_4 [\text{NiW}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$	6-wolframoniquelato (II) tetrasódico	6-oct-tungsto-oct niquelato (II) <sup>4</sup> sódico
$(\text{NH}_4)_6 [\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{36}]$	10-molibdocobaltato (III) de hexa-amonio	5-oct-molibdo-5-oct-dicobaltato (III) <sup>6</sup> amónico dimérico
$\text{Cs}_3\text{H} [\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$	12-wolframosilicato de tricesio y monohidrógeno	12-oct-tungsto-tet-silicato (IV) <sup>4</sup> de cesio y monohidrógeno
$\text{H}_4 [\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$	Acido 12-wolframo-silícico	Acido-12-oct-wolframo-tet-silícico (IV) <sup>4</sup>
$\text{K}_5 [\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$	10-molibdo-2-vanado fosfato potásico	10-oct-molibdo-2-oct vanado-tet-fosfato (V) <sup>5</sup> de potasio

## V. FORMULACION.

En la literatura se encuentran varios sistemas de fórmulas escritas:

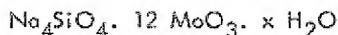
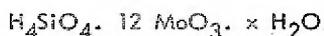
1.- Fórmulas Empíricas.- Expresan las proporciones de cada elemento en forma de óxidos, pero carecen de toda información estructural. En la actualidad se echa mano de ellas sólo cuando se ignora este último dato o bien, cuando se da un resultado analítico del compuesto.

2.- Fórmulas de Miolati-Rosenheim.- La teoría de Miolati y Rosenheim /6, 7/, de la que se habla más adelante, dominó por varias décadas el campo de los heteropolícompuestos y buena parte de los complejos vienen reportados en fórmulas de este tipo. Su característica especial consiste en representar los iones  $\text{MoO}_4^{2-}$  o  $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ , por ejemplo, como coordinados al átomo central.

3.- Variantes de fórmulas modernas.- Algunos autores prefieren indicar si el átomo central está dentro de un tetraedro  $\text{XO}_4$  o un octaedro  $\text{XO}_6$ . Así, el anión 12-molibdogerminato,  $[\text{Ge Mo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ , se escribe en algunas ocasiones como  $[\text{Ge O}_4\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}]^{4-}$ , para señalar que cuatro grupos de tres octaedros  $\text{MoO}_6$  cada uno, están rodeando al átomo central.

4.- Fórmulas IUPAC.- El sistema oficial de la IUPAC es poco utilizado, pues no indica la estructura y en realidad es solamente una modificación de la formulación empírica.

El ácido 12-molibdosilícico y su sal sódica se escriben, respectivamente:



En la Tabla V se dan ejemplos comparativos de los 3 primeros sistemas.

TABLA V.

Fórmula Moderna	Fórmula Empírica	Fórmula Mioleti-Rosenheim
$\text{Na}_3 [\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$	$3 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 23 \text{ MoO}_3 \cdot 20 \text{ H}_2\text{O}$	$\text{Na}_3\text{H}_4 [\text{P} (\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$
$\text{H}_6 [\text{As}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 35 \text{ H}_2\text{O}$	$\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 18 \text{ MoO}_3$	$\text{H}_{12} [\text{As}_2\text{O}_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)_9] \cdot 32 \text{ H}_2\text{O}$

## VI. OBTENCIÓN.

La preparación de heteropolícompuestos se lleva a cabo siempre - en solución, generalmente después de acidular y calentar cantidades determinadas de los reactivos.

Nikitina /1/ menciona los siguientes métodos:

1.- Síntesis directa de los heteropoliácidos a partir de los oxiácidos y óxidos metálicos. Por ejemplo, el ácido molibdofosfórico se puede - obtener a partir de ácido fosfórico y trióxido de molibdeno.

2.- Síntesis de heteropoliácidos a partir de los ácidos libres. Como ejemplo se puede citar la preparación del ácido tungstofosfórico utilizondo ácidos fosfórico y tungstíco como reactivos.

3.- En ciertos casos, los heteropoliácidos también se pueden - obtener tratando con ácidos minerales fuertes las heteropolisales insolubles res-pectivas, tales como las de bario o mercurio.

4.- Resulta muy práctico el método de extracción de los hete-ropoliácidos con éter, mediante la obtención transitoria de la sal esteárico del heteropolianión en presencia de ácido clorhídrico o sulfúrico.

5.- Un tipo de obtención bastante aceptado consiste en oxidar las sales amoniacales de los heteropoliácidos con agua regia. En tal forma es posible sintetizar el ácido molibdofosfórico.

6.- Baker propuso /17/ en 1950 la preparación de los hetero-poliácidos usando resinas de intercambio iónico.

7.- La síntesis de sales de heteropoliácidos se efectúa por neutralización de ácidos libres con óxidos básicos, bases, carbonatos, etc. con el consiguiente tratamiento del sistema obtenido con cloruros o acetatos de diver-sos cationes.

8.- Las sales de los heteropoliácidos pueden prepararse también por condensación de las sales de los ácidos originales en presencia de exceso de un ácido mineral. De este modo se obtiene el 12-tungstofosfato de sodio.

9.- Un método simple y efectivo para realizar la síntesis de sales de heteropoliácidos consiste en la disolución del óxido coordinado en una solución de la sal del oxiácido. Así se puede preparar el 12-molibdosilicato de sodio a partir de óxido de molibdeno y silicato sódico.

## VII. PRINCIPALES PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS.

Los heteropolícompuestos presentan pesos moleculares elevados. Los heteropolímolibdatos conocidos, por ejemplo, llegan a tener un peso molecular hasta de 4000.

No se reportan puntos de fusión, puesto que la descomposición de estas sustancias tiene lugar antes de que pueda alcanzarse la temperatura que correspondería a esa constante.

Generalmente, los complejos de este tipo sintetizados hasta ahora son cristalinos y además poseen, casi siempre, un alto grado de hidratación.

Aunque hay numerosos casos de compuestos incoloros, muchas presentan coloración. Los colores abarcan toda la gama del espectro visible y a algunas veces un mismo compuesto da varios tonos diferentes /3/.

Varios de ellos, especialmente los heteropolimolibdatos, son agentes oxidantes poderosos y pueden reducirse rápidamente a compuestos bastante estables, que a su vez tienen la posibilidad de actuar como reductores. En los heteropolimolibdatos ocurre un cambio de coloración en el primer proceso, después del cual la solución pasa a un intenso tono de azul; pero, al oxidarse nuevamente, recobran su color original.

Los heteropolicompuestos se descomponen, por la acción de bases fuertes, en iones más simples (como tungstato y molibdato, por ejemplo) y, en el caso del átomo central, se obtienen el oxianión u óxido metálico hidratado correspondientes:



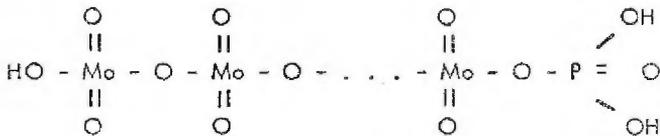
Por lo general, son estables a determinados intervalos de pH que, en su mayoría, son menores a 7. A medida que este número va aumentando, después de degradarse el complejo, no ocurre ningún cambio apreciable, a menos que exista otra forma cuya estabilidad se encuentre en un valor de pH más alto.

### III. DILUCIDACION DE LA ESTRUCTURA.

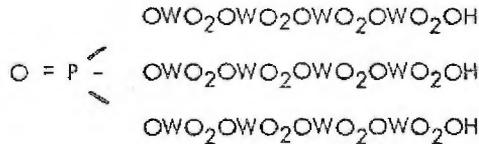
Uno de los problemas que más complejidad ha presentado a los investigadores desde que fueron sintetizados los primeros heteropolicompuestos hace más de cien años, ha sido el dar una idea aceptable de su estructura. Los

Los primeros intentos tratan de explicar la formación de estos complejos a partir de sustancias de composición más simple sobre las que se efectúan ciertas sustituciones. Por ejemplo, Jaenicke /25/ propuso que el 12-tungstosilicato de potasio se forma al sustituir un átomo de silicio en el lugar que ocupan cuatro de potasio, en seis moléculas de ditungstato de potasio,  $K_2W_2O_7$ .

Otros investigadores, como Biurs (citado en /1/), consideraban que la estructura corresponde a la de una cadena, citando casos como el del ácido 12-molibdofosfórico, al que se le atribuye la forma:



Sprenger /26/ modifica ligeramente esta teoría proponiendo la existencia de varias cadenas de óxidos metálicos, unidas todas a un átomo central. La basicidad del compuesto depende así del número de cadenas. Para el ácido 12 tungstofosfórico se tiene entonces la estructura siguiente:



De este modo se había situado de una manera convincente a los átomos; pero la gran falla de estos postulados es la consideración de que la basicidad de los heteropolianiones es igual a la de los ácidos originales.

Este error se encontró al efectuarse mediciones del cambio de -- electroconductividad específica de los ácidos tungstofosfórico y molibdofosfórico, neutralizándolos con hidróxido de sodio /6/.

Se observa en la Fig. (1) que la electroconductividad específica alcanza un mínimo cuando se han adicionado 6 moles de NaOH. Miolati llega así a la conclusión de que estos ácidos son, por lo menos, hexabásicos, es decir, lo doble de lo supuesto anteriormente.

También se sabía ya en esa época la existencia de las diferentes series características de heteropolianiones (12, 11, 10, etc.). Utilizando estos datos, Miolati propone su teoría de la estructura de los heteropoliácidos basada en la teoría de coordinación, considerándolos como productos de sustitución del oxígeno de los ácidos padres hipotéticos con fórmula  $H_n[MO_6]$  y  $H_n[MO_4]$ . Si en el ácido  $H_n[MO_6]$  se cambian los oxígenos por iones  $W_2O_7^{2-}$ , o  $Mo_2O_7^{2-}$  y M representa un átomo de bismuto, silicio, fósforo o un grupo  $H_2$ , entonces se obtienen compuestos plenamente identificados como heteropoliácidos de la serie 12:

Acido tungstobórico	$H_9 [B(W_2O_7)_6]$
Acido molibdosilícico	$H_8 [Si(Mo_2O_7)_6]$
Acido tungstofosfórico	$H_7 [P(W_2O_7)_6]$
Acido metatúngstico	$H_{10} [H_2(W_2O_7)_6]$

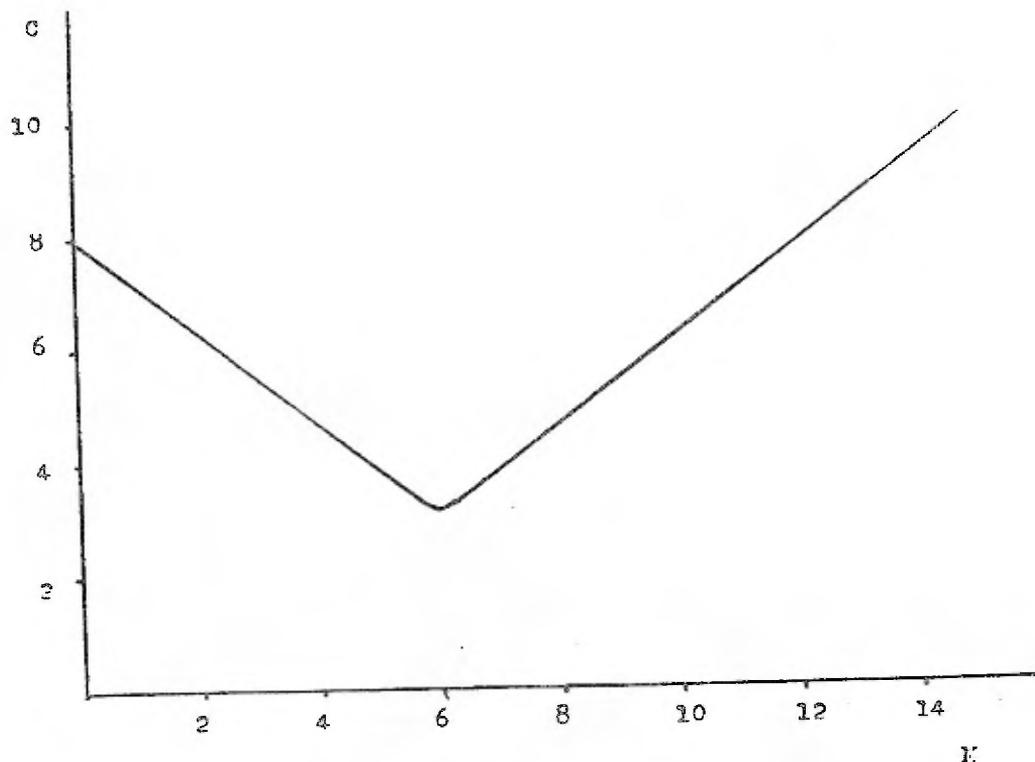


FIG. 1

C: ELECTROCONDUCTIVIDAD ESPECIFICA DE LA SOLUCION, EN  $\text{OHM}^{-1} \text{CM}^{-1}$   
M: NUMERO DE MOLES DE NaOH AGREGADAS POR MOL DE HETEROPOLIACION

La basicidad de los heteropolianiones en las fórmulas de Miolati se obtiene al hacer la suma algebraica de las valencias del átomo central y - de los ligandos, siendo en los ejemplos anteriores de 9, 8, 7 y 10, respectiva - mente. Sin embargo, en la práctica no siempre corresponde el valor que se - encuentra al esperado, lo cual se explica porque no todos los átomos de hidró - geno entran en la disociación electroiónica. Sólo en la formación de sales po - co solubles como las de mercurio, plomo, plata, etc., se manifiesta la basici - dad máxima de los heteropoliaácidos.

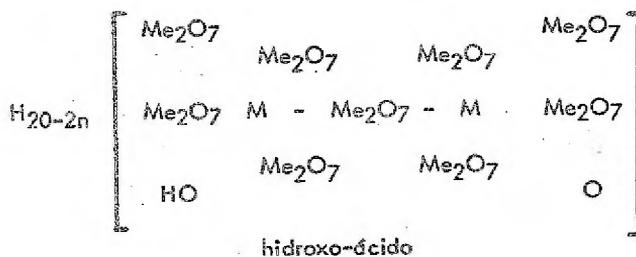
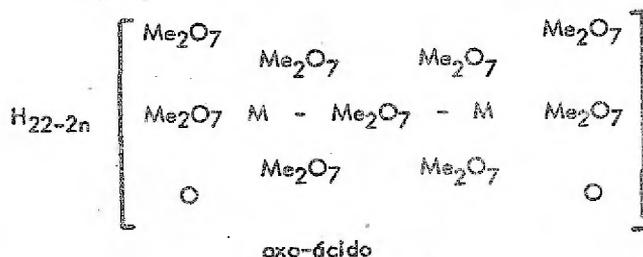
Miolati supone también que es posible considerar a este tipo de compuestos como productos de los hidróxidos  $H [P(OH)_6]$ ,  $H_2 [Si(OH)_6]$ , etc., donde las moléculas de  $MoO_3$  y  $WO_3$  se introducirían entre el hidrógeno y el oxígeno, desplazando al primero hacia la esfera externa del complejo. El resultado viene a ser la formación de los ácidos polibásicos  $H_7 [P(W_2O_7)_6]$ , -  $H_8 [Si(W_2O_4)_6]$ , etc.

El mismo investigador propone la clasificación de los heteropoliaá - cidos como saturados y no saturados. En los primeros, todos los átomos de oxí - geno del ácido padre hipotético han sido sustituidos por radicales metálicos - - ( $MoO_4$  o  $Mo_2O_7$ , por ejemplo). En los no saturados quedan átomos de oxígeno sin desplazar.

Sugiere también Miolati que los heteropoliaácidos con una propor - ción de los óxidos metálicos al óxido ácido expresada como número impar (por ejemplo 1:9) deben tener estructura de complejos binucleados, con el puente -

entre los átomos centrales en la esfera interna de coordinación.

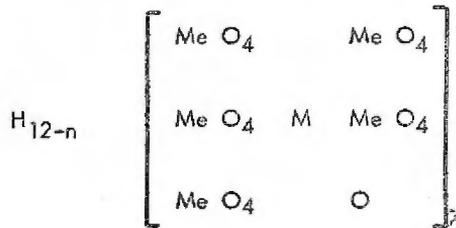
La conformación binucleada en ciertos heteropolianiones es verificada posteriormente por otros investigadores. Nikitina y Kokurina /27/ determinaron la existencia de un puente entre los átomos centrales de la esfera interna para el ácido 11-tungstosilícico. Nikitina y Sokolovoi /28/ obtienen pruebas irrefutables que confirman la estructura propuesta /29/ para heteropolidácidos de la serie 1:9 conocidos en aquel entonces como luteo-ácidos y cuya representación, según la teoría de Werner sería:



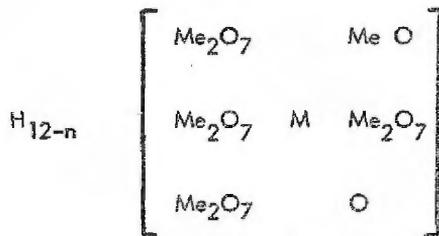
donde M representa el átomo central (P, As, etc.), Me puede ser Mo o W.

Los hidrógenos de la esfera externa de coordinación pueden ser sustituidos por metales alcalinos, metales alcalinotérreos, talio, guanidina, etc.

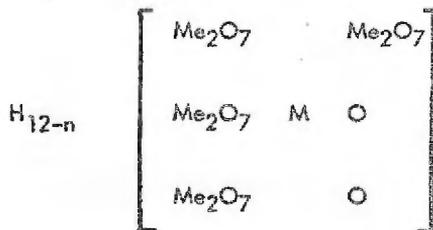
Asimismo, Nikitina y Kokurina /29/ demuestran que las sales potásicas del ácido 12-tungstosilícico tienen la estructura de un complejo binucleado con un puente en la esfera interna. Estos mismos investigadores sintetizan y estudian los primeros 5-tungstosilicatos de potasio, llegando a la conclusión de que se trata de complejos mononucleados, pudiéndose representar como:



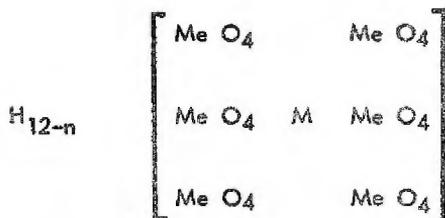
Los heteropolitácidos de las series 10, 8 y 6, de estructura mononuclear, tienen la siguiente conformación:



serie 10



serie 8

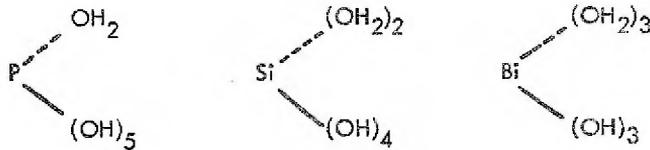


serie 6

Rosenheim /6, 30, 31/ viene después a estudiar las teorías propuestas por Miolati, encontrando ciertos puntos débiles que, sin embargo, no restan validez a las ideas generales de la estructura que da este investigador. Por ejemplo, Rosenheim indica que en la formación del ácido 10-molibdoarsénico a partir del  $H [As(OH)_6]$ , al entrar los óxidos metálicos no se efectúa el desplazamiento de los átomos de hidrógeno a la esfera externa, sino que se realiza el proceso de adición de los grupos  $Mo_2O_7^{2-}$  hacia los átomos de oxígeno del anión  $[MO_6]^{(12-n)-}$ . Si se llevara a cabo el mecanismo que propone la teoría de Miolati, entonces el ácido 10-molibdoarsénico sería hexabásico:  $H_6 [As(OH) (Mo_2O_7)_5]$ . Rosenheim logra preparar la sal hepta sustituida de guanidina de este ácido y, por mediciones de conductividad, demuestra que es neutra. Por consiguiente, la fórmula del ácido es  $H_7 [AsO (Mo_2O_7)_5]$ . Sin embargo, la sistemática de Miolati recibe un fuerte apoyo de parte del mismo Rosenheim quien, además, propone la división de los heteropolicompuestos productos del anión  $[MO_6]^{(12-n)-}$  en dos grupos. En el primero, a un átomo central corresponden 12 moléculas del óxido metálico, por ejemplo  $[P(W_2O_6)]^{7-}$  o bien,  $[PO_6 (WO_3)_{12}]^{7-}$ . En cambio, en los heteropolicompuestos del se-

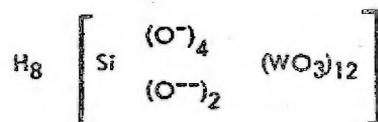
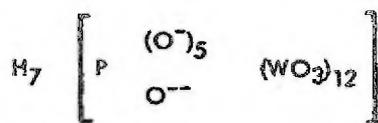
gundo grupo, a un átomo central corresponden 6 moléculas del óxido metálico, por ejemplo, el  $[\text{IO}_6(\text{WO}_3)_6]^{5-}$ .

De gran valía es el aporte que Pfeiffer /32/ hace al desarrollo de la teoría de coordinación para explicar la estructura de los heteropolicompuestos. En primer lugar, supone que los heteropoliaácidos provienen de los hidróxidos  $\text{P}(\text{OH})_5$ ,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ . Puesto que el número de coordinación para los formadores de complejo P, Si, Bi es de 6 y no está saturado, puede complementarse con moléculas de agua:



Los átomos de oxígeno tienen la posibilidad de ser rodeados, a su vez, por ácidos metálicos (como  $\text{WO}_3$  y  $\text{MoO}_3$ ), hasta llegar a tener 12 moléculas de estos últimos y adquirir la función de centros de coordinación de segundo orden.

Empero, no todos los átomos de oxígeno tienen la misma naturaleza puesto que su origen es diferente. Así, Pfeiffer señala que algunos, provenientes de las moléculas de agua atraídas, están unidos a dos átomos de hidrógeno, mientras que otros, que proceden de los grupos hidroxílicos originales, se unen con un solo átomo de hidrógeno. Representando a los primeros como  $\text{O}^{--}$ , la fórmula estructural propuesta es:



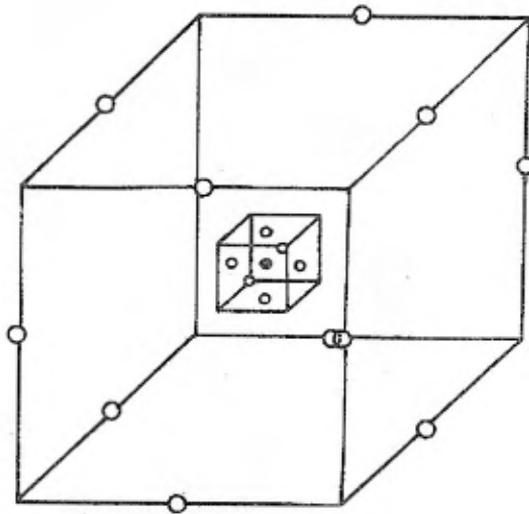
Finalmente, Pfeiffer sugiere un modelo espacial para los heteropolícompuestos que poseen un átomo central con número de coordinación 6, que aparece en la Fig. (2).

Furberg /31/ confirma las suposiciones de Pfeiffer sobre los átomos de oxígeno al comprobar que, efectivamente, son diferentes los enlaces P-O.

En 1929, Pauling /8/, basándose exclusivamente en la teoría de coordinación, señala que la estructura propuesta es válida para los heteropolícompuestos de la serie 6, mas no para los de la serie 12, a los que asigna una conformación diferente buscando una simetría tal, que permita una eliminación al máximo posible de fuerzas de repulsión entre los componentes del complejo.

Posteriormente, Keggin /10/ estudia el ácido 12-tungstosfórico y logra diferenciar los siguientes elementos estructurales:

1. Un tetraedro central  $PO_4$  donde los 4 átomos de oxígeno se encuentran distribuidos en los vértices y el de fósforo en el centro.
2. Doce octaedros  $WO_6$  en los cuales, los átomos de wolfram-



- ATOMO CENTRAL Me
- ATOMOS DE OXIGENO DEL GRUPO  $\text{MeO}_6$
- GRUPOS  $\text{WO}_3$

FIG. 2      MODELO ESPACIAL DE FEIFFER

mio ocupan la posición central de cada grupo octaédrico, mientras que los de oxígeno forman este grupo colocándose en los seis vértices. El poliedro así obtenido no es regular, sino que está distorsionado.

3. Los 12 octaedros  $WO_6$  se distribuyen a su vez en 4 grupos de simetría tetraédrica. Por tanto, cada uno de estos grupos se compone de 4 octaedros deformados  $WO_6$ .

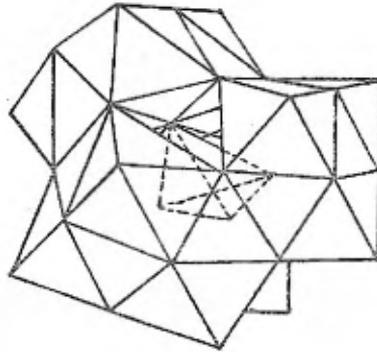
Keggin llega a la conclusión de que el anión del ácido 12-fungstafosfórico tiene la fórmula  $[P(W_3O_{10})_4]^{3-}$  o bien,  $[PO_4(WO_3)_4]^{3-}$ .

Ahora bien, los átomos de oxígeno de los grupos  $WO_6$  tienen ciertas características:

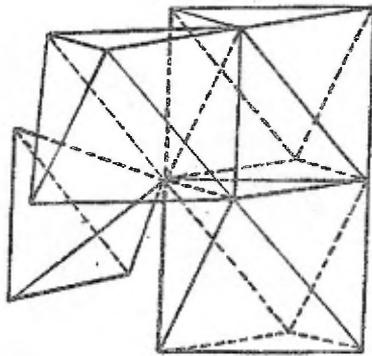
1. Uno de ellos pertenece al mismo tiempo a 3 octaedros  $WO_6$  y es uno de los vértices del tetraedro  $PO_4$ .
2. Dos son comunes para 3 octaedros de un grupo.
3. Dos están unidos con el grupo vecino de tres octaedros.
4. Un solo átomo de oxígeno forma parte de un octaedro únicamente.

La Fig. (3) aclara perfectamente la estructura espacial de Keggin para el heteropolianión mencionado.

Este notable estudio sirve después como base para investigaciones



(A)



(B)

FIG. 3 ESTRUCTURA DEL ACIDO 12-TUNGSTOPOFOSFORICO  
SEGUN KEGGIN. (A) LOCALIZACION DEL TETRAEDRO CENTRAL  
EN LA MOLECULA COMPLETA. (B) DISTRIBUCION DE LOS GRU  
POS OCTAEDRICOS.

posteriores.

Signer y Gross /11/ encuentran una gran similitud en las estructuras de los ácidos 12-tungstosfosfórico, 12-tungstosilícico, 12-tungstobórico y metatúngstico.

Kraus, siguiendo los resultados de Keggín, presenta trabajos sobre heteropolíedros por métodos cristalográfico y estructural de rayos X /34/.

Anderson /13/, apoyándose también en esos principios, propone que los heteropolianiones de la serie 6 se componen de 6 octaedros  $MeO_6$ , los cuales tienen aristas comunes formadas por 2 átomos de oxígeno y constituyen un conglomerado hexagonal  $Me_6O_{24}$ . Es decir, los grupos  $MeO_6$  se unen entre sí de tal manera que forman un anillo, en cuyo interior se encuentra el átomo central de número de coordinación 6. Anderson cita como ejemplo al ácido pentabásico 6-molibdoperyódico,  $H_5 [(Mo_6O_{24})]$ . En la Fig. (4) se puede apreciar esta estructura.

Evans /4, 5/ confirma lo anterior por medio de técnicas de rayos X.

En la actualidad existen 3 formas principales de representar la formación espacial de los heteropolianiones /3/:

1. Espacial.- Muestra la localización de los centros de los átomos. En la Fig. (5) puede observarse representando de esta manera el anión 12-molibdofosfato.

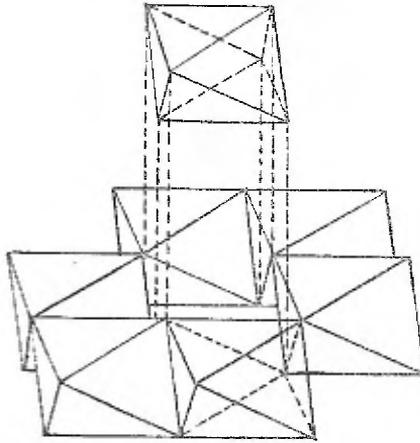


FIG. 4 MODELO ESPACIAL DE  
ANDERSON PARA HETEROCICLIOS  
TES DE LA SERIE 6

2. Poliédrica.- Por medio de poliedros que poseen vértices o aristas comunes pero nunca coinciden en las caras. En la Fig. (6) aparece en esta forma el mismo anión anterior /35/.

3. Cubo-octaédrica.- El anión queda representado por un solo grupo poliédrico que viene a ser una especie de envoltura del diagrama poliédrico. El anión 12-molibdofosfato, antes visto en los otros dos tipos de diagramas, puede observarse en la Fig. (7) /2, 3/ en esta nueva forma.

De los tres tipos diferentes de diagrama el más práctico y de hecho el más utilizado es el poliédrico, pues da mayor claridad a la geometría de los diferentes grupos de la molécula, que la complejidad del diagrama espacial evita hasta cierto punto observar y permite, asimismo, un mejor análisis del anión que la estructura cubo-octaédrica, por ser muy simple, no aclara.

Todas estas representaciones parten de las teorías de Keggín y Anderson-Evans. Sin embargo, no dan una descripción exacta de los aniones en un sentido estricto, ya que pueden dar la impresión, totalmente errónea, de que hay espacios abiertos en la molécula. En realidad, prácticamente todo el espacio dentro de la estructura está ocupado por los voluminosos átomos de oxígeno. Si a éstos se les considero como esferas /18, 19/ puede decirse que forman un verdadero empaque y aprisionan al átomo central, de tamaño comparativo muy pequeño. En la Fig. (8) aparece el anión 6-molibdocromato para ejemplificar lo anterior. Los 24 átomos de oxígeno abarcan casi todo el espacio en la molécula y los seis átomos de molibdeno quedan aprisionados por

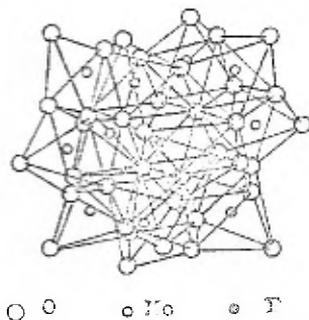


FIG. 5      DIAGRAMA ESPACIAL PARA EL ANION  
12-MIEMBROFOSFATO

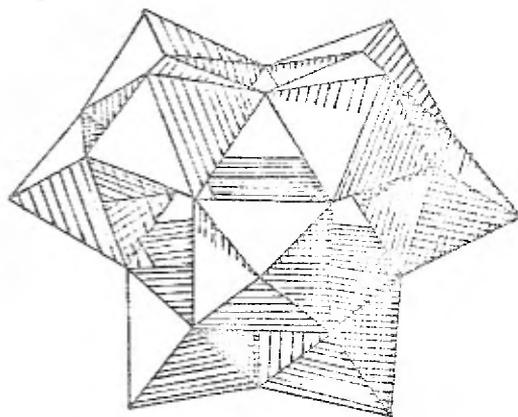


FIG. 6      DIAGRAMA POLIEDRICO PARA EL  
ANION 12-MIEMBROFOSFATO

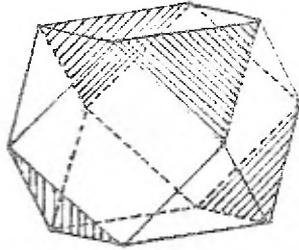


FIG. 7 DIAGRAMA CUBO-OCTAEDRICO  
PARA EL ANION 12-MOLIBDOFOSFATO

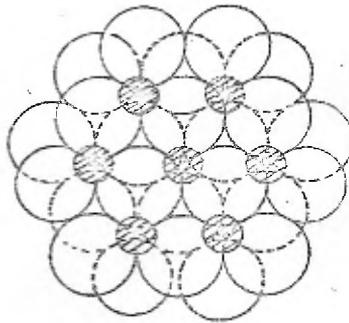


FIG. 8 DIAGRAMA DE LA ES-  
TRUCTURA DEL ANION 6-MOLIB-  
DOFOSFATO

ellos. En el centro y rodeado por todos los anteriores, aparece el átomo de cromo.

De menor trascendencia es el hecho de que los diagramas referidos no indican las distorsiones que existen en las moléculas, presentándolas como perfectamente simétricas.

Pero, a pesar de estos defectos, las estructuras citadas constituyen una representación muy cercana a la verdad de lo que ha podido dilucidarse con respecto a la conformación espacial de los heteropolícompuestos con las técnicas más modernas.

#### IX. EL AGUA DE HIDRATACION.

Por lo visto, los intersticios que resultan al formarse la estructura cristalina de un heteropolícompuesto son muy grandes, comparados con moléculas de agua o cationes de bajo peso atómico y fácilmente llegan a tener un alto grado de hidratación. Keggin /10/ da cuenta de este hecho cuando lleva a cabo sus estudios sobre el ácido 12-tungstosfósforico, al que asigna 30 moléculas de agua de cristalización, las cuales se distribuyen en forma semejante a los átomos de carbono en la red del diamante.

En la gran mayoría de los heteropolícompuestos aparentemente no hay uniones directas entre los heteropolianiones individuales, tal como se ve en la estructura del  $K_5 [Co W_{12}O_{40}] \cdot 20 H_2 O$  /3/. En vez de ello, los

complejos se unen por puentes de hidrógeno a través de algunas moléculas de agua de cristalización.

Por lo general, el agua que entra en la conformación cristalina del heteropolicompuerto es zeolítica, es decir, se puede ir eliminando al calentar el complejo continuamente en lugar de perderse paso por paso a presiones de vapor específicas /37/. Cuando las moléculas de agua se extraen de esta manera, no cambia apreciablemente la estructura del cristal. Esto reviste una enorme importancia, pues se ha sugerido /38, 39, 40/ que las superficies de los cristales de heteropolicompuertos que se deshidratan por calentamiento a temperaturas moderadas (150 a 300 °C) deben ser muy porosas a escala molecular y tienen, por tanto, un área activa de considerables proporciones. Las propiedades de intercambio iónico de varias heteropolisales se atribuyen a su estructura porosa y se cree que los iones pueden moverse libremente a través de ella, de tal modo que se efectúa el proceso en toda la red y no sólo en la superficie de los cristales /38, 39, 40/.

En muchos casos existen, sin embargo, moléculas de agua no zeolíticas, o sean aquellas que no pueden irse perdiendo de una manera continua o sin cambiar el arreglo de los iones complejos. Un caso típico es el anión 6-tungstoniquelato (II),  $[\text{Ni}(\text{HWO}_4)_6]^{4-}$ , que contiene 3 moléculas de agua de constitución. Asimismo, los experimentos de deshidratación por análisis termogravimétrico y térmico diferencial de los aniones 6-molibdocromato (III),  $[\text{Cr}(\text{HMoO}_4)_6]^{3-}$ , y 6-molibdoniquelato (II),  $[\text{Ni}(\text{HMoO}_4)_6]^{4-}$  /41, 42/

demuestran también la presencia de 3 moléculas de agua de constitución en el complejo.

Otro punto importante que cabe aclarar es que las heteropolisales de cationes grandes, tales como el cesio, frecuentemente cristalizan como sales ácidas sin importar la relación de cationes a aniones en las aguas madres de la solución. En muchos casos contienen menos agua de hidratación que las de cationes pequeños. Aparentemente, un ión positivo de gran tamaño ocupa un espacio considerable del heteropolianión y, por consiguiente, el lugar disponible para el agua se reduce. /38, 43/. De hecho, este impedimento de tipo estérico es el causante de que, por lo general, los cationes grandes no pueden formar sales normales. En vez de ellos entran iones hidrógeno solvatados para compensar las cargas negativas del anión y, como consecuencia, resultan sales ácidas cristalinas.

## X. SOLUBILIDAD.

1. En agua.- Los ácidos libres son, por lo común, extremadamente solubles, como también lo son las heteropolisales de cationes pequeños, incluyendo las de varios metales pesados. Se puede decir que la solubilidad varía casi siempre en relación inversa con el tamaño del catión; a medida que éste es mayor, la sal formada con él es menos soluble. Los ó-molibdoaluminatos de potasio, rubidio y cesio tienen, respectivamente, las siguientes solubilidades en g mol/1/21/: 0.0181, 0.0103 y 0.0059.

Cuando los heteropolíácidos se combinan con cationes formados por complejos de coordinación, alcaloides o aminas orgánicas, las sales resultantes son, por lo regular, insolubles.

2. En disolventes orgánicos.- Los éteres, alcoholes y cetonas, en ese orden, son los principales disolventes orgánicos en que pueden disolverse un gran número de ácidos libres y algunas sales.

## XI. ESPECTROS DE ABSORCION.

1. Infrarrojo.- Se han examinado varios heteropolícompuestos con radiación infrarroja /21, 44, 45, 46/. Las uniones Mo-O y W-O absorben energía en la región de 1000 a 800  $\text{cm}^{-1}$ . En los 12-heteropolítungstatos, las absorciones para el Si-O y el P-O del tetraedro central tienen lugar a 1000 y 530  $\text{cm}^{-1}$  en la primera unión y a 1075 y 520  $\text{cm}^{-1}$  en la segunda.

El agua de la red cristalina absorbe en la región de 3500 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ , así como alrededor de 1600  $\text{cm}^{-1}$  y cerca de 600  $\text{cm}^{-1}$ .

2. Visible y Ultravioleta.- En el intervalo de luz visible los espectros son de dos tipos:

a) Bandas por transiciones d-d.- Para heteropolianiones que contienen elementos de transición como átomos centrales.

El valor del coeficiente de extinción molar es regularmente menor de 100.

b) Bandas por transferencia de cargas.- El coeficiente de extinción molar en este caso es del orden de  $10^4$  a  $10^5$ .

La información obtenida del espectro ultravioleta se utiliza para poder aclarar tanto la coordinación alrededor del átomo central, como la distinción entre posibles isómeros estructurales /47/.

## XII. OTRAS MEDICIONES FISICAS.

Básicamente, se dispone de 4 datos principales en la literatura: conductividad, coeficientes de difusión, osmóticos y de actividad.

Los estudios sobre conductividad confirman la alta basicidad propuesta para estos ácidos /48/.

Varias investigaciones han dado por resultado que los coeficientes de actividad de los heteropolícompuestos tratados concuerden con los que predice la teoría de Debye-Hückel. /49/.

Baker y colaboradores /50/ han encontrado ciertas características en los valores para los coeficientes de difusión, osmóticos y de actividad.

Los estudios sobre conductividad confirman la alta basicidad propuesta para estos ácidos /48/.

Varias investigaciones han dado por resultado que los coeficientes de actividad de los heteropolícompuestos tratados concuerden con los que predi

ce la teoría de Debye-Hückel. /49/.

Baker y colaboradores /50/ han encontrado ciertas características en los valores para los coeficientes de difusión obtenidos por ellos y también - por otros autores /51, 52/.

Los coeficientes osmóticos de algunos heteropolícompuestos han sido reportados y su estudio respectivo se menciona en algunos trabajos /49/.

En la caracterización y dilucidación de estructura intervienen -- otras métodos tales como resonancia paramagnética electrónica /52/ y estudios térmicos /53/.

En la actualidad no se dispone de datos termodinámicos para este tipo de compuestos.

### XIII. USOS.

El campo de aplicación de los heteropolícompuestos es muy diverso. Se utilizan principalmente en química analítica, bioquímica y, cada vez más, en catálisis. A continuación se indican algunas de los usos más difundidos que tienen para cada especialidad.

1. Química Analítica.- Se utilizan como reactivos /54/. El fósforo, silicio y arsénico pueden determinarse simultáneamente si se encuentran en la misma solución, por la formación de sus correspondientes 12-heteropolímo

libdatos seguida de una extracción selectiva /55/. El fósforo /56, 57/ y el arsénico se determinan por colorimetría después de hacerlos formar ciertos heteropolianiones. Además, se pueden determinar trazas de platino coloidal o detectarlas por la acción catalítica que llevan a cabo en la reducción del ácido 12-molibdofosfórico por el ácido fórmico para dar azul de molibdeno. /58/.

Los ácidos 12-tungstofosfórico y 12-molibdofosfórico se emplean para detectar iones de potasio, ya que forman sales poco solubles con ellos. Similarmente, se emplean los ácidos 12-molibdosilícico y 12-tungstosilícico, en el caso de los iones rubidio y cesio /59/. El potasio, el rubidio y el cesio se han separado de soluciones de productos de fisión coprecipitándolos primero con ácido 12-tungstofosfórico y separándolos luego por intercambio iónica /60/. El vanadio se determina en forma indirecta por absorción atómica después de haber sido complejado como ácido molibdovanadofosfórico /61/.

2. Bioquímica.- Son aplicables varios heteropolícompuestos /62, 63/, tanto para analizar como para aislar determinados productos.

El catecol y su homólogo de metilo /64/, así como la penicilina procaína G /65/ y la dihidroxipropil-teofilina /66/ pueden determinarse colorimétricamente por medio del ácido 12-molibdofosfórico, que también se ha empleado para efectuar cromatografías sobre papel para tiamina /67/ y metil-testosterona /68/.

El ácido 12-molibdosilícico ha sido utilizado para aislar alcaloi--

des de fluidos biológicos /69/. La sensibilidad de los alcaloides y ciertas bases orgánicas que contienen nitrógeno hacia el ácido 12-tungstosfórico se aprovecha para determinar turbidimétricamente pequeñas concentraciones de atropina, sulfato de atropina y cafeína /70/.

Por añadidura, ciertos heteropolicompuestos se aplican en estudios histológicos para colorear, teñir y fijar tejidos /71/.

Estos son algunos de los aspectos más importantes de la utilización de heteropolicompuestos en bioquímica.

3. Catálisis.- El uso de los heteropolicompuestos como catalizadores tiene ante sí un campo de enormes perspectivas. El número de procesos en que son aplicados es ya considerable y aún se presentan posibilidades de éxito en muchos otros /72/.

En la obtención de nitrilos intervienen varios heteropoliácidos y sus sales. El propileno da un alto rendimiento de acrilonitrilo (80%) cuando la amonólisis oxidante se lleva a cabo en presencia de un catalizador que contiene 12-molibdofosfato de bismuto /73/. El propileno y también el isobutileno forman acrilonitrilo y 1-metil acrilonitrilo respectivamente cuando se emplea como agente catalítico un compuesto a base de 12-molibdofosfato de bismuto y nitrato férrico /74/.

El acrilonitrilo se prepara también haciendo reaccionar propileno, amoníaco y oxígeno en presencia de una mezcla de trióxido de bismuto y áci-

do 12-molibdocérico soportados en sílica /75/ en diferentes proporciones. La selectividad lograda es de 47.9% en acrilonitrilo y 7.3% en acetonitrilo.

Es de una gran importancia la acción catalítica de los heteropolicompuestos en la preparación de aldehídos y ácidos alifáticos no saturados. Así, las olefinas tales como el propileno e isobutileno se oxidan en presencia de una mezcla que contenga ácido molibdofosfórico o molibdotelúrico, o compuestos de telurio, para obtener finalmente ácidos carboxílicos no saturados /76/.

El ácido 6-molibdocrómico y un óxido de arsénico /77/ se han empleado con buenos resultados en la síntesis de acroleína y ácido acrílico a partir de propileno y oxígeno.

Algunos heteropolicompuestos con cromo (12-molibdofosfato de cromo, 12-vanadofosfato de cromo, 12-molibdosilicato de cromo y 12-tungstosulfato de cromo) se utilizan como catalizadores /78/ en reacciones de oxidación de olefinas para formar acroleínas.

Un aspecto interesante y hasta ahora poco estudiado de los efectos catalíticos de los heteropolicompuestos es su intervención en los procesos de polimerización, donde ofrecen amplias posibilidades de efectividad.

Los resultados que algunos investigadores /79, 80/ han encontrado en la polimerización del etileno utilizando ácido tungstosilícico, tungstosulfórico y molibdotungstosilícico son prometedores. Los dos primeros resultan efectivos /81/ en la polimerización del propileno para dar como productos principa-

los trómeros y tetrómeros utilizables en la preparación de detergentes de buena calidad.

Otros autores /82, 83/ describen catalizadores como el ácido 12-tungstofosfórico soportado sobre alúmina, el molibdocromato de amonio y el tungstocobaltato de amonio, que pueden ejercer una gran influencia cuando se polimerizan olefinas y, en especial, etileno.

En reacciones de isomerización se utilizan varios heteropolicompuestos, como el ácido tungstofosfórico /84/ y el tungstosilícico /85/, que catalizan la conversión de alquil-bencenos y otros compuestos en diferentes isómeros estructurales.

En la obtención de aldehídos, alcoholes y ésteres se aplican frecuentemente catalizadores formados por heteropolícompuestos. En la preparación de formaldehído a partir de metanol /86/ interviene un heteropolícompuesto de molibdeno, silicio, fósforo, bismuto y sodio, el cual permite un rendimiento del 100% en formaldehído, al operar el proceso a 525°C.

Alcoholes como el isopropílico, ciclohexílico, terbutílico, dodecílico y 2-dodecílico y algunos de sus ésteres correspondientes se obtienen haciendo reaccionar olefinas o cetonas apropiadas en presencia de heteropolídicidos de fósforo y molibdeno /87/.

En reacciones de alquilación se han empleado como catalizadores varios heteropolícompuestos, dando muy buenos resultados. El ácido 12-tungsto

silícico soportado en sílica gel permite, a 100°C, una conversión del 58.35% de propileno, al hacerlo reaccionar con benceno para formar isopropilbenceno, di-isopropil-bencenos y tri-isopropil-bencenos. /88/.

Un catalizador similar /89/ interviene en la alquilación del benceno por 1-dodeceno, pudiendo alcanzarse conversiones de más del 98%.

En ciertos tratamientos que forman parte del proceso de refinación del petróleo se pueden aplicar catalizadores constituidos a base de ácido molibdofosfórico. Así, en la desnitrógenación y desulfuración de petróleo crudo /90/ fue empleado con éxito un catalizador constituido por alúmina, sulfato de níquel y ácido molibdofosfórico.

En la conversión de olefinas /91/ se utilizan catalizadores que contienen molibdofosfato de amonio.

Los derivados piridínicos y alquilpiridínicos se pueden preparar a partir de agua, olefinas de 3 ó 4 carbonos, oxígeno y amoníaco en dos pasos. En el primero, de oxidación interviene un catalizador formado por heteropolí-compuestos de hierro, bismuto, paladio molibdeno. /92/. Posteriormente, se utiliza una mezcla de sílice alúmina para la condensación piridínica con amoníaco en el segundo paso.

Esta es una muestra del gran campo de aplicación de los heteropolí-compuestos en catálisis. Un dato importante es que la gran mayoría de los procesos de este tipo reportados en la literatura aparecen como patentes.

4. Otras aplicaciones.- Los 12-heteropolimolibdatos y los 12-heteropolitungstatos son producidos a gran escala por la industria de los colorantes, donde se utilizan como precipitantes en la formación de lacas fotoestables /93/.

Los aceros pueden ser protegidos de la corrosión con películas protectoras de sales de heteropoliácidos /94, 95/.

Otros usos incluyen la inhibición a la corrosión que hace al acero inoxidable /96/, la acción a prueba de flama sobre el polimetacrilato de metilo /97/ y como aditivos en grasas lubricantes que poseen características de extremada presión y resistencia al agua /98/.

Asimismo, se ha llegado a demostrar que los filtros para cigarrillos impregnados con ácido 12-tungstofosfórico resultan muy eficientes para eliminar la nicotina (hasta en un 50%) del humo que se introduce en el organismo al fumar /99/.

Todo lo anterior constituye sólo una pequeña selección de las aplicaciones más interesantes que tienen los heteropoliconpuestos en la ciencia y en la técnica; pero basta para ilustrar la enorme utilidad que representa su estudio.

B. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS 6-MOLIBDOALUMINATOS  
DE LITIO, SODIO, POTASIO, RUBIDIO, CESIO Y AMONIO

XIV. LOS HETEROPOLICOMPUESTOS DE LA SERIE 6 Y LOS 6 MOLIBDO-  
ALUMINATOS.

La serie 6 de heteropolícompuestos se divide en dos grupos:

Grupo A. Fórmula general:  $[X^{n+} (Mo \text{ o } W)_6 O_{24}]^{(12-n)-}$ ,  
siendo X el átomo central y n su estado de oxidación. X puede ser  $Te^{6+}$   
o  $I^{7+}$ .

Grupo B. Fórmula general:  $X^{n+} (Mo \text{ o } W)_6 O_{24} H_6^{(6-n)-}$ ,  
donde X puede ser  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Ir^{3+}$ , (?),  $Ni^{2+}$   
(con molibdeno),  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{3+}$  (con tungsteno).

Además, algunos compuestos reportados, como 1m óm-heteropolimo  
libdatos, de composición todavía indeterminada, pueden pertenecer probablen  
te al grupo A.

Los 6-heteropolianiones poseen una estructura compuesta de 7 octa  
edros colocados sobre un mismo plano y dispuestos en tal forma que uno de  
ellos se encuentra rodeado por los otros seis. En el octaedro central está el  
átomo del metal X y en los periféricos se disponen los átomos de molibdeno. -  
Evans confirmó en 1948 esta distribución espacial para el anión 6-molibdotelu-  
rato /14/ basándose en la que había propuesto Anderson para los heteropoli---

aniones de la serie 6 /13/.

Los compuestos clasificados en el grupo B se distinguen de los del A en que requieren 3 moléculas de agua de constitución para que el número total de átomos de oxígeno dentro del anión sea de 24.

Todos los heteropolicompuestos de esta serie tienen pesos moleculares superiores a 1000. En el grupo A la basicidad es (12-n), donde n es la valencia del átomo central. En el grupo B, la correspondiente carga negativa del anión es (6-n). Los ácidos y sales de ambos grupos tienen un alto grado de hidratación. Como ejemplos basta mencionar el 6-molibdotelurato de sodio  $\text{Na}_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$  (Grupo A) y el 6-molibdoaluminato de sodio,  $\text{Na}_3 [\text{Al}(\text{HMoO}_4)_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Grupo B).

En el grupo B, los diferentes complejos presentan colores característicos tanto en estado sólido como en solución. Los heteropolimolibdatos de esta serie tienen, según su átomo central, los siguientes colores:

Al	incolores
Cr	rosa oscuro
Co	verde azulado
Te	incolores
Rh	ambarinos
Ni	azules
Ga	incolores

La presencia de 3 moléculas de agua de constitución en la estructura de los complejos del grupo B ha sido demostrada por estudios con agua deuterada /100/.

La estabilidad en solución de algunos  $\delta$ -heteropolianiones de esta serie depende del pH y la temperatura. Los intervalos de estabilidad y degradación correspondientes para algunos de ellos son:

Atomo Central	Intervalo Aproximado de Estabilidad pH	Valores Aproximados de degradación total pH
Al	2 - 5	5 - 6
Cr	menor a 5.5	5.5 - 6.5
Fe	2 - 4.5	4.5 - 5.5.
Co	menor a 5	5 - 6
Ga	menor a 5	5 - 6

Los complejos con Al y Fe se degradan cuando la solución en que se encuentran es calentada a más de  $95^{\circ}\text{C}$ , pero los de Cr y Co son estables cuando se efectúa el calentamiento a valores de temperatura aún mayores.

Los  $\delta$ -heteropolimolibdatos se preparan mezclando soluciones del anión paramolibdato o molibdato y de sales simples del átomo central, algunas veces en caliente /18, 101/.

Los correspondientes  $\delta$ -molibdoaluminato,  $\delta$ -molibdogalato y  $\delta$ -molibdoferrato de amonio ya se han sintetizado.

Ivanov-Emin y Rabovik /102/ obtuvieron los 6-molibdogalatos de potasio y amonio por interacción, en medio débilmente ácido, del sulfato de galio y del molibdato de amonio o de potasio, según el caso, asignándoles las fórmulas  $K_3 [Ga(HMoO_4)_6] \cdot 7H_2O$  y  $(NH_4)_3 [Ga(HMoO_4)_6] \cdot 7H_2O$ , que han venido siendo confirmadas por estudios posteriores de rayos X, conductimétricos y termográficos.

El estudio de 6-molibdoaluminatos ha sido llevado a cabo por varios investigadores y en algunas publicaciones puede encontrarse la preparación de estos compuestos /1, 18, 21/. Como reactivos se emplean molibdatos o paramolibdatos y sales solubles de aluminio en medio ácido. La síntesis se lleva a cabo siempre en solución y como resultado se observa la precipitación de tabletas microscópicas rectangulares e incoloras ligeramente rómbicas. Rosenheim y Schwer /103/ confirmaron la cantidad de agua de composición para el 6-molibdoaluminato de potasio y lo formularon como  $K_3 [Al(HMoO_4)_6] \cdot 7H_2O$ . Investigaciones realizadas en fechas más recientes demuestran la veracidad de lo anterior y dan pie a que, por lo regular se considere a estos complejos como poseedores de entre 7 y 9 moléculas de agua de cristalización /18, 21/.

#### XV. SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS.

A continuación se proporcionan las reacciones de obtención y métodos de preparación que intervienen para efectuar la síntesis de cada una de las heteropolisales. En el caso del 6-molibdoaluminato de litio, obtenido por

primera vez, aparecen también los análisis que fueron necesarios para determinar su composición.

1. Síntesis del  $\text{LiH}_2 [\text{Al}(\text{HMoO}_4)_6] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

Esta es la primera síntesis que se realiza del 6-molibdoaluminato de litio.

Inicialmente se preparó molibdato de litio, partiendo de hidróxido de litio y óxido de molibdeno:



Los reactivos se mezclaron en cantidades estequiométricas, teniendo lugar una reacción exotérmica que dió como resultado final una pasta blanca, la cual fue disuelta y filtrada para obtener el molibdato de litio en solución. Sobre esta misma se llevó a cabo la síntesis del complejo, añadiendo nitrato de aluminio disuelto en agua y manteniendo el pH a un valor aproximado de 4.5 con ácido nítrico. Las proporciones de los reactivos concuerdan con las que indica la reacción:



La sal fue obtenida a temperatura ambiente. Después la solución se evaporó a 70-90°C hasta que se consiguió una relación de una parte de complejo cristalizado por una de solución. Los cristales resultaron ser incoloros, en forma de tabletas planas cuadradas y ligeramente rómbicas, con la fór-

mula  $\text{LiH}_2 [\text{Al}(\text{HMoO}_4)_6] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ , verificada con los análisis que se indican posteriormente.

El 6-molibdoaluminato de litio así obtenido se filtró y lavó primero con agua de hielo y luego con alcohol, dejándose a secar en contacto con la atmósfera y finalmente se recrystalizó de agua.

Análisis del molibdeno.- 0.25 g de muestra del complejo se disolvieron en 50 ml de agua y se trataron primero con 20 ml de ácido acético, después se calentaron a 80-90°C por 15 minutos y el molibdeno se precipitó en forma de  $\text{PbMoO}_4$  con solución de acetato de plomo al 2.5%. Posteriormente se agregaron 10 ml de ácido acético y el sistema se calentó por 30 minutos a 80-90°C. El precipitado de molibdato de plomo se filtró y después se lavó con solución reguladora (pH 4). Luego se pasó a un crisol y se calcinó a 800°C. Los resultados para esta prueba fueron:

Muestra	% $\text{MoO}_3$ Teórico	% $\text{MoO}_3$ Experimental
1	70.22	68.80
2	70.22	69.36

Análisis del litio.- El litio se determinó por fotometría de flama /104/ en un fotómetro modelo EEL de la Evans Electro Selenium Ltd.

La medición se efectuó a 671 m $\mu$ . En este caso se trazó una curva de calibración de lecturas en el aparato contra concentración de litio.

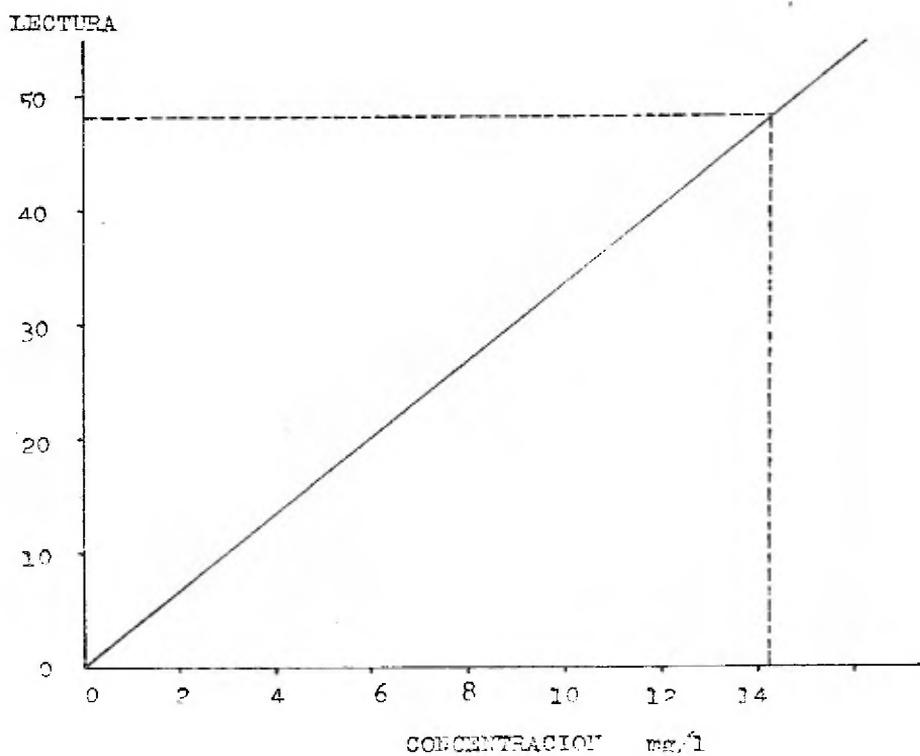


FIG. 9 CURVA DE CALIBRACION PARA EL ANALISIS  
DEL LITIO

Se utilizaran soluciones patrón de 3, 5, 8, 10, etc. mg/l con lecturas respectivas de 9, 15, 26, 32, et. Fig. (9).

Una muestra de 2.5 g del complejo se disolvió en agua y se diluyó a 1 litro. La lectura que se obtuvo en el fotómetro fue 46, dando por resultado una concentración de 14.25 mg de litio/l. El porcentaje calculado experimentalmente para el litio en el compuesto resulta ser de 0.57%, que es muy aproximado al valor teórico de 0.58%.

**Análisis del aluminio.-** La determinación de este elemento presenta gran dificultad para la interferencia del molibdeno, que no puede eliminarse totalmente. Por ello, y teniendo en cuenta que el análisis tanto para el litio como para el molibdeno y el agua es correcto, el porcentaje de aluminio se encontró por diferencia. El valor resultante es 2.25%.

**Análisis Térmicos.-** Se efectuaron pruebas de análisis térmico diferencial (DTA) y análisis termogravimétrico (TGA). En la Fig. (10) se aprecian los diagramas correspondientes. El TGA se realizó con una velocidad de calentamiento de 20°C/min.

El análisis de los resultados que se obtienen mediante estas pruebas es dependiente de las condiciones en que se han llevado a cabo. En el DTA se trabaja frecuentemente con muestras densamente empacadas que se calientan a velocidades más o menos rápidas bajo condiciones que impiden un buen cambio con la atmósfera. El método TGA emplea capas delgadas de ma-

terial, las cuales son calentadas a velocidades más lentas, en condiciones que permiten mayor intercambio con el medio ambiente. Ciertos comportamientos del compuesto son interpretados en función del resultado final de balances de calor posibles entre procesos de formación de compuestos y fusión de otros. - - /105/.

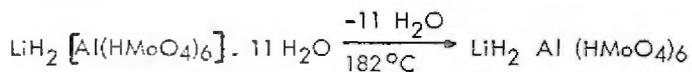
Del diagrama TGA se obtuvieron las moléculas de agua que entran en la composición del complejo, siendo los resultados:

Temperatura °C	Moléculas totales de agua desprendidas
112	6.16
146	9.75
182	10.3
280	13.2
328	14.6

Además, se efectuaron calentamientos a estas temperaturas, de - muestras del complejo, con poca variación en los resultados.

En base a esto, se propone el siguiente esquema:

1. Pérdida de 11 moléculas de agua de hidratación hasta una - temperatura final de 182°C:



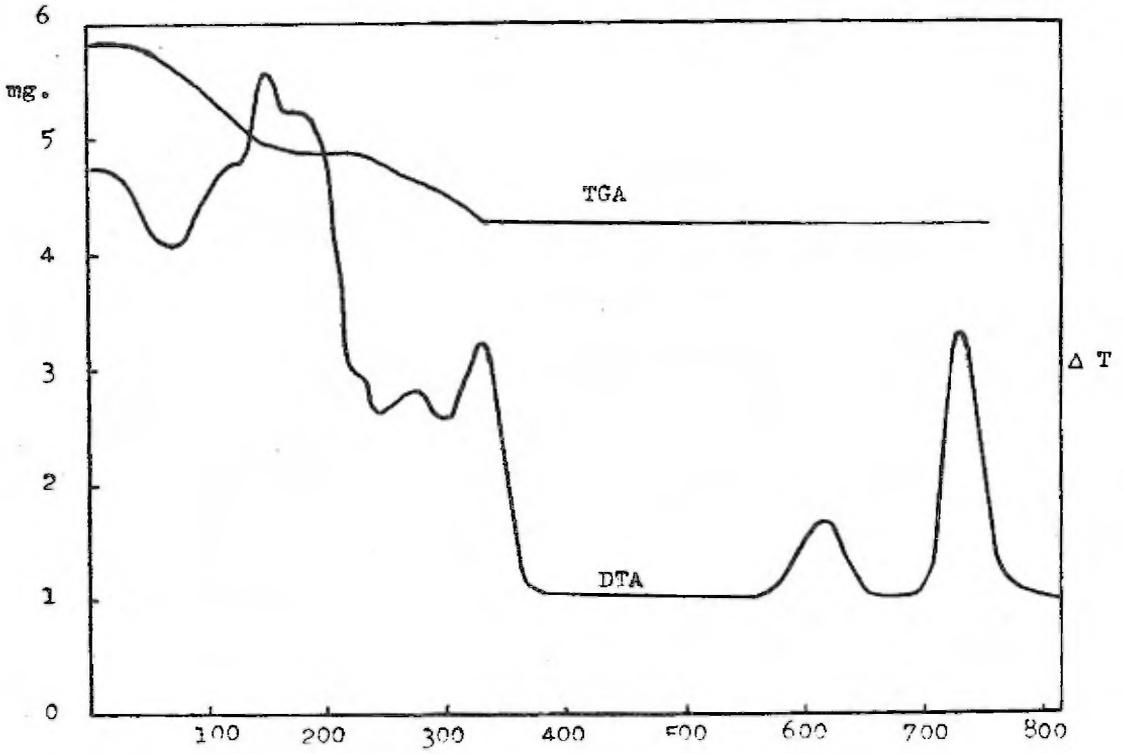
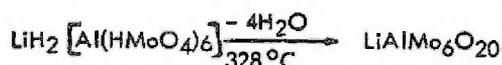


FIG. 10 ANALISIS TERMOCRAFICOS PARA EL COMPLEJO  
DE LITIO.

2. Eliminación de 4 moléculas de agua de composición, con una temperatura final del proceso de 328 °C:

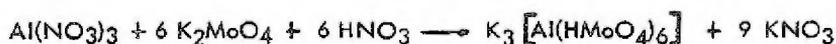


3. A 607 °C ocurre probablemente, la fusión del dimolibdato de litio,  $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ . Este valor debe ser cercano al real, que no se encontró en la literatura, pero que es análogo al del dimolibdato de sodio, 612 °C /106/. Es probable que al mismo tiempo se formen diversas especies de molibdatos de litio.

4. En el efecto térmico a 728 °C coinciden, aparentemente, la fusión del molibdato de litio,  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  (Punto de fusión: 705 °C) y la aparición de diversos molibdatos de litio.

## 2.- Síntesis del $\text{Na}_3 [\text{Al}(\text{HMoO}_4)_6] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ .

Se mezclaron en proporciones estequiométricas los reactivos disueltos en agua. Para esta síntesis se utilizaron nitrato de aluminio, molibdato de sodio y ácido nítrico hasta un pH aproximado de 4.5 para la solución. La reacción que se lleva a cabo es:

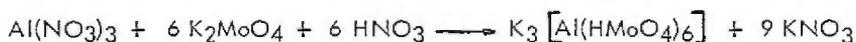


Se añadió alcohol en un volumen del 10% del total del sistema con el fin de obtener una buena precipitación del compuesto. Además, se

evaporó durante 2 horas la solución hasta que empezó la cristalización. Después se llevó a cabo el filtrado del complejo, lavados con agua y alcohol y recristalización de agua, secándose finalmente a la atmósfera. Los cristales obtenidos son similares a los del complejo de litio, con una fórmula  $\text{Na}_3 [\text{Al}(\text{HMoO}_4)_6] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ .

### 3.- Síntesis del $\text{K}_3 [\text{Al}(\text{HMoO}_4)_6] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

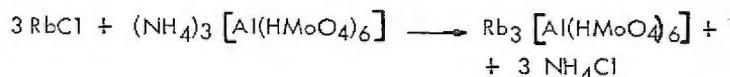
El 6-molibdoaluminato de potasio se preparó a partir de soluciones de nitrato de aluminio y molibdato de potasio y ácido nítrico en proporciones de acuerdo a la reacción:



El pH del sistema se mantuvo en 4.5. Se efectuó una evaporación a 80-90°C para obtener finalmente cristales incoloros, planos y cuadrados, ligeramente rómbicos, con fórmula  $\text{K}_3 [\text{Al}(\text{HMoO}_4)_6] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , que se filtraron y lavaron con agua y alcohol. Por último, se recristalizaron de agua y se dejaron secar a la atmósfera.

### 4.- Síntesis del $\text{Rb}_3 [\text{Al}(\text{HMoO}_4)_6] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

La obtención del este complejo se hizo por una reacción de intercambio, utilizándose cloruro de rubidio y 6-molibdoaluminato de amonio en solución.



La proporción tomada de cloruro de rubidio fue el doble de la re-querida estequiométricamente para asegurar el intercambio total, pues en expe-riencias previas se notó que el precipitado obtenido contenía iones amonio. - Se efectuó una prueba con reactivo de Nessler para comprobar la sustitución - total de los iones amonio por los de rubidio.

La evaporación que se efectuó de la solución fue por un período muy corto. La solubilidad del 6-molibdoaluminato de rubidio es muy baja - - (0.0103 moles/l.) pero parecida a la del 6-molibdoaluminato de amonio - - - (0.0218 moles/l.), por lo cual no debe someterse el sistema a evaporación pro-longada, a riesgo de precipitar cristales del segundo complejo. Todo lo ante-rior causa que el rendimiento de producto sea bajo.

Los cristales tienen también forma de tabletas cuadradas, incolo-ras y ligeramente rómbicas, con una fórmula  $\text{Rb}_3 [\text{Al}(\text{HMoO}_4)_6] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ .

#### 5.- Síntesis del $\text{Cs}_3 [\text{Al}(\text{HMoO}_4)_6] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

En forma similar al 6-molibdoaluminato de rubidio, el 6-molibdo-aluminato de cesio se preparó por la reacción de intercambio iónico entre el cloruro de cesio y el 6-molibdoaluminato de amonio en solución acuosa:



El cloruro de cesio fue añadido en una proporción del doble de lo que indica la ecuación química; la evaporación fue de corta duración y el

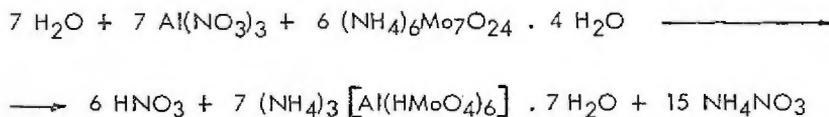
rendimiento bajo, por las mismas razones mencionadas ya en el caso del complejo de rubidio. También, como en esta sal, se realizó la prueba para ión amonio con reactivo de Nessler.

La forma de estos cristales es análoga a la de otros 6-molibdoaluminatos alcalinos y su fórmula  $\text{Cs}_3 [\text{Al}(\text{HMoO}_4)_6]$ .

#### 6.- Síntesis del $(\text{NH}_4)_3 [\text{Al}(\text{HMoO}_4)_6] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ .

De todas las heteropolisales cuya síntesis se ha mencionado, la más conocida es el 6-molibdoaluminato de amonio por haberse sintetizado ya desde bastante tiempo atrás /1/.

La preparación correspondiente fue realizada a partir de soluciones de nitrato de aluminio y paramolibdato de amonio, reactivos proporcionados estequiométricamente de acuerdo a la ecuación:



Prácticamente no se requirió evaporar la solución que contenía esta sal. Los cristales obtenidos se recrystalizaron de agua y se dejaron secar a la atmósfera. Su forma es también plana, cuadrada y ligeramente rómbica.

#### XVI. ANALISIS POR RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA.

Tanto la sal de litio como los otros molibdoaluminatos se analizaron en un espectrómetro Varian modelo E-3 E. P. R. La temperatura de operación fue de 18°C y como resultado se observó que el 6-molibdoaluminato de litio es una substancia diamagnética, al igual que los demás complejos sintetizados, cuyo comportamiento en este ensayo estaba previsto por datos suministrados en la literatura /18/.

#### XVII. ANALISIS INFRARROJO.

El espectro infrarrojo de cada uno de los compuestos sintetizados fue obtenido en fase sólida utilizando una pastilla de bromuro de potasio. Se empleó un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 521 y el tiempo en que se efectuó cada corrida fue de 10 minutos. Los diferentes espectros aparecen en la Fig. 11. En la Tabla VI se reportan las bandas sobresalientes en cada uno de ellos.

TABLA VI.

Bandas del Espectro de Absorción Infrarroja para los 6-malibdoaluminatos sinteti-  
zados.

Complejo	Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )				
Litio	3000-3200	2300-2400	1600	1380	1050-1100
Sodio	3100-3300	2100-2200	1600	1300-1380	1110-1150
Potasio	3100-3300	2300-2400	1600	1380	1000-1100
Rubidio	3000-3300	2400-2500	1600	1380	1050-1100
Cesio	3100-3300	2400-2500	1600	1300-1380	1050-1100
Amonio	3000-3300	2400-2500	1600	1380	1050-1100

---

Litio	900- 925	850- 870	620
Sodio	925- 950	900	620
Potasio	900- 925	850- 870	630
Rubidio	900- 925	850- 870	630
Cesia	900- 930	870	630
Amonio	925- 950	880- 890	630

La asignación de bandas a ciertas uniones tiene como base la -  
comparación con resultados obtenidos para complejos similares /21, 46, 44/ y  
los valores característicos que reportan algunos autores para determinados arre-  
glos geométricos en espineles /109, 110/ o frecuencias particulares de algunos  
grupos /111/.

La oscilación valente O-H del agua se identifica por la amplia -

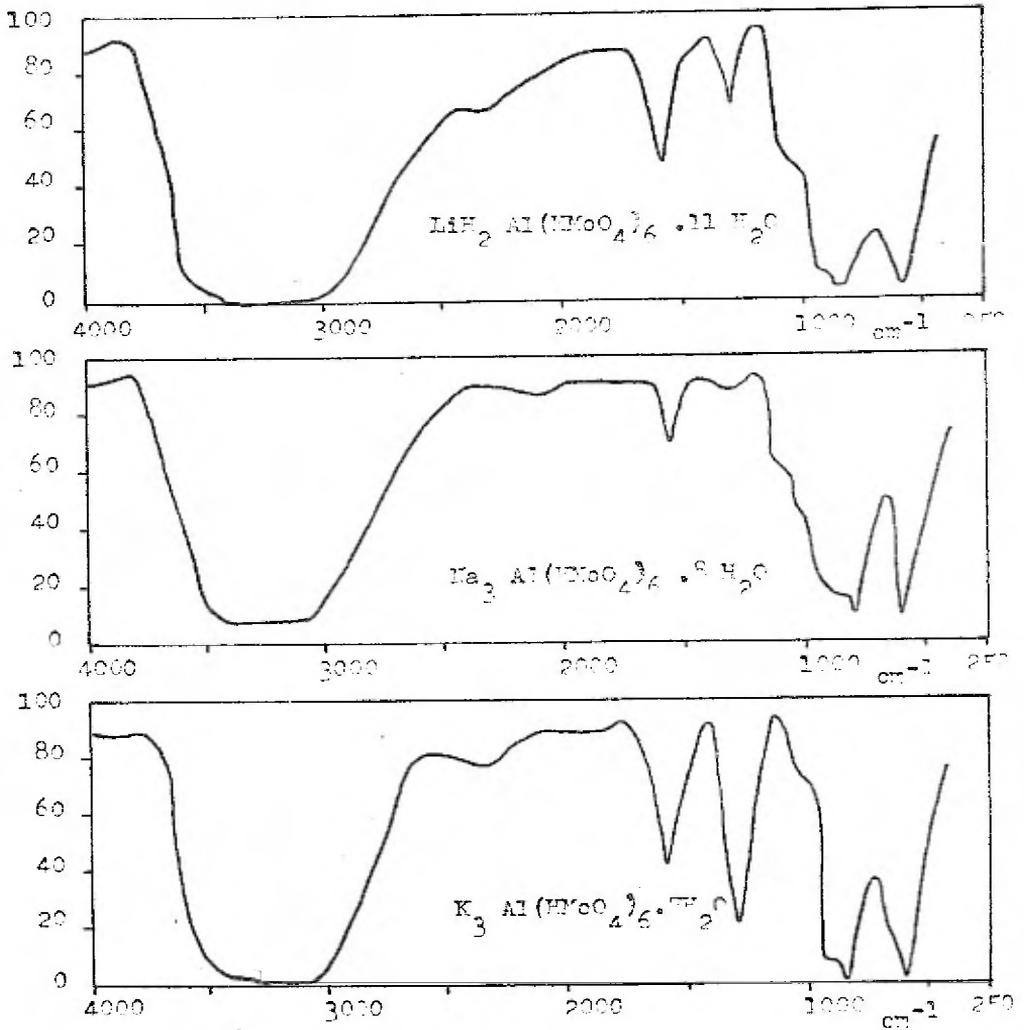


FIG. 11 (A) ESPECTROS IR PARA LOS COMPUESTOS  
DE LITIO, SODIO Y POTASIO

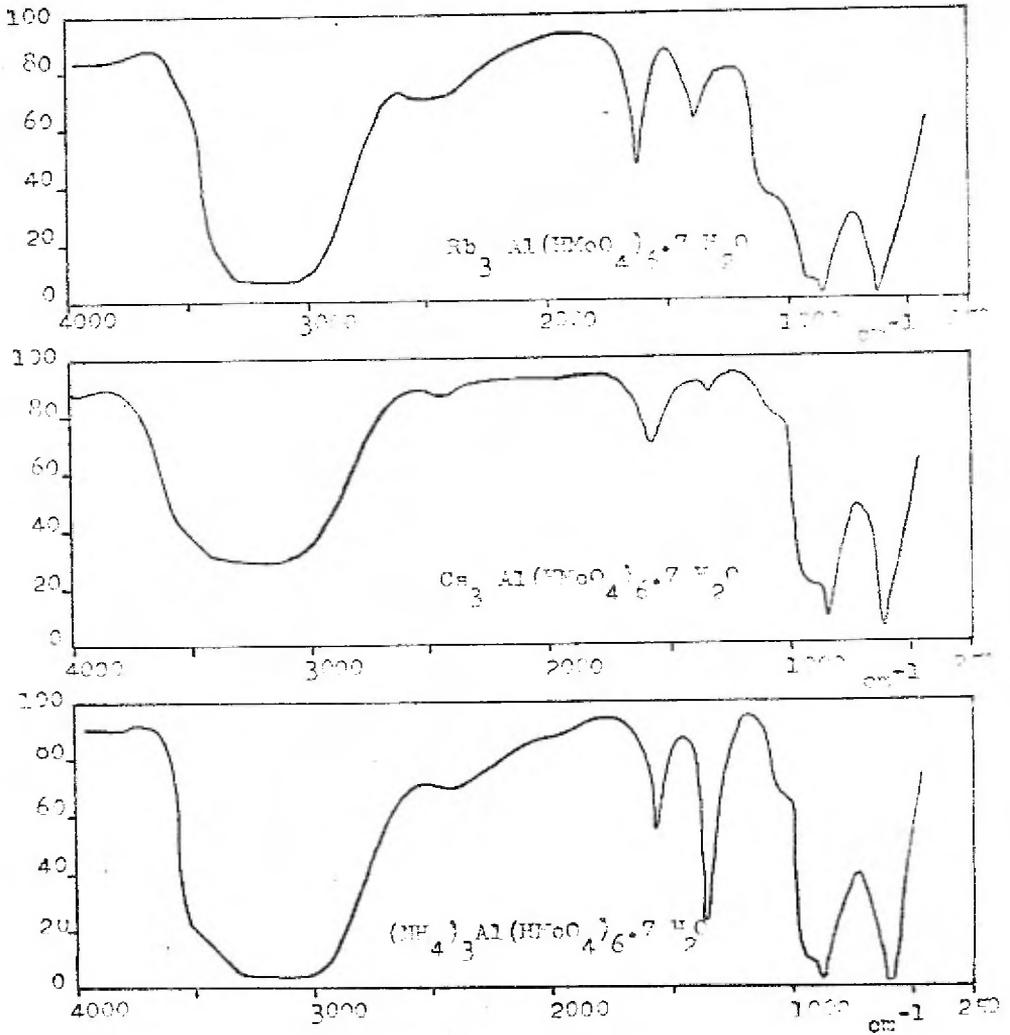


FIG. 11 (B) ESPECTROS IR PARA LOS COMPUESTOS  
DE RUBIDIO, CESIO Y AMONIO

banda que aparece en el intervalo comprendido entre 3000 y 3300  $\text{cm}^{-1}$  para todos los complejos /21/. Además se observa una absorción de mediana intensidad con un valor invariable de 1600  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde también al agua. /44/.

Un pequeño hombro que aparece en la región de 2100 a 2500  $\text{cm}^{-1}$  ha sido asignado a los grupos ácidos  $\text{Mo-O(OH)}_3^-$  /21/.

El grupo  $\text{MoO}_4^-$  tiene aparentemente desplazadas las frecuencias de vibración de sus valores característicos /111/, presentándose bandas de gran intensidad en los intervalos de 900-950  $\text{cm}^{-1}$ . El corrimiento mencionado se ha atribuido al fuerte enlace de coordinación con el aluminio /21/ y se menciona por algunos autores /44/ que la segunda se debe a la oscilación Metal-Oxígeno-Metal, que en este caso correspondería al enlace Mo-O-Al.

El hombro notable en la región de 1000 a 1150  $\text{cm}^{-1}$  es una aparente superposición de otras vibraciones de las uniones Mo-O y Al-O, pudiendo estar enmascarada la oscilación de esta última por la primera, en opinión de algunos investigadores /44/.

La banda de fuerte intensidad que aparece en el ó-molibdoaluminato de amonio en 1380  $\text{cm}^{-1}$  es debida, con toda seguridad, a la oscilación de la unión N-H pues este valor es muy parecido al característico /111/. Sin embargo, esta misma banda, aunque de intensidad apreciablemente menor, se presenta en los demás complejos, dando lugar a ciertas especulaciones. Lo

más probable es que se debe a alguna otra vibración de los grupos coordinados de molibdeno, pues las bandas características de las uniones Al-O aparecen a frecuencias menores y están más bien en la región del infrarrojo lejano. Estando plenamente identificadas las oscilaciones para las moléculas de agua, la explicación más lógica para la presencia de esa banda es la anteriormente expuesta.

Para dar una razón convincente sobre la asignación que se da a la fuerte absorción que se lleva a cabo en  $620\text{ cm}^{-1}$  y  $630\text{ cm}^{-1}$  para otros complejos, es necesario apoyarse en ciertos datos obtenidos y conceptos puntualizados por Tarte /109, 110/:

Uno de los factores principales que determinan las frecuencias de vibración de un grupo coordinada  $\text{AO}_n$  es el número de coordinación  $n$ . Entre más pequeño es éste, la longitud de unión es menor y entonces aumentan las frecuencias de vibración. Es claro también que esta relación es aproximada, pues siempre tiene un mayor o menor grado de importancia la presencia de grupos vecinos y, además, las mismas frecuencias de vibración pueden verse afectadas por cualquier distorsión o deformación de los grupos coordinados, la cual ocurre con mucha frecuencia en sólidos. Por añadidura, existe un efecto adicional, referente al estado "aislado" o "condensada" de los grupos coordinados bajo consideración. Si los grupos se unen entre sí por átomos de oxígeno comunes, con la consiguiente formación de cadenas o conglomerados tridimensionales, constituyen lo que se conoce como "grupo condensado". Si esta interunión no existe, al grupo se le considera "aislado" y su frecuencia de vibración

ción es notablemente inferior a la que corresponde al anterior.

En base a esto, los valores encontrados en diferentes compuestos - para grupos octaédricos  $\text{AlO}_6$  considerados como "condensados", muestran bandas de gran intensidad que pueden variar de 500 a 680  $\text{cm}^{-1}$ . Los 6-molibdoaluminatos del presente trabajo tienen una fuerte absorción en 620  $\text{cm}^{-1}$  (litio y sodio) y 630  $\text{cm}^{-1}$  (potasio, rubidio, cesio y amonio). Esto lleva a la conclusión de que efectivamente debe existir el octaedro central  $\text{AlO}_6$ , ya identificado en espectros obtenidos para compuestos análogos /21/.

La mayor parte de las interpretaciones que se hacen para el espectro infrarrojo de heteropoliconpuestos es puramente especulativa, pues la carencia de datos suficientes y variaciones de las frecuencias características por causas no bien definidas llevan más bien a resultados ambiguos /46/.

#### XVIII. ANALISIS POR RAYOS X.

Se obtuvieron los difractogramas de polvos para los seis complejos, que aparecen en las Figs. 12(A) y (B). Las listas de distancias interplanares  $d$  respectivas se encuentran en las Tablas VII a XII.

Los resultados indican una similitud relativa entre los diferentes compuestos, aunque aparentemente no es posible concluir en forma definitiva la existencia de isomorfismo, pues no hay coincidencia completa entre los picos que presentan las gráficas; sin embargo, es necesario aclarar que puede ha

ber una cierta relación entre la posición de algunas líneas y el radio iónico - de los cationes presentes. Si se descarta el 6-molibdoaluminato de amonio, - par ser este catión esencialmente diferente a las demás, así como al 6-molibdoaluminato de litio, pues, aparte de no contar con una sustitución total de los iones hidrógeno, forma un hidrato superior que el resto, por último, si no se - incluye en esta discusión al complejo de sodio, porque tiene 8 moléculas de - agua de cristalización, es de hacerse notar que los tres restantes 6-molibdoalu- minatos, todos ellos heptahidratados, tienen un gran parecido. En efecto, los picos de máxima intensidad, por ejemplo, presentan corrimientos que varían - proporcionalmente con el radio iónico del catión:

Catión	Potasio	Rubidio	Cesio
Radio Iónico (A <sup>o</sup> ) /2/	1.33	1.48	1.67
Primer Máximo (2θ°)	17.25	16.00	15.95
Segundo Máximo (2θ°)	28.38	29.00	32.10

En base a ello es posible indicar el isomorfismo de estos compues- tos. Rollins /107/ consigna experimentas similares para molibdogalatos y tung- togalatos. Sus resultados dependen de las condiciones de obtención de cada - una de las sales, hecho que tiene validez en el presente caso, por tratarse de síntesis de diferentes tipos. Es más, debe asentarse a este respecto que, ha- biendo sido preparadas por el mismo método las sales de rubidio y cesio, sus - difractogramas son los que más se parecen entre sí.

Por otra lado, a partir de los resultados mencionadas, fue posible

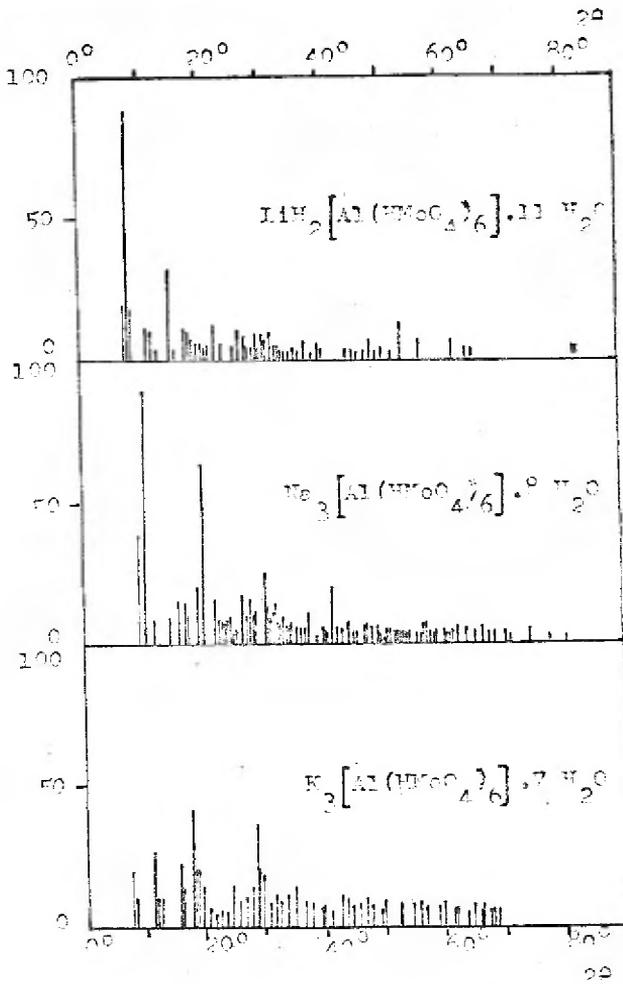


FIG. 32 (A) DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X  
PARA LOS COMPUESTOS DE LITIO, SODIO Y  
POTASIO

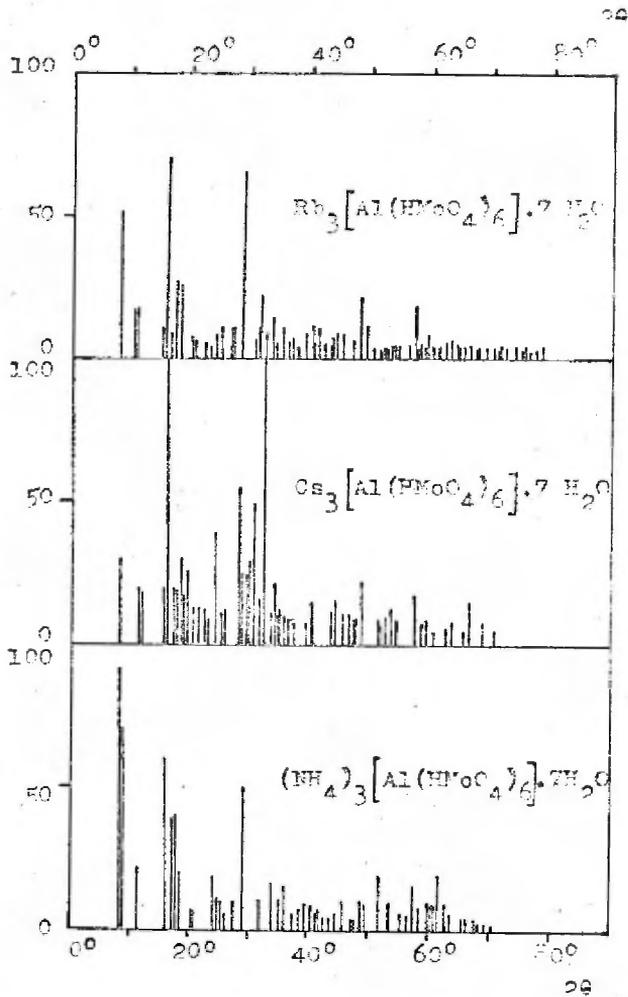


FIG. 17 (B) DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X PARA LOS COMPUESTOS DE RUBIDIO, CESIO, Y AMONIO

deducir que los complejos obtenidos presentan baja simetría, pudiendo pertenecer al sistema monoclinico o triclinico. Esto es congruente con las observaciones de Perloff /19, 20/, quien comprobó que el  $\delta$ -molibdocromato de sodio - cristaliza en el sistema triclinico y señaló la existencia de isomorfismo entre - las sales complejas de los aniones  $\delta$ -molibdocromato y  $\delta$ -molibdoaluminato.

TABLA VII.

Resultados del Difractograma de Polvos para el  $\delta$ -molibdoaluminato de litio. -

Línea	d	Línea	d
1	11.946	14	4.3322
2	11.556	15	4.1907
3	10.782	16	3.9428
4	7.8948	17	3.7385
5	7.6612	18	3.4796
6	6.8623	19	3.3696
7	5.8671	20	3.2666
8	5.5563	21	3.1977
9	5.0532	22	3.0945
10	4.9279	23	3.0379
11	4.8216	24	3.0128
12	4.5177	25	2.9640
13	4.4284	26	2.9355

TABLA VII.

(Continuación)

Línea	d	Línea	d
27	2.8139	41	1.9609
28	2.7303	42	1.9103
29	2.7103	43	1.8824
30	2.6749	44	1.8327
31	2.6180	45	1.8055
32	2.5601	46	1.7554
33	2.5081	47	1.7068
34	2.4519	48	1.5441
35	2.3829	49	1.4957
36	2.3094	50	1.4487
37	2.2539	51	1.4173
38	2.2229	52	1.1692
39	2.0294	53	1.1663
40	1.9873		

TABLA VIII.

Resultados del Difractograma de Polvos para el 6-molibdoaluminato de sodio

Línea	d	Línea	d
1	9.717	20	3.186
2	8.672	21	3.142
3	7.374	22	3.099
4	6.087	23	2.959
5	5.539	24	2.921
6	5.212	25	2.835
7	4.990	26	2.809
8	4.598	27	2.718
9	4.417	28	2.663
10	4.022	29	2.581
11	3.900	30	2.501
12	3.801	31	2.451
13	3.746	32	2.423
14	3.723	33	2.373
15	3.633	34	2.298
16	3.561	35	2.240
17	3.459	36	2.216
18	3.320	37	2.168
19	3.254	38	2.098

TABLA VIII.  
(Continuación)

Línea	d	Línea	d
39	2.035	59	1.623
40	1.997	60	1.613
41	1.975	61	1.590
42	1.931	62	1.577
43	1.910	63	1.571
44	1.880	64	1.541
45	1.851	65	1.526
46	1.841	66	1.523
47	1.834	67	1.509
48	1.817	68	1.486
49	1.793	69	1.454
50	1.782	70	1.429
51	1.753	71	1.407
52	1.749	72	1.387
53	1.736	73	1.371
54	1.715	74	1.338
55	1.702	75	1.327
56	1.689	76	1.273
57	1.644	77	1.231
58	1.632	78	1.194

TABLA IX.

Resultados del Difractograma de Polvos para el  $\delta$ -mofibdoaluminato de potasio

Línea	d	Línea	d
1	11.556	20	3.144
2	8.050	21	3.092
3	7.906	22	3.027
4	7.634	23	2.895
5	6.997	24	2.807
6	5.687	25	2.738
7	5.566	26	2.651
8	5.134	27	2.563
9	4.955	28	2.483
10	4.745	29	2.383
11	4.629	30	2.294
12	4.378	31	2.268
13	4.190	32	2.201
14	3.958	33	2.133
15	3.846	34	2.089
16	3.621	35	2.049
17	3.483	36	2.004
18	3.324	37	1.959
19	3.260	38	1.906

TABLA IX.  
(Continuación)

Línea	d	Línea	d
39	1.858	47	1.514
40	1.825	48	1.507
41	1.751	49	1.469
42	1.683	50	1.426
43	1.658	51	1.419
44	1.622	52	1.415
45	1.575	53	1.395
46	1.546	54	1.388
		55	1.372

TABLA X.

Resultados del Difractograma de Polvos para el 6-molibdoaluminato de rubidio.

Línea	d	Línea	d
1	12.485	20	2.7985
2	8.0870	21	2.7151
3	7.8233	22	2.6367
4	5.7313	23	2.6101
5	5.5391	24	2.4980
6	5.2276	25	2.4422
7	5.0675	26	2.4169
8	4.9009	27	2.3630
9	4.3638	28	2.3500
10	4.3280	29	2.2758
11	3.9001	30	2.2378
12	3.7139	31	2.2048
13	3.6216	32	2.1859
14	3.5270	33	2.1265
15	3.2962	34	2.0987
16	3.2479	35	2.0646
17	3.0789	36	2.0446
18	2.8792	37	1.9893
19	2.8391	38	1.9248



TABLA X.  
(Continuación)

Línea	d	Línea	d
39	1.8708	57	1.4650
40	1.8413	58	1.4487
41	1.7972	59	1.4461
42	1.7649	60	1.4202
43	1.7491	61	1.4045
44	1.7338	62	1.3930
45	1.7157	63	1.3843
46	1.7009	64	1.3596
47	1.6779	65	1.3355
48	1.6375	66	1.3240
49	1.6040	67	1.3174
50	1.5881	68	1.3048
51	1.5774	69	1.2801
52	1.5641	70	1.2662
53	1.5436	71	1.2563
54	1.5279	72	1.2438
55	1.5095	73	1.2296
56	1.4843	74	1.2143

TABLA XI.

Resultados del Difractograma de Polvos para el 6-molibdoaluminato de cesio

Línea	d	Línea	d
1	10.915	20	3.0480
2	7.7145	21	3.0079
3	7.4617	22	2.9497
4	5.8060	23	2.8470
5	5.5980	24	2.7883
6	5.1110	25	2.6827
7	5.0877	26	2.6307
8	4.8795	27	2.5923
9	4.7984	28	2.5636
10	4.6297	29	2.5088
11	4.4262	30	2.4467
12	4.1810	31	2.3995
13	3.9882	32	2.2924
14	3.9532	33	2.2194
15	3.7063	34	2.0776
16	3.5352	35	2.0534
17	3.4530	36	1.9930
18	3.1644	37	1.9411
19	3.1114	38	1.9118

TABLA XI.  
(Continuación)

Línea	d	Línea	d
39	1.8983	48	1.5559
40	1.8636	49	1.5307
41	1.7793	50	1.4762
42	1.7655	51	1.4588
43	1.7460	52	1.4250
44	1.7024	53	1.4022
45	1.6836	54	1.3648
46	1.6025	55	1.3313
47	1.5863		

TABLA XII.

Resultados del Difractograma de Polvos para el 6-molibdoaluminato de amonio.

Línea	d	Línea	d
1	10.782	20	2.4044
2	10.402	21	2.3500
3	7.8302	22	2.2648
4	5.5049	23	2.2273
5	5.1552	24	2.1961
6	5.0390	25	2.1659
7	4.8822	26	2.1175
8	4.3532	27	2.0804
9	4.2908	28	2.0403
10	3.6926	29	1.9770
11	3.5900	30	1.9217
12	3.4930	31	1.9141
13	3.4140	32	1.8589
14	3.2433	33	1.8344
15	3.0685	34	1.7585
16	2.7883	35	1.7157
17	2.6367	36	1.6667
18	2.5565	37	1.6340
19	2.4813	38	1.5976

TABLA XII.

(Continuación)

Línea	d	Línea	d
39	1.5801	46	1.4231
40	1.5418	47	1.4060
41	1.5325	48	1.3804
42	1.5279	49	1.3680
43	1.5099	50	1.3507
44	1.4754	51	1.3291
45	1.4609		

### XIX. DENSIDAD Y SOLUBILIDAD.

Las mediciones de la densidad de soluciones saturadas y de solubilidad se llevaron a cabo para los complejos de litio y sodio. Para ello se prepararon soluciones saturadas de cada una y se dejaron reposar durante 3 días a una temperatura de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . La densidad fue medida utilizando un picnómetro con peso constante y realizando 3 experiencias en cada caso. Los valores obtenidos son:

Complejo de	Experiencia	Densidad (g/ml)	Resultado (g/ml)
Litio	1	1.093	
	2	1.083	$1.09 \pm 0.003$
	3	1.092	
Sodio	1	1.131	
	2	1.135	$1.133 \pm 0.002$
	3	1.132	

La solubilidad en agua de los 6-molibdoaluminatos de litio y sodio se encontró evaporando al vacío y en crisoles de platino, volúmenes conocidos de las soluciones saturadas, a temperaturas de 110 y  $300^\circ\text{C}$  para el primero y de 120 y  $450^\circ\text{C}$  para el segundo. Se emplearon estos valores con el fin de obtener una corrección debida a las moléculas de agua que hidratan a cada complejo. La elección de temperaturas se efectuó tomando en cuenta los

análisis térmicos de cada compuesto. La solubilidad fue obtenida por medio de las siguientes fórmulas:

$$S_g = \frac{M}{V} - \frac{PM}{(PM - 18n)}$$

$$S_m = \frac{M}{V} - \frac{1}{(PM - 18n)}$$

Donde:  $S_g$  es la solubilidad en g/l;  $S_m$  es la solubilidad en moles/l; PM es el peso molecular del complejo; M es el peso de la muestra del complejo después de la evaporación; V, el volumen de solución empleado y n es el número de moléculas de agua eliminadas del complejo.

Los resultados de estas mediciones fueron:

#### Complejo de Litio

Solubilidad en moles/l. a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Experiencia	Temperatura de Evaporación: $110^\circ\text{C}$	Temperatura de Evaporación: $300^\circ\text{C}$
	n = 11	n = 15
1	0.14246	0.13376
2	0.14290	0.13401
3	0.14203	0.13507

Complejo de Sodio

Solubilidad en moles/l. a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$

Experiencia	Temperatura de Evaporación: $120^\circ\text{C}$	Temperatura de Evaporación: $450^\circ\text{C}$
	n = 8	n = 11
1	0.173	0.171
2	0.176	0.173
3	0.171	0.172

Los valores no coincidentes en la solubilidad del 6-molibdoaluminato de litio se deben a que en la medición a  $110^\circ\text{C}$  se tomaron 11 moléculas de agua evaporadas para realizar los cálculos, ya que la evaporación se lleva a cabo al vacío. Por ello es mejor tomar como ciertas los datos de calentamiento a  $300^\circ\text{C}$ .

En la Tabla XIII aparecen los datos de solubilidad para todos los 6-molibdoaluminatos sintetizados, y en la Fig. (13) puede verse la curva de solubilidad para la serie, que muestra un comportamiento interesante. En efecto, la solubilidad aumenta del compuesto de litio al de sodio, en donde se obtiene un máximo para la familia y después disminuye considerablemente. Lo anterior puede explicarse teniendo en cuenta que el litio es el primer miembro del grupo de metales alcalinos y, por consiguiente, su radio iónico es bastante pequeño. De este modo, la energía reticular iónica es considerable para la sal que forma y baja así la solubilidad. Por otro lado, el resto de los com

plejos estudiados presentan una serie de valores que concuerda con el hecho - muy conocido /108/ de que, cuando los elementos alcalinos forman compuestos con un anión de un ácido fuerte, la solubilidad disminuye al aumentar el número atómico del alcalino.

TABLA XIII.

Solubilidades de los 6-molibdoaluminatos sintetizados.

Complejo de	Solubilidad	
	(g/l)	(moles/l)
Litio	161	0.134
Sodio	197	0.172
Potasio	15.39	0.0131
Rubidio	13.44	0.0103
Cesio	8.59	0.0059
Amonio	24.23	0.0218

Los valores para los complejos de potasio, rubidio, cesio y amonio provienen de la referencia /21/ y se obtuvieron a  $25 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ .

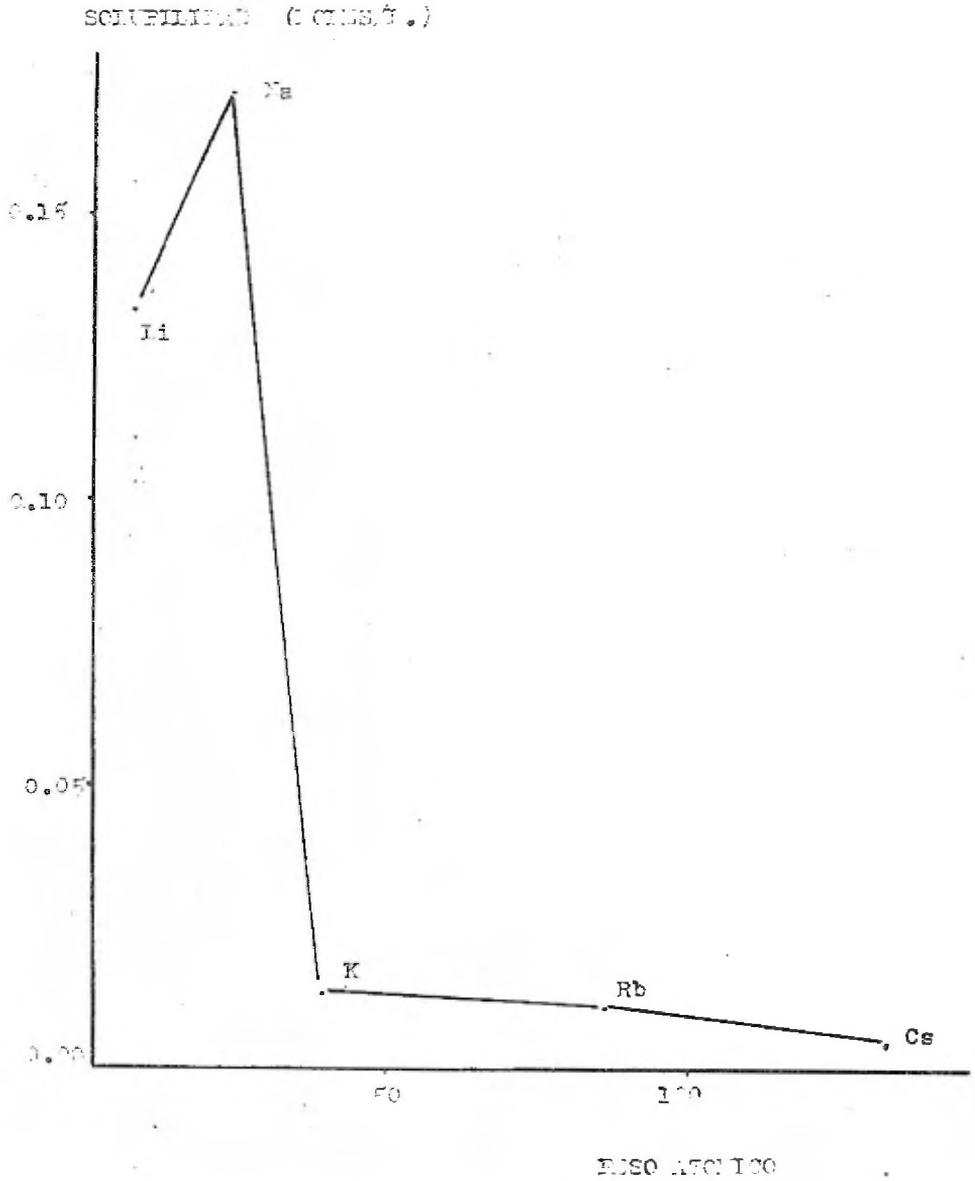


FIG. 13 CURVA DE SOLUBILIDAD PARA  
LOS 6-COORDINADOSALUMINATOS DE LOS ME-  
TALES ALCALINOS.

XX. ESTUDIO DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DEL COMPLEJO DE LITIO.

El 6-molibdoaluminato de litio fue disuelto en agua bidestilada y purificada por medio de resinas de intercambio, con una conductividad de  $6 \times 10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Las medidas de conductividad eléctrica molar se realizaron en una celda de electrodos de platino, con una constante de  $0.099 \text{ cm}^{-1}$ , verificada con solución valorada de cloruro de potasio.

Se emplearon soluciones del complejo en concentraciones de 0.005, 0.002, 0.001 y 0.0005 M. Las experiencias se llevaron a cabo a temperatura ambiente y se efectuaron 2 mediciones en cada caso. Los valores obtenidos aparecen en la Tabla XIV.

TABLA XIV.

Conductividad Eléctrica Molar

( $\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ )

Concentración	6-molibdoaluminato de litio	6-molibdoaluminato de rubidio
0.005	242	327.5
0.002	264	367.3
0.001	335	394.8
0.0005	340	343.3

De la comparación de estos datos con los que se dan en la literatura para electrolitos cuaternarios, incluyendo heteropolícompuestos /1, 2/, se desprende que los valores observados para el 6-molibdoaluminato de litio son - a l g a menores a lo esperado. Sin embargo, es posible afirmar que el complejo es un electrolito cuaternario porque las cifras son superiores a las que se tienen para electrolitos ternarios. Más bien, este descenso puede ser debido a - que, como ocurre en la solubilidad, nuevamente interviene el efecto del pequeño radio iónico del litio. Este catión tiene posibilidad de solvatare y baja así su movilidad en la solución y, dado que en los heteropolícompuestos la principal contribución a la conductividad está dada por los cationes /1/, de-- crece notablemente el valor que se creía obtener en un principio.

#### XXI. SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA DEL 6-MOLIBDOALUMINATO DE LITIO.

Por medio de la determinación de susceptibilidad magnética para el complejo de litio se confirmó su carácter diamagnético. La experimentación se realizó por el método de Faraday, pesando varias veces una celda vacía en ausencia y presencia de campo magnético y repitiendo después el método llenando completamente la celda con 6-molibdoaluminato de litio. A partir de los datos de variación de peso se realizó el cálculo de la susceptibilidad magnética por gramo.

Los resultados son:

Paso de la celda vacía

Experiencia	(g.)	
	En presencia del magneto .	En ausencia del magneto
1	11.9984	11.9994
2	11.9983	11.9983
3	11.9922	11.9982

Experiencia	Diferencia entre los pesos:
1	- 0.00100
2	- 0.00100
3	- 0.00600
Promedio	- 0.00233

Paso de la celda con muestra (g.)

Experiencia	(g.)	
	En presencia del magneto	En ausencia del magneto
1	12.3296	12.3377
2	12.3285	12.3367
3	12.3274	12.3356

Experiencia	Diferencia entre los pesos:
1	- 0.0081
2	- 0.0082
3	- 0.0082
Promedio	- 0.00816

Peso de la muestra: 0.3374 g.

$$\begin{aligned}\Delta W_{\text{muestra}} &= \Delta W_{\text{celda llena}} - \Delta W_{\text{celda vacía}} \\ &= -0.00233 - 0.00816 \\ &= -0.01049 \text{ g.} = -10.49 \text{ mg.}\end{aligned}$$

$$\chi_g = \frac{\alpha + \beta \Delta W}{W} \times 10^{-6}$$

$$\alpha = 0.00957$$

$$\beta = 0.1591$$

Sustituyendo en la ecuación los valores correspondientes:

$$\chi_g = -4.918 \times 10^{-6} \text{ g}^{-1}$$

## XXII. CONCLUSIONES.

Por primera vez se logró sintetizar el  $\delta$ -molibdoaluminato de litio. Esta preparación es de gran importancia, pues, sumada a las síntesis anteriores de los  $\delta$ -molibdoaluminatos de otros elementos alcalinos, viene a completar la familia de complejos de molibdeno y aluminio de la serie  $\delta$  del primer grupo de la tabla periódica.

La caracterización del heteropolicompuerto obtenido y la comparación de los resultados con datos similares reportados para los demás  $\delta$ -molibdoaluminatos alcalinos, ponen de manifiesto las características especiales del litio dentro del grupo de que forma parte.

El radio iónico del elemento mencionado causa efectos definitivos en el comportamiento de la sal. Como puede verse en los resultados de solubilidad, densidad y conductividad. Las mediciones de solubilidad y densidad se realizaron por primera vez para las sales de sodio y litio.

Este nuevo heteropolicompuerto presenta un esquema de descomposición térmica muy parecido al de los demás miembros de la serie estudiada.

Es de hacerse notar que el espectro infrarrojo del  $\delta$ -molibdoaluminato de litio posee también todas las bandas características esperadas. Dentro de ellas es de especial interés la banda que identifica la presencia del octaedro  $AlO_6$ .

El estudio por rayos X demostró que esta sal tiene baja simetría, - posiblemente triclinica o monoclinica. No se determinaron índices.

Por medio de experiencias de resonancia paramagnética electrónica y susceptibilidad magnética pudo constatarse el diamagnetismo del complejo.

La comparación que puede llevarse a cabo entre las propiedades de los compuestos sintetizados y las que tienen sus congéneres, llevan a la conclusión de que debe buscarse y esperarse una amplia utilización práctica de ellos. Así, por ejemplo, los ó-molibdoaluminatos de potasio, rubidio y cesio podrían emplearse como complejos que, al formarse, indican la presencia de sus respectivos cationes.

Por último, y en base a las investigaciones citadas en cuanto a estructura, caracterización y aplicaciones debe hacerse notar la importancia que el estudio de los heteropolícompuestos tiene actualmente.

B I B L I O G R A F I A

- /1/ E. A. Nikitina. Heteropolicompuestos. Editorial Científico-Técnica del Estado de Literatura Química. Moscú, U. R. S. S., 1962.
- /2/ F. A. Cotton y G. Wilkinson. Química Inorgánica Avanzada. Ed. Limusa-Wiley, S. A. México, 1971.
- /3/ G. A. Tsigdinos, Heteropoly compounds of molybdenum and tungsten. Their structure and properties. Molybdenum Chemicals. Bulletin - - Cdb-12a Climax Molybdenum Co. Nov. 1969.
- /4/ H. Struve. J. Prakt. Chem. 61, 499 (1854).
- /5/ C. Marignac. Compt. Rend., 55, 888 (1862).
- /6/ A. Miolati. J. Prakt. Chem., (2), 77, 417 (1908).
- /7/ A. Rosenheim en R. Abegg, Handbuch der Anorganischen Chemie. Vol. 4, 1a. Parte, Cap. II. Leipzig, 1921.
- /8/ L. Pauling. J. Am. Chem. Soc. 51, 2868 (1929).
- /9/ A. F. Wells. Structural Inorganic Chemistry, 2a. Ed. Oxford - University Press. New York, N. Y., 1950.
- /10/ J. F. Keggin. Proc. Roy. Soc., 144 A, 75 (1934).

- /11/ R. Signer y H. Gross. *Helv. Chim. Acta*, 17, 1076, (1934).
- /12/ J. R. de A. Santos. *Proc. Roy. Soc.*, 150 A, 309 (1935).
- /13/ J. S. Anderson. *Nature*. 140, 850 (1937).
- /14/ H. T. Evans Jr. *J. Am. Chem. Soc.* 70, 1291 (1948).
- /15/ H. T. Evans Jr. Abstracts of Papers Presented before the Spring Meeting. American Crystallographic Association. Cambridge., Mass., 1954.
- /16/ L. C. W. Baker, G. A. Gallagher, T. P. McCutcheon. *J. Am. Chem. Soc.* 75, 2493 (1953).
- /17/ L. C. W. Baker y colaboradores. *J. Am. Chem. Soc.* 72, 2374 (1950).
- /18/ G. A. Tsigdinos. Heteropoly Molybdate Anions of certain Fifth Group and Transition Elements: Partial Elucidation of Structures and Chemical Properties. Boston University Graduate School. Ph. D. Dissertation, 1961.
- /19/ A. Perloff. The Crystal Structure of Sodium Hexamolybdochromate (III). Ph. D. Dissertation. Georgetown University, 1966.
- /20/ A. Perloff. Crystal Structure of Sodium Hexamolybdochromate (III) octahydrate,  $\text{Na}_3(\text{Cr Mo}_6 \text{O}_{24} \text{H}_6) \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ . *Inorg. Chem.* (1970) 9, (10), 2228.

- /21/ S. Holguín Q. Tesis. Estudio de los molibdatos complejos del aluminio y del galio. Universidad de la Amistad de los Pueblos "Patriota Lumumba". Moscú, U. R. S. S., 1971.
- /22/ C. Preyssler. Existence of 18-tungsto-3-phosphste. Bull. Soc. Chim. Fr. 1, 30-6, 1970.
- /23/ Nomenclature of Inorganic Chemistry. J. Am. Chem. Soc. 82, 5523 (1960).
- /24/ G. Jander y H. Spanday. Química Inorgánica y General. Ed. Grijalbo. México, 1965.
- /25/ J. Jaenicke, A. Rosenheim. Z. Anorg. Chem. 100, 325 (1917).
- /26/ M. J. Sprenger. J. Prakt. Chem. (2), 22, 418 (1880).
- /27/ E. A. Nikitina, A. C. Kokurina. Z. Org. Khim. 19, 978 (1949).
- /28/ E. A. Nikitina, O. G. Sokolovci. Del libro "Sbornik rabot laboratorii instituta". Goskhinaizdat, 1951.
- /29/ E. A. Nikitina, A. C. Kokurina. Z. Org. Khim., 974 (1949).
- /30/ A. Rosenheim. Z. anorg. Chem., 96, 139 (1916).
- /31/ A. Rosenheim y Traube, A. Z. anorg. Chem. 91, 75 (1915).
- /32/ E. Pfeiffer. Z. anorg. Chem., 26, 195 (1919).

- /33/ S. Furberg. Acta Chem. Scand., 9, 1554 (1955).
- /34/ O. Z. Kraus. Z. Kristallogr., 91, 403 (1935).
- /35/ J. R. de A. Santos. Disertación. Universidad de Coimbra. Coimbra, Portugal, 1947.
- /36/ W. Hückel. Structural Chemistry of Inorganic Compounds. Vol. I. Elsevier Publishing Co. New York and Amsterdam, 1950.
- /37/ S. F. West y L. F. Audrieth. J. Phys. Chem., 59, 1069 (1955).
- /38/ J. van R. Smit, J. J. Jacobs y W. Robb. J. Inorg. Nucl. Chem., 12, 95 (1959).
- /39/ J. Křitil e I. Krivy. J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 1190 (1963).
- /40/ D. Choudhuri y S. K. Mukherjee. J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 3091 (1968).
- /41/ A. La Ginestra y M. Seta. Ric. Sci., 37, 287. (1967).
- /42/ A. La Ginestra y R. Cerri. Gazz. Chim. Ital., 95, 26 (1965).
- /43/ B. Dawson. Acta Cryst., 6, 113 (1953).
- /44/ G. A. Tsigdinos y C. J. Hallada. Inorg. Chem., 7, 437 (1968).
- /45/ D. H. Brown. Spectrochim. Acta, 19, 585 (1962).

- /46/ N. E. Sharpless y J. S. Munday. *Anal. Chem.*, 29, 1619 (1957).
- /47/ P. Sauchay y P. Dubois. *Ann. Chim., Paris*, 3, (12), 105 (1948).
- /48/ J. C. Hallada, G. A. Tsigdinos y B. S. Hudson. *J. Phys. Chem.*, 72, 4304 (1968).
- /49/ J. S. Johnson Jr. y R. M. Rush. *J. Phys. Chem.*, 72, 360 (1968).
- /50/ L. C. W. Baker y M. T. Pope. The Identical Diffusion Coefficients of Isostructural Heteropoly Anions. *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 4176 (1960).
- /51/ Stonehart, P., J. G. Koren y J. S. Brinen. *Anal. Chim. Acta*, 40, 65 (1968).
- /52/ P. Rabette, C. Ropars y J. P. Grivet. *Compt. Rend., Ser. C.* 265, 153 (1967).
- /53/ Rashkin, J. A., E. D. Pierron y D. L. Parker. *J. Phys. Chem.* 71, 1265 (1967).
- /54/ H. H. Willard y H. Diehl. *Advanced Quantitative Analysis*. D. Van Nostrand Co. New York, 1943.
- /55/ Clabaugh, W. S. y A. Jackson. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 62, 201 (1959).

- /56/ C. Wadelin y M. G. Mellon. *Anal. Chem.*, 25, 1809 (1953).
- /57/ D. Gullstrom y M. G. Mellon. *Anal. Chem.*, 25, 1668 (1953).
- /58/ M. P. Filippov y L. F. Gushchnina, *Zh. Anal. Khim.*, 19 (4), 480 (1964).
- /59/ W. J. O'Leary y J. Papish. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 6, 107 (1934).
- /60/ R. Sauvagnac y H. Rosa. *Rass. Intern. Elettron. Nucl.*, 7o. Congr. Nucleare, 5th Rome, 2, 305 (1960); *Chemical Abs.* 56, 8265 (1962).
- /61/ Jakubiec, R. J. y D. F. Boltz, *Anal. Lett.*, 1, 347, (1968).
- /62/ H. Wu. *J. Biol. Chem.*, 43, 189 (1920).
- /63/ R. D. Hall. *J. Am. Chem. Soc.*, 24, 780 (1907).
- /64/ Strachota, J. y Z. Kotasek. *Chem. Listy*, 52, 1093, (1958).
- /65/ Deshpande, G. R. y S. S. Karmarkar. *Hindustan Antibiotics Bull.*, 3, 174 (1961).
- /66/ T. Pelczar. *Dissertations Pharm.*, 12, 107 (1960).
- /67/ K. Matsui, K. Tazoe y F. Murakami. *Bitamin (Kyoto)*, 20 (1), 91 (1960).

- /68/ M. Fujisaki, Y. Arai, T. Kon, M. Itoh y C. Mabashi. *Endocrinol. Japan*, 3, 1 (1956).
- /69/ Ming Chue Huang, Yao Hsueh Pao y col. Yao Hsueh Pao, 7, 287 (1959). *Chem. Abs.* 54, 16515 (1960).
- /70/ M. I. Kuleshova. *Nekotorye Vopr Lekarstved*, 21, (1959). *Chem. Abs.* 54, 216371 (1960).
- /71/ A. V. Leontovich. *Izvestia Petrovskei celskoxosiaistrennosi Akademi*, 4, 1919.
- /72/ S. Holguin Q. *Propiedades Catalíticas de Heteropolícompuestos*. - Por publicarse en el IMP, 1973.
- /73/ M. A. Dalin y colaboradores. *Patente Francesa* 1541396. Oct. 1968.
- /74/ J. G. Dominik y col. *Patente Alemana* 2044830. Abr. 1971.
- /75/ E. L. McDaniel y H. S. Young. *Patente U. S.* 3262962. Jul. 1966.
- /76/ N. V. Maatschappij y col. *Patente Francesa* 1342962. Nov. 1963.
- /77/ H. S. Young y E. L. McDaniel. *Patente U. S.* 3437690. Abril 1969.
- /78/ R. P. Cahoy y D. M. Coyne. *Patente U. S.* 3417144. Dic. 1968.
- /79/ J. W. Klinkenberg y H. I. Waterman. *Polymerization of ethylene on heteropoly acids as catalysts*. 5-yi *Mezhdunar Neft. i Gozno-Toplión Lit.*, Sb. 3, 104-7 (Pub. 1961).

- /80/ J. W. Klinkenberg y H. I. Waterman. Conjunct polimerization of ethylene with heteropoly acid catalysts. World Petrol. Congr. Proc. 5th., N. Y., 19593, 271-81 (Pub. 1960).
- /81/ A. M. Henke y R. T. Sebulsky. Patente U. S. 3374385. Marzo 1968.
- /82/ K. Fukui y col. Patente Japonesa 9849 (1965). Marzo, 1965.
- /83/ V. A. Zakharov y col. Kinet. Katal. 1969, 10 (5), 1164-5. Inst. Katal. Novosibirsk, URSS.
- /84/ P. Fotis Jr. y R. M. Alm. Patente U. S. 3172918. Marzo 1965.
- /85/ I. I. Pisman y col. Patente U. R. S. S. 244334. Mayo, 1969.
- /86/ W. R. McClellan. Patente U. S. 3415886. Dic. 1968.
- /87/ F. G. Mesich. Patente Alemana 1954986. Junio, 1970.
- /88/ Shenderova, R. I. y col. Azeiv. Khim. zh. 1967 (2), 65-7.
- /89/ A. M. Henke y Sebulsky, R. T. Patente U. S. 3346657. Oct. 1967.
- /90/ J. G. Gatsis. Patente U. S. 3262874.
- /91/ R. E. Reusser. Patente U. S. 3511890. Mayo, 1970.

- /92/ J. M. Ross y G. Wilbert. Patente SudAfrica 6805246. Jun. 1969.
- /93/ W. W. Williams y J. W. Conley. Ind. Eng. Chem., 47, 1507 - (1955).
- /94/ G. L. Roberts Jr. y R. G. Fessler. Patente U. S. 3346604. Oct., 1967.
- /95/ G. L. Roberts Jr. y R. G. Fessler. Patente U. S. 3365313. Ene. 1968.
- /96/ E. A. Lizlovs, J. Electrochem. Soc., 114, 1015 (1967).
- /97/ I. J. Grunfest y E. M. Young Jr. Am. Chem. Soc. Div. Org. Coating Plastics Chem., Preprints 21, No. 1, 113, (1962).
- /98/ N. R. Odell y J. F. Lyons. Patente U. S. 2976237. Marzo, 1961.
- /99/ Y. Abdoh. Actes Congr. Sci. Intern. Tabac, 2e. Brussels, 499, - (1958).
- /100/ A. La Ginestra y R. Cerri, Gazz. Chim. Ital., 95, 26 (1965).
- /101/ L. C. W. Baker y col. J. Am. Chem. Soc. 77, 2136 (1955).
- /102/ B. N. Ivanov-Emin y Y. A. Rabovik. Zh. Neorg. Khim., 3, 2429 (1958).

- /103/ A. Rosenheim y H. Schwer. Z. Anorg. Chem. 89, 224 (1914).
- /104/ Métodos Estándar para el exámen de Aguas y Aguas de desecho. -  
APHA, AWWA, WPCF. 11a. Ed. Ed. Interamericana. México,  
1963.
- /105/ H. G. McAdie. Simultaneous Differential Thermal Analysis and -  
Quantitative Thermogravimetry. Some Applications of Thermal Analy-  
sis. Proceedings of a Seminar. Mettler Instrument Corp., Cambridge,  
Mass., 1966.
- /106/ International Critical Tables. 1a. Ed. Vol. I.
- /107/ O. W. Rollins. Elucidation of Heteropoly Molybdogallates and -  
Tungstogallates. Ph. D. Dissertation. Georgetown University, 1966.
- /108/ Sidgwick. The Chemical Elements and Their Compounds. Vol. I.
- /109/ P. Tarte. Spectrochim. Acta 23A, 2127 (1967).
- /110/ R. Tarte y J.-Preudhomme. Spectrochim. Acta 26-A, 4, (1970).
- /111/ K. Nakamoto. Infrared Spectra of Inorganic and Coordination -  
Compounds. 2a. Ed. John Wiley and Sons Inc. New York, 1970.