

# Síntesis y caracterización de Hexamolibdocromato(III) de tetraamminoníquel(II) y tetraamminocobalto(II)

Oréshkina Anastasia V.<sup>1</sup>, Káziev Garry Z.<sup>1</sup>, Holguín Quiñones Saúl<sup>2\*</sup>, Stepnova Anna F.<sup>1</sup>, Morales Sánchez Leticia Andrea<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidad Pedagógica Estatal de Moscú, Fed. Rusia

<sup>2</sup>Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

<sup>3</sup>Instituto Politécnico Nacional, México.

\*Autor para correspondencia: hogs41@gmail.com

## Recibido:

12/abril/2018

## Aceptado:

12/julio/2018

## Palabras clave:

heteropolícompuestos,  
cobalto,  
níquel

## Keywords:

heteropoly compounds,  
cobalt,  
nickel

## RESUMEN

Los compuestos hexamolibdocromato(III) de tetraamminoníquel(II), compuesto **(I)**  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{H}[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  y hexamolibdocromato(III) de tetraamminocobalto(II), compuesto **(II)**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{H}[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  fueron sintetizados y estudiados por espectrometría de masas, difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja y termogravimetría. Los cristales del compuesto **(I)** son triclinicos:  $a = 17.67$ ,  $b = 14.87$ ,  $c = 10.54 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 131.81$ ,  $\beta = 66.08$ ,  $\gamma = 138.42^\circ$ ,  $V = 1345.09 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 3.067 \text{ g/cm}^3$ ,  $Z = 2$ . Los cristales del compuesto **(II)** son monoclinicos:  $a = 16.97$ ,  $b = 5.61$ ,  $c = 12.36 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 119.89^\circ$ ,  $V = 1100.12 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 2.29 \text{ g/cm}^3$ ,  $Z = 1$ .

## ABSTRACT

The hexamolibdocromato (III) compounds of tetraamminonickel (II), compound **(I)**  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{H}[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  and hexamolibdocromate (III) of tetraamminocobalto(II), compound **(II)**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{H}[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  were synthesized and studied by mass spectrometry, X-ray diffraction, infrared spectroscopy and thermogravimetry. The crystals of compound **(I)** are triclinic:  $a = 17.67$ ,  $b = 14.87$ ,  $c = 10.54 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 131.81$ ,  $\beta = 66.08$ ,  $\gamma = 138.42^\circ$ .  $V = 1345.09 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 3.067 \text{ g/cm}^3$ ,  $Z = 2$ . The crystals of compound **(II)** are monoclinic:  $a = 16.97$ ,  $b = 5.61$ ,  $c = 12.36 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 119.89^\circ$ ,  $V = 1100.12 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 2.29 \text{ g/cm}^3$ ,  $Z = 1$ .

## Introducción

Los heteropolícompuestos (HPC) constituyen una clase especial de compuestos de coordinación con propiedades ácido-base y redox, por lo cual pueden ser empleados en catálisis homogénea y heterogénea en síntesis orgánica e inorgánica (Perloff, 1970; Nikitina, 1962; Porai-Koshits, 1985). El hexamolibdocromato(III) de amonio fue sintetizado a mediados del siglo XIX (Struve, 1854), experimento repetido por R. Hall y analizado químicamente en 1907 (Nikitina, 1962). En 1970 se reporta (A. Perloff, 1970) la estructura del hexamolibdocromato(III) de sodio octahidrato mediante difracción de rayos X confirmando que los ligandos son seis octaedros MoO<sub>6</sub> unidos entre sí mediante sus vértices, caras y aristas.

Previamente los autores hemos sintetizado y estudiado hexamolibdocromatos de tetraamminocobre(II) (Káziev et al., 2006), de tetraamminozinc (Oreshkina y Káziev, 2007), y de tetraamminoníquel(II) (Oreshkina et al., 2007). Asimismo, reportamos la síntesis de hexamolibdocromatos(III) de metales alcalinos (Oreshkina et al., 2007; Quiñones, 1978).

El presente trabajo está dedicado a la Síntesis y caracterización de hexamolibdocromato(III) de tetraamminoníquel (II) y hexamolibdocromato(III) tetraamminocobalto(II).

## Metodología

El hexamolibdocromato(III) ácido de tetraamminocobalto(II) fue sintetizado mediante la reacción entre soluciones de hexamolibdocromato(III) de amonio y acetato de cobalto en relación molar 1:4 bajo constante agitación en baño maría a 60°C. La solución resultante fue enfriada y depositada en un desecador con sosa cáustica. Los cristales lila formados al cabo de varios días, fueron filtrados, lavados con agua destilada y etanol. Previamente el hexamolibdocromato(III) de amonio fue sintetizado de acuerdo a la técnica (Nikitina, 1962) preparando una solución de molibdato de amonio acidulada a pH = 3 con ácido nítrico y mezclada con una solución de nitrato de cromo(III). La solución resultante fue calentada a 60°C en baño maría bajo agitación, después de lo cual enfriada hasta temperatura ambiente y depositada en desecador con sosa cáustica. Los cristales rosas de hexamolibdocromato(III) de amonio fueron filtrados, recristalizados y lavados con agua y etanol (1:2). El análisis elemental se llevó a cabo por espectrometría de masas. Los resultados se dan a continuación:

Teórico, %masa [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]H[CrMo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(OH)<sub>6</sub>]·6H<sub>2</sub>O:

Co,4.69; N,4.46; Cr,4.14; Mo,45.93; O,30.62; H<sub>2</sub>O,8.61;

Experimental, %masa:

Co,4.65; N,4.36; Cr,4.21; Mo,46.01; O,30.28; H<sub>2</sub>O,8.91;

El compuesto [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]H[CrMo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(OH)<sub>6</sub>]·10H<sub>2</sub>O fue sintetizado por reacción entre soluciones de hexamolibdocromato(III) de amonio y cloruro de níquel en relación molar 1:4 bajo agitación en baño maría a 60°C. La solución resultante se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, después de lo cual fue depositada en un desecador con sosa cáustica. Los cristales lila formados al cabo de varios días, fueron filtrados, lavados con agua fría y etanol. El análisis elemental se realizó por espectrometría de masas.

Teórico, %masa [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]H[CrMo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(OH)<sub>6</sub>]·10H<sub>2</sub>O:

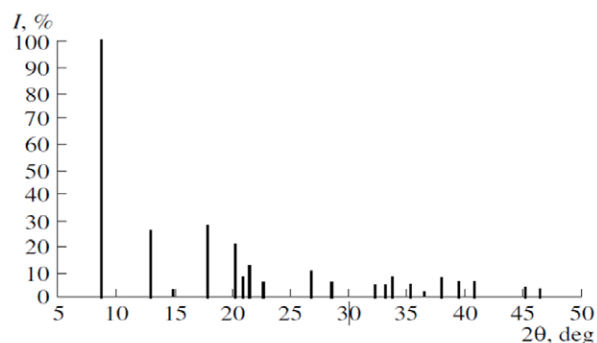
NiO,5.57; NH<sub>3</sub>,5.18; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,5.81; MoO<sub>3</sub>,64.87; H<sub>2</sub>O,18.56;

Experimental, %masa:

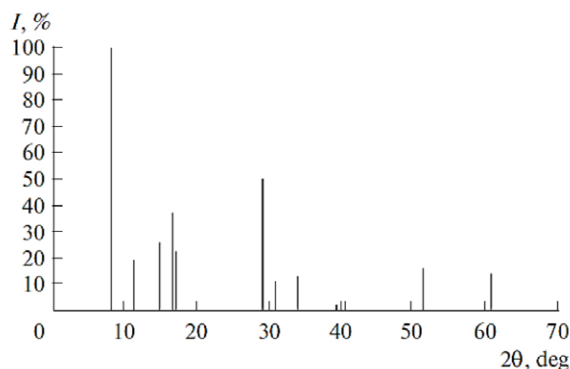
NiO,5.63; NH<sub>3</sub>,5.12; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,5.73; MoO<sub>3</sub>,65.17; H<sub>2</sub>O,18.34.

Los compuestos (I) y (II) fueron estudiados mediante difracción de rayos X mediante la técnica de polvos, espectroscopia infrarroja y análisis termogravimétrico.

El análisis por rayos-X se efectuó en un difractómetro XRD-6000 con radiación CuKα, filtro de níquel, empleando silicio como estándar externo. Las muestras fueron previamente trituradas en mortero de ágata. Los difractogramas de (Figuras 1, 2) fueron procesados en dos etapas. En la primera la posición de los picos se precisó empleando el programa WinXpov; en la segunda, para la indexación de los difractogramas, se usó el paquete de programación Powder-2.

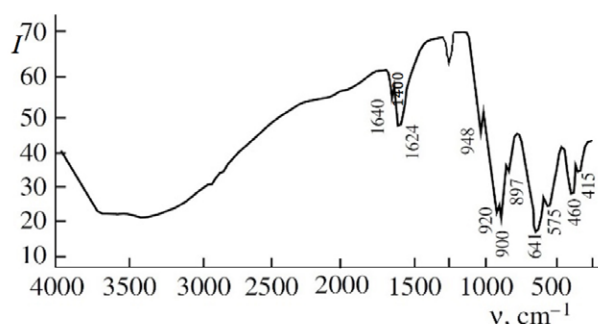


**Figura 1.** Difractograma a rayos X del compuesto Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>H[CrMo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(OH)<sub>6</sub>]·10H<sub>2</sub>O.

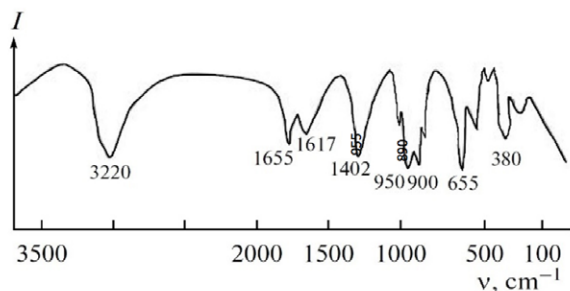


**Figura 2.** Difractograma a rayos del compuesto  $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{H}[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Los espectros infrarrojos (Figuras 3, 4) se registraron en pastillas de KBr en un espectrofotómetro Perkin Elmer en el rango de  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ .



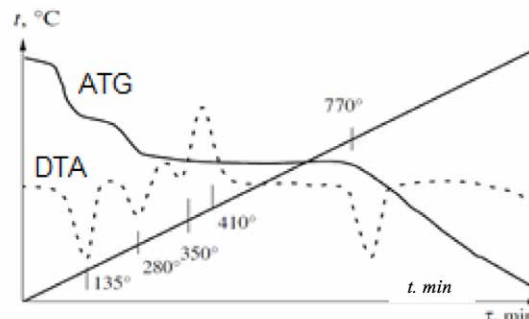
**Figura 3.** Espectro IR del compuesto  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\text{H}[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 4.** Espectro IR del compuesto  $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{H}[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

El estudio termogravimétrico (Figuras 5, 6) se realizó en atmosfera de nitrógeno empleando un derivatógrafo Q-1500 Paulik-Paulik-Erdey en el rango  $20\text{-}1000^\circ\text{C}$ , a una

velocidad de calentamiento de  $10\text{ grad/min}$ , empleando muestras de  $100\text{ mg}$ . Como estándar: óxido de aluminio calcinado.



**Figura 5.** Curvas ATG y DTA del compuesto  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\text{H}[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

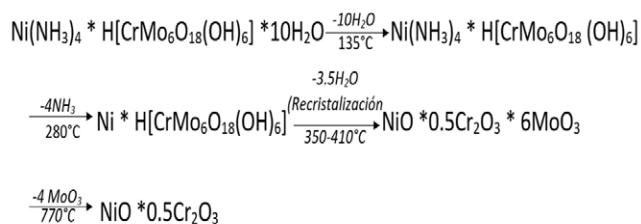
**Figura 6.** Curvas ATG y DTA del compuesto  $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{H}[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

## Resultados y discusión

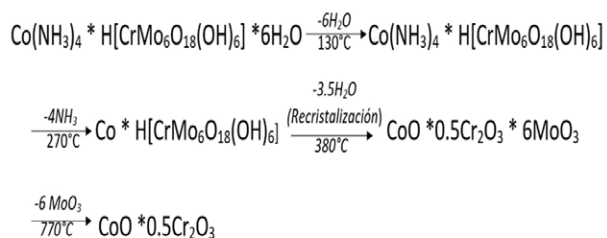
Comparando los difractogramas de rayos-X (Figuras 1, 2) con la base de datos PCPDFWIN, se concluye que los compuestos **(I)** y **(II)** son individuales y no contienen impurezas. Los cristales del compuesto **(I)** son triclinicos:  $a = 17.67$ ,  $b = 14.87$ ,  $c = 10.54\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 131.81$ ,  $\beta = 66.08$ ,  $\gamma = 138.42^\circ$ ,  $V = 1345.09\text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 3.067\text{ g/cm}^3$ ,  $Z = 2$ . Los cristales del compuesto **(II)** son monoclinicos:  $a = 16.97$ ,  $b = 5.61$ ,  $c = 12.36\text{ \AA}$ ,  $\beta = 119.89^\circ$ ,  $V = 1100.12\text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 2.29\text{ g/cm}^3$ ,  $Z = 1$ . En ambos casos la densidad picnométrica fue determinada por el método de Syromiátnikov (Syromiátnikov, 1930).

Las curvas de análisis termogravimétrico del compuesto del níquel muestran cuatro efectos endotérmicos y dos exotérmicos (Figura 5). El primer efecto a  $135^\circ\text{C}$  corresponde a la eliminación de 10 moléculas de agua de cristalización (Quiñones, 1970; Káziev, 2004). El segundo efecto a  $280^\circ\text{C}$  corresponde a la eliminación de amoníaco. El tercer efecto, presente a  $350^\circ\text{C}$ , responde a la pérdida de 3.5 moléculas a cuenta de los de grupos hidroxilo e hidrógeno ácido conduciendo a la completa descomposición del heteropolianión. La muestra amorfizada recrystaliza a  $410^\circ\text{C}$ . El efecto endotérmico a los  $770^\circ\text{C}$  se debe a la eliminación de 6 moléculas de óxido de molibdeno.

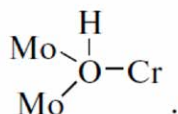
El esquema de descomposición térmica del compuesto de níquel se presenta a continuación:



La curva termogravimétrica del compuesto de cobalto muestra cuatro efectos endotérmicos (Figura 6). El primero, a 130°C, corresponde a la pérdida de 6 moléculas de agua de cristalización; El segundo efecto a 270°C se debe a la remoción de 4 moléculas de amoníaco, mientras que el tercero se atribuye a la remoción de 3.5 moléculas de agua, lo que conduce a la completa descomposición del heteropolianion, observándose enseguida la recristalización de la muestra amorfizada. Finalmente a 700°C se pierden 6 moléculas de óxido de molibdeno. La descomposición térmica de este heteropolico compuesto se muestra según el esquema siguiente:



Comparando los espectros infrarrojos de los heteropolico compuestos sintetizados **I** y **II** con los reportados en la bibliografía (Kazanskii, 1970; Quiñones et al., 2005) se puede apreciar que son prácticamente idénticos. Las vibraciones fundamentales de los grupos terminales cis-MoO<sub>2</sub> y de los enlaces Mo-O-Mo se presentan en el intervalo 1000-400cm<sup>-1</sup>. En nuestro caso, se observan tres grupos de bandas; la primera consiste en un doblete a los 948-920 y 900-950 cm<sup>-1</sup> correspondiente a vibraciones por estiramiento asimétricas y simétricas, de los grupos terminales cis-MoO<sub>2</sub>; el segundo grupo se aprecia entre los 565- 575cm<sup>-1</sup> (ν<sub>s</sub>) y los 655-641cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as</sub>) debidas a vibraciones simétricas y antisimétricas de los fragmentos Mo-O, respectivamente, en los grupos:



Las bandas observadas en el intervalo 400 - 460 cm<sup>-1</sup> provienen de vibraciones por flexión de los grupos puente Mo-O-Mo y de los grupos terminales cis-MoO<sub>2</sub>. La banda a 897-890 cm<sup>-1</sup> presumiblemente responda a vibraciones de los enlaces Cr-O. Las bandas intensas a 1400 cm<sup>-1</sup> corresponden a vibraciones Ni-NH<sub>4</sub>; las observadas a 1402 y 1400cm<sup>-1</sup> responden a vibraciones de los grupos Co-NH<sub>4</sub>; Las bandas a 1624 cm<sup>-1</sup> (para el compuesto de Ni) y 1617 cm<sup>-1</sup> para el compuesto de Co se adjudican a vibraciones de Ni-NH<sub>3</sub> y Co-NH<sub>4</sub> repetitivamente (Nakamoto, 1986). Las bandas en los intervalos 1624-1640 cm<sup>-1</sup> y 3000- 3650 cm<sup>-1</sup> se deben a vibraciones de los grupos OH del heteropolianión y de las moléculas de agua de cristalización en el complejo de níquel; caso similar se observa con las bandas 1655 y 3000- 3220 cm<sup>-1</sup> en el compuesto de cobalto.

### Conclusiones

Se reportó la síntesis de dos nuevos heteropolico compuestos: [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][H[CrMo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(OH)<sub>6</sub>]]·6H<sub>2</sub>O y [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][H[CrMo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(OH)<sub>6</sub>]]·10H<sub>2</sub>O; ambos compuestos cristalizan en estructuras triclinica y monoclinica respectivamente apreciándose un alto volumen de sus celdas unitarias y densidad del cristal relativamente alto.

La descomposición térmica de los heteropolico compuestos sintetizados se efectúa por etapas.

El estudio por espectroscopia infrarroja permite confirmar que las bandas de absorción son similares en ambos casos, donde se conserva la estructura Keggin.

### Referencias

- Holguin Quiñones S. (1978). Doctoral dissertation in chemistry. Institute of Inorganic Chemistry, Moscow.
- Kazanskii L.P (1970). Doctoral dissertation in chemistry. Institute of Inorganic Chemistry, Moscow.
- Káziev G. Z., Oreshkina A. V. et al (2006). Synthesis and Characterization of amminecopper Hexamolybdo metallates. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 51, No. 11, 1710-1715.
- Nakamoto K. (1986). *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley, New York.
- Nikitina E. A. (1962). *Heteropoly compounds*. M. Goskhimizdat, pp.1-422.



Oreshkina A.V., Káziev G.Z. et al (2017). Synthesis and Study of Hydrogen Hexamolibdonickelate and Hydrogen Hexamolybdozincate with the cobaltamine cation. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 58, No 11, pp. 906-909.

Perloff A. (1970). Crystal Structure of sodium hexamolibdochromate(III) octahydrate  $\text{Na}_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . *Inorg. Chem.* V.9, No10, 2228-2239.

Porai-Koshits M. A y Atovmyan L.O. (1985). Estructura de isopoli y heteropolicompuestos. *Itogi Nanki y Tekhniki Ser. Crystallokhim.*, V.19, No3.

Quiñones S.H, Kaziev G. Z., et al (2005). Síntesis y Estructura Cristalina y Espectro IR del Complejo Cuproamoniacal  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{H}[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 50, No 11, pp.1696-1701.

Sirmiánnikov F. V. (1930). Método picnométrico para determinar la densidad de cristales. *Mineralnoye Syrio*, No. 6, pp. 908.