

Síntesis y caracterización de Hexamolibdometalatos(III) de tetraamminozinc

Anastasia V. Oréshkina¹, Garry Z. Kaziev¹, Saúl Holguín Quiñones^{2*}, Anna F. Stepnova¹,
Leticia Andrea Morales Sánchez³

¹Universidad Pedagógica Estatal de Moscú.

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

³Instituto Politécnico Nacional, México.

*Autor para correspondencia: hogs41@gmail.com

Recibido:

12/abril/2018

Aceptado:

12/julio/2018

Palabras clave:

heteropolícompuestos,
cromo,
zinc

Keywords:

heteropoly compounds,
chrome,
zinc

RESUMEN

Fueron sintetizados y estudiados por análisis elemental, termogravimétrico y fases por rayos X los compuestos hexamolibdocobaltato(III) y hexamolibdocromato(III) de tetraamminozinc con fórmulas $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{H}[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (I) y $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{H}[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (II). Los cristales de I son monoclinicos, $a = 16.18$, $b = 5.58$, $c = 12.23$ Å, $\beta = 118.86^\circ$, $V = 958.50$ Å³, $\rho_{\text{calc}} = 3.17$ g/cm³, $Z = 1$. Los cristales del compuesto II son monoclinicos, $a = 16.23$ Å, $b = 5.34$ Å, $c = 12.36$ Å, $\beta = 119.54^\circ$, $V = 978.64$ Å³, $\rho_{\text{calc}} = 3.34$ g/cm³, $Z = 1$. Los compuestos I y II fueron empleados como catalizadores en reacciones de oxidación del gas natural.

ABSTRACT

The compounds hexamolibdocobaltate (III) and hexamolibdocromate (III) of tetraamminozinc with formulas $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{H}[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (I) and $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{H}[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (II) were synthesized and studied by elemental, thermogravimetric and X-ray analysis. The crystals of I are monoclinic, $a = 16.18$, $b = 5.58$, $c = 12.23$ Å, $\beta = 118.86^\circ$, $V = 958.50$ Å³, $\rho_{\text{calc}} = 3.17$ g/cm³, $Z = 1$. The crystals of compound II are monoclinic, $a = 16.23$ Å, $b = 5.34$ Å, $c = 12.36$ Å, $\beta = 119.54^\circ$, $V = 978.64$ Å³, $\rho_{\text{calc}} = 3.34$ g/cm³, $Z = 1$. Compounds I and II were used as catalysts in mild natural gas oxidation reactions.

Introducción

Los heteropolicompuestos (HPC) constituyen un amplio grupo de ácidos y sus sales con un heteropolianión (HPA) formado por octaedros MO_6 (donde $M = Mo$ y W)

En el review sobre heteropolicompuestos (Nikitina, 1962) se menciona la síntesis de hexamolibdocromato de amonio, efectuada finales del siglo XIX por Struve H. y descrita en ese entonces como una sal doble. A mediados del siglo XX (Perloff, 1970) demostró mediante análisis de rayos X del hexamolibdocromato de sodio octahidrato la existencia de un ligante común formado por seis octaedros MoO_6 unidos entre sí mediante sus vértices, aristas y caras. Una descripción detallada sobre la estructura de heteropolicompuestos se reporta (Sergienko, Porai Koshitz et al, 1986), mientras que un amplio estudio de hexamolibdocromatos de metales alcalinos se reporta en la tesis doctoral (Holguin, 1978). Posteriormente (Kaziev et al, 2002; Kaziev et al, 2006) reportan la síntesis de hexamolibdocromatos de aluminio, galio y cobre.

El presente trabajo reporta la síntesis y estudio de propiedades físicoquímicas del hexamolibdocromato(III) y hexamolibdocobaltato(III) de tetraamminozinc, así como la selección de un catalizador efectivo que garantice una reacción rápida y de alta selectividad para la oxidación del gas natural.

Metodología

El compuesto I se sintetizó por interacción de soluciones acuosas de hexamolibdocobaltato(III) de amonio y cloruro de zinc en relaciones molares 1:4, calentando en baño maría $60^\circ C$ bajo agitación constante. Después de permanecer ocho días en un desecador con sosa cáustica, se formaron cristales verdes, que fueron filtrados al vacío, lavados con agua destilada fría y etanol. El rendimiento fue del 83%.

El compuesto II fue sintetizado de manera análoga: por interacción de soluciones acuosas de hexamolibdocromato(III) de amonio y cloruro de zinc en relación molar 1:4, sometida la mezcla de reacción a $60^\circ C$ bajo agitación constante. Enseguida la solución resultante, previamente enfriada, se depositó en un desecador con sosa cáustica. A los ocho días, los cristales obtenidos de color lila fueron filtrados, lavados con agua fría y alcohol etílico. El rendimiento de la reacción: 88%. La síntesis de los compuestos hexamolibdocobaltato(III) de amonio y hexamolibdocromato(III) de amonio se efectuó de acuerdo al método descrito en (Nikitina, 1962).

Para determinar la composición de los heteropolicompuestos sintetizados, se efectuó el análisis químico elemental, dándose a continuación los resultados:

Para el compuesto $[Zn(NH_3)_4] \cdot H[CoMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 6H_2O$

Teórico, %: Zn-5.18; N-4.43; Co-4.67; Mo-45.67; O-38.15

Experimental, %: Zn-5.18; N-4.43; Co-4.67; Mo-45.67; O-38.15

Para el compuesto $[Zn(NH_3)_4] \cdot H[CrMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 6H_2O$

Teórico, %: Zn-5.21; N-4.46; Cr-4.14; Mo-45.91; O-38.26

Experimental: Zn-5.39; N-4.38; Cr-4.23; Mo-45.37; O-38.62

Los compuestos I y II fueron estudiados por termogravimetría y análisis de fases por rayos X.

El análisis de fases por rayos X se efectuó en un difractómetro XRD-6000 (radiación $CuK\alpha$, con filtro de Ni); y Si como estándar. Las muestras fueron molidas en mortero de ágata. El tratamiento de los difractogramas comprendió dos etapas. En la primera se registró la posición del pico máximo empleando para ello el paquete WinXrow. La indización de los picos, en la segunda etapa, se llevó a cabo con el paquete Powder-2. La identificación de las fases se realizó con la base de datos de difractogramas de polvos JCPDS, 2001.

Las curvas termogravimétricas se registraron en el analizador térmico Paulik-Erdey-Paulik Q-1500 en el intervalo $20-1000^\circ C$; la velocidad de calentamiento: 10 grad./min ; masa de la muestra 1.0000 g . Como patrón de referencia: óxido de aluminio.

Las propiedades catalíticas de los HPC sintetizados se estudiaron en la reacción de oxidación suave de gas natural con 93% de metano. El proceso de oxidación del metano con oxígeno del aire se efectuó en un reactor de corriente, consistente en un tubo de cuarzo de 270 mm de longitud y diámetro 12 mm . La reacción se efectuó a 623 K durante una hora. Los productos se mantuvieron en un recipiente con agua, hielo y cloruro de sodio. Enseguida la mezcla gaseosa se burbujeó en una solución de $PdCl_2$ y 100 mL 0.01 N de hidróxido de sodio. El contenido de formaldehído se determinó con un espectrofotómetro F-26, en tanto el bióxido de carbono por titulometría, comparando resultados de la titulación de la solución del álcali con ácido clorhídrico antes y después de la

reacción. Los heteropolicoompuestos con estructura Perloff $[Zn(NH_3)_4] \cdot H[CoMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 6H_2O$ (I) y $[Zn(NH_3)_4] \cdot H[CrMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 6H_2O$ (II) fueron depositados en silicagel, así como hexamolibdocobaltato(III) de amonio $(NH_4)_3[CoMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$ (III), hexamolibdocromato(III) de amonio $(NH_4)_3[CrMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$ (IV); lo mismo el compuesto dodecamolibdocobaltato(III) de amonio $(NH_4)_5[CrMo_{12}O_{40}]$ (V) y dodecamolibdocobaltato(III) de amonio $(NH_4)_5[CoMo_{12}O_{40}]$ (VI) con estructura Keggin.

La temperatura a la que se sometieron los catalizadores se observó en un barrido entre 573-630K (8). Debido a que los HPC están fuertemente hidratados, se sometieron a tratamiento térmico a 400°C para eliminar el agua de cristalización y agua de constitución destruyéndose con ello la estructura heteropolianiónica.

Tabla 1. Propiedades catalíticas de HPC/SiO₂.

Compuesto	I	II	III	IV	V	VI
Rendimiento CH ₂ O%	2,63	3,46	1,39	1,41	3,78	1.5
Selectividad por CH ₂ O%	85,3	89,8	70,9	76,5	90,5	86.5

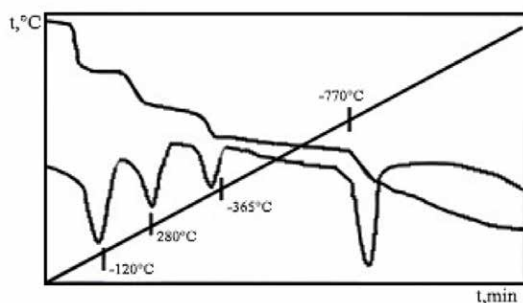


Figura 1. Termograma de los componentes I y II

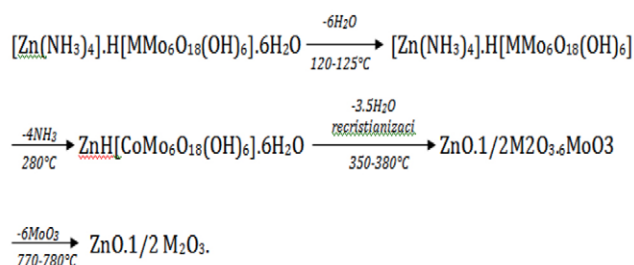
Resultados y discusión

Para confirmar la individualidad y pureza de los compuestos sintetizados, $[Zn(NH_3)_4] \cdot H[CoMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 6H_2O$ y $[Zn(NH_3)_4] \cdot H[CrMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 6H_2O$ así como también obtener los datos cristalográficos, se efectuó el análisis de fases por rayos X. Para la indización de los difractogramas se utilizó el software Powder-2. Comparando los difractogramas con la base de datos PCPDFWIN se apreció que los compuestos I y II no contienen impurezas y cristalizan en la estructura monoclinica. Los cristales del compuesto $[Zn(NH_3)_4] \cdot H[CoMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 6H_2O$ (I) son monoclinicos, $a = 16.18$, $b = 5.58$, $c = 12.23 \text{ \AA}$, $\beta = 118.86^\circ$, $V = 958.50 \text{ \AA}^3$,

$\rho_{\text{calc}} = 3.17 \text{ g/cm}^3$, $Z = 1$. Los cristales del compuesto $[Zn(NH_3)_4] \cdot H[CrMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 6H_2O$ (II) son monoclinicos, $a = 16.23 \text{ \AA}$, $b = 5.34 \text{ \AA}$, $c = 12.36 \text{ \AA}$, $\beta = 119.54^\circ$, $V = 978.64 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{calc}} = 3.34 \text{ g/cm}^3$, $Z = 1$. La densidad picnométrica de los compuestos I y II se determinó por el método de Siomiátnikov (Siromiátnikov, 1930).

Las curvas de análisis termogravimétrico de los compuestos I y II (Figura 1) muestran cuatro efectos endotérmicos, prácticamente iguales. El primero de ellos, a 120-125°C corresponde a la eliminación de 6 moléculas de agua de cristalización; el segundo, presente a 280°C se debe a la eliminación de amoniaco; el tercer efecto entre los 350-380°C se adjudica a la pérdida de 3.5 moléculas de agua y recristalización de la muestra amorfizada. A los 770-780°C sublima el trióxido de molibdeno.

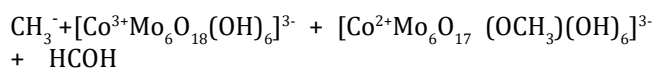
El esquema de descomposición térmica de los compuestos se muestra a continuación, donde M- Co o Cr:



Los compuestos I y II fueron empleados como catalizadores en reacciones de oxidación del gas natural.

La utilización de los HPC como catalizadores resulta promisoría debido a su alta estabilidad, y posibilidad de sintetizar una amplia gama de compuestos de coordinación, permite cambiar características, como porosidad, superficie específica, tipo de átomo central, tipo de ligante metálico catión externo, estructura heteropolianiónica, etc.

En el artículo (Arutiónov y Krilov, 2005) se muestra el mecanismo de oxidación del metano con la formación intermedia de radicales metilo que emigran a la fase gaseosa. Por espectroscopía infrarroja se confirma la formación de grupos CH₃O⁻ al incorporarse los radicales CH₃ al HPA. Al acceder a la estructura heteropolianiónica el átomo central M³⁺ se reduce a M²⁺. Enseguida el grupo CH₃O⁻ se convierte en formaldehído. Los autores del presente trabajo, basados en informes descritos en los trabajos (Davidov y Goncharov, 1993; Kozhevnikov y Matveev 1982; Kozhenikov, 1993), proponen el siguiente mecanismo de reacción de actividad catalítica de HPC de la serie 6:



De acuerdo con los resultados obtenidos (Tabla 1), los hexamolibdometalatos de amonio presentan baja actividad catalítica, (rendimiento cercano al 1.4%, selectividad del proceso aproximadamente del 72%). El rendimiento máximo de formaldehído para los HPC de la serie 6 con estructura Perloff para hexamolibdocromato de tetraamminozinc fue del 3.46% con una alta selectividad del 89.8%. El compuesto I ofrece un rendimiento más bajo (2.63%) de formaldehído, pero mayor selectividad (89.8%) que el compuesto II.

Los autores del presente trabajo han realizado estudios sobre propiedades catalíticas de HPC serie -12 de molibdeno con estructura Keggin $[\text{CoMo}_{12}\text{O}_{40}]_5$, $[\text{CrMo}_{12}\text{O}_{40}]_5$, en condiciones similares de temperatura (350°C). El rendimiento de formaldehído con dodecamolibdocobaltato(III) de amonio fue 1.50% menor que el observado para el compuesto I, pero 0.11% mayor que para el compuesto III. La selectividad del dodecamolibdocobaltato (86.5%) resultó 1.2% menor que la observada para el compuesto I y menor en 15.6% para el compuesto III.

El rendimiento de formaldehído empleando dodecamolibdocromato de amonio (3.78%) y la selectividad (90.5%) resultaron mayores que con los demás HPC estudiados. Comparando las propiedades catalíticas de los HPC de Cobalto y Cromo de las series 6 y 12, se puede concluir que las sales de cromo, tanto de la serie 6 como de la 12, presentan mejores propiedades que las sales de cobalto.

Conclusiones

Fueron sintetizados y estudiados por análisis elemental, termogravimétrico y fases por rayos X los compuestos hexamolibdocobaltato(III) y hexamolibdocromato(III) de tetraamminozinc con fórmulas $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{H}[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (I) y $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{H}[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (II). Los cristales de I son monoclínicos, $a = 16.18$, $b = 5.58$, $c = 12.23 \text{ \AA}$, $\beta = 118.86^\circ$, $V = 958.50 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{calc}} = 3.17 \text{ g/cm}^3$, $Z = 1$. Los cristales del compuesto II son monoclínicos, $a = 16.23 \text{ \AA}$, $b = 5.34 \text{ \AA}$, $c = 12.36 \text{ \AA}$, $\beta = 119.54^\circ$, $V = 978.64 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{calc}} = 3.34 \text{ g/cm}^3$, $Z = 1$. Los compuestos I y II fueron empleados como catalizadores en reacciones de oxidación del gas natural.

Para reacciones de oxidación suave del gas natural, es recomendable emplear heteropolícompuestos de cromo del tipo $(\text{NH}_3)_5[\text{CrMo}_{12}\text{O}_{40}]_5$ (serie 12) y $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{H}[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (serie 6).

Referencias

- Arutiónov V. S., Krilov O. V. (2005). Oxidative conversion of methane. *Russian Chem. Rev.* Vol.74, 1216-1245.
- Davidov A. A. Krilov O. V, Heteroatom Effect on Hydrodesulphurization Activity of TiO₂-Supported Molybdenum Heteropolyoxometalates of Anderson Type 2010. *Kinetics and Catalysis*, 51(3), 385-393.
- Holguin Quiñones S., Doctoral dissertation. M., 1978.
- Kaziev G. Z., Holguin Quiñones S. et al (2002). Síntesis y estudio del hexamolibdocromato de galio, *Zhurn Neorganimii*, T.47, 389-395.
- Kaziev G. Z., Oreshkina A. V., S. Holguin Quiñones et al (2006). Síntesis y Estructura Cristalina y espectro IR del Complejo cuproamoniaco $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{H}[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 51, 1811.
- Kaziev G. Z., Oreshkina A. V. et al (2006). Synthesis and Characterization of amminecopper Hexamolybdometallates. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 51, 1710-1715.
- Kozhevnikov I. V. (1987). Advances in Catalysis by Heteropolyacids. *Russ. Chem. Rev.* Vol.56, 811-825.
- Kozhevnikov I. V., Matveev K. I. (1982). Heteropolyacids in Catalysis. *Russian Chem. Rev.* 51, 1075-1088.
- Kozhevnikov I. V. (1993). Fine organic synthesis with the aid of heteropolycompounds. *Russ. Chem. Rev.* Vol. 62, 473-491.
- Misuno N. y Misono M. (1998). Heterogeneous Catalysis, *Chemical Review*, Vol.98, 199-2017.
- Nikitina E.A. Heteropoly compounds. M. 1962, 326-422.
- 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, 2228-2239.
- Sergienko V. S., Porai-Koshits M. A. et al (1986). Structure of (PMo₁₀V₂O₄₀) and (PMo₉V₃O₄₀) anions, *J. Struct. Chem.* Vol. 27, 187-188.
- Siroimiátnikov F. V. (1930). Método picnométrico para determinar la densidad de cristales. M. No.6, pp.908.