

ANALES DE LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA

CLAUDIO GUILLEM MONZONÍS

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO



VOL. XXX - CURSO 1956-57
CUADERNO II - CIENCIAS

Esta Tesis fue presentada en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valencia para aspirar al grado de doctor en Ciencias (Sección de Químicas) y leída el 9 de octubre de 1956 ante el tribunal formado por los catedráticos don Juan Martín Sauras (presidente), don José Ignacio Fernández Alonso, don José Beltrán Martínez (ponente), don Juan María Coronas Ribera y don Francisco González García, y obtuvo la calificación de Sobresaliente.

Este trabajo se realizó en los laboratorios de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valencia durante los años 1953 a 1956.

Expreso mi profundo agradecimiento al catedrático de Química Inorgánica doctor don José Beltrán Martínez, por su continua orientación que ha hecho posible la realización del presente estudio. Asimismo agradezco al Consejo Superior de Investigaciones Científicas la ayuda material que me ha dispensado.

INTRODUCCIÓN

Un estudio completo y sistemático sobre los métodos de obtención de los isopolivanadatos de amonio no había sido realizado hasta ahora, si bien cabe mencionar los trabajos de Lachartre (41) y Guiter (15); pero, como demostraremos en el presente estudio, los métodos expuestos por los autores que nos precedieron tienen falta de precisión. Nuestro propósito, pues, va dirigido a exponer los resultados alcanzados en una investigación sistemática y meticulosa de los isopolivanadatos de amonio que se originan a partir de disoluciones acuosas de color rojo o anaranjado, abarcando toda la región de pH dentro de la cual existen tales polivanadatos, es decir, entre $\text{pH} = 6,8$, correspondiente a las disoluciones acuosas de vanadato amónico (1:1), y el $\text{pH} 0,55$, que ha sido el valor más bajo alcanzado en nuestras experiencias, con una adición de ácido mineral equivalente a 2 moles de ácido por mol de vanadato amónico (1:1).

CAPITULO PRIMERO

ESTUDIO BIBLIOGRAFICO DE LA CONSTITUCION DE LOS POLIVANADATOS EN DISOLUCION

El estudio de la bibliografía referente a los polivanadatos de amonio pone de relieve que los datos acerca de la preparación y propiedades de los mismos son más escasos y en muchas ocasiones menos precisos que los que existen en el caso de otros isopolivanadatos, por ejemplo de sodio o potasio, sin que tampoco en éstos, a pesar de ello, exista buen acuerdo entre los diferentes autores, no sólo en lo que respecta a su existencia, sino sobre todo en lo referente a su constitución y magnitud molecular.

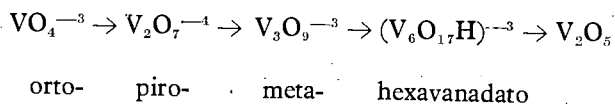
El hecho de que incluso en publicaciones relativamente recientes se den métodos de obtención de los polivanadatos de amonio que, aplicados, no dan los productos descritos por los autores de los mismos, nos indujo a realizar un estudio detallado de los "Métodos de obtención y propiedades de los isopolivanadatos de amonio".

Aunque nuestro trabajo se circunscribe esencialmente a la obtención en estado cristalizado de los isopolivanadatos de amonio, fijando meticulosamente las condiciones de obtención, en muchos casos la estequiometría de los productos aislados permite deducir conclusiones acerca de sus estructuras posibles, y por ello, a modo de introducción, resumimos las ideas que se han ido sucediendo en torno a la constitución de los isopolivanadatos, cuestión que no consideramos resuelta y a la que en algunos aspectos nuestros estudios aportan nuevos datos.

Muchos investigadores, y particularmente Rammelsberg¹, ante el gran número de compuestos descritos creyeron que muchas de las especies eran realmente disoluciones sólidas, o sales dobles entre otros tipos. Pero ya Düllberg², aplicando los métodos de la Química Física clásica y sobre todo la crioscopia y medidas de conductividad, inicia la identificación de aniones de magnitud

CLAUDIO GUILLEM MONZONÍS

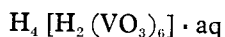
molecular definida, llegando, a través de los resultados de la aplicación de los mismos y de medidas cinéticas y analíticas, a deducir que cuando se acidifica la disolución de un vanadato inicialmente alcalinizada se forman sucesivamente los aniones:



Supuso que el V_2O_5 se mantiene en la disolución en forma coloidal, cuyo sol de ácido vanádico tiene la fórmula polímera $(\text{V}_2\text{O}_5)_x$. Por adición de iones hidrógeno a la disolución de ortovanadato se produce una polimerización creciente y gradual hasta la formación del anión polivanadato, y luego éste pasa al pentóxido de vanadio coloidal.

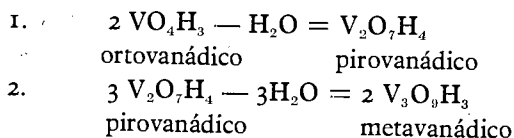
Düllberg postuló la existencia en disolución de un ácido hexavanádico $\text{V}_6\text{O}_{17}\text{H}_4$, del cual supuso que derivaban los polivanadatos (3:2), (2:1) y (3:1). En las curvas de neutralización de las disoluciones de vanadatos alcalinos con ClH obtuvo, para concentraciones 0,005 y 0,1 N en vanadio, un punto anguloso muy claro por adición de media mol de ClH por una de metavanadato sódico, lo que corresponde a una relación $\text{V} : \text{Na} = 2$ para la sal formada.

Rosenheim³ admite con Düllberg que los isopolivanadatos son esencialmente hexavanadatos, y aplicando las ideas de Werner-Miolati y las suyas propias sobre constitución de los isopoliaácidos y sus sales, propone representar las transiciones entre los distintos isopolivanadatos según el esquema siguiente, derivando los distintos isopolivanadatos de un ácido hexavanádico hidratado

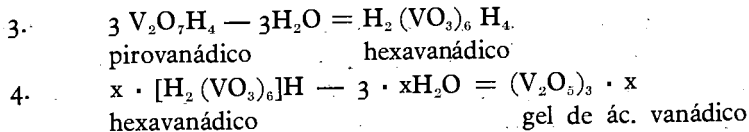


que apenas difiere analíticamente de la fórmula propuesta por Düllberg $\text{V}_6\text{O}_{17}\text{H}_4$.

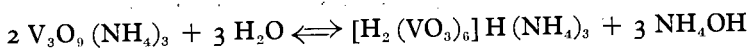
Esquema



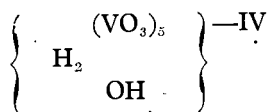
ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO



Ya Berzelius estableció que la disolución incolora y neutra de metavanadato amónico se vuelve amarilla al calentarla y por ebullición desprende amoníaco. Esta coloración la atribuyó a la hidrólisis del anión metavanadato, de pequeña basicidad. Rosenheim formuló este proceso por el equilibrio siguiente:



Acidificando una disolución de ortovanadato o metavanadato alcalino saturada en frío, con ácido acético hasta que la coloración roja se haga permanente, obtuvo Rosenheim un polivanadato del tipo $2 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{OR}^1_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, que fácilmente pudo formular como hexavanadato. Pero cuando se encuentra con el compuesto $5 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{ONa}_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$, cuya formulación como hexavanadato es imposible, se ve obligado a admitir que dicho polivanadato se forma por hidrólisis del compuesto $[\text{H}_2(\text{VO}_3)_6] \text{HNa}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$; sin embargo, dice que esta hidrólisis no tiene lugar cuando las disoluciones acuosas de la sal se acidifican fuertemente. Para el anión constituyente del citado producto de hidrólisis propuso Rosenheim la fórmula



Cuando calentaba fuertemente, por debajo del punto de ebullición, una disolución de $[\text{H}_2(\text{VO}_3)_6] \text{HMe}^1_3$, se le separaba abundante substancia, que consideró como hexavanadato anhidro y negó la hipótesis de Düllberg de que sea una sal ácida de su ácido vanádico, de fórmula $\text{V}_6\text{O}_{17}\text{H}_2\text{Me}^1_2$.

Las ideas de Düllberg y Rosenheim prevalecieron durante algún tiempo, hasta que Britton y Robinson⁴, por conductimetría, obtuvieron un punto de equivalencia menos claro que el de Düllberg, correspondiente a un valor de la relación V/Na superior a 2, y los mismos autores⁵, potenciométricamente, lograron un punto de equivalencia para la relación $\text{V} : \text{Na} = 2,5$, en vez del 2 que obtenían Düllberg y Rosenheim.

En contra de las deducciones de Düllberg y Rosenheim tenemos el trabajo de Jander y Jahr⁶, en el que por medidas de difusión y determinación colorimétrica del pH llegaron a la conclusión de que en disolución no se da ningún ácido hexavanádico estable y tampoco hay indicio de la existencia de un ácido heptavanádico. Estos últimos autores admiten que el polivanadato anaranjado que se origina tiene la fórmula $5 V_2O_5 \cdot 3 ONa_2$ ($V : Na = 1,666$) y creen que su curva comprueba este punto de vista.

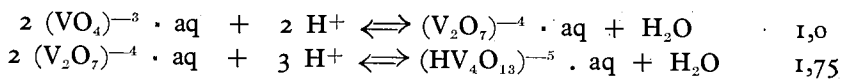
Jander y Jahr dedujeron que cuando las disoluciones de ortovanadato sódico se acidifican progresivamente, ocurre lo siguiente: El ácido ortovanádico monomolecular existente inicialmente en disolución sufre un proceso de agregación, transformándose sucesivamente en ácido di-, tetra- y penta-vanádico.

En las proximidades del punto isoelectrico comienza a separarse el óxido hidratado, según la mayor parte de los autores. La transformación en el punto isoelectrico va acompañada de un cambio de signo en la carga del ion; el anión polivanádico se transforma en el catión mono- o dioxi-vanadio (V), que se formula como $(VO)^{+++}$ o $(VO_2)^+$, y que siguiendo las reglas de Werner se le designa "vanadán". Este catión se halla dentro de todo el campo de su existencia, en magnitud monomolecular.

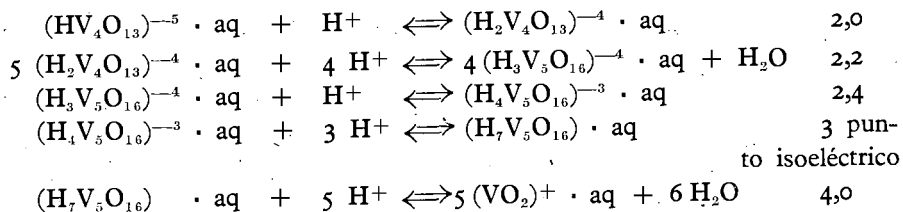
No obstante, nosotros hemos observado con frecuencia que los precipitados que se separan en la región en que $H^+ : V \sim 1$ retienen con tenacidad cantidades apreciables de amonio, aunque no tienen una composición bien definida, tratándose probablemente de mezclas de V_2O_5 hidratado y polivanadatos de amonio muy ácidos y poco solubles. El aspecto de estos precipitados es sumamente parecido al de las suspensiones de V_2O_5 hidratado.

Jander y Jahr establecieron los siguientes intervalos de pH dentro de los cuales tienen lugar los procesos de agregación de los distintos aniones indicados anteriormente: El ácido monovanádico se transforma en divanádico entre pH 12 y 10,6, correspondiente a una adición de 0,8 a 1 mol de ClO_4H por mol de VO_4Na_3 . De pH 9 a 8,9 se condensa el ácido divanádico pasando a tetravanádico, siendo necesarias de 1,75 - 1,8 moles de ácido para alcanzar estos pH. La transición final de ácido tetravanádico a pentavanádico ocurre en disoluciones de pH 7,0 a 6,8, con una adición de 2 a 2,2 moles de ClO_4H por mol de VO_4Na_3 .

Los procesos de reacción son:

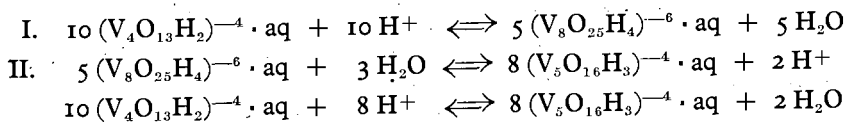


ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO



Para Jander y Jahr, del ácido monovanádico se derivan los ortovanadatos que se formulan $(\text{VO}_4)\text{Me}_3 \cdot \text{aq}$ y el vanadato básico (1 : 4), $(\text{VO}_5)\text{HMe}^1_4$. El anión del ácido divanádico constituye el pirovanadato $(\text{V}_2\text{O}_7)\text{Me}^1_4 \cdot \text{aq}$. Como sales del ácido tetravanádico están todos los metavanadatos $(\text{V}_4\text{O}_{13})\text{H}_2\text{Me}^1_4 \cdot \text{aq}$, $(\text{V}_4\text{O}_{12})\text{Me}^1_4$ y además los vanadatos (2 : 3) y (4 : 5), $(\text{V}_4\text{O}_{13})\text{Me}^1_6 \cdot \text{aq}$ y $(\text{V}_4\text{O}_{13})\text{HMe}^1_5 \cdot \text{aq}$. Al ácido pentavanádico pertenecen todos los vanadatos (5:4) y (5:3): $(\text{V}_5\text{O}_{16})\text{H}_3\text{Me}^1_4 \cdot \text{aq}$ y $(\text{V}_5\text{O}_{16})\text{H}_4\text{Me}^1_3 \cdot \text{aq}$. Como pentavanadatos consideran también todos los polivanadatos descritos en la bibliografía, cuya composición analítica aparente $4 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{OMe}^1_2 \cdot \text{aq}$ ó $3 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{OMe}^1_2$ permite comprenderlas como sales del ácido pentavanádico. En las inmediaciones del punto isoelectrico, estas disoluciones contienen ya una cantidad considerable de catión oxi-vanadio (V), pudiendo considerar esta sal, según Jander y Jahr, como mezcla de pentavanadatos de metal y vanadán; por ejemplo, el vanadato de bario (3 : 2) lo formulan como $(\text{V}_5\text{O}_{16})\text{H}_2(\text{VO}_2)\text{Ba}_2$.

Estos autores admiten la formación intermedia de un ácido octovanádico en el proceso de transformación del ácido tetravanádico en pentavanádico y presentan el siguiente esquema:



El tránsito de ácido tetra- a pentavanádico transcurre en dos procesos parciales, que se verifican a distinta velocidad: el primero, que viene representado por el equilibrio I, es rápido, y en él tiene lugar la condensación para dar el ácido octovanádico; el segundo (equilibrio II) es lento, efectuándose una descomposición hidrolítica para dar el ácido pentavanádico, como ocurre en las disoluciones débilmente ácidas, llegando a un único producto final es-

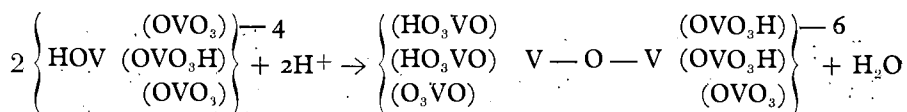
table a temperatura ambiente, en las disoluciones de vanadato alcalino diluidas.

Para Jander y Jahr el ácido hexavanádico citado en la bibliografía (Düllberg) es idéntico al que ellos describen como ácido pentavanádico. Según estos autores, el método de determinación del peso molecular que empleó Düllberg no es aplicable a disoluciones de sales hidrolizables, cuyo grado de disociación y de hidrólisis son desconocidos, y si se aplican conducen a resultados erróneos.

Britton y Robinson, a raíz de los resultados de sus experiencias ⁴ y ⁵, creyeron en la existencia de un solo ácido monovanádico en región alcalina neutra, y uno polivanádico en las disoluciones rojo-anaranjadas de polivanadatos, que admiten como pentavanádico o decavanádico. Frente a esto, Jander y Jahr opinan que además del ácido monovanádico existen el divanádico y el tetraavanádico; mientras que en cuanto al grado de agregación de los polianiones existentes en las disoluciones de vanadatos ácidos se inclinan en favor del ácido pentavanádico.

Ahora bien; Jander y Jahr no obtuvieron ningún polivanadato del tipo $V_2O_5 : OMe^1_2 = 2 : 1$, como Düllberg y Rosenheim, y cuando citan este compuesto se limitan a decir que el ácido hexavanádico de Düllberg es idéntico al que ellos describen como ácido pentavanádico.

Franz Hein ⁷, comentando la formación de octovanadatos, según las experiencias de difusión de Jander, dice que estos edificios ya muy complejos tienen indudablemente como constituyentes tetraedros VO_4 y pueden ser interpretados como una estructura abierta, análoga a la que se presenta en el ácido tetracrómico:



Por hidrólisis de estos octovanadatos se forman lentamente los pentavanadatos $V_5O_{16}H_3Me^1_4 \cdot aq$, ó $V_5O_{16}H_4Me^1_3$, ó $V_5O_{16}H_5Me^1_2$, cuya composición se puede también expresar como derivados de tetraedros de vanadatos unidos por medio de átomos de oxígeno comunes. Se le puede interpretar en conjunto como sales de un ácido $[V(VO_4H)_4]H_3$ derivado del ácido ortovanádico VO_4H_3 por sustitución de todos los átomos de oxígeno por restos divalentes VO_4H^{--2} y que precisamente deben ser los preferidos por su igua-

lación simétrica. Debe estar relacionado con la posición singular de los 4 átomos de hidrógeno en forma de componentes del complejo, el que se conozcan sobre todo sales del tipo $[V_5O_{16}H_4]Me^{1-}$. Y termina Franz Hein diciendo: Cierta complicación surge al acidificar los vanadatos más allá del punto isoeléctrico, pues se producen vanadatos de vanadán como por ejemplo $[V_5O_{16}H_2](VO_2)Ba_2$, en el que el ácido vanádico forma cationes, de acuerdo con su carácter anfótero, que se caracterizan por su color amarillo pálido y cuya formación va acompañada de una rápida demolición de los ácidos polivanádicos a formas monomoleculares.

Más reciente que los trabajos de Jander-Jahr es el de Britton-Welford⁸ que confirma los resultados obtenidos por Britton-Robinson. En cambio, más tarde, Carrière-Guiter⁹, trazando las curvas de neutralización de una disolución de metavanadato, encontraron un punto anguloso para la relación $V : Na = 2$, de acuerdo con Düllberg.

Posteriormente, Souchay-Carpéni¹⁰ trazan las curvas de neutralización de una disolución de metavanadato sódico con SO_4H_2 , midiendo el pH con electrodo de vidrio, como Britton. Estos autores, como resultado de sus trabajos, llegan a la conclusión de que el punto anguloso de la curva tiene lugar cuando se han añadido 0,5 moles de ácido por 1 mol de metavanadato, o sea una relación $V/Na = 2$ para la sal producida, contrariamente a las afirmaciones de Britton y sus colaboradores, y de Jander y los suyos, y de acuerdo con Düllberg (conductimetría) y los otros autores (colorimetría). Por encima de 0,6 ClH por mol de VO_3Na se precipitan copos de ácido vanádico, tanto más fácilmente cuanto más concentrada es la disolución. Para grandes concentraciones y fuerte acidez ($pH < 1$), el hidrato de vanadio se redisuelve, obteniéndose disoluciones en que el vanadio actúa de catión, según han demostrado Meyer-Pawletta¹¹ y Jander-Jahr⁶. Por medidas de fuerza electromotriz Carpentier¹² ha demostrado que el catión se formula $(VO_2)^+$.

Souchay-Carpéni, en el trabajo citado, resumiendo la labor realizada por sus predecesores acerca de la magnitud molecular de los metavanadatos y vanadatos anaranjados, dicen que los resultados contradictorios a que llegan los distintos autores para los metavanadatos prueban que no debemos unirnos demasiado a la creencia en las medidas de difusión y de diálisis cuando se exige algo más que un orden de magnitud.

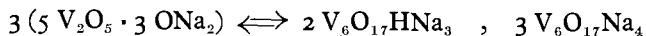
En lo que respecta a los vanadatos anaranjados, la obtención de sales sólidas, dicen, no ha permitido decidir de modo cierto con qué tipo se debe relacionarlas; su diversidad es tan grande, que caben muchas suposiciones.

Por otra parte, las especies descritas están lejos de ser todas definidas; en particular, parece frecuente la formación de cristales mixtos.

Souchay-Carpéni citan las sales sódicas y potásicas obtenidas por Rosenheim-Pieck-Pinsker³, cuya formulación como derivadas del ácido hexavanádico es fácil, mientras que sería imposible formularlas en la hipótesis de un ion pentavanádico. Entran en esta categoría las sales de amonio preparadas por Lachartre⁴¹. Pero en ciertas condiciones, Rosenheim y sus colaboradores han obtenido una sal $5 V_2O_5 \cdot 3 ONa_2 \cdot 24 H_2O$ que debería corresponder a un ion pentavanádico y que los autores explican su formación por hidrólisis del anión hexavanadato.

Se ha realizado un estudio sistemático de la cristalización de los vanadatos anaranjados a diferentes pH, en diversas etapas: citan los trabajos de Jander-Jahr¹³, en las sales de sodio y alcalino-térreas; Jander-Jahr¹⁴, en las sales de potasio; Guiter¹⁵, en las de sodio, potasio y amonio. Souchay-Carpéni añaden que los resultados son diversos y contradictorios; por ejemplo, Jander-Jahr encuentran que el único polivanadato de sodio que se forma es el $5 V_2O_5 \cdot 3 ONa_2$, mientras que Guiter no observa su formación; en cambio, ha obtenido el $7 V_2O_5 \cdot 3 ONa_2$, que no corresponde ni a un pentavanadato ni a un hexavanadato.

Souchay afirma que los polivanadatos anaranjados son todos pertenecientes a los hexavanadatos, incluso el $5 V_2O_5 \cdot 3 ONa_2$. Y explica la formación de esta sal diciendo que la ebullición de la disolución de $2 V_2O_5 \cdot ONa_2$, o sea $(V_6O_{17}HNa_3)$ provoca la precipitación de ácido vanádico mientras la disolución restante se enriquece en base, pero no lo suficiente para formar $V_6O_{17}Na_4$ ($3 V_2O_5 \cdot 2 ONa_2$), obteniéndose por concentración una sal doble:



Del mismo modo, continúan, se formularán las sales siguientes obtenidas por los autores citados anteriormente:



y que no pueden ser otros más que los cristales mixtos. Y terminan diciendo que la hipótesis de que los vanadatos anaranjados son hexavanadatos permite escribir de modo sencillo los polivanadatos más corrientes.

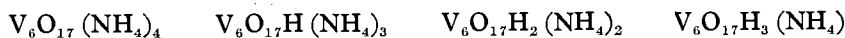
ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

Más recientemente, Ducret ¹⁶, en un trabajo dedicado al estudio de la constitución de los vanadatos en disolución acuosa, vuelve a insistir sobre los resultados contradictorios obtenidos por distintos autores, muy frecuentemente por métodos censurados en la actualidad. Según él, no se puede conceder atención a las innumerables combinaciones sólidas obtenidas a partir de las disoluciones de vanadatos, pues una sal sólida no puede informarnos más que muy imperfectamente sobre el estado de la disolución que le dio origen.

Así, por ejemplo, Jander y Aden ¹⁷, por medidas de difusión atribuyeron a los metavanadatos una fórmula trimolecular. Algunos años más tarde, los mismos autores ⁶ obtienen resultados sensiblemente diferentes, que les conducen a admitir para estos mismos vanadatos una forma tetramolecular. Lo mismo ocurre con Brintzinger y Wallach ¹⁸: por experiencias de diálisis deducen para estos iones un grado de condensación 4, pero se ven obligados, para conciliar sus resultados con la forma monomolecular de los ortovanadatos, a atribuir a estos últimos la fórmula $[\text{VO}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{-3}$. Düllberg, con sus antiguas medidas crioscópicas, probó la forma dimolecular de los pirovanadatos en disolución, mientras que nuevas medidas crioscópicas ¹⁹ permitían a Souchay-Carpéni ¹⁰ pensar que se encuentran en disolución, en gran parte, al estado de ion simple VO_4H^{-2} . Todo esto prueba, dice Ducret, que debemos aceptar con prudencia los resultados obtenidos hasta ahora por métodos físicos.

Ducret obtiene en su curva de neutralización de una disolución de vanadato alcalino con ClO_4H un punto anguloso correspondiente exactamente a medio equivalente de H^+ por mol de metavanadato, contrariamente a las conclusiones de Britton y sus colaboradores, y de acuerdo con Düllberg, Carrière-Guiter, Souchay-Carpéni.

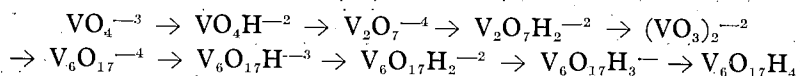
Beltrán y Trujillo ²² estudiaron el proceso de acidificación del metavanadato amónico con ClH ; conductimétricamente, y deducen que los vanadatos estables en disolución ácida son los derivados del ácido hexavanádico $\text{V}_6\text{O}_{17}\text{H}_4$ de acuerdo con las conclusiones de Düllberg, poniéndose de manifiesto la formación de los hexavanadatos tetraamónico, triamónico, diamónico y monoamónico de fórmulas:



por la aparición de los correspondientes puntos angulosos en la curva de conductividad, no habiendo ninguna particularidad en el punto correspondiente

a la aparición del ácido hexavanádico libre, ya que a partir del punto en que se forma el hexavanadato monoamónico la conductividad crece de modo uniforme. Estos resultados no concuerdan con los de Jander y colaboradores, ni con los de Britton y los suyos.

Beltrán y Trujillo llegaron a la conclusión de que por acidificación de las disoluciones de ortovanadatos se producen sucesivamente los equilibrios siguientes:

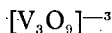


Según apreciaremos en nuestras experiencias de evolución del pH a temperatura ambiente, es evidente que en los trabajos realizados a la misma, los sistemas de isopolivanadatos están muy lejos de su estado de equilibrio, que a veces tardan 15 y 20 días en alcanzar. No es, pues, sorprendente que, según las condiciones experimentales, se observen por los distintos autores posiciones diferentes para los puntos singulares, como se aprecia en esta revisión de la bibliografía. Por otra parte, en las valoraciones que se realizaron con plazos tan prolongados, se produciría separación de compuestos poco solubles, lo que dificulta la apreciación de los resultados por estos métodos. Durante la evolución del sistema, éste va pasando por una serie de estados intermedios de estabilidad suficiente para permitir la separación y caracterización de muchos de los productos de transición hacia el estado de equilibrio final. Nuestro trabajo va en gran parte encaminado a la separación de estos productos intermedios que en muchos casos tienen estabilidad apreciable, aunque en disolución se transformarían con el tiempo en otros.

En resumen: Son muchísimos los autores que formulan los isopolivanadatos como hexavanadatos, y los metavanadatos como trivanadatos; mientras que Britton-Robinson y Jander consideran a los primeros como pentavanadatos y Jander-Jahr y Beltrán-Trujillo formulan los segundos como tetravanadatos, admitiendo Jander que el tránsito de tetravanadatos a pentavanadatos, en medio ácido, se realiza a través del anión intermedio octovanadato inestable, que por hidrólisis pasa lentamente a pentavanadato.

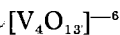
Las fórmulas propuestas por los distintos autores para los aniones que se forman en disolución son:

Trivanadatos:

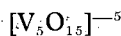


ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

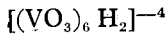
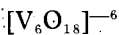
Tetравanadatos:



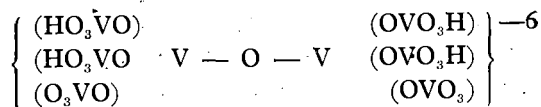
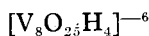
Pentavanadatos:



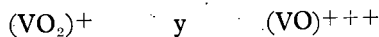
Hexavanadatos:



Octovanadatos:



Cationes dioxi-vanadio (V) y monoxi-vanadio (V):



Además de los aniones que hemos reseñado, en la bibliografía se citan otros muchos, derivados de los mismos por introducción de átomos de hidrógeno, y Jander-Jahr admiten que en los polivanadatos formados en las proximidades del punto isoeléctrico puede intervenir el vanadio, además de en el anión complejo, como catión di- o monoxi-vanadio (V), al que designan según las reglas de Werner como vanadán.

No existe, pues, acuerdo entre los autores acerca de la magnitud molecular o grado de condensación de los isopolivanadatos que se forman en medio ácido, si bien la mayoría se inclinan por formas derivadas de los hexavanadatos. El problema queda sin resolver definitivamente, siendo frecuentes las revisiones críticas de los métodos usados por los autores de mayor prestigio; por ejemplo, véase la crítica de los métodos de difusión y diálisis realizada por Souchay.

En nuestro trabajo nos proponemos sólo aportar más datos sobre los métodos experimentales de obtención de isopolivanadatos cristalizados, que puedan servir de base para futuros trabajos en que se aborde la cuestión de la determinación de su magnitud molecular. Realizamos la investigación sis-

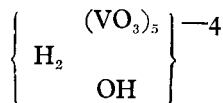
temática de los métodos de obtención de los isopolivanadatos de amonio, fijando meticulosamente todas las condiciones experimentales bajo las que se han preparado las distintas especies que describimos, poniendo especial cuidado en precisar el pH, la temperatura y las concentraciones, factores esenciales para que se forme uno u otro polivanadato, y sometiendo a crítica y rectificación no pocos de los datos existentes en la bibliografía sobre los isopolivanadatos de amonio.

Los métodos antiguos de preparación de tales polivanadatos descritos en la bibliografía tienen todos una falta absoluta de precisión en lo referente a las condiciones experimentales. Tampoco los trabajos más modernos de Lachartre y Guiter, que resumiremos más adelante, son suficientemente precisos, pues, por ejemplo, cuando hemos intentado reproducirlos siguiendo meticulosamente las indicaciones de Lachartre, nos hemos encontrado con que nuestros resultados eran distintos, y en el intervalo de pH en que Guiter observó la formación del polivanadato de amonio (2 : 1), nosotros hemos aislado el (5 : 3), compuesto que no había sido descrito en la bibliografía, en la zona de pH más elevada del intervalo de Guiter, y en la más baja el polivanadato de amonio (2 : 1), si bien acidificamos con NO_3H .

Como consecuencia de nuestros resultados, daremos unos métodos precisos, claros y de buen rendimiento, para preparar cada uno de los polivanadatos de amonio que hemos estudiado.

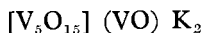
En nuestras experiencias hemos preparado isopolivanadatos de amonio de seis tipos diferentes, bien definidos y cuyas relaciones $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{O}(\text{NH}_4)_2$ son: (5 : 3), (2 : 1), (5 : 2), (3 : 1), (13 : 4) y (10 : 3). Los isopolivanadatos de amonio (5 : 3), (13 : 4) y (10 : 3) no habían sido descritos en la bibliografía.

De la revisión que hemos realizado sobre las distintas fórmulas moleculares para los aniones de los isopolivanadatos descritos en la bibliografía, queremos subrayar la constante tendencia en los diferentes autores a reducir a un solo tipo fundamental la magnitud molecular de los isopolivanadatos. Así, Rosenheim, apoyándose fundamentalmente en los trabajos de Düllberg y en los suyos propios, postula que los isopolivanadatos son fundamentalmente hexavanadatos, y cuando ha de formular los isopolivanadatos (5 : 3), que no pueden escribirse como hexavanadato, supone que es un producto de hidrólisis y le atribuye la constitución:

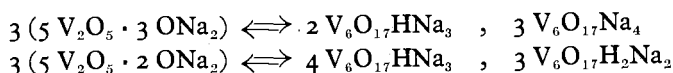


ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

Jander y Jahr, después de sus muy numerosos trabajos por el método de difusión, concluyen que los isopolivanadatos estables en disolución son los pentavanadatos. Admiten la existencia transitoria de algunos otros como los octovanadatos. Frente a los isopolivanadatos (3 : 1), proponen, para mantener su idea, que en realidad son vanadatos de oxi-vanadio (V), y así el $3 V_2O_5 \cdot OK_2$ lo formulan



Otros autores, posteriormente, después de someter a crítica los trabajos de Jander y Jahr, por ejemplo Souchay, llegan a la conclusión de que los isopolivanadatos en disolución son hexavanadatos, y frente a los isopolivanadatos (5 : 3) y (5 : 2), que no admiten formulación como hexavanadatos, llegan a la conclusión de que se trata de sales dobles. Así



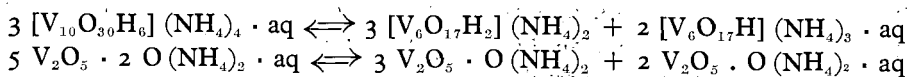
Sin duda que estas propuestas adolecen del mismo defecto de tratar de unificar las diferentes fórmulas de los isopolivanadatos, hecho que no debe esperarse lógicamente, si se tiene en cuenta que ni en los isopolimolibdatos ni en los isopoliwolframatos se ha establecido tal formulación única, después de trabajos estructurales mucho más detallados. Por ejemplo: para los paramolibdatos $12 MoO_3 \cdot 5 OR_2 \cdot aq$ ó $7 MoO_3 \cdot 3 OR_2 \cdot aq$ que existen a pH 4,5 se admite el anión $[Mo_6O_{21}]^{-6}$; los octomolibdatos, $8 MoO_3 \cdot OR_2 \cdot aq$, existentes a pH 1,25, se formulan como derivados del anión $[Mo_{12}O_{41}]^{-10}$; a los deca- y 16-molibdatos, que se forman a pH 1,00, se les atribuye la fórmula $[Mo_{24}O_{78}]^{-24}$.

Conviene subrayar la constancia del poder de difusión de las disoluciones de isopolivanadatos alcalinos que determinaron Jander-Jahr entre pH 6 y 2,2, correspondiente este último al punto isoelectrico. Pero frente a esta constancia, hemos observado en nuestras experiencias de evolución del pH de las disoluciones acuosas de metavanadato amónico acidificadas, o sea, en disoluciones de isopolivanadatos de amonio, que el pH de las mismas crece en función del tiempo, pero no de modo continuo, sino que presentan tres momentos en que el pH permanece prácticamente invariable y que corresponden a los campos de estabilidad de otros tantos isopolivanadatos de amonio, que hemos aislado y caracterizado reiteradamente.

Entre pH 2,15 y 4,25, el isopolivanadato de amonio (5 : 2) que se forma en las disoluciones de pH 2-2,5, se transforma en el isopolivanadato de amonio (2 : 1), y éste, entre pH 4,25 y 6,30, se transforma en el isopolivanadato de amonio (5 : 3). De los tres compuestos, el (5 : 3) es el menos ácido y más estable en disolución. El tránsito de un compuesto a otro en disolución probablemente se realiza mediante un desdoblamiento en dos isopolivanadatos: uno menos ácido y otro más ácido.

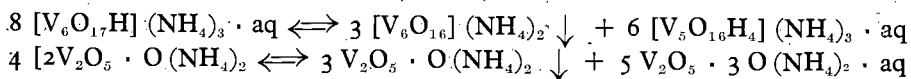
Teniendo muy en cuenta que por no poseer datos experimentales propios en que basarnos no podemos establecer ninguna teoría sobre la magnitud molecular o grado de condensación de los polivanadatos, vamos a indicar una posible interpretación de los procesos de transformación que hemos señalado en el párrafo anterior, sin excluir otras posibles hipótesis. Las notables diferencias de los campos de pH en que se forman los citados polivanadatos nos hace pensar que pudieran ser debidas a un distinto grado de condensación del anión complejo existente en disolución.

Pudiera ocurrir que: El isopolivanadato de amonio (5 : 2), que es el producto más ácido de los tres que hemos mencionado, existiera en disolución como un decavanadato que se formularía así: $[V_{10}O_{30}H_6] (NH_4)_4 \cdot aq$; este compuesto en el transcurso del tiempo sufriría una demolición de su anión transformándose en dos tipos de hexavanadatos: uno neutro, de gran estabilidad y muy poco soluble, que precipita, y otro, menos ácido que el decavanadato que quedaría en disolución. La reacción de equilibrio sería:



Un antecedente bibliográfico de la formulación de los isopolivanadatos en disolución como decavanadatos lo tenemos en los trabajos de Britton-Robinson ^{4 y 5}.

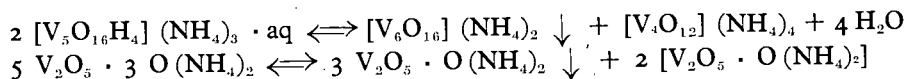
En la segunda fase del proceso el isopolivanadato de amonio (2 : 1) sufriría nuevamente un desdoblamiento transformándose: por una parte, en el isopolivanadato de amonio (3 : 1) o hexavanadato diamónico neutro, estable y muy poco soluble, que se separaría de la disolución; y por otra, en el isopolivanadato de amonio (5 : 3) o pentavanadato triamónico, que quedaría en disolución. La reacción de equilibrio sería:



ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

Lógicamente, el pH de la disolución aumentaría a consecuencia de los cambios experimentados en su seno, pues los productos solubles resultantes son menos ácidos y el otro producto de descomposición desaparece de la disolución.

Por último, el isopolivanadato de amonio (5 : 3), producto final que queda en disolución, aunque es el más estable de los isopolivanadatos de amonio solubles que hemos citado, también sufriría parcialmente, pero con mayor lentitud, el efecto del desdoblamiento, transformándose en isopolivanadato de amonio (3 : 1) anhidro o hexavanadato diamónico neutro y metavanadato amónico o tetraavanadato tetraamónico anhidro, ambos compuestos poco solubles, mucho menos el primero, que se separarían de la disolución. En nuestras experiencias hemos observado la precipitación de una costra microcristalina, de color amarillo, en las disoluciones acuosas de isopolivanadato de amonio (5 : 3) al cabo de varios días de preparadas. Como resultado de los análisis de dicha costra, deducimos que se trata de una mezcla de isopolivanadato (3 : 1) y metavanadato anhidros, cuya descomposición vendría representada por los equilibrios siguientes:



Estos procesos de transformación se resumen en el cuadro siguiente que estimamos posibles sin poder fijar la magnitud molecular.

CUADRO I

pH	Procesos de transformación
2,15 - 4,25	$3 [V_{10}O_{30}H_6] (NH_4)_4 \cdot aq \rightleftharpoons 3 [V_6O_{16}] (NH_4)_2 \downarrow + 2 [V_6O_{17}H] (NH_4)_3 \cdot aq$
4,25 - 6,25	$8 [V_6O_{17}H] (NH_4)_3 \cdot aq \rightleftharpoons 3 [V_6O_{16}] (NH_4)_2 \downarrow + 6 [V_5O_{16}H_4] (NH_4)_3 \cdot aq$
6,25	$2 [V_5O_{16}H_4] (NH_4)_3 \cdot aq \rightleftharpoons [V_6O_{16}] (NH_4)_2 \downarrow + [V_4O_{12}] (NH_4)_4 \downarrow + 4 H_2O$

Del estudio que hemos realizado de la evolución espontánea del pH de las disoluciones de isopolivanadatos de amonio partiendo de pH 2,15 y de los hechos observados durante los procesos de preparación y aislamiento de estos

isopolivanadatos, deducimos que la estabilidad de tales compuestos en disolución es tanto mayor cuanto más elevado es el pH a que se forma cada uno de ellos. Asimismo hemos comprobado que, en general, son más estables en las disoluciones ácidas resultantes de la acidificación adecuada de una disolución de metavanadato amónico, que en las disoluciones acuosas del respectivo producto cristalizado.

Como nuestros trabajos han sido exclusivamente preparativos, no podemos decidir en virtud de sus resultados cuál es la magnitud molecular de los isopolivanadatos en disolución. La explicación que hemos dado para el proceso de evolución del pH de tales disoluciones sólo tiene el carácter de verosímil. Sin embargo, creemos que la obtención de un conjunto de compuestos bien definidos, mayor que el que generalmente consideraron algunos autores, obliga a adoptar la idea general de la multiplicidad de formas. Algunos de los compuestos preparados por su misma composición analítica exigen fórmulas de un determinado tipo y constituyen así un argumento en favor de las mismas. Por ejemplo, parece indispensable admitir la presencia de cationes monoxivanadio (V) y dioxi-vanadio (V) para obtener fórmulas concordantes con la estequiometría de los isopolivanadatos de amonio (13 : 4) y (10 : 3), que son los más ácidos entre los productos que hemos aislado y que se obtienen entre pH 1-1,7, cercano al punto isoeléctrico. Para los demás, algunos como el (5 : 3) y (5 : 2) se formulan con el menor número de hipótesis a posteriori, como pentavanadatos. Otros como el (3 : 1) y (2 : 1) parecen derivar de los hexavanadatos.

A continuación detallamos las fórmulas posibles para cada tipo de isopolivanadatos según las fórmulas propuestas en la bibliografía:

Isopolivanadato de amonio (5 : 3)

CUADRO 2

Pentavanadato	Sal mixta
$[V_5O_{16}H_4](NH_4)_3 \cdot aq$	$2 [V_6O_{17}H](NH_4)_3$, $3 [V_6O_{17}](NH_4)_4$

Es muy posible formular el isopolivanadato (5 : 3) como pentavanadato. Souchay lo formula como cristales mixtos de hexavanadatos triamónico y tetra-

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

amónico. Ahora bien; la argumentación de Souchay se basa en el método particular de obtención que utiliza, es decir, que por ebullición de la disolución de isopolivanadato de sodio (2 : 1) que formula como $[V_6O_{17}H]Na_3$, provoca la precipitación de ácido vanádico, mientras que la disolución se enriquece en álcali, pero no lo suficiente para que se transforme cuantitativamente en el hexavanadato neutro $V_6O_{17}Na_4$, o sea $3 V_2O_5 \cdot 2 ONa_2$, formándose una sal doble. Por tanto, la fórmula propuesta por Souchay parece apoyarse en este proceso de ebullición.

La gran estabilidad del isopolivanadato de amonio (5 : 3), su reiterada formación en condiciones muy variadas y la precisión de los resultados analíticos, no favorecen, en nuestra opinión, la idea de que se trate de cristales mixtos.

Isopolivanadato de amonio (2 : 1)

CUADRO 3

Hexavanadato	Pentavanadato
$[V_6O_{17}H](NH_4)_3 \cdot aq$	$[V_5O_{16}H](VO)(NH_4)_3 \cdot aq$

Este compuesto se forma alrededor de pH 4,25. En la bibliografía se le designa como divanadato amónico (autores antiguos, Lachartre y Guter). Düllberg, Rosenheim y Souchay llegan a la conclusión de que es un hexavanadato. Si bien podría formularse como pentavanadato de monoxi-vanadio (V), no creemos que, estando aún lejos del punto, isoelectrónico, sea probable esta formulación.

Isopolivanadato de amonio (5 : 2)

CUADRO 4

Pentavanadato	$[V_5O_{16}H_5](NH_4)_2 \cdot aq$
Hexavanadato	$[V_6O_{19}](VO_2)_4(NH_4)_4 \cdot aq$
Sal mixta	$2 [V_6O_{17}H](NH_4)_3$, $3 [V_6O_{17}H_2](NH_4)_2$
Octovanadato	$[V_8O_{25}H_4](VO_2)_2(NH_4)_2 \cdot aq$
Decavanadato	$[V_{10}O_{30}H_6](NH_4)_4 \cdot aq$

Su formación se ha observado alrededor de pH 2,50. Se formula fácilmente como pentavanadato o decavanadato. También cabe formularlo como hexavanadato u octovanadato de dioxivanadio (V); si bien no creemos que a este pH se forme el catión de oxi-vanadio (V), al menos en la extensión que exigen las hipotéticas fórmulas reseñadas en el Cuadro 4. Souchay formuló también esta sal como hexavanadato doble. Frente a esta suposición creemos, como en el (5 : 3), que la relativa estabilidad del isopolivanadato de amonio (5 : 2), su reiterada preparación bajo condiciones normales y la precisión de los resultados analíticos, son datos desfavorables a la idea de que se trate de cristales mixtos.

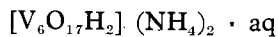
Isopolivanadato de amonio (3 : 1) anhidro

CUADRO 5

Hexavanadato	Petavanadatos
$[V_6O_{16}](NH_4)_2$	$[V_5O_{14}](VO_2)(NH_4)_2$; $[V_5O_{15}](VO)(NH_4)_2$

Hemos observado la separación de esta sal de muchísimas disoluciones de isopolivanadatos a distintos pH y con tanta mayor rapidez cuanto más elevada ha sido la temperatura, debido a la gran estabilidad e insolubilidad de este isopolivanadato. Por eso parece ser poco aceptable que en este compuesto intervenga el vanadio en forma de catión oxi-vanadio (V), puesto que se produce fácilmente en disoluciones de isopolivanadatos a pH relativamente alto, simplemente por calefacción.

El isopolivanadato de amonio (3 : 1) hidratado admite la misma formulación que el anhidro y además la forma siguiente de hexavanadato:



ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

Isopolivanadato de amonio (13 : 4)

CUADRO 6

Pentavanadato	$[V_5O_{10}H](VO_2)_8(NH_4)_4 \cdot aq$
Hexavanadato	$[V_6O_{21}H](VO_2)_7(NH_4)_4 \cdot aq$
Octovanadato	$[V_8O_{25}H](VO_2)_5(NH_4)_4 \cdot aq$
Decavanadato	$[V_{10}O_{31}H_5](VO_2)_3(NH_4)_4 \cdot aq$

Este tipo de isopolivanadato no había sido descrito en la bibliografía. Las posibilidades de formulación son varias según queda reseñado en el Cuadro 6. Todas ellas exigen la introducción de cationes oxi-vanadio (V), admisible dada la proximidad del pH 1,5 al punto isoelectrico.

Isopolivanadato de amonio (10 : 3)

CUADRO 7

Pentavanadato	$[V_5O_{17}H](VO_2)_5(NH_4)_3 \cdot aq$
Hexavanadato	$[V_6O_{19}H](VO_2)_4(NH_4)_3 \cdot aq$
Octovanadatos	$[V_8O_{25}H_5](VO_2)_2(NH_4)_3 \cdot aq$
	$[V_8O_{25}H](VO)_2(NH_4)_3 \cdot aq$

Los isopolivanadatos de amonio (13 : 4) y (10 : 3) han sido obtenidos a baja temperatura y partiendo de una disolución concentrada de otro isopolivanadato de amonio, por ejemplo el (2 : 1) o (5 : 2). Tampoco había sido descrito ningún isopolivanadato del tipo (10 : 3).

CAPITULO II

RESUMEN DE LA BIBLIOGRAFIA REFERENTE A LOS POLIVANADATOS

Como ya hemos indicado en la introducción a la presente memoria, existen una gran variedad de vanadatos llamados ácidos o isopolivanadatos, que se han definido como aquellos cuya composición presenta una relación molar $V_2O_5 : OM^{1_2}$ superior a 1. Los isopolivanadatos conocidos hasta ahora tienen las relaciones que reseñamos en la Tabla I.

TABLA I

$V_2O_5 : OM^{1_2}$	Relación numérica sencilla más próxima	$V_2O_5 : OM^{1_2}$	Relación numérica sencilla más próxima
1,09	12 : 11	1,75	7 : 4
1,166	7 : 6	2,00	2 : 1
1,20	6 : 5	2,333	7 : 3
1,25	5 : 4	2,50	5 : 2
1,333	4 : 3	2,666	8 : 3
1,50	3 : 2	3,00	3 : 1
1,60	8 : 5	4,00	4 : 1
1,666	5 : 3	4,50	9 : 2

De cada uno de estos tipos se conocen las siguientes sales:

12 : 11.—Ephraïm²³ ha descrito la sal de potasio.

7 : 6.—Se conoce la sal de talio. Carnelley²⁴.

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

6 : 5.—Este polivanadato de litio cristaliza con 30 H₂O, según Rammelsberg¹.

5 : 4.—Sólo se conoce la de bario. Norblad²⁵ y Jander y Jahr¹³.

4 : 3.—Las sales de litio, Rammelsberg¹; de calcio, Von Hauer²⁶; de estroncio, Manasse²⁷; de bario, Jander y Jahr⁶.

3 : 2.—Estas sales fueron consideradas, después de los trabajos de Düllberg², como sales neutras del ácido hexavanádico. Ditte²⁸ obtuvo, además de la sal anhidra, los hidratos con 4 y 6 moléculas de agua, de la de amonio; así como la sal sódica con 10, 16 y 18 H₂O (ver también Rammelsberg¹). La de potasio, Rammelsberg¹, Ditte²⁹, Ephraïm y Beck³¹, Jander y Jahr¹³; y otras.

8 : 5.—Se conoce una sal de sodio, Friedheim y Michäelis³².

5 : 3.—La sal de potasio, Radau³³, Jander y Jahr¹⁴; de sodio, Rex³⁴ y Jander y Jahr¹³; la de litio, Rammelsberg¹; la de bario, Greilich³⁵; la de magnesio, Baker y Sugiura³⁶, Manasse²⁷, Jander y Jahr⁶; la de calcio y estroncio, Jander y Jahr¹³; la de talio, Carnelley²⁴.

7 : 4.—La de sodio, Schmitz-Dumont³⁷; y la de estroncio, Manasse²⁷.

2 : 1.—Se conocen las sales alcalinas, alcalino-térreas y de metales pesados, siendo muchos los autores que han escrito sobre ellas. Citaremos los trabajos de Guyard³⁸, Berzelius³⁹, Rammelsberg¹, Norblad²⁵, Ditte²⁹, Von Hauer²⁶, Carnelley²⁴, Scheuer⁴⁰, Manasse²⁷ y Rosenheim³. Muchos de ellos han preparado la sal de amonio, como detallaremos más adelante. Lachartre⁴¹ ha descrito también este isopolivanadato de amonio, y más recientemente fué Guiter¹⁵, quien estudió el intervalo de pH en que tiene lugar su formación.

7 : 3.—La sal de amonio dihidratada, Rammelsberg¹; la de sodio, Rothenbach⁴²; la de calcio, Manasse²⁷.

5 : 2.—La de potasio, Manasse²⁷ y Jander y Jahr¹⁴; la de amonio decahidratada, Rammelsberg¹; la de sodio, Rothenbach⁴².

8 : 3.—La de calcio, Manasse²⁷.

3 : 1.—Se conocen muchísimas sales de este tipo. Dentro de las de amonio tenemos: la sal anhidra, descrita por numerosos autores antiguos y por Lachartre⁴¹, de los modernos; el dihidrato, Lachartre⁴¹; el penta- y hexahidrato, Ditte²⁸.

4 : 1.—La de potasio, Jena⁴³ y Ephraïm²³; la de sodio, Baragiola⁴⁴.

9 : 2.—La de potasio, Ephraïm²³.

Algunas propiedades características conocidas de las disoluciones de vanadatos.

Cualquier adición de ácido, por pequeña que sea, a una disolución de metavanadato, provoca la formación de un color anaranjado permanente. Si la disolución de metavanadato sódico es suficientemente concentrada (alrededor de 0,5 molar), en el momento de la acidificación se observa la producción de un intenso color rojo castaño oscuro; pero que, después de unos segundos de agitación, se transforma en el definitivo color anaranjado estable. Esta coloración alcanza un máximo cuando se han agregado alrededor de 1/2 mol de ácido mineral (ClO_4H) o ($\text{NO}_3\text{H} \cdot 2 \text{N}$) por mol de metavanadato, y luego se debilita. También el pH de la disolución ácida anaranjada alcanza un valor constante después de largo tiempo. El color rojo-castaño oscuro formado inicialmente se atribuye a un anión polivanádico muy condensado (el octovanádico) e inestable, que luego se transforma por hidrólisis en otro anión coloreado de amarillo naranja, menos condensado (el pentavanádico).

Si se acidifica la misma disolución de metavanadato sódico, pero en presencia de una cantidad equimolar de fosfato disódico (2,5 moles de ClO_4H o NO_3H por mol de $\text{VO}_3\text{Na} + 1$ mol de PO_4HNa_2), se estabiliza el ácido octovanádico de color rojo oscuro.

De la disolución de VO_3Na puro, a la que se ha añadido entre 0,7 y 2 moles de ácido por mol de metavanadato, se separa en el transcurso de unos días, hasta de una semana, casi todo el vanadio en forma de escamas, de color rojo o castaño, constituyendo una mezcla de polivanadato y pentóxido de vanadio hidratado. Tales disoluciones de vanadatos, cuyo pH ronda las proximidades del punto isoeléctrico, son inestables y por consiguiente inaccesibles a todo método de investigación.

Cuando la disolución de VO_3Na contiene unos 2 moles de ácido por mol de VO_3Na , se obtiene nuevamente una disolución estable; sin embargo, ya no se colorea de anaranjado, sino de amarillo pálido. Como demostró Düllberg² conductimétricamente, en tales disoluciones existe solamente el vanadio pentavalente en forma de catión, al que se atribuyen los dos tipos $(\text{VO}_2)^+$ y $(\text{VO})^{+++}$.

El comportamiento de ambos ácidos frente a los iones hidrógeno y oxhidrilo es extraordinariamente característico. Tratando una disolución de polivanadato anaranjado con un exceso de lejía de NaOH , no se decolora instantáneamente descomponiéndose en el vanadato incoloro, sino que este proceso transcurre muy lentamente, necesitándose varias horas para que la transfor-

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

mación sea completa a temperatura ambiente; sin embargo, a 56° C es de unos minutos. Por otra parte, frente a estos iones oxhidrilo se estabiliza la disolución de polivanadato mediante adición de un exceso de ácido, y si alcanza las proximidades del punto isoeléctrico la disolución se hallará en una zona inestable, transformándose muy pronto en una disolución del catión oxi-vanadio (V), de color amarillo pálido.

Por el contrario, si una disolución de polivanadato, de color rojo-castaño muy oscura, estabilizada por el ion fosfato, se trata con un exceso de NaOH, se decolora instantáneamente. El polianión rojo-castaño, bajo el influjo del ion oxhidrilo, se transforma en seguida en la disolución alcalina estable del ion vanadato incoloro. Frente a un exceso de ácido, sin llegar al punto isoeléctrico, el ácido polivanádico rojo oscuro reacciona con relativa lentitud.

CAPITULO III

PRINCIPALES METODOS DE SINTESIS DE ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO DESCRITOS EN LA BIBLIOGRAFIA

En este capítulo vamos a detallar los principales antecedentes bibliográficos que tenemos referentes a los isopolivanadatos de amonio, siguiendo el mismo orden expuesto en la Tabla I.

Isopolivanadato de amonio (3 : 2)

Esta sal fué preparada por Ditte²⁸ indirectamente haciendo reaccionar el ácido vanádico sobre el oxalato amónico neutro. Una disolución de esta sal saturada hacia los 30° C se pone en contacto con un exceso de ácido vanádico soluble (este autor considera ácido vanádico soluble al que forma parte de los isopolivanadatos rojos solubles); después de filtrar queda un líquido rojo-anaranjado que, evaporado al vacío, deposita cristales de dos especies diferentes: unos, de color amarillo claro, son de oxalato-vanadato; los otros, de color rojo rubí, transparentes, son de isopolivanadato de amonio (3 : 2), que Ditte denominó sexquivanadato amónico. Su forma cristalina deriva de un prisma rómbico oblicuo, con unas modificaciones sobre las aristas básicas que hacen al prisma puntiagudo.

Estos cristales son muy solubles incluso en agua fría y dan un polvo amarillo-naranja que pierde el agua por débil elevación de la temperatura, volviéndose rojo oscuro. El amoníaco se elimina totalmente por debajo del punto de fusión del ácido vanádico, que permanece formando un residuo pulverulento. Según la temperatura de separación del producto, cristaliza el sexquivanadato con 4 ó 6 H₂O.

Isopolivanadato de amonio (2 : 1)

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

Han sido muchos los autores que han escrito sobre este isopolivanadato. En primer lugar citaremos a Berzelius³⁹, quien preparó el isopolivanadato de amonio $2 V_2O_5 \cdot O(NH_4)_2 \cdot aq$, llamado en la bibliografía divanadato amónico, con dos o tres moléculas de agua, por evaporación de una disolución acuosa de amoníaco saturada de pentóxido de vanadio.

Berzelius³⁹, Von Hauer²⁶ y Ditte²⁸ añadieron ácido acético concentrado a una disolución saturada, en caliente, de metavanadato amónico, hasta que el líquido se hace rojo permanente. La disolución puede evaporarse espontáneamente protegida del polvo, o sobre ácido sulfúrico, o enfriarse para su cristalización. Los prismas o láminas rómbicas son muy voluminosos, de color rojo-granate con reflejos áureos. Frecuentemente presentan el aspecto de tablas hexagonales. Dan un polvo anaranjado que pierde el agua por calefacción suave, volviéndose de color rojo; el calor los descompone totalmente dejando un residuo de ácido vanádico. Su composición, según Ditte, responde a la fórmula $2 V_2O_5 \cdot O(NH_4)_2 \cdot 3 H_2O$. Rammelsberg¹ afirma que el divanadato amónico descrito como tal por Von Hauer es el isopolivanadato de amonio (7 : 3) como veremos después.

Este isopolivanadato de amonio (2 : 1), añade Ditte, es muy soluble en agua fría, dando una disolución roja inestable que por ebullición se enturbia y deposita hermosas escamas brillantes de trivanadato amónico.

Guyard³⁸ obtuvo el divanadato por adición de ácido acético a una disolución cualquiera de metavanadato amónico o cualquier otro vanadato de amonio y evaporando a baja temperatura, sin pasar de 50 a 60° C, hasta que se inicia la cristalización. También llega al mismo resultado partiendo de una disolución muy concentrada de metavanadato amónico, acidificando con ácido acético y dejando cristalizar. Para él, la dificultad estriba en conseguir la disolución saturada de VO_3NH_4 .

Los resultados analíticos que poseemos son:

Norblad, que sigue el método de Berzelius y Hauer, encontró: V_2O_5 , 74,35; $O(NH_4)_2$, 10,64; la relación molar es $V_2O_5 : O(NH_4)_2 = 2,003$. Esta composición responde a la fórmula $2 V_2O_5 \cdot O(NH_4)_2 \cdot 4 H_2O$, cuya composición teórica es: V_2O_5 , 74,60; $O(NH_4)_2$, 10,66; H_2O , 14,74.

La sal de Ditte tiene la fórmula $2 V_2O_5 \cdot O(NH_4)_2 \cdot 3 H_2O$, pero no conocemos los resultados de los análisis en que la basó.

Los valores determinados por Von Hauer son: V_2O_5 , 75,46; $O(NH_4)_2$, 9,18, con una relación $V_2O_5 : O(NH_4)_2 = 2,35$. De aquí la afirmación de Rammelsberg de que este producto es el polivanadato (7 : 3) = 2,33.

CLAUDIO GUILLEM MONZONÍS

Todos los trabajos citados pertenecen al siglo pasado. Más recientemente, Lachartre ⁴¹, en un trabajo titulado "Contribución al estudio de los vanadatos de amonio", hace actuar el ácido acético en proporciones variadas sobre las disoluciones calientes de metavanadato amónico, saturadas a ebullición. A un mismo peso de disolución de metavanadato añade cantidades distintas de ácido acético, calculadas para que correspondan a una determinada relación molar entre el ácido y la sal disuelta. Observa la formación de precipitados más o menos abundantes, que quedan cubiertos de aguas madres de color amarillo oscuro. Analiza separadamente los precipitados y las aguas madres, encontrando para la totalidad de los primeros una composición similar, que compara con la del trivanadato amónico en diversos estados de hidratación, deduciendo que se trata de un trivanadato amónico dihidratado.

Composición

	NH ₃	V ₂ O ₅
Encontrado	5,24	85,77
Calculado para 3 V ₂ O ₅ · O (NH ₄) ₂ anhidro	5,68	91,30
" " " + 1 H ₂ O	5,51	88,53
" " " + 2 H ₂ O	5,36	86,11
" " " + 3 H ₂ O	5,21	83,74

Las aguas madres precipitan abundantemente con alcohol, y el análisis de los precipitados le dan los valores siguientes:

V ₂ O ₅	77,96	NH ₃	7,51	11,46 % O (NH ₄) ₂
-------------------------------------	-------	-----------------------	------	---

con una relación molar V₂O₅ : O (NH₄)₂ = 1,95; comparados los resultados de sus análisis con los valores teóricos correspondientes al divanadato, resulta:

	NH ₃	V ₂ O ₅
Encontrado	7,51	77,96
Calculado para 2 V ₂ O ₅ · O (NH ₄) ₂ anhidro	8,17	87,50
" " " + 1 H ₂ O	7,83	83,87
" " " + 2 H ₂ O	7,50	80,53
" " " + 3 H ₂ O	7,23	77,44

y Lacharte deduce que se trata del divanadato, aunque el contenido en V₂O₅.

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

se aproxima mucho al trihidrato y la proporción de amoníaco corresponde más bien al dihidrato.

De sus experiencias llega a las siguientes conclusiones: Cuando la acidez alcanza del 3 al 4 %, se forma preferentemente el divanadato que queda en disolución; si la proporción de ácido varía entre el 10 y el 20 %, precipita abundantemente el trivanadato amónico, mientras un poco de divanadato permanece en disolución; para contenidos en ácido entre 20 y 66 % se comprueba que el trivanadato se redissuelve tanto más cuanto más ácida es la disolución.

Según este autor, la mejor técnica para obtener divanadato de amonio puro es la siguiente: "Se prepara una disolución de metavanadato amónico saturada a ebullición, se añade el 4 % de ácido acético y se filtra si se forman algunos copos rojos. Se vierte sobre la disolución fría unas dos veces su volumen de alcohol del 90 %. Se deja reposar durante 1/4 de hora. Se recoge y lava el precipitado con alcohol del 90 % hasta que el alcohol de lavado no contenga trazas de ácido acético; se seca completamente, se disuelve en la mínima cantidad de agua (unas cuatro veces su peso), se filtra y se concentra en vacío sobre ácido sulfúrico hasta su cristalización."

Determina el grado de hidratación del divanadato poniendo tres porciones de substancia previamente pesadas: una, en desecador ordinario con NaOH; otra, en el vacío en presencia de NaOH, y la tercera, en el vacío sobre ácido sulfúrico. La pérdida en presencia de NaOH es de 0,92 %, que corresponde al agua de interposición; en el vacío sobre sulfúrico alcanza el 7,80 %, equivalente a una pérdida de 2 H₂O y el análisis del producto desecado demuestra que es el divanadato con 1 H₂O.

Al divanadato trihidratado le atribuye una solubilidad aproximada de 28 grs. % alrededor de 16° C.

Todavía más reciente es el trabajo de Guiter¹⁵, en el cual no da ningún resultado analítico; pero dice que observó la formación del divanadato amónico cristalizado con 4 H₂O, en el intervalo de pH comprendido entre 3,5 y 6,8. Prepara una serie de cristalizadores conteniendo una disolución de metavanadato amónico a los que añade cantidades variables de ácido acético o de amoníaco y los coloca en un armario-desecador con hidróxido potásico sólido y ácido sulfúrico. Determina el pH por colorimetría. Al cabo de un lapso de tiempo del orden de unos dos meses, las disoluciones han dejado de depositar cristales, que él lava con alcohol, luego con éter y cuando un

mismo ensayo contenía cristales de naturaleza distinta los separaba con pinzas.

En el curso de estos experimentos observó un estrechamiento del intervalo inicial de pH. Las disoluciones pierden, según el caso, amoníaco o ácido acético, y la escala de pH, que inicialmente se extendía de 2,2 a 11,5, se reduce a 3,5 - 6,8 al cabo de once días.

Como acabamos de ver en esta revisión bibliográfica, el método general seguido por los diversos autores para la preparación del divanadato de amonio o isopolivanadato de amonio (2 : 1) consiste en acidificar con ácido acético una disolución saturada y caliente de metavanadato amónico. De todos, el trabajo más completo es el de Lachartre. Sin embargo, no estamos totalmente de acuerdo con él en cuanto a los resultados alcanzados en la obtención del divanadato. Nuestra disconformidad la expondremos detalladamente en la parte experimental.

Isopolivanadato de amonio (7 : 3)

Lo obtuvo Rammelsberg¹, una sola vez, en forma de polvo amarillo-rojizo, a partir de la disolución acética y cuyo análisis dio la fórmula $V_7O_{19}(NH_4)_3 + 2 aq$, o sea $7 V_2O_5 \cdot 3 O(NH_4)_2 \cdot 4 H_2O$.

Composición

	Encontrada	Calculada
Vanadio	47,93 → 85,56 V_2O_5	47,73 → 85,20 V_2O_5
Amonio	7,23 → 10,44 $O(NH_4)_2$	7,16 → 10,34 $O(NH_4)_2$

La relación molar encontrada es $V_2O_5 : O(NH_4)_2 = 2,34$.

Un producto con este mismo grado de saturación lo describió Von Hauer como divanadato. Su análisis dio los siguientes resultados:

V_2O_5	75,46 %	$O(NH_4)_2$	9,18 %
----------------	---------	-------------------	--------

cuya relación molar es 2,35. Y termina diciendo Rammelsberg:

“Yo creo que Von Hauer ha tenido entre manos la sal $Am_4V_{10}O_{27} + 10 aq$ ”, o sea, $5 V_2O_5 \cdot 2 O(NH_4)_2 \cdot 10 H_2O$.

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

Nosotros no hemos logrado preparar este producto y es muy probable que no sea un compuesto definido. En nuestros ensayos encontramos resultados analíticos cuya relación molar se aproxima a la de este vanadato. Hemos de hacer notar que siempre han sido productos precipitados mediante alcohol, pero que si estos precipitados los redisolvemos en agua y los recrystalizamos, los resultados se alejan mucho y responden entonces a la composición de vanadatos de otro tipo. La discusión detallada será expuesta más adelante.

Isopolivanadato de amonio (5 : 2)

También fue Rammelsberg¹ el único que describió este compuesto. Lo preparó añadiendo a una disolución de metavanadato amónico el ácido acético necesario para que la coloración rojo-amarilla se haga permanente, y por evaporación espontánea aisló unos hermosos cristales rojos, combinación de dos prismas con un octaedro. Los resultados analíticos son: Calculado: V, 42,81; NH_4^+ , 6,02. Encontrado: V, 42,56 - 42,66 - 42,87; NH_4^+ , 5,88 - 5,89 - 5,78. Valores medios: 42,69 y 5,85. Relación molar = 2,55.

Fórmula $(\text{NH}_4)_4\text{V}_{10}\text{O}_{27} + 10\text{H}_2\text{O}$ o sea $5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{O}(\text{NH}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Nosotros no hemos logrado en ningún caso la obtención de este compuesto por acción del ácido acético sobre una disolución de metavanadato amónico. En cambio lo hemos preparado por acción del ácido nítrico diluido, de concentración conocida, sobre una suspensión acuosa de VO_3NH_4 , según una técnica propia que describiremos en la parte experimental de este trabajo.

Isopolivanadatos de amonio (3 : 1)

Han sido descritos los siguientes trivanadatos de amonio: el anhidro, el dihidratado, el pentahidratado y el hexahidratado. Su obtención ha sido descrita de la siguiente forma:

Gerland⁴⁵ preparó un producto cristalino, de color amarillo, al que denominó ácido metavanádico y que después se le llamó "oro de Gerland". Este autor obtuvo esta substancia por distintos métodos empleando sales metálicas, como el SO_4Cu , $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$, SO_4Zn , etcétera, que con los metavanadatos forman ortovanadatos difícilmente solubles y que en presencia de una

sal amónica no precipite con amoniaco. Gerland preparaba dos disoluciones: una con la sal metálica y un exceso de CINH_3 , y la otra de metavanadato amónico. Vertía la segunda sobre la primera hasta dar un precipitado permanente, sometiendo después la disolución a una calefacción moderada, de unos 70°C . El afirmaba que la hermosura y el color del producto dependen de las circunstancias en que se depositaba, recomendando el empleo de grandes volúmenes de disolución (unos 4 litros) y una calefacción lenta.

Guyard³⁸ demostró que el oro de Gerland no es otra cosa que un vanadato de amonio ácido, probablemente el llamado trivanadato. Afirmó que cuando se calienta la substancia en un tubo de ensayo emite abundantes vapores amoniacaes, dejando un residuo de óxido vanadoso en forma de pajitas de color negro.

Norblad²⁵ y Ditte²⁸ obtuvieron el isopolivanadato de amonio (3 : 1) o trivanadato amónico anhidro, disolviendo el polivanadato de amonio (2 : 1) o divanadato amónico en agua tibia y calentando al baño maría el líquido rojo claro resultante.

Rammelsberg¹ lo preparó añadiendo un exceso de ácido acético a la disolución acuosa de metavanadato amónico y calentando.

Ephraïm y Beck³¹, por una parte, y Ditte²⁸, por otra, consiguieron prepararlo por ebullición prolongada de una disolución de metavanadato amónico.

Todos estos autores concuerdan en la facilidad con que se obtiene el isopolivanadato de amonio (3 : 1) anhidro y la gran estabilidad que posee, mayor que la de ningún otro polivanadato de amonio. Cualquiera que sea su procedimiento de obtención, afirma Ditte, las laminillas que se separan siempre presentan la misma composición, variando su color del amarillo al anaranjado. Generalmente estas pequeñas láminas tienen forma rectangular, pero algunas aparecen con los vértices cortados hasta el punto de que forman un octógono de lados sensiblemente iguales. Son muy poco solubles en agua fría e incluso en caliente. Por calcinación suave del producto sólido se descompone totalmente por debajo del rojo dejando un residuo pulverulento, de color amarillo-verduzco, de pentóxido de vanadio.

El mismo Ditte, en el trabajo citado, describió un trivanadato de amonio rojo pentahidratado, que preparó por adición de una gran cantidad de ácido acético a una disolución acuosa, fría y saturada, de vanadato de amonio neutro, cristalizando la disolución resultante, de color rojo-granate oscuro. La composición de los cristales obtenidos viene expresada por la fórmula

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

$3 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{O}(\text{NH}_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$; pero la cantidad de agua, según Ditte, varía con las circunstancias bajo las que se separan los cristales.

Von Hauer²⁶, a partir de las aguas madres del isopolivanadato de amonio (2 : 1) y por cristalizaciones sucesivas, logró aislar unos gruesos cristales rojos, fácilmente solubles, cuyo análisis conduce a un isopolivanadato de amonio (3 : 1). Por recrystalización, lo mismo que en presencia de ácido acético libre, da, generalmente al principio, algo de polivanadato de amonio (2 : 1). El isopolivanadato de amonio (3 : 1) de Von Hauer es el hexahidrato.

Ni Norblad ni Rammelsberg lograron preparar un isopolivanadato de amonio (3 : 1) hidratado.

Más recientemente, Lachartre⁴¹ dio cuenta de la obtención de un isopolivanadato de amonio (3 : 1) o trivanadato amónico con dos moléculas de agua de cristalización, mediante la adición de ácido acético a una disolución de metavanadato amónico saturada a ebullición, en proporción de 3 moles de ácido por 1 de VO_3NH_4 , correspondiente a un 10 % de acidez, aproximadamente. Inmediatamente se le formó un precipitado que separó a la trompa, lo lavó y lo secó hasta peso constante en el vacío en presencia de NaOH sólido. Desecado en vacío sobre ácido sulfúrico sufre una pérdida del 5,86 % de su peso; la pérdida teórica del trivanadato con 2 H_2O es del 5,83 %, para dos moléculas perdidas. Por otra parte, el análisis del producto desecado en el vacío sobre ácido sulfúrico da los siguientes resultados:

V_2O_5	90,74 %	NH_3	5,62 %
------------------------	---------	---------------	--------

que corresponde a la composición calculada del trivanadato anhidro. Este es de color rojo.

Existe un tercer trivanadato, continúa Lachartre, también anhidro, ya descrito por Ditte, que es la variedad amarilla cristalizada y que se obtiene por ebullición de una disolución acuosa de divanadato. Se opera cómodamente en un balón calentado en baño de cloruro cálcico, se separa por filtración el trivanadato formado y la disolución filtrada se somete nuevamente a ebullición. Después de tres precipitaciones sucesivas, las aguas madres ya no retienen más vanadio. Los distintos precipitados son idénticos; sus análisis dan valores concordantes con la composición teórica del trivanadato de amonio anhidro. Presenta aspecto de polvo cristalino, de color amarillo-rojizo, constituido por diminutas láminas octogonales, netamente visibles al microscopio.

Y termina Lachartre: En resumen, se conocen tres variedades de trivanadato amónico y cuyas densidades son:

El amarillo, cristalizado anhidro de Ditte	3,029 ± 0,012
El rojo anhidro de Lachartre	2,163 ± 0,09
El rojo con 2 H ₂ O de Lachartre	2,594 ± 0,01

La distinta densidad de los trivanadatos anhidros hizo pensar a Lachartre que eran cuerpos distintos.

Resumiendo los hechos conocidos acerca de los polivanadatos de amonio, podemos establecer dos grupos:

El primero, constituido por los polivanadatos (2 : 1) y (3 : 1), que han sido descritos por numerosos autores y de cuya existencia no hay ninguna duda, aunque respecto al método clásico de obtención del divanadato tenemos que hacer algunas objeciones, según podrá verse en el capítulo correspondiente de la parte experimental. Por lo que respecta al trivanadato amónico anhidro, nada hay que objetar; pero en cuanto se refiere a los trivanadatos hidratados, hemos de hacer notar que no hay completo acuerdo entre los autores, y sobre los cuales también discrepamos, parcialmente.

El segundo grupo de polivanadatos descritos está formado por aquellos cuya relación molar es (3 : 2), (7 : 3) y (5 : 2), que únicamente aparecen en la bibliografía citados por Ditte, el primero, y por Rammelsberg, los otros dos, con la particularidad de que el (7 : 3) lo obtuvo una sola vez. Nosotros no hemos logrado preparar ninguno de los polivanadatos (3 : 2) y (7 : 3), aunque hemos realizado ensayos con tal fin. En cuanto al polivanadato (5 : 2), lo hemos incluido en este grupo por su escasa e imprecisa bibliografía; sin embargo, demostraremos su existencia real y expondremos nuestro propio método de obtención, aportando datos analíticos y gráficos en favor de nuestras afirmaciones. Asimismo explicaremos nuestras objeciones al método de Rammelsberg.

Absolutamente todos los métodos clásicos para obtener polivanadatos de amonio se fundan en la acción del ácido acético sobre las disoluciones de metavanadato amónico. Sólo encontramos en la bibliografía un estudio realizado acerca de la acción de los ácidos minerales sobre el metavanadato

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

amónico, debido a Lachartre⁴¹. Este autor trabajó con los ácidos nítrico, sulfúrico y clorhídrico, y llegó a la conclusión de que los dos primeros, cualesquiera que sean las proporciones y condiciones experimentales, originan vanadatos ácidos de amonio no definidos, cuya composición varía según la acidez del medio en que se forman y no pasa del ácido vanádico hidratado como se creía. Determinó la composición de los precipitados o la formación de productos solubles, cuyas disoluciones precipitó por ebullición. Comprobó, mediante lavados muy minuciosos y prolongados, que las pequeñas cantidades de amoníaco encontrado forman parte de la molécula y no corresponden simplemente a trazas del agua de lavado, retenidas por el producto. Estos vanadatos son pulverulentos, rojos o rojo-pardos, poco solubles en agua. Examinados al microscopio, aparecen constituídos por fragmentos no cristalinos pero de aspecto completamente homogéneo. Esta homogeneidad, su composición variable y su contenido en ácido creciente con la concentración del ácido mineral en la disolución de que provienen, le llevaron a suponer que estos cuerpos son disoluciones sólidas de ácido vanádico en un vanadato de amonio.

La acción del ClH forma precipitados heterogéneos, con porciones verduzcas y de composiciones muy dispares. Es evidente que en presencia de un gran exceso de ClH intervienen los fenómenos de reducción, pues el pentóxido de vanadio es un oxidante fuerte; produciéndose combinaciones cloradas de los óxidos inferiores de vanadio, V_2O_4 , por ejemplo, lo que explica la presencia de las partículas verduzcas.

Nosotros hemos empleado el ácido nítrico con resultados marcadamente opuestos a los obtenidos por Lachartre. Precisamente nuestros métodos de preparación de los isopolivanadatos de amonio se basan en la acción del ácido nítrico, convenientemente diluido y valorado, sobre el metavanadato amónico, según la técnica que detallaremos en las páginas siguientes.

Por lo que pueda tener de relación con la obtención de isopolivanadatos de amonio, vamos a dar algunas notas referentes a los trabajos de Jander-Jahr^{13 y 14} acerca de la preparación de isopolivanadatos de sodio, potasio, magnesio, calcio, estroncio y bario. En la obtención de las sales de sodio toman como punto de partida el ortovanadato sódico que preparan disolviendo V_2O_5 en la cantidad teórica de una disolución de NaOH exenta de carbonato. A volúmenes iguales de la disolución resultante le añaden distintos volúmenes de una disolución de ácido perclórico de concentración conocida.

Para obtener los polivanadatos de potasio preparan previamente disolu-

ciones 1/20 molar en vanadio disolviendo la cantidad pesada de metavanadato potásico a las que, siguiendo una técnica similar a la empleada en la obtención de la sal sódica, añaden ácido acético 1 m.

En la obtención de los isopolivanadatos de magnesio, calcio, estroncio y bario, comienzan preparando previamente cuatro disoluciones de metavanadato sódico 1 m para cada caso (para el bario, seis), a las que añaden el volumen de ácido acético 0,5 m necesario para que resulten unas relaciones molares $H^+ / VO_3Na = 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8$. A las disoluciones acidificadas les añaden volúmenes medidos de disolución 0,2 m de los correspondientes nitratos. De las mezclas resultantes se cristalizan las sales del siguiente modo: la de magnesio, por adición de acetona; la de calcio, concentrando al vacío; la de estroncio, espontáneamente al cabo de cierto tiempo, y la de bario, difícilmente soluble, cristaliza inmediatamente. Lavan los cristales con agua, acetona, y los analizan.

Las disoluciones alcalinas y neutras de vanadato sódico conteniendo de 0 a 1,9 moles de ClO_4H por mol de VO_4Na_3 permanecen incoloras, sin excepción, y sus composiciones responden sucesivamente al orto-, piro- y metavanadato. Las disoluciones que contienen 2 ó más moles de ClO_4H por mol de VO_4Na_3 se colorean primeramente de rojo muy oscuro, que pronto se vuelve rojo-anaranjado permanente, mientras que en las disoluciones alcalinas la coloración amarilla producida al añadir el ácido desaparece pronto. De todas estas disoluciones, dentro de un amplio campo de $[H^+]$, les cristaliza siempre sorprendentemente la misma sal rojo-anaranjado intenso en pequeñas láminas hexagonales con bordes desgastados o en finos romboedros. La composición de los vanadatos resultantes da una relación $V_2O_5 : ONa_2 = 5 : 3$, cuya fórmula sería $5 V_2O_5 \cdot 3 ONa_2 \cdot aq$. Las disoluciones con más de 2,75 moles de ClO_4H por mol de VO_4Na_3 son inestables; dejadas largo tiempo, se forma una costra microcristalina en las paredes del vaso, consistente en pentóxido de vanadio hidratado.

Jander y Jahr¹⁴ afirman que por acidificación de una disolución diluida de VO_3K fría se separa casi instantáneamente un precipitado cristalino, formando unas láminas de precioso color oro brillante, cuya composición depende no sólo de la concentración en vanadio y del pH, sino también de la velocidad de adición del ácido, del modo de agitación y de la temperatura del sistema, condiciones difícilmente reproducibles. A partir de la composición de tales precipitados no se puede sacar ninguna conclusión acerca del tipo de anión vanádico existente en disolución. De la disolución de vanadato potá-

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

sico acidificada, cuando alcanza el equilibrio estable, cristalizan tres polivanadatos bien definidos, cuyas relaciones molares $V_2O_5 : OK_2$, con la acidez creciente, toman sucesivamente los valores (5 : 3), (5 : 2) y (6 : 2). De las disoluciones cuyo contenido en ácido acético está por debajo de 0,8 moles por mol de VO_3K , cristaliza el polivanadato potásico (5 : 3); entre 0,8 y 1,0 moles, cristaliza el polivanadato (5 : 3), o el (5 : 2), o una mezcla de ambas sales; y de las disoluciones más ácidas aíslan el polivanadato (6 : 2).

En una de sus experiencias, con un contenido en ácido acético equivalente a 1 mol de ácido por 1 mol de VO_3K , aislaron una sal cuya composición analítica dio la relación $V_2O_5 : OK_2 = 5 : 2,68$ y que consideraron como polivanadato (5 : 3), cuando muy bien pudiera ocurrir que se tratara del isopolivanadato potásico (2 : 1), que ya habían descrito numerosos autores, entre los cuales se halla Rosenheim, y que consideraron como un hexavanadato. Esta es precisamente la sal cuya formación no observaron Jander y Jahr en ninguno de sus experimentos, en contra de los resultados de Düllberg, Rosenheim, Guiter y Souchay, entre otros.

Jander y Jahr destacan la gran concordancia de propiedades físicas y químicas de los tres polivanadatos que obtuvieron. Así: presentan la misma coloración rojo-anaranjada, la misma forma cristalina y relativamente poca solubilidad. Es característico su comportamiento frente a las bases y ácidos: se disuelven lentamente en las primeras y con bastante rapidez en los ácidos, ambos de concentración 2 N. Establecen, de modo irreprochable, que de una disolución de vanadato potásico acidificada, esperando solamente hasta que alcance el equilibrio, cristalizan sólo tres isopolivanadatos distintos, que destacan claramente de la gran cantidad de tipos de sales mencionadas en la bibliografía antigua.

Consideran a las sales separadas de disoluciones débilmente ácidas como derivadas del ácido pentavanádico: $V_5O_{16}H_4K_3 \cdot aq$ y $V_5O_{16}H_5K_2 \cdot aq$, y al otro polivanadato, aislado de las disoluciones fuertemente ácidas, lo consideran como pentavanadato de vanadán-potasio.

Jander y Jahr¹³ prepararon los polivanadatos de magnesio, calcio y estroncio, por adición del correspondiente nitrato a disoluciones de metavanadato potásico acidificadas con ácido acético. Entre 0,2 y 0,8 moles de ácido por mol de VO_3Na cristaliza siempre el compuesto $5V_2O_5 \cdot 3OSr \cdot aq$; sin embargo, siempre contienen pequeñas cantidades de polivanadato de sodio (5 : 3). De la disolución cuyo contenido en ácido acético responde a la rela-

ción $H^+ / VO_3Na = 0,2$ separaron el metavanadato de estroncio, $V_2O_5 \cdot OSr \cdot aq$.

Para obtener el polivanadato de bario, los mismos autores prepararon seis disoluciones análogas de VO_3Na acidificadas con cantidades crecientes de ácido acético de modo que responden a las relaciones $H^+ / V = 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8 - 1,24 - 1,64$. A cada una de estas disoluciones le añaden 250 cc. de una disolución de $(NO_3)_2Ba$ 0,2 m, formándose un precipitado cristalino amarillo naranja casi homogéneo. El análisis de estos precipitados les llevó a decir que de las disoluciones conteniendo 0,2 a 0,6 moles de ácido por mol de metavanadato se separa el polivanadato $5 V_2O_5 \cdot 4 OBa \cdot aq$; de las que contienen 0,8 y 1,64, aislaron el $4 V_2O_5 \cdot 3 OBa \cdot aq$, y para la relación $H^+ : V = 1,24$, el $3 V_2O_5 \cdot 2 OBa \cdot aq$.

Obsérvese la diferencia de comportamiento del ácido acético con respecto al ClO_4H , pues mientras que del primero llegaron a añadir hasta 1,60 moles de ácido por mol de metavanadato alcalino sin que la sal cristalizada pasara del trivanadato (en el caso de las sales de potasio), cuando añaden hasta 0,85 moles de ClO_4H por mol de metavanadato, en el caso de las sales de sodio, siempre obtienen el isopolivanadato de sodio (5 : 3); pero por encima de 0,85 moles de ClO_4H por mol de VO_3Na , las disoluciones se vuelven inestables, depositando una costra microcristalina que Jander y Jahr dicen que consiste en pentóxido de vanadio hidratado.

Encontramos raro que del isopolivanadato (5 : 3) se pase directamente a V_2O_5 hidratado, en el caso del sodio, sin que se forme ningún tipo intermedio de polivanadato, pues, como les ocurrió a los mismos autores con las sales de potasio y como nos ha ocurrido a nosotros en los isopolivanadatos de amonio, aparecen otras especies intermedias tales como el (2 : 1), (5 : 2), etc.

También tenemos motivos sobrados para dudar de que las condiciones de obtención de los distintos isopolivanadatos sean difícilmente reproducibles, según afirmaron Jander y Jahr¹⁴, y más bien creemos que a ellos les pasó desapercibida la formación de otros isopolivanadatos, tal vez por no precisar los campos de pH en que se forma cada uno de ellos, como hemos fijado nosotros en el caso de los isopolivanadatos de amonio, con ayuda del electrodo de vidrio.

Es curioso que con 0,8 y con 1,64 moles de ácido acético por mol de VO_3Na obtuvieron Jander-Jahr el polivanadato de bario (4 : 3), mientras que con 1,24 moles de ácido por mol de metavanadato, cantidad intermedia a las dos anteriores, se les formó el polivanadato de bario (3 : 2), con un mayor

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

contenido en pentóxido de vanadio. Por similitud de comportamiento con el ácido pentavanádico frente a un exceso de iones hidrógeno o hidroxilos, consideran estas sales de bario como pentavanadatos, pero para poder formularlas como tales admiten que algo de vanadio se halla en forma de catión dioxi-vanadio (V), resultando por consiguiente una mezcla de pentavanadatos $(V_5O_{17})H_4(VO_2)Ba_2$. No indican los autores el pH de las disoluciones que dan origen a estas sales, y, por lo tanto, no podemos saber si esta región de pH es o no favorable para la transformación del anión vanadato en el catión dioxi-vanadio (V).

PARTE EXPERIMENTAL

CAPITULO IV

MEDIOS Y METODOS DE TRABAJO

En nuestros trabajos hemos utilizado productos químicamente puros y reactivos para análisis. El metavanadato de amonio usado ha sido de las casas D. B. H. y Probus, recristalizado y analizado en el laboratorio. El ácido acético concentrado ha sido de dos marcas: Probus, químicamente puro, y Merck, para análisis, con una concentración del 90 %, previamente valorados. Los ácidos minerales usados han sido puros, diluidos y perfectamente valorados. Lo mismo podemos añadir acerca de los reactivos que hemos utilizado en los análisis de los productos obtenidos. Además de valorarlos debidamente con la substancia patrón apropiada cada vez que se preparaban de nuevo, los hemos contrastado con el metavanadato amónico puro usado en nuestras experiencias, alcanzando para dicha sal unas relaciones $V_2O_5 : O(NH_4)_2$ que oscilan entre 0,995 y 1,008.

Métodos de síntesis

Por una parte, hemos seguido el método general descrito en la bibliografía, consistente en acidificar con ácido acético, en mayor o menor cantidad, una disolución acuosa de metavanadato amónico. En el método clásico, la disolución de VO_3NH_4 era saturada y caliente. Nosotros hemos añadido el ácido acético en caliente y en frío. No solamente hemos trabajado con ácido concentrado, sino también con el diluido.

Pero el método que más nos ha servido de base para nuestras investigaciones es totalmente original y consiste en la acción de los ácidos minerales diluidos (nítrico y perclórico) sobre una suspensión acuosa de metavanadato amónico, en proporciones adecuadas y a temperatura ordinaria. La técnica

general de este método ha sido: Colocamos en un vaso o matraz que permita una agitación vigorosa, una suspensión acuosa de metavanadato amónico, o sea, vanadato de amonio (1 : 1), del 3 al 5 % en peso de metavanadato. Calculamos el volumen de ácido diluido de concentración conocida, estequiométricamente necesario para que se forme el polivanadato que vamos a preparar. Ponemos dicho ácido en una bureta. Introducimos un agitador mecánico en el vaso o matraz, lo ponemos en marcha y comenzamos la adición del ácido, gota a gota, a una velocidad moderada tanto más lenta cuanto mayor sea su concentración. Para un ácido de concentración entre 2 N y 3 N, la velocidad aproximada más adecuada ha sido de 1/2 cc. por minuto. Terminada la adición, se continúa la agitación durante 1/4 de hora, como mínimo. Entonces se filtra para separar el inevitable precipitado rojo que, en mayor o menor proporción, siempre se forma durante la acidificación.

El aislamiento del producto sólido a partir de las disoluciones anaranjadas más o menos intensa, según los casos, se ha verificado por los tres caminos siguientes: a) Precipitando con un volumen de alcohol del 95 %, aproximadamente doble que el volumen de disolución a precipitar, lavando con alcohol de la misma graduación y secando al aire libre resguardado del polvo o en desecador de cloruro cálcico o ácido sulfúrico. b) Evaporando espontáneamente, filtrando, lavando y secando los cristales obtenidos, como en el apartado a). c) Concentrando al baño maría o de aire, en estufa eléctrica regulada por par termoelectrónico de control automático, a temperatura de unos 50° C.

Siempre que la sustancia aislada lo ha permitido, la hemos recristalizado disolviéndola en agua destilada, y en algunos casos hemos realizado tres precipitaciones sucesivas con alcohol, redisolviendo cada vez el precipitado en agua después de eliminar totalmente el alcohol.

Medición del pH

Antes de precipitar con alcohol o siempre que lo hemos juzgado interesante hemos tomado lectura del pH de las disoluciones. Para ello hemos utilizado un medidor de pH de la casa Beckman, modelo H-2, con electrodo de vidrio de la misma marca.

Métodos analíticos

En la determinación del vanadio hemos utilizado tres métodos: el volumétrico clásico previa reducción con sulfuroso de la disolución acuosa del vanadato acidificada con SO_4H_2 , expulsión del sulfuroso en exceso por ebullición, pasando simultáneamente corriente de CO_2 y posterior oxidación de la sal de vanadilo formada, con MnO_4K 0,1 N, en caliente. El potenciométrico, realizando la reducción de la disolución sulfúrica de vanadato con un exceso de SO_4Fe 0,1 N valorado diariamente, determinando el sulfato ferroso en exceso mediante el MnO_4K 0,1 N con un potenciómetro EtCo. Pero el que más hemos utilizado ha sido el gravimétrico, calcinando suave y directamente una muestra pesada del producto sólido, teniendo en cuenta que se trata de sales amónicas y que por debajo del rojo se descomponen totalmente perdiendo el agua y el amoníaco, y dejando un residuo de V_2O_5 puro. Este método nos ha dado excelentes resultados.

El amoníaco ha sido determinado volumétricamente por el método clásico de destilación mediante adición de disolución de NaOH a la del vanadato y recogiendo el destilado en un exceso de SO_4H_2 0,1 N y determinando después este exceso con NaOH 0,1 N, exento de carbonatos y con rojo de metilo como indicador, o sea, el mismo que utilizamos para valorar la disolución de NaOH con la de SO_4H_2 0,1 N.

El agua la hemos calculado por diferencia.

Los resultados analíticos que damos en cada caso son el promedio de varias determinaciones concordantes.

CAPITULO V

ACCION DEL ACIDO ACETICO SOBRE EL VANADATO AMONICO (1 : 1)

En este capítulo expondremos la labor investigadora que hemos realizado acerca de la acción del ácido acético sobre el metavanadato amónico. Estableceremos los tres apartados siguientes:

a) Acción del ácido acético concentrado sobre las disoluciones acuosas de metavanadato amónico, en caliente.

b) Acción del ácido acético diluído, de normalidad conocida, sobre las disoluciones acuosas de metavanadato amónico, en caliente.

c) Acción del ácido acético diluído, de normalidad conocida, sobre las disoluciones acuosas de metavanadato amónico, a temperatura ambiente.

a) Acción del ácido acético concentrado.

Son muchos los autores que han estudiado la acción del ácido acético sobre las disoluciones acuosas de metavanadato amónico. Berzelius³⁹, Von Hauer²⁶, Ditte²⁸ y Guyard³⁸ en el siglo pasado obtuvieron por este procedimiento el isopolivanadato de amonio (2 : 1), llamado en la bibliografía divanadato amónico; posteriormente, en 1924, Lachartre⁴¹, en un trabajo dedicado al estudio de los vanadatos de amonio, llegó a los mismos resultados, afirmando que el isopolivanadato de amonio (2 : 1) solamente se origina en las disoluciones de metavanadato amónico por acción del ácido acético en proporción calculada. En el año 1941, Guiter¹⁵, en una tesis doctoral dedicada al estudio de los vanadatos de los metales alcalinos, alcalino-térreos y otros, observó la formación del mismo isopolivanadato de amonio (2 : 1), por acción del ácido acético sobre el metavanadato amónico, dentro del intervalo de pH comprendido entre 3,5 y 6,8.

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

Conviene hacer resaltar que todos los autores antiguos describen sus métodos de preparación con falta absoluta de precisión en lo referente a las condiciones experimentales (las condiciones que no precisan y debían precisar son: temperatura, concentración del ácido acético, cantidad del mismo añadida, velocidad de adición, etcétera). Así podemos destacar que generalmente añaden ácido "hasta que la intensidad de la coloración roja que toma la disolución de metavanadato al añadir las primeras gotas ya no aumenta más, o hasta que el posible precipitado rojo inicialmente formado se redisuelve". De todos ellos, los menos imprecisos son Lachartre y Guiter; sin embargo, ninguno de los dos fija la concentración del ácido que emplearon ni la temperatura a que realizaron la adición. Lachartre considera como la acidificación más favorable para preparar una disolución de divanadato amónico, aquella que oscila entre 0,7 y 1,4 moles de ácido por mol de metavanadato amónico, aproximadamente.

En nuestro trabajo hemos observado los procesos de cristalización de isopolivanadatos de amonio; fijando con precisión las condiciones experimentales, haciendo variar el pH dentro de un amplio intervalo y utilizando cantidades de ácido acético que en muchos casos exceden con mucho a la indicada por la ecuación:



de la que resulta la relación $H^+ : V = 1 : 2 = 0,5$.

Nuestros resultados son completamente diferentes de los que han observado los autores que nos precedieron en condiciones que podemos calificar de análogas, aun cuando la falta de precisión de sus descripciones nos impide calificar de idénticas en la mayor parte de los casos. Por ejemplo, revisando el método recomendado por Lachartre para la obtención del divanadato y respetando meticulosamente todas sus indicaciones, hemos podido comprobar que el polivanadato que se forma es el (5 : 3), según veremos más adelante.

En las Tablas 2 y 3 recopilamos todos los datos numéricos referentes a nuestras experiencias, y se observará que cuando añadimos hasta dos moles de ácido acético por mol de metavanadato amónico, o sea cuatro veces el estequiométricamente necesario para preparar el divanadato amónico, obtenemos siempre un isopolivanadato de amonio, de fórmula $5 V_2O_5 \cdot 3 O(NH_4)_2 \cdot 6 H_2O$.

Este compuesto todavía no había sido descrito en la bibliografía, si bien

eran conocidos los de sodio, potasio, calcio, etcétera. Nosotros lo hemos aislado siguiendo distintos procedimientos, tales como: precipitación con alcohol, o evaporación espontánea de la disolución acética original, o concentración de la disolución a temperatura suave entre 50 y 60° C. También lo hemos recristalizado, previa disolución en agua de cualquiera de los precipitados obtenidos por adición de alcohol. Los cristales, de forma rómbica, pueden verse en las fotografías que acompañamos y se conservan indefinidamente sin sufrir alteración en recipiente cerrado, habiendo comprobado que es uno de los isopolivanadatos de amonio más estables en disolución acuosa, puesto que, como veremos, las disoluciones de otros se transforman en éste.

Solamente a partir de una adición de ácido acético en cantidad de 3 moles de ácido por mol de metavanadato empiezan a formarse en la disolución mezclas de polivanadatos constituidas esencialmente por dos isopolivanadatos de amonio: el (5 : 3) y el (2 : 1). Y cuando la proporción de ácido acético añadido alcanza la relación $H^+ : V = 11$, comienza a formarse el isopolivanadato de amonio (2 : 1) puro, con un rendimiento bajo debido a la separación de un precipitado rojo durante el proceso de acidificación.

Este precipitado rojo empieza a producirse cuando la relación $H^+ : V$ rebasa el valor 0,50 correspondiente a la cantidad estequiométricamente necesaria de ácido para dar el isopolivanadato de amonio (2 : 1). Lachartre, hasta una relación $H^+ : V = 1,4$, obtuvo sólo pequeñas cantidades de precipitado rojo insuficientes para el análisis, mientras que a nosotros se nos ha formado en cantidades superiores a las necesarias para hacer las debidas determinaciones, a partir de una relación $H^+ : V = 0,69$. La experiencia resumida en la fila 7 de la Tabla 2 es totalmente idéntica a la 6, con la única diferencia de que en ésta añadimos el ácido todo de una vez, mientras que en la 7 lo agregamos poco a poco y agitando. Así quedó demostrado que la adición rápida del ácido provoca la formación instantánea de una mayor cantidad de precipitado rojo que si se añade lentamente. Por lo demás, los resultados son exactamente los mismos en ambos ensayos. En ninguno de los dos casos hemos analizado el precipitado rojo, simplemente porque no lo creímos necesario; pero incluso en la experiencia número 7, a pesar de que se formó mucha menos cantidad (como unas 4 ó 5 veces menos), había más que suficiente para el análisis: La composición de estos precipitados rojos es variable, y solamente el que hemos separado en la experiencia número 3 responde aproximadamente al isopolivanadato de amonio (3 : 1) anhidro. Desde luego su color rojo es notablemente más claro que el de los precipitados separados en los

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

ensayos que le siguen en la tabla. Indudablemente tales productos rojos son mezcla de algún isopolivanadato de amonio, de relación $V_2O_5 : O(NH_4)_2$ igual o superior a 3, y algo de pentóxido de vanadio, en proporción variable, que depende de la concentración del ácido y de la velocidad con que es añadido.

Nuestras anteriores afirmaciones se basan en las experiencias resumidas en las Tablas 2 y 3. Después describiremos otra serie de ensayos efectuados añadiendo el ácido acético diluido sobre la disolución caliente de metavanadato amónico y otra con el mismo ácido diluido, en frío. Los resultados alcanzados en todas ellas son idénticos a los que hemos obtenido con el ácido acético concentrado hasta la relación $H^+ : V = 3$; es decir, en todos los casos en que por añadir ácido acético diluido no hemos pasado de $H^+ : V = 3$, se nos ha formado el isopolivanadato $5 V_2O_5 \cdot 3 O(NH_4)_2 \cdot 6 H_2O$. Los datos numéricos correspondientes a estos ensayos pueden verse más adelante, en las Tablas 4 y 5.

Después de describir estas experiencias con toda clase de detalle, expon-dremos un procedimiento adecuado y perfectamente reproducible para prepara-r el isopolivanadato de amonio (5 : 3). En cuanto a un método eficaz para obtener el isopolivanadato de amonio (2 : 1) que permita su reproducción de un modo sencillo y con buen rendimiento, hablaremos en el capítulo corres-pondiente a dicho polivanadato.

Isopolivanadato de amonio (5 : 3)

TABLA 2

Experiencias	VO ₃ NH ₄ en g.	Agua en g.	Ac. acético		H ⁺ : V	Temp. de adición	Ppdo. rojo	pH inicial	Aislamiento
			N	cc.					
1	16	500	8,875	8	0,52	65° C	nada	—	(1)
2	10	250	8,875	5	0,52	65° C	muy poco	—	(2)
3	20	300	9,32	12,70	0,69	ebull.	poco	5,12	(2)
4	21	300	16,05	12,60	1,13	ebull.	bastante	4,50	(2)
5	24	400	9,32	36,50	1,66	ebull.	Idem	4,25	(2)
6	12,60	220	16,05	13,25	1,97	85° C	Poco	4,50	(2)
7	12,60	220	16,05	13,25	1,97	85° C	Muy poco	4,35	(2)
8	12	200	9,32	33,60	3,10	ebull.	Mucho	3,90	(2)
9	10 (3)	35	9,32	35,40	3,86	24° C	—	3,25	(1)
10	21	300	16,05	63	5,64	ebull.	Mucho	3,70	(2)
11	14	200	16,05	84	11,25	ebull.	Mucho	3,45	(2)
12 a	21	300	16,05	189,25	16,9	ebull.	10 g.	3,05	(2)

(1) El producto sólido ha sido aislado por cristalización directa.

(2) El producto sólido ha sido aislado por precipitación con alcohol.

(3) En esta experiencia el punto de partida ha sido el isopolivanadato de amonio (5 : 3), en vez del metavanadato amónico; pero la cantidad de ácido acético responde a la relación H⁺ : V = 3,86, calculada como si hubiéramos partido de VO₃NH₄.

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

TABLA 3

Experiencias	Compos. ppdo. rojo			Compos. de la sal cristalizada			
	V ₂ O ₅	O(NH ₄) ₂	V ₂ O ₅ O(NH ₄) ₃	V ₂ O ₅	O(NH ₄) ₂	H ₂ O	V ₂ O ₅ : O(NH ₄) ₂ : H ₂ O
1	—	—	—	77,65	13,17	9,18	5 : 2,96 : 5,97
2	—	—	—	77,11	13,01	9,88	5 : 2,94 : 6,48
3	90,85	8,76	2,97	77,49	13,20	9,31	5 : 2,98 : 6,06
4	85,29	7,60	3,21	77,30	13,18	9,52	5 : 2,98 : 6,20
5	87,25	8,16	3,06	77,40	13,18	9,42	5 : 2,98 : 6,14
6	—	—	—	77,69	13,08	9,23	5 : 2,94 : 5,99
7	—	—	—	77,42	13,16	9,42	5 : 2,98 : 6,13
8 a	84,86	7,37	3,29	78,30	11,57	10,13	5 : 2,58 : 6,55
4) 8 b	—	—	—	77,13	12,57	10,30	5 : 2,84 : 6,74
4) 8 c	—	—	—	78,78	11,32	9,90	5 : 2,51 : 6,35
9	—	—	—	77,64	13,04	9,32	5 : 2,94 : 6,06
10	84,86	7,46	3,25	78,10	12,10	9,80	5 : 2,70 : 6,34
11	84,99	7,00	3,47	77,87	11,33	10,80	5 : 2,54 : 7,00
12 a	84,93	6,73	3,61	78,23	11,20	10,57	5 : 2,50 : 6,82
5) 12 b	—	—	—	78,32	11,31	10,37	5 : 2,52 : 6,69
Calculado para 5 V ₂ O ₅ · O(NH ₄) ₂ · 6 H ₂ O				77,48	13,31	9,21	5 : 3 : 6

(4) Las experiencias números 8-b y 8-c son la primera y segunda fracciones, respectivamente, obtenidas al redissolver en agua el precipitado anaranjado procedente de la experiencia 8-a, dejando evaporar libremente la disolución.

(5) La sal analizada en la experiencia 12-b procede de la recrystalización del precipitado obtenido con alcohol en experiencia 12-a.

A continuación vamos a describir detalladamente las experiencias resumidas en las Tablas 2 y 3. Se han realizado un total de doce experiencias, variando de unas a otras la cantidad proporcional de ácido añadido.

Experiencia número 1.—Disolvemos el metavanadato amónico calentando hasta total disolución. Filtramos en caliente y, manteniendo la temperatura entre 60 y 70° C, añadimos ácido hasta que no se intensifica más la coloración.

ción. El ácido añadido representa una relación $H^+ : V = 0,52$, o sea prácticamente la cantidad estequiométrica necesaria para dar el isopolivanadato de amonio (2 : 1). Filtramos y dejamos en un cristizador al aire libre y resguardado del polvo.

Como al cabo de 18 días todavía no ha cristalizado, concentramos al baño maría no pasando de $47^{\circ} C$, durante 3 horas. Al día siguiente, concentramos otras 4 horas; y al otro día ya hay cuatro o cinco cristales, uno de ellos como de 1 cm. aproximadamente. Otro día más, y aparecen muchos cristales pequeños. Por una parte separamos los cristales grandes mediante unas pinzas. Son de color rojo y forman tablas rómbicas. Los secamos entre papel de filtro y los dejamos en un vidrio de reloj en desecador de SO_4H_2 . Por otra parte separamos los cristales pequeños por filtración, los lavamos con ácido acético concentrado y luego con alcohol. Una vez secos, los analizamos.

Resultado

			Media
V_2O_5 (potenciométrico)	78,81	78,86	78,83 %
$O(NH_4)_2$	13,08	13,18	13,13 %

Relación molar $V_2O_5 : O(NH_4)_2 = 1,72 \sim 5 : 3$

El filtrado de aguas madres sigue cristalizando, y, transcurridos 14 días, o sea 35 desde su preparación, separamos los cristales que han depositado y los reunimos con los grandes procedentes de la primera cristalización, para después recrystalizarlos.

Nuevamente dejamos el filtrado para que nos dé más cristales, y al cabo de 16 días, es decir, el 51 desde que se preparó la disolución original, separamos los abundantes cristales formados. En el mismo vaso que los contiene, los lavamos con agua destilada. Los pasamos a un filtro y repetimos dos veces más el lavado con agua. Los dejamos en desecador de SO_4H_2 , y cuando están secos los pulverizamos, nuevamente los guardamos en el desecador y finalmente los analizamos.

Resultado

			Media
V_2O_5	77,54	77,72	77,71 %
$O(NH_4)_2$	13,18	13,16	13,17 %

Relación $V_2O_5 : O(NH_4)_2 = 1,69 \sim 5 : 3$

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

Pulverizamos la mezcla de cristales grandes y pequeños procedentes de la primera y segunda fracciones de cristalización, los disolvemos en la mínima cantidad de agua a temperatura ambiente y filtramos. Llegamos al duodécimo día y concentramos el filtrado al baño maría, a 45° C, manteniendo esta temperatura durante 2 horas. Cuando se forma un principio de cristalización lo dejamos enfriar, y, transcurridos 3 días (15 desde su redisolución) apreciamos la formación en el fondo del vaso de una costra amarilla, ligeramente anaranjada, mientras queda el líquido con una coloración roja limpia. Decantamos éste a otro vaso, y 20 días después (35 en total) ya hay bastantes cristales de color rojo de dicromato. Vertemos las aguas madres, secamos los cristales entre papel de filtro y los guardamos en desecador de SO₄H₂. Al cabo de unos 12 días, pulverizamos estos cristales, los lavamos con poca agua destilada a 10° C, desecamos en presencia de ácido sulfúrico y analizamos.

Resultado				Media
V ₂ O ₅	78,03	77,74	78,04	77,93 %
O (NH ₄) ₂	13,16			13,16 %

Relación = 1,70 ~ 5:3

Experiencia número 2. Disolvemos el VO₃NH₄ y filtramos en caliente. Después de la adición del ácido se han producido unos pequeños copos rojos que en un principio creímos que eran de ácido vanádico, pero que análisis posteriores de productos separados en circunstancias similares han demostrado que se trata de polivanadatos superiores de amonio, poco solubles.

Aquí realizamos la separación del producto sólido por distinto camino. Añadimos a la disolución un volumen de alcohol del 85 %, dos o tres veces mayor que el suyo. Inmediatamente se forma abundante precipitado amarillo. Después de una hora de reposo filtramos y redisolvemos en unos 85 cc. de agua destilada para proceder a reprecipitarlo. Quedó un pequeño residuo insoluble. Filtramos y volvemos a precipitar con alcohol en las mismas condiciones. Lavamos el precipitado con un poco de alcohol absoluto, secamos en desecador de SO₄H₂ y analizamos. El producto seco es de color anaranjado.

	Resultado			Media
V_2O_5	77,15	77,10	77,09	77,11 %
$O(NH_4)_2$	13,05	12,97		13,01

Relación molar $V_2O_5 : O(NH_4)_2 = 1,70 \sim 5 : 3$

El residuo de la gravimetría que dio el 77,09 % de V_2O_5 lo determinamos potenciométricamente dándonos el 77,15 %, en perfecto acuerdo.

Ahora redisolvemos el sobrante de los análisis en la mínima cantidad de agua, filtramos y dejamos evaporar espontáneamente, al abrigo del polvo. Cuando llevaba 8 días en estas condiciones, ya se habían formado algunos cristales, que separamos por filtración y los lavamos con alcohol del 90 %. Una vez secos, los pulverizamos y mezclamos bien.

	Análisis			Media
V_2O_5	77,63	77,86	77,53	77,74 %
$O(NH_4)_2$	13,01	12,87	13,10	13,00

Relación molar = $1,72 \sim 5 : 3$

En el filtrado de aguas madres aparecen, al cabo de 2 días, un poso amarillo en el fondo y sobre él unos hermosos cristallitos rojos, de tamaño reducido, pero que, dejados 3 días más, se ven aumentar. Su color y aspecto son idénticos a los obtenidos en la experiencia anterior.

Experiencia número 3.—Disolvemos el VO_3NH_4 en el agua calentando. Cuando empieza la ebullición todavía queda un poco de VO_3NH_4 sin disolver, y al momento se disuelve todo. Apartamos el vaso de la llama e inmediatamente agregamos de una vez todo el ácido acético anotado en el lugar correspondiente de la tabla. Esto representa 0,69 moles de ácido por mol de metavanadato amónico. Instantáneamente se colorea de rojo. Agitamos y en seguida comienza a formarse un precipitado rojo coposo. Los roces de la varilla con las paredes del vaso se aprecian pronto porque quedan marcados por rayas de precipitado anaranjado. Cuando está fría la disolución, medimos su pH, dando el valor 5,12. Entonces filtramos a la trompa. El precipitado rojo

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

es heterogéneo. Lo lavamos con unos 600 cc. de agua, en varias veces, y el precipitado se homogeniza con el lavado. Luego, lavamos con alcohol, secamos y analizamos. Su color rojo es más claro que en otras ocasiones, apreciándose una tendencia hacia el rosa.

Análisis

			Media
V ₂ O ₅	90,75	90,94	90,85 %
O (NH ₄) ₂	8,76	8,76	8,76

Relación molar = 2,97

Calculado para el trivanadato amónico anhidro: V₂O₅, 91,29; O (NH₄)₂, 8,71. Nuestro resultado se aproxima mucho a la composición del trivanadato amónico anhidro. Lachartre describió un trivanadato anhidro, de color rojo como éste, que obtuvo por deshidratación en vacío sobre ácido sulfúrico del dihidrato de la misma sal. Según hemos dicho en la revisión bibliográfica, él opina que es distinto de la variedad amarilla descrita.

La disolución acética roja la precipitamos con un volumen doble de alcohol del 95 %, vertiendo éste sobre aquélla. Después de un cuarto de hora de reposo, filtramos a la trompa, lavamos con alcohol, secamos al aire libre y analizamos.

Resultado

			Media
V ₂ O ₅	77,51	77,48	77,49 %
O (NH ₄) ₂	13,27	13,12	13,20 %

Relación molar = 1,68 ~ 5 : 3

Experiencia número 4. La relación H⁺ : V = 1,13. Esta es aproximadamente la proporción óptima para obtener el divanadato amónico puro, según Lachartre.

Después de unos segundos de ebullición, la disolución queda ligeramente turbia debido al VO₃NH₄ en exceso. Apartamos la disolución de la llama e inmediatamente añadimos el ácido, todo de una vez, y agitamos. Pronto se forma algo de precipitado rojo. La disolución tiene pH = 4,50 a tempera-

CLAUDIO GUILLEM MONZONÍS

tura ordinaria de 30° C. Filtramos a la trompa. Lavamos el precipitado con unos 300 cc. de agua destilada, a temperatura ordinaria; luego, con otro volumen igual de agua alrededor de 60° C, y finalmente con unos 20 cc. de alcohol del 95 %. Una vez seco, lo analizamos.

Resultado

			Media
V ₂ O ₅	85,32	85,26	85,29 %
O (NH ₄) ₂	7,63	7,56	7,60 %

Relación molar = 3,21

Precipitamos cuantitativamente la disolución acética, en la forma expuesta en los anteriores experimentos. El abundante precipitado anaranjado que se ha separado, da los siguientes resultados analíticos:

			Media
V ₂ O ₅	77,31	77,28	77,30 %
O (NH ₄) ₂	13,21	13,14	13,18 %

Relación molar = 1,68 ~ 5 : 3

Experiencia número 5. Relación H⁺ : V = 1,66.

En el momento de empezar a hervir se disuelve todo el VO₃NH₄. Rápidamente le añadimos el ácido todo de una vez, agitamos y en seguida se separa el precipitado rojo en mayor abundancia que en los experimentos anteriores. El pH de la disolución es 4,25. Filtramos, lavamos el precipitado rojo con agua a temperatura ambiente hasta que sale totalmente incolora. A pesar de estos lavados, el precipitado presenta en su parte inferior en contacto con el papel de filtro una delgada película de producto amarillento. Tal vez se trate de algo de trivanadato anhidro insoluble. Procuramos no mezclarla con el resto de precipitado, aunque es difícil evitarlo debido a que parcialmente ya se ha mezclado.

Análisis

			Media
V ₂ O ₅	87,23	87,26	87,25 %
O (NH ₄) ₂	8,15	8,18	8,17 %

Relación molar = 3,06

Experiencia número 7. Repetimos el experimento anterior con las mismas proporciones de sustancias y a la misma temperatura; pero añadiendo el ácido poco a poco y agitando. Ahora se ha formado mucho menos precipitado, alrededor de una quinta parte. La disolución acética tiene $\text{pH} = 4,35$. La precipitamos con 380 cc. de alcohol y obtenemos 11 gramos de producto anaranjado. Verificamos una segunda precipitación con alcohol, previa disolución en agua del producto procedente de la primera precipitación. Ahora tenemos 10 gramos de sustancia seca. Nuevamente redisolvemos en agua, dando una disolución de $\text{pH} = 6,25$. Realizamos una tercera precipitación con alcohol, lavamos el precipitado y, una vez seco, lo analizamos.

Análisis			Media
V_2O_5	77,47	77,37	77,42 %
$\text{O}(\text{NH}_4)_2$	13,06	13,26	13,16 %

Relación molar = 1,68 ~ 5 : 3

Experiencia número 8. Relación $\text{H}^+ : \text{V} = 3,10$, es decir, más del séxtuplo del ácido necesario para la obtención del divanadato.

El VO_3NH_4 se disuelve a ebullición, quedando apenas un poco sin disolver. Añadimos inmediatamente todo el ácido y se produce abundantísimo precipitado rojo análogo al de otras experiencias. La disolución a temperatura ambiente (20° C) ofrece un $\text{pH} = 3,90$. Filtramos en embudo corriente de vidrio, lavamos el precipitado rojo con 400 cc. de agua destilada y a continuación con 75 cc. de alcohol del 85 %. Secamos al aire del ventilador. El precipitado es rojo granate.

Análisis			Media
V_2O_5	84,84	84,88	84,86 %
$\text{O}(\text{NH}_4)_2$	7,37		7,37 %

Relación molar = 3,29

El líquido rojo resultante de la acidificación lo vertemos sobre unos 500 cc. de alcohol del 85 %; después de unos minutos de reposo, filtramos a

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

la trompa, lavamos con 100 cc. de alcohol, secamos al ventilador, pulverizamos y analizamos.

Análisis		Media	
V ₂ O ₅	78,35	78,26	78,30 %
O (NH ₄) ₂	11,51	11,63	11,57 %

Relación molar = 1,94

Por primera vez la composición determinada de los precipitados anaranjados se aproxima a la composición teórica del divanadato. Se aprecia una pequeña diferencia con la composición calculada para el divanadato amónico puro, por lo cual creemos que más bien debe ser una mezcla de isopolivanadatos (5 : 3) y (2 : 1), con una mayor cantidad del segundo. Con el fin de comprobar nuestra suposición, disolvemos el producto anaranjado sobrante del análisis (unos 8 gramos) en 36 gramos de agua. A temperatura ambiente (20° C) no se disuelve todo, por lo que introducimos el vaso solamente unos segundos en agua tibia y rápidamente se aclara el líquido. La lectura tomada del pH es 5,20; o sea, más ácido que la disolución acuosa de isopolivanadato de amonio (5 : 3) y menos ácido que la del divanadato puro, como veremos después. Filtramos y exponemos el filtrado al aire del ventilador para acelerar la evaporación. Al cabo de una y media horas comienza la cristalización. Los cristales observados al microscopio forman tablas prismáticas aparentemente exagonales. Guardamos el cristizador en el armario al abrigo del polvo. Durante 3 días la cristalización ha sido extraordinariamente lenta, a pesar de que cada día pasaba unas 2 horas bajo la acción acelerante del aire del ventilador. Filtramos para separar esta primera fracción de cristales, que lavamos con alcohol. Son de color rojo y algunos recuerdan a los que ya conocemos de experiencias anteriores.

Análisis		Media	
V ₂ O ₅	77,34	76,91	77,13 %
O (NH ₄) ₂	12,57	12,57	12,57 %

Relación molar = 1,76

Dejamos el filtrado de aguas madres en el armario para continuar su cristalización, y, en contraste con el proceso de separación de la primera porción, al día siguiente se había evaporado casi a sequedad, habiéndose depositado muchísima mayor cantidad de cristales rómbicos, rojo-anaranjados, menos intensos que la primera fracción. Algunos cristales aparecen con sus bordes ennegrecidos o muy oscuros. Separamos con unas pinzas los cristales totalmente limpios, sin bordes ennegrecidos; los secamos entre papel de filtro, los lavamos con alcohol, volvemos a secar, los pulverizamos y analizamos al cabo de 2 ó 3 días, durante los cuales han estado al aire protegidos del polvo.

Análisis

			Media
V ₂ O ₅	79,07	78,48	78,78 %
O (NH ₄) ₂	11,31	11,34	11,32 %

Relación molar = 1,99

Estamos, pues, ante un isopolivanadato de amonio (2 : 1), sin preocuparnos, de momento, por su contenido en agua. A la vista de lo ocurrido durante el proceso de cristalización y de los resultados analíticos alcanzados, deducimos que nuestra hipótesis es cierta, o sea, que el precipitado separado mediante adición de alcohol era una mezcla constituida por un poco de polivanadato (5 : 3) y una mayor proporción de divanadato. Esto explicaría satisfactoriamente ese período de lentitud en la cristalización desde que se inició hasta que filtramos, y la rapidez en la segunda parte del proceso. En nuestra opinión, esto se debe a la diferencia de solubilidad entre ambos componentes de la mezcla. Cuando la disolución alcanzó su estado de saturación respecto al primero de los isopolivanadatos citados, comenzó la cristalización; una vez separada toda esta sal, de la cual hay poca cantidad, viene un intervalo sin cristalización, hasta que llegamos al punto de saturación del isopolivanadato de amonio (2 : 1), algo más soluble que el otro compuesto, en cuyo momento se reanuda la formación de cristales. Seguramente cuando realizamos la filtración ya habíamos sobrepasado este segundo punto, y, por tanto, algo de divanadato se había separado también, como nos lo demuestra la composición analítica del producto resultante, con un mayor contenido en V₂O₅ que el isopolivanadato (5 : 3). Tengamos en cuenta que la escasa cantidad de esta substancia existente en la mezcla no permite una cristalización fraccionada

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

perfecta. En cambio, en la segunda fracción, ya obtenemos el isopolivanadato (2 : 1) puro.

Por consiguiente, sólo con una cantidad exagerada de ácido acético respecto al metavanadato en disolución logramos formar algo de divanadato, impurificado por el isopolivanadato (5 : 3), menos ácido que él.

Experiencia número 9. En esta experiencia partimos de una disolución concentrada de isopolivanadato de amonio (5 : 3) a la que añadimos ácido acético 9,32 N, en cantidad calculada como si se partiera de metavanadato amónico y que responde a la relación de 3,86 moles de ácido por mol de metavanadato.

Partimos de 10 gramos de isopolivanadato de amonio (5 : 3) cristalizado, que disolvemos en 35 grs. de agua. A la disolución resultante le añadimos primeramente 25,40 cc. de dicho ácido, poco a poco y agitando. Su pH es 3,20 a 24° C. Dejamos la disolución en un cristizador, exponiéndola al aire del ventilador, y, cuando se ha evaporado algo, añadimos los restantes 10 cc. de ácido. El pH es 3,25. Continúa bajo las mismas condiciones de evaporación y se forman varios hermosos cristales rojos y limpios. Al día siguiente se ha impurificado con algo de precipitado rojo. Separamos cuidadosamente los cristales rojos con unas pinzas, evitando la contaminación del precipitado rojo amorfo. Los secamos entre papel de filtro y los pulverizamos.

Análisis

			Media
V ₂ O ₅	77,65	77,64	77,64 %
O (NH ₄) ₂	13,04		13,04 %

$$\text{Relación molar} = 1,70 \sim 5 : 3$$

Experiencia número 10. Relación H⁺ : V = 5,64, o sea 11 veces la cantidad de ácido estequiométricamente necesario para obtener divanadato.

La disolución de VO₃NH₄ hierve y todavía queda un pequeño exceso sin disolver. En este ensayo hemos duplicado la proporción de ácido con respecto al ensayo número 8. La técnica ha sido la misma. El precipitado rojo es idéntico, pero en mayor cantidad. La disolución, a 30° C, tiene pH = 3,70. En el lavado del producto rojo empleamos 700 cc. de agua, en diversas porciones, y unos 60 cc. de alcohol. El producto ha sido secado al aire libre, y el análisis se realizó 2 días después.

Análisis

			Media
V ₂ O ₅	84,95	84,77	84,86 %
O (NH ₄) ₂	7,44	7,48	7,46 %

Relación molar = 3,25

El precipitado obtenido por adición de alcohol al filtrado rojo es menos abundante que en el ensayo anterior. Su análisis da los siguientes resultados:

			Media
V ₂ O ₅	78,29	77,91	78,10 %
O (NH ₄) ₂	12,16	12,04	12,10 %

Relación molar = 1,85

Estos resultados ratifican nuestra afirmación de que el divanadato amónico puro no puede obtenerse fácilmente y con buen rendimiento por medio de la acción del ácido acético sobre las disoluciones acuosas saturadas a ebullición del metavanadato amónico.

Experiencia número 11. Relación H⁺ : V = 11,25.

La disolución de VO₃NH₄ se preparó saturada a ebullición. La adición del ácido provocó la formación de abundantísimo precipitado rojo, quedando una disolución anaranjada, cuyo pH a temperatura ordinaria es 3,45. Separamos el precipitado rojo por filtración, lo lavamos con 750 cc. de agua destilada, luego con un poco de alcohol, secamos y lo analizamos.

Análisis

			Media
V ₂ O ₅	85,08	84,90	84,99 %
O (NH ₄) ₂	6,98	7,02	7,00 %

Relación molar = 3,47

Por precipitación con alcohol aislamos un producto cristalino anaranjado

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

que filtramos, lavamos, secamos y analizamos 3 días después con los siguientes resultados:

			Media
V ₂ O ₅	78,26	77,49	77,87 %
O (NH ₄) ₂	11,37	11,36	11,36 %

Relación molar = 1,96

Experiencia número 12. Relación H⁺ : V = 16,90.

Seguimos la misma técnica. Cuando añadimos el ácido se forma abundantísimo precipitado rojo, que, una vez separado del líquido, lo lavamos: primero, con 500 cc. de agua a temperatura ordinaria; luego, con 200 cc. a 50° C; después, con 500 cc. más a temperatura ambiente, desconectando la trompa para permitir que el agua pase más lentamente a través del precipitado, y, finalmente, con 100 cc. de alcohol del 95 %. Una vez seco, lo analizamos.

	Análisis		Media
V ₂ O ₅	84,93		84,93 %
O (NH ₄) ₂	6,74	6,73	6,73 %

Relación molar = 3,61

La disolución filtrada cuyo pH a 30° era 3,05, la precipitamos con alcohol en las mismas condiciones que en los experimentos anteriores. Todavía separamos bastante producto anaranjado.

	Análisis		Media
V ₂ O ₅	78,12	76,79	78,35
O (NH ₄) ₂	11,21	11,20	11,20

Si tomamos la media de las determinaciones primera y tercera, la relación molar es 2,00, y con la segunda, 1,96. La relación media sería 1,98.

El peso total de precipitados obtenidos es: 9,4 grs. del anaranjado y 10 grs. del rojo.

El producto anaranjado sobrante del análisis lo disolvemos en 24 cc. de agua a 45° C, dando una disolución roja cuyo pH es 4,75. Filtramos sobre un cristizador que sometemos al aire del ventilador y a la media hora se inicia la cristalización. En estas condiciones estuvo una hora más y lo guardamos en el armario. Tres días después ya hay más cristales. Volvemos a poner frente al ventilador y al cabo de media hora quedan muy pocas aguas madres. Entonces filtramos, lavamos con alcohol y dejamos secar.

Análisis

			Media
V ₂ O ₅	78,35	78,29	78,32 %
O(NH ₄) ₂	11,30	11,33	11,31 %

Relación molar = 1,98

Acción del ácido acético diluído sobre las disoluciones acuosas de metavanadato amónico, en caliente.

En las Tablas 4 y 5 se resumen los datos numéricos relativos a la serie de ensayos realizados con ácido acético diluído, de concentración conocida.

Los resultados obtenidos son idénticos a los que obtuvimos con el ácido acético concentrado bajo las mismas condiciones, con la única diferencia de que con el ácido diluído no se forma ningún precipitado rojo durante el proceso de acidificación.

En estos ensayos hemos añadido hasta el doble de la cantidad relativa de ácido que Lachartre consideró como óptima para preparar divanadato amónico puro y la misma que indicó como apropiada para que se formara el trivanadato amónico dihidratado.

El producto obtenido por precipitación con alcohol en el ensayo 1-a, cuyo análisis dio una composición aproximada al supuesto isopolivanadato de amonio (3 : 2), ha sido recrystalizado en el ensayo 1-b, y los cristales aislados han dado la composición correspondiente al isopolivanadato de amonio (5 : 3).

Los productos que se han aislado en las experiencias 3-a, 3-b y 3-c corresponden a tres fracciones sucesivas de cristalización obtenidas a partir de una misma disolución acuosa del precipitado separado por adición del alcohol a

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

TABLA 4

Ensayos	VO ₃ NH ₄ en g.	Agua en g.	Ac. acético		H ⁺ : V	Temp. de adición	Tiempo de calefac.	pH inicial
			N.	cc.				
I	20	500	2,248	25,35	0,333	84° C	—	6,12
2	20	500	2,248	25,35	0,333	84° C	40 min.	6,31
3	16	250	2,238	30,50	0,50	ebull.	—	—
4	16	250	2,238	30,50	0,50	80° C	—	—
5	24	500	2,316	115	1,30	85° C	—	4,40
6	9,5	200	2,238	46	1,30	85° C	—	4,30
7	14	250	2,316	75,2	1,45	ebull.	—	4,55
8	7	125	2,238	46	1,50	ebull.	—	—
9	20	400	2,248	228	3,00	97° C	10 min. 12 horas	—
10	20	400	2,926	176	3,00	97° C	a 60° C	3,98
11	10	200	2,926	88	3,00	96° C	—	3,98

la disolución acética de vanadatos preparada según se resume en la fila 3 de la Tabla 4 y se detalla en el ensayo número 3 que se describe en las páginas siguientes.

De los resultados obtenidos en esta serie de ensayos deducimos que: Por acción del ácido acético diluido entre 2 N y 3 N, sobre las disoluciones acuosas de metavanadato amónico saturadas a ebullición o próximo a ella, en cualquier proporción hasta 3 moles de ácido acético por mol de metavanadato amónico, se forman exclusivamente dos sales: el isopolivanadato de amonio (5 : 3), que ya hemos descrito al principio de este capítulo, si interrumpimos la calefacción en el momento en que vamos a añadir el ácido, y el iso-

TABLA 5

Ensayos	Aislamiento	Composición de la sal cristalizada			
		V ₂ O ₅	O(NH ₄) ₂	H ₂ O	V ₂ O ₅ : O(NH ₄) ₂ : H ₂ O
I a	(1)	77,16	14,83	8,01	5 : 3,35 : —
I b	(2)	77,86	13,24	8,90	5 : 2,98 : 5,77
2	(3)	91,20	8,83	—	5 : 1,69 : —
3 a	(1) y (2)	78,08	13,26	8,66	5 : 2,97 : 5,60
3 b	(2)	78,25	13,06	8,69	5 : 2,92 : 5,60
3 c	(2)	78,47	13,26	8,27	5 : 2,96 : 5,32
4	(1) y (2)	84,16	13,63	2,21	5 : 2,82 : —
5	(4)	77,40	13,01	9,59	5 : 2,94 : 6,26
6	(4)	77,52	13,25	9,23	5 : 2,99 : 6,00
7	(4)	77,40	13,07	9,53	5 : 2,96 : 6,23
8	(1)	77,87	13,07	9,06	5 : 2,94 : 5,87
9	(3)	90,14	8,66	—	5 : 1,68 : —
10	(3)	90,27	8,60	—	5 : 1,66 : —
11	(5)	77,69	13,08	9,23	5 : 2,94 : 5,99

Composición calculada para		
5 V ₂ O ₅ · 3 O(NH ₄) ₂ · 6 H ₂ O		
: 77,48 - 13,31 - 9,21	5 : 3 : 6	
3 V ₂ O ₅ · O(NH ₄) ₂		
: 91,29 - 8,71 - 0,00	5 : 1,66 : —	

- (1) Precipitación con alcohol.
- (2) Cristalización espontánea.
- (3) Calefacción a temperatura próxima a ebullición.
- (4) Dos o tres precipitaciones sucesivas con alcohol.
- (5) Concentración en estufa a 35° C.

polivanadato de amonio (3 : 1) anhidro, si la calefacción se mantiene por encima de 60° C durante la adición del ácido y se continúa después por un espacio de tiempo, más o menos largo, según la temperatura, como puede

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

verse en la descripción detallada de estos ensayos, que realizamos a continuación:

Ensayo número 1. Este ensayo comprende dos partes: a) hasta el producto obtenido por precipitación con alcohol; y b) la recristalización de este precipitado.

La relación $H^+ : V$ es 0,333, que responde a la cantidad estequiométricamente necesaria para obtener un hipotético isopolivanadato de amonio (3 : 2).

a) Efectuamos la disolución calentando, cosa que se consigue hacia los 84° C. Inmediatamente y desde una bureta añadimos el ácido a chorro, mientras agitamos. Cuando termina la adición, la temperatura es de 78° C. Dejamos enfriar y filtramos. La disolución tiene $pH = 6,12$. Ahora precipitamos cuantitativamente con 1.250 cc. de alcohol del 85 %, filtramos, lavamos y secamos. El precipitado tiene color anaranjado bastante intenso. Después de dos días al aire libre, lo analizamos.

Resultado

			Media
V_2O_5	77,05	77,27	77,16 %
$O(NH_4)_2$	14,85	14,81	14,83 %

Relación molar = 1,49 ~ 3 : 2

Cantidad total de producto obtenido = 18,5 g.

Si nos fijáramos en este único resultado deduciríamos que nos hallamos ante el isopolivanadato de amonio de relación molar 3 : 2 = 1,5, cuya composición teórica para el trihidrato es: V_2O_5 , 77,52; $O(NH_4)_2$, 14,80; H_2O , 7,68. Pero las precipitaciones cuantitativas con alcohol, cuando hay posibilidad de que existan en la disolución a precipitar sustancias distintas, son peligrosas; por lo cual hay que esperar el resultado de la recristalización en agua.

b) Para ello ponemos el sobrante del análisis (17,3 g.) en un vaso, le añadimos 70 cc. de agua destilada y calentamos en baño maría a 35° C, agitando durante algún tiempo. Queda un residuo blanco insoluble que sospechamos será de metavanadato amónico. Filtramos. El pH de la disolución es 5,95. Dejamos evaporar espontáneamente y al día siguiente sometemos al aire del ventilador por espacio de un par de horas y luego lo guardamos en el armario. Al día siguiente hay abundantes cristales, quedando pocas aguas

madres, cuyo pH es 5,48. Estos cristales, una vez separados, lavados y secados en la forma acostumbrada, los analizamos.

Análisis		Media	
V ₂ O ₅	77,83	77,89	77,86 %
O (NH ₄) ₂	13,29	13,19	13,24 %

Relación $V_2O_5 : O(NH_4)_2 = 1,68 \sim 5 : 3$

De los resultados alcanzados en este ensayo deducimos que por precipitación con alcohol habíamos obtenido una mezcla constituida por el isopolivanadato amónico (5 : 3) originado en la reacción del ácido acético con el VO₃NH₄ y un exceso de este último que no había reaccionado. Habiendo sido la precipitación de vanadatos cuantitativa, era de esperar que el análisis diera una relación molar próxima a 1,50, puesto que la proporción de ácido añadido era insuficiente para producir cuantitativamente el isopolivanadato de amonio (5 : 3), y como precisamente era la estequiométricamente necesaria para dar el polivanadato hipotético (3 : 2), debió quedar un exceso de VO₃NH₄ sin reaccionar, el cual contribuye a disminuir la relación molar (5 : 3) que correspondería al isopolivanadato citado, si se hubiera formado en estado puro.

Ensayo número 2. Las cantidades tomadas son exactamente las mismas que en el ensayo 1, pero variamos la técnica del modo siguiente: Preparamos la disolución del VO₃NH₄ a 84° C; mantenemos esta temperatura, y añadimos el ácido, gota a gota, mientras agitamos. La adición duró 20 minutos. Seguimos conservando dicha temperatura, y a los 5 minutos de terminada la adición comienza a enturbiarse la disolución, formándose rápidamente un precipitado anaranjado microcristalino. Transcurrido un cuarto de hora más, filtramos. Lavamos el precipitado con unos 60 cc. de agua. Pronto sale ésta incolora. Luego, lavamos con 20 cc. de alcohol del 95 %, secamos y analizamos.

Análisis		Media	
V ₂ O ₅	91,48	90,92	91,20 %
O (NH ₄) ₂	8,88	8,77	8,83 %

Relación molar = 2,96

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

Calculado para el isopolivanadato de amonio (3 : 1) anhidro: V_2O_5 , 91,29; $O(NH_4)_2$, 8,71. Nuestros resultados concuerdan perfectamente con la composición de este isopolivanadato.

Sometemos el filtrado a nueva calefacción hasta alcanzar los $84^\circ C$, y al cabo de 2 ó 3 minutos de alcanzar dicha temperatura empezó de nuevo a separar un precipitado idéntico al anterior. Continuamos calentando durante 50 minutos; después, enfriamos y filtramos. Lavamos el precipitado como antes. El filtrado es todavía anaranjado y su $pH = 6,31$. De momento lo guardamos y analizamos el precipitado.

Análisis

			Media
V_2O_5	90,97	90,97	90,97 %
$O(NH_4)_2$	8,81	—	8,81 %

Relación molar = 2,95

Al día siguiente, el filtrado ha depositado un precipitado blanco de metavanadato, seguramente el que no reaccionó por falta de acidez y que se mantuvo en disolución mientras estuvo caliente.

Ensayo número 3. Relación $H^+ : V = 0,50$, o sea la estequiométrica necesaria para dar el isopolivanadato de amonio (2 : 1). Este ensayo comprende tres partes: a), b) y c).

a) Preparamos la disolución del VO_3NH_4 a ebullición, le añadimos inmediatamente el ácido a chorro y dejamos enfriar. Una vez a temperatura ambiente ($21^\circ C$), filtramos, aunque no se ha producido ningún precipitado. Al filtrado le agregamos 500 cc. de alcohol del 90 %; dejamos reposar el precipitado formado de 15 a 20 minutos, filtramos a la trompa, lavamos con 50 cc. del mismo alcohol, en cuatro veces, y dejamos secar al aire libre. En total hay 14 g. de producto.

Disolvemos este precipitado en 100 cc. de agua, quedando el líquido un poco turbio; filtramos y calentamos el filtrado al baño maría hasta $54^\circ C$ durante dos horas, alcanzando circunstancialmente $58^\circ C$. Al día siguiente, concentramos por espacio de 2 horas más a $54^\circ C$. Otro día más y sobrenadan algunas impurezas, apareciendo en el fondo del vaso un polvillo amarillento, por lo que filtramos, dejando el vaso en el armario. El quinto día aparece nuevamente polvillo cristalino; y el décimo día ya se han formado algunos cris-

tales, sobre todo en la pared del vaso, fuera del líquido, pues éste suele trepar. El día 14.^o filtramos. Los cristales rojos que habían aumentado de tamaño están pegados a la capa pulverulenta, por lo cual redisolvemos esta mezcla en la menor cantidad posible de agua, filtramos y dejamos cristalizar espontáneamente.

Dieciséis días más tarde, esta última disolución se ha secado casi totalmente, habiéndose formado la consabida costra y los cristales rojos. Escogemos éstos cuidadosamente con unas pinzas, los secamos completamente entre papeles de filtro, los lavamos con alcohol, los pulverizamos y los dejamos secar en desecador de cloruro cálcico.

Análisis

Aquí realizamos dos determinaciones: una por pesada directa de la sustancia y otra por previa disolución y filtración de una muestra pesada, enrasando a 500 cc. y determinando la composición del líquido resultante.

1. ^a	V_2O_5 ...	78,08;	$O(NH_4)_2$...	13,26;	R = 1,686
2. ^a	V_2O_5 ...	0,000726 moles;	$O(NH_4)_2$...	0,000433;	R = 1,676

Tratamos la capa pulverulenta con 100 cc. de agua destilada en 5 ó 6 veces, disolviéndose los residuos cristalinos del producto rojo, pero quedando insoluble la citada costra. Las últimas aguas del lavado salen incoloras. Secamos el vaso con la costra, en la estufa a 47° C durante 2 horas. La pulverizamos y en el mismo vaso volvemos a lavarla con agua, desecando el residuo insoluble en presencia de cloruro cálcico, analizándolo al cabo de 4 días.

Análisis

			Media
V_2O_5 ...	88,59	88,84	88,72 %
$O(NH_4)_2$...	11,53	11,61	11,57 %

Relación molar = 2,196

b) El día 23.^o de iniciada la preparación, separamos los cristales que depositaron las primitivas aguas madres, las cuales también sedimentaron el polvo

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

amarillo. Dejamos el filtrado para que prosiga la cristalización. Lavamos los cristales con muy poca agua, y los secamos en desecador de cloruro sódico.

Análisis

			Media
V_2O_5	78,42	78,08	78,25 %
$O(NH_4)_2$	12,80	13,33	13,06 %

Relación molar = 1,71 ~ 5 : 3

Por otra parte disolvemos 0,653 g. de substancia en agua, filtramos para separar el residuo insoluble, lavamos bien el filtro, aforamos a 250 cc. En el filtro quedó algo de residuo, que secamos en la estufa entre 50 y 60° C.

Análisis del líquido

V_2O_5 ... 0,0004826 moles ; $O(NH_4)_2$... 0,0002924 ; R = 1,65 5 : 3

Análisis del residuo

V_2O_5 82,20 % ; $O(NH_4)_2$ 8,87 % ; R = 2,65

c) De las últimas aguas madres hemos obtenido nuevamente una masa cristalina roja y una capa pulverulenta de color amarillo, como anteriormente. El residuo lo tratamos de idéntico modo, secando después en estufa a 45° C.

Análisis de los cristales

V_2O_5 ... 78,47 % ; $O(NH_4)_2$... 13,26 % ; R = 1,69 ~ 5 : 3

Análisis del residuo

V_2O_5 ... 89,65 % ; $O(NH_4)_2$ 9,38 % ; R = 2,73

Finalmente hemos determinado la composición de las aguas madres después de todas estas cristalizaciones, con el siguiente resultado:

V_2O_5 ... 0,0006803 moles ; $O(NH_4)_2$... 0,0004022 ; R = 1,69 ~ 5 : 3

Ensayo número 4. Idénticas cantidades de productos que en el ensayo 3.

Preparamos la disolución del VO_3NH_4 a ebullición, filtramos en caliente, mantenemos la temperatura a 80°C y entonces añadimos el ácido. La disolución toma color rojo intenso sin que se produzca ningún precipitado. No obstante, filtramos para separar un pequeño sedimento formado ya cuando se enfrió la disolución de metavanadato amónico al filtrarla. Precipitamos el líquido filtrado con alcohol en la forma acostumbrada, obteniendo 13,6 g. de producto anaranjado, que disolvemos en 97 cc. de agua destilada, filtramos y dejamos la disolución en desecador de SO_4H_2 , en el cual hacemos el vacío un rato cada día, sumando en total 48 horas, en 15 días, al cabo de los cuales se ven algunos pequeñísimos cristales, pero sobrenadan unas diminutas partículas, tal vez de polvo o moho. Pasamos la disolución a otro cristalizador que colocamos en otro desecador con SO_4H_2 reciente.

Veintisiete días después, o sea 42 desde que se hizo la preparación, aparecen en el fondo y paredes del recipiente la costra amarilla y sobre ella muchos puntos rojos. Filtramos y dejamos secar la costra, dejando las aguas madres nuevamente en el desecador. La costra es heterogénea; sin embargo, la pulverizamos bien y, una vez seca, la analizamos de dos maneras: una, directa, y otra, previa disolución.

Análisis directo

V_2O_5 84,16 % ; $\text{O}(\text{NH}_4)_2$ 13,63 % ; $\text{R} = 1,77$

Por disolución

Tomamos 1,470 g. de substancia, le añadimos agua, agitamos intensamente, filtramos y lavamos con agua, varias veces, el residuo contenido en el vaso hasta que el agua pasa totalmente clara. Reunimos todos los filtrados, aforamos a 250 cc. y analizamos. La disolución presenta color amarillo débil.

Resultado

V_2O_5 ... 0,00044 moles ; $\text{O}(\text{NH}_4)_2$... 0,0004105 ; $\text{R} = 1,07$

Secamos el residuo en presencia de cloruro cálcico y lo analizamos.

V_2O_5 ... 89,64 ; $\text{O}(\text{NH}_4)_2$... 9,85 % ; $\text{R} = 2,60$

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

Por otra parte, hemos determinado la composición de las aguas madres después de haber separado todos los productos ya analizados, dándonos los resultados siguientes:

V_2O_5 ... 0,0006487 moles ; $O(NH_4)_2$... 0,0003986 ; $R = 1,63$

En todos los análisis de los líquidos se han realizado dos determinaciones por cada componente.

Las aguas madres en el día 51.^o de su existencia presentaban un $pH = 6,3$.

Consecuencia: Los resultados conseguidos en este ensayo nos demuestran que en la costra amarilla que se separa de estas disoluciones de polivanadatos cuando llevan preparadas muchos días, existe una mezcla de metavanadato y de trivanadato amónicos anhidros, explicándose así la inconstancia de las relaciones molares de las costras separadas en el ensayo número 3, dependiendo de la proporción en que se hallan los componentes. Por eso, al tratar con mucha agua hemos logrado disolver parcialmente el metavanadato, debido a su poca solubilidad a temperatura ambiente, mientras que en el residuo insoluble permanece el trivanadato, muy poco soluble, con algo de metavanadato que no pudo disolverse. Probablemente si hubiéramos lavado el residuo con agua caliente, la separación de ambos vanadatos hubiera sido perfecta. En cuanto a la presencia de estos compuestos, creemos que proceden de un desdoblamiento lento del isopolivanadato de amonio (5:3), cuando está mucho tiempo en disolución.

Ensayo número 5.—Relación $H^+ : V = 1,30$.

La adición del ácido se realizó a $85^{\circ} C$ y la temperatura de la disolución al final de la adición fué de $75^{\circ} C$. Dejamos enfriar espontáneamente, alcanzando la temperatura ambiente después de 1 hora y 15 minutos. La disolución acética tiene $pH = 4,40$. Precipitamos con alcohol en la forma acostumbrada. Disolvemos el precipitado en agua dando una disolución que tiene $pH = 6,20$. Reprecipitamos con alcohol siguiendo la misma técnica de siempre. Volvemos a disolver el precipitado obtenido en esta segunda precipitación, dando una disolución de $pH = 6,20$. Repetimos nuevamente la disolución y precipitación con alcohol, y el precipitado obtenido en esta tercera operación, una vez seco, lo analizamos.

CLAUDIO GUILLEM MONZÓNIS

Análisis

				Media
V ₂ O ₅	77,40	77,41		77,40 %
O (NH ₄) ₂	12,98	12,98	13,04	13,00 %
Relación molar = 1,70 ~ 5 : 3				

Una porción de la disolución acética primitiva que dejamos en un vaso al aire libre, cuyo pH inicial era 4,40, al cabo de 9 días sigue teniendo el mismo pH.

Ensayo número 6. Relación H⁺ : V = 1,30.

Las condiciones experimentales son las mismas que en el ensayo anterior, y el pH de la disolución acética resultante es 4,30. Por precipitación con alcohol obtenemos una masa cristalina de color anaranjado idéntica a la de pruebas anteriores. El análisis de este precipitado da los siguientes resultados:

				Media
V ₂ O ₅	76,66	75,77	78,47	76,97 %
O (NH ₄) ₂	13,44	13,32	—	13,38 %

Relaciones extremas $\left\{ \begin{array}{l} 1,68 \\ 1,62 \end{array} \right.$ Relación media = 1,65 ~ 5 : 3

El resto del precipitado lo disolvemos en 30 cc. de agua (4 veces su peso) sometiéndolo a una agitación mecánica intensa por espacio de media hora. Filtramos y reprecipitamos con alcohol. Este segundo precipitado lo lavamos y secamos, primero al aire libre y después en presencia de cloruro cálcico.

Análisis

				Media
V ₂ O ₅	77,30	77,70	77,56	77,52 %
O (NH ₄) ₂	13,28	13,22	—	13,25 %
Relación molar = 1,67 ~ 5 : 3				

La disolución acuosa de este producto tiene pH = 6,30, que conserva al cabo de cuatro días guardada en desecador de SO₄H₂.

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

Ensayo número 7. Se repite exactamente la misma técnica detallada en los anteriores ensayos. Partimos de 250 cc. de agua que saturamos de VO_3NH_4 a ebullición durante 5 minutos. La relación $\text{H}^+ : \text{V}$ es 1,45.

La disolución acética tiene $\text{pH} = 4,55$, no habiéndose formado tampoco ningún precipitado. La disolución acuosa del precipitado obtenido con alcohol presenta $\text{pH} = 6,20$. Verificamos una segunda precipitación con alcohol en las mismas condiciones. Y analizamos este segundo precipitado llegando a los resultados siguientes:

				Media
V_2O_5	77,39	77,42	—	77,40 %
$\text{O}(\text{NH}_4)_2$	13,08	13,04	13,04	13,05 %
Relación molar = 1,696 ~ 5 : 3				

Ensayo número 8. Relación $\text{H}^+ : \text{V} = 1,50$.

El precipitado obtenido con alcohol siguiendo la técnica que hemos detallado varias veces, nos da los siguientes resultados analíticos:

				Media
V_2O_5	77,74	78,01		77,87 %
$\text{O}(\text{NH}_4)_2$	13,08	13,05		13,07 %
Relación molar = 1,707 ~ 5 : 3				

Redisolvemos el producto sobrante del análisis en unas 5 veces su peso de agua, filtramos y guardamos el filtrado en desecador de SO_4H_2 , donde hacemos el vacío de vez en cuando. Transcurridos 23 días, la disolución ha depositado la costra amarillenta que ya hemos observado en numerosas ocasiones cuando las disoluciones acuosas de este isopolivanadato están preparadas muchos días. También se han separado abundantes cristales, quedando muy pocas aguas madres. Extraemos los cristales rojos que secamos entre papeles de filtro y luego en desecador de cloruro cálcico.

Análisis

				Media
V_2O_5	77,98	77,57		77,77 %
$\text{O}(\text{NH}_4)_2$	13,13	13,20		13,16 %
Relación molar = 1,696 ~ 5 : 3				

Ensayo número 9. Relación $H^+ : V = 3,00$, que precisamente responde a la proporción óptima para obtener el isopolivanadato de amonio (3 : 1) dihidratado, según Lachartre.

Calentamos la mezcla de la sal con el agua y cuando alcanza la temperatura de $96-97^{\circ} C$ la disolución es total. Mantenemos la temperatura alrededor de los $90^{\circ} C$ mientras agregamos el ácido desde una bureta, a chorrito y agitando. Terminada la adición, que duró de 8 a 10 minutos, separamos el vaso del fuego. Hacia los 5 minutos de iniciar la adición, comenzó la disolución a enturbiarse precipitando un producto anaranjado brillante. Filtramos, lavamos el precipitado con alcohol y secamos.

Análisis

			Media
V_2O_5	90,09	90,19	90,14 %
$O(NH_4)_2$	8,64	8,68	8,66 %

Relación molar = 2,98

Es evidente que nos hallamos ante un isopolivanadato de amonio (3 : 1) anhidro, pues el 1,20 % que queda indeterminado no alcanza, de mucho, el 2,92 que correspondería a 1 molécula de agua de cristalización. La composición calculada para dicho compuesto anhidro es: V_2O_5 , 91,29; $O(NH_4)_2$, 8,71.

Perseguimos con esta experiencia ver la manera de lograr preparar el isopolivanadato de amonio (3 : 1) dihidratado que describió Lachartre. Como manteniendo la calefacción se deposita la sal anhidra, dejamos la disolución espontáneamente, teniendo $pH = 4,00$ a $30^{\circ} C$. Como al cabo de 2 días nada había ocurrido, entonces calentamos a $82-83^{\circ} C$ y empieza a enturbiarse. Seguimos la calefacción durante media hora. Dejamos enfriar, y, transcurridas 10 horas, filtramos a la trompa, lavamos con agua y después con alcohol, secamos al aire y analizamos.

Análisis

			Media
V_2O_5	90,32	90,12	90,22 %
$O(NH_4)_2$	8,71	—	8,71 %

Relación molar = 2,96

El filtrado de aguas madres, después de la segunda precipitación, es ana-

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

ranjado débil y su pH = 4,15. Sometemos nuevamente a calefacción a la misma temperatura y vuelve a precipitar un producto de idéntico aspecto a los anteriores. Mantenemos la temperatura durante un cuarto de hora y al día siguiente filtramos. El filtrado es amarillo pálido. En total se han obtenido 16,20 g. de producto útil. Teóricamente podían obtenerse 17,03 g., luego se ha alcanzado un rendimiento aproximado al 95 %.

Ensayo número 10. Relación $H^+ : V = 3,00$.

Preparamos la disolución de VO_3NH_4 a 96-97° C. Llegados a este punto, separamos el vaso de la llama y añadimos todo el ácido de una vez, con lo que la temperatura desciende a 85° C. Se enturbió ligeramente, por lo que filtramos. La disolución tiene pH = 3,98 a 50° C.

Colocamos el vaso que contiene la disolución acética de polivanadatos en la estufa a 60° C. Al cabo de una hora o poco más, ya empieza a depositarse precipitado en el fondo del vaso, aunque muy lentamente. Así estuvo toda la noche, y al día siguiente había abundante precipitado, debiendo hacer notar que la temperatura subió a 69° C. El pH de la disolución a 50° C es 4,15. Filtramos, lavamos el precipitado con 250 cc. de agua, en pequeñas porciones; luego, con 50 cc. de alcohol; y secamos al aire libre.

Análisis

			Media
V_2O_5	90,29	90,25	90,27 %
O $(NH_4)_2$	8,63	8,58	8,60 %

Relación molar = 3,005

Sigue quedando indeterminado alrededor del 1 %, probablemente debido al agua de interposición, aunque al mismo proceso de desecación se sometió el producto obtenido con defecto de ácido acético y salió totalmente anhidro.

Volvemos a calentar el filtrado de aguas madres en la estufa a 65°, separándose nuevamente precipitado amarillo brillante. Filtramos. El precipitado no lo analizamos por ser absolutamente idéntico al primero. Precipitamos las aguas madres con un volumen doble de alcohol, con lo que se forma un precipitado anaranjado, que, después de separarlo por filtración, lavarlo y secarlo, lo analizamos.

Análisis

			Media
V ₂ O ₅	77,40	77,48	77,44 %
O (NH ₄) ₂	12,68	12,67	12,675 %

Relación molar = 1,75

Lógicamente debía existir en la disolución, después de tanta calefacción, además del isopolivanadato de amonio (5 : 3), algún otro polivanadato, aunque en poca proporción, al cual se debe el exceso de la relación determinada sobre la teórica 1,666 del isopolivanadato (5 : 3).

Ensayo número 11. Partimos de la mitad del peso de los productos empleados en el ensayo anterior, y, por lo tanto, las proporciones son las mismas.

La disolución de VO₃NH₄ se realiza a 96° C, apartándola de la llama cuando vamos a añadir el ácido. La disolución filtrada y a temperatura ambiente tiene un pH = 3,98. Ahora procedemos a concentrar la disolución calentando en estufa a 35° C, al mismo tiempo que la sometemos al aire del ventilador. Transcurridas 14 horas, se había evaporado a sequedad y el termómetro señalaba 40° C. Se han formado los cristales rojos rómbicos conocidos ya, algunos de 3 ó 4 mm. de arista, aunque algo impuros.

Los pulverizamos, les añadimos 15 cc. de agua y 15 de ácido acético 2,926 N equivalente a un sexto del volumen inicial añadido. Agitamos y filtramos. El filtrado presenta un pH = 4,05. Dejamos evaporar espontáneamente. Pasadas 9 horas, todavía no ha empezado la cristalización, y entonces exponemos el líquido al aire del ventilador. Al cabo de un cuarto de hora ya se inicia la formación de cristales, manteniéndolo en estas condiciones alrededor de 1 hora más. Lo guardamos en el armario protegido del polvo y al día siguiente ya hay abundantes cristales de color rojo, con aspecto idéntico a los que hemos aislado en experimentos anteriores. Filtramos, lavamos con un poco de agua y luego con 20 cc. de alcohol del 95 %. Secamos, pulverizamos bien y 2 días después analizamos.

Análisis

			Media
V ₂ O ₅	77,68	77,71	77,695 %
O (NH ₄) ₂	13,08	—	13,08 %

Relación molar = 1,70 ~ 5 : 3

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

Acción del ácido acético diluido, de concentración conocida, sobre las suspensiones acuosas de metavanadato amónico, en frío (temperatura ordinaria).

Hemos realizado tres experiencias siguiendo una técnica distinta. La poca solubilidad del metavanadato amónico a temperatura ambiente y la notablemente mayor de los isopolivanadatos que se originan en disolución ácida, nos sugirió la idea de añadir el ácido sobre el metavanadato mantenido en suspensión acuosa. Ahora detallamos el camino seguido en estas tres experiencias, pues en el caso de los ácidos minerales, como se verá más adelante, varía un poco.

Técnica: En un recipiente adecuado, bien sea vaso o matraz de más de una boca, colocamos el VO_3NH_4 junto con una cantidad de agua adecuada al peso de sal, dependiendo la proporción de ambas de la cantidad de ácido que vamos a añadir. Por ejemplo, para una relación $\text{H}^+ : \text{V} = 0,333$ hemos tomado 20 g. de metavanadato por 1.000 de agua; en cambio, para la relación $\text{H}^+ : \text{V} = 1$ hemos partido de 20 g. de VO_3NH_4 en 500 de agua. Agitamos la suspensión mecánicamente y vamos añadiendo gota a gota, a una velocidad moderada de medio a dos cc. por minuto, el ácido contenido en una bureta. Terminada la adición, continuamos agitando por espacio de 1 hora, como mínimo. Después filtramos y tomamos lectura del pH de la disolución filtrada. De ésta separamos el producto sólido por dos caminos: o precipitamos con alcohol del 95 %, agregando doble volumen que de disolución, o concentramos en estufa a temperatura suave hasta que empieza la cristalización, continuando después la evaporación espontánea. Las demás operaciones de filtración, lavado, etc., las hemos realizado del mismo modo que en las experiencias descritas anteriormente.

Los datos numéricos referentes a las tres experiencias se hallan resumidos en las Tablas 6 y 7.

TABLA 6

Ensayos	VO ₃ NH ₄ en g.	Agua en g.	Ac. acético		H ⁺ : V	VO ₃ NH ₄ en exceso	pH inicial
			N	cc.			
1	20	1 000	2,248	25,35	0,333	algo	6,30
2	20	500	2,234	76,50	1,00	nada	4,60
3	20	500	2,234	76,50	1,00	nada	4,67

La experiencia número 3 se ha mantenido a pH próximo a 4,50 durante 9 días. El 6.º día tenía pH = 4,75, por lo que le añadimos 15 cc. de ácido acético, bajando el pH a 4,47. En este caso la relación H⁺ : V pasa a ser 1,20.

TABLA 7

Ensayos	Aislamiento	Composición de la sal cristalizada			
		V ₂ O ₅	O (NH ₄) ₂	H ₂ O	V ₂ O ₅ : O (NH ₄) ₂ : H ₂ O
1	(1)	77,26	13,26	9,48	5 : 2,99 : 6,20
2	(1)	77,25	13,24	9,51	5 : 2,99 : 6,21
3	(2)	77,69	13,04	9,27	5 : 2,94 : 6,03

(1) Por cristalización directa.

(2) Por precipitación con alcohol.

En el ensayo 1, como la proporción de ácido añadido era inferior a la estequiométricamente necesaria para preparar el isopolivanadato de amonio (5 : 3), no se disolvió todo el metavanadato amónico de que partimos, a pesar de añadir doble cantidad de agua que en las otras dos experiencias.

Los otros dos ensayos nos demuestran, una vez más, que pese al exceso de ácido añadido sobre la cantidad estrictamente necesaria para obtener el

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

isopolivanadato de amonio (2 : 1), no se origina este compuesto y siempre se produce el isopolivanadato de amonio (5 : 3), que nosotros hemos descrito por primera vez. Como dato curioso hemos de destacar el hecho de que durante uno de los experimentos hemos mantenido el pH aproximadamente constante alrededor de 4,50 por espacio de 9 días, precisamente el mismo pH a que, en disolución nítrica, logramos aislar el isopolivanadato de amonio (2:1), según veremos en el capítulo correspondiente a este isopolivanadato. Todo esto nos indica un comportamiento diferente del ácido acético con respecto a los ácidos minerales, concretamente el ácido nítrico.

Por lo demás los resultados son análogos a los obtenidos por acción del mismo ácido acético sobre las disoluciones acuosas de metavanadato amónico en caliente.

Experiencia número 1. Relación $H^+ : V = 0,333$.

Realizamos la preparación siguiendo la técnica expuesta más arriba, con una velocidad de adición del ácido de 1/2 cc. por minuto y una agitación posterior de 1 y 1/2 horas. No se ha formado nada de precipitado rojo, pero todavía queda algo de VO_3NH_4 sin disolver, por cuyo motivo continuamos agitando durante 12 horas más, sin que se note apenas variación. Pasamos la disolución rojo-anaranjada y el residuo blanco de metavanadato a una cápsula; calentamos en estufa regulada a 50° C durante unas 2 horas. A pesar de ello, aún hay un poco de VO_3NH_4 sin disolver. Filtramos sobre un cristizador y calentamos en la estufa sin pasar de 50°, por espacio de 7 horas. Al día siguiente, el pH a 20° C es 6,30. Como no ha cristalizado todavía, mantenemos otras 7 horas entre 45-50° C. Filtramos y guardamos en el armario. Otro día más y sigue sin cristalizar, sometiéndole entonces al aire del ventilador durante 8 1/2 horas, en cuyo tiempo se han formado muchos cristales rojos, presentando las aguas madres un pH = 6,30, a 20° C. Agitamos los cristales en el seno de las aguas madres, filtramos, lavamos y secamos.

Análisis

			Media
V_2O_5	77,42	77,10	77,26 %
$O(NH_4)_2$	13,26	13,26	13,26 %

Relación molar = 1,668 = 5 : 3

Experiencia número 2. Relación $H^+ : V = 1$, o sea doble de la estequiométricamente necesaria para la obtención del isopolivanadato de amonio (2:1).

La velocidad de adición del ácido es de 2 cc. por minuto, y el tiempo de post-agitación, de 1 hora. Prácticamente se ha disuelto todo el VO_3NH_4 , dando una disolución cuyo pH es 4,60. Después de filtrar, precipitamos con 1 litro de alcohol del 95 % echando la disolución sobre el alcohol. Inmediatamente se forma precipitado cristalino amarillo que, tras un cuarto de hora de reposo, filtramos a la trompa, lavamos con 100 cc. de alcohol, en varias veces, escurrimos bien y secamos. En total hemos obtenido 18 g., que, como la cantidad teórica que podía obtenerse es de 20,08 g., representa un rendimiento aproximado del 90 %.

Análisis

				Media
V_2O_5	77,97	77,44	77,56	77,66 %
$O(NH_4)_2$	12,95	13,11	13,10	13,05 %
Relación molar = 1,70 ~ 5 : 3				

El producto sobrante del análisis lo disolvemos en la mínima cantidad de agua a 60° C (unas 2,5 veces el peso de sustancia). Se disuelve bien y pronto. Filtramos. El filtrado tiene pH = 6,10, a temperatura ambiente (29° C). Dejamos cristalizar espontáneamente. Al cabo de 2 días el pH es 5,90, a 27° C. Tres días más tarde, el pH es 5,95, habiéndose formado la costra amarilla y los cristales rojos de otras ocasiones. Otros 2 días más, y el pH es 5,92. Vertemos las aguas madres a otro vaso y escogemos con pinzas los cristales rojos limpios de costra, los secamos entre papel de filtro, los pulverizamos bien y, una vez secos, los analizamos.

Análisis

			Media
V_2O_5	77,28	77,22	77,25 %
$O(NH_4)_2$	13,27	13,20	13,24 %
Relación molar = 1,67 = 5 : 3			

Pulverizamos la costra junto con los residuos de cristales rojos, la dejamos secar al aire, pasamos luego por un tamiz de 18 mallas / cm.² para separar el polvo fino, que después analizamos.

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

Análisis

	Análisis				Media
V ₂ O ₅ ...	80,90	81,30	81,57	81,03	81,20 %
O (NH ₄) ₂	13,89	13,86	13,83	—	13,86 %
Relación molar =	1,677				5 : 3

Aquí se repite la relación del (5 : 3) para esta costra, pero los porcentajes se diferencian notablemente de la sal hexahidratada. Comparando con los valores calculados para la combinación 5 V₂O₅ · 3 O (NH₄)₂ · 3 H₂O resulta:

	V ₂ O ₅	O (NH ₄) ₂	H ₂ O
Encontrado	81,20	13,86	4,94
Calculado	81,22	13,95	4,83

Sin embargo, más bien creemos que debe ser casual este resultado y debido a una mezcla no definida.

Experiencia número 3. Aquí tomamos exactamente las mismas cantidades de sustancias que en la experiencia anterior y seguimos la misma técnica. La realizamos para mantener el pH alrededor de 4,50. La disolución se guarda en frasco tapado en el armario de la cámara oscura. Las lecturas tomadas del pH diariamente quedan resumidas en la Tabla 8.

TABLA 8

Tiempo en días	0	1/6	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pH	4,67	4,63	4,60	4,62	4,60	4,60	4,60	4,75	4,47	4,48	4,48
Temp. °C	27	27	27	27	27	26	26	26	26	26,5	26,5

El 6.º día, añadimos 15 cc. de ácido acético 2,234 N y como consecuencia el valor del pH desciende.

Transcurridos los 9 días, precipitamos la disolución con 1.150 cc. de alcohol del 95 %, con lo que precipita cuantitativamente. Filtramos a la

trompa, lavamos el precipitado con 100 cc. de alcohol, secamos al aire libre y analizamos.

Análisis				Media
V ₂ O ₅	77,64	77,93	77,51	77,69 %
O (NH ₄) ₂	13,03	13,03	13,05	13,04 %
Relación V ₂ O ₅ : O (NH ₄) ₂ = 1,70 ~ 5 : 3				

Conclusiones: Resumiendo las experiencias realizadas acerca de la acción del ácido acético, tanto concentrado (9 N ó 16 N) como diluído (2 N ó 3 N), sobre el metavanadato amónico, deducimos que:

En las disoluciones acuosas saturadas a ebullición o próximo a ella a las que se han añadido hasta 3 moles de ácido acético por mol de VO₃NH₄, solamente se forman dos isopolivanadatos de amonio: el (5 : 3) cuando se interrumpe la calefacción en el momento en que se va a añadir el ácido, y el (3 : 1) si se continúa calentando por encima de 60° C después de la adición del ácido, tanto menos tiempo cuanto mayor es la temperatura. Así, por ejemplo, cuando se mantiene a unos 84° C, basta 1 hora o poco más para precipitar prácticamente todo el polivanadato existente en disolución. El isopolivanadato de amonio (5 : 3) queda en la disolución roja, de la cual hemos aislado siempre el compuesto 5 V₂O₅ · 3 O (NH₄)₂ · 6 H₂O, por distintos caminos. El isopolivanadato de amonio (3 : 1) se separa durante el proceso de calefacción formando una sal anhidra.

Cuando las disoluciones acuosas de VO₃NH₄ acidificadas contienen más de 3 moles de ácido por mol de metavanadato, comienzan a separarse de la disolución, por precipitación con alcohol, mezclas de polivanadatos de amonio anaranjados constituidas por el (5 : 3) y el (2 : 1), tanto más ricas en el segundo cuanto mayor es la cantidad relativa de ácido añadido, y solamente cuando se añaden 11 moles de ácido por mol de VO₃NH₄, se forma el polivanadato de amonio (2 : 1) puro, que queda en disolución, pero con un rendimiento bajo, a causa de la separación abundante de polivanadatos más ácidos que precipitan.

A partir de la relación H⁺: V = 0,65, que es la estequiométricamente necesaria para preparar el isopolivanadato de amonio (3 : 1), y cuando el ácido que se añade es 9 N o más concentrado, la adición rápida del ácido, una vez se ha interrumpido la calefacción, provoca la precipitación de abundantísimos

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

copos de color rojo oscuro, sobre todo cuando la cantidad de ácido añadido sobrepasa la relación dicha. La composición de estos precipitados rojos varía con la cantidad relativa de ácido que se añade, siendo tanto más ricos en V_2O_5 cuanto más ácida es la disolución que les dio origen. Únicamente el precipitado que se produjo en la disolución que contenía una relación $H^+ : V = 0,69$ presenta un color rojo-rosáceo y cuya composición responde a la del isopolivanadato de amonio (3 : 1) anhidro.

De nuestras experiencias deducimos el siguiente método para obtener isopolivanadato de amonio (5 : 3): Se prepara una disolución acuosa de metavanadato amónico, saturada o casi saturada a ebullición; el recipiente que la contiene se separa de la llama e inmediatamente se le añade una cantidad de ácido acético correspondiente a una relación de 0,4 a 0,5 moles de ácido por mol de VO_3NH_4 . El ácido debe ser más bien 2 N ó 3 N, pues aunque incluso con el ácido 16 N se llega a los mismos resultados, es conveniente emplearlo diluido para evitar la precipitación de copos rojos que pueden formarse durante el proceso de acidificación. Después de la adición del ácido, se deja enfriar la disolución roja resultante hasta temperatura ambiente. Se le añade un volumen doble de alcohol del 95 %, se deja reposar unos 10 minutos, se filtra a la trompa, se lava el precipitado con un poco de alcohol y se deja secar al aire libre, resguardado del polvo. Este precipitado anaranjado se disuelve en la mínima cantidad de agua (basta unas 4 veces su peso) a temperatura ordinaria. Se filtra sobre un cristizador y se deja evaporar espontáneamente, pudiendo acelerar la evaporación con ayuda de un ventilador, por ejemplo. Así se obtienen unos cristales rómbicos, de precioso color rojo.

El producto sólido puede también aislarse concentrando la disolución acética original alrededor de 50° C hasta que se inicie la cristalización, prosiguiendo después la evaporación espontánea. El resultado es el mismo, si bien el primer caso ofrece más garantía de pureza en el producto.

La composición analítica de la substancia que nosotros hemos preparado está perfectamente de acuerdo con la calculada para el isopolivanadato $5 V_2O_5 \cdot 3 O(NH_4)_2 \cdot 6 H_2O$.

Este compuesto se presenta en tablas de forma rómbica con alguno de sus vértices cortados, de modo que en algunos casos aparecen como hexagonales, según puede verse en las figuras 1 y 2. Su color es rojo, muy hermoso. El polvo es anaranjado. Se disuelve fácilmente en agua, dando disoluciones rojas, que cuando están saturadas a temperatura ambiente tienen $pH = 6,25$. Generalmente, en seguida de prepararlas, suelen dar un pH próximo a 7;

CLAUDIO GUILLEM MONZONÍS

pero al poco rato se estabiliza en el punto 6,25. Dentro de la familia de isopolivanadatos de amonio que describimos en la presente memoria, es el menos ácido y el más estable de todos los polivanadatos de amonio solubles, tanto en disolución acuosa como en estado sólido. Las disoluciones acuosas de los demás isopolivanadatos de amonio evolucionan con relativa rapidez hacia este producto, mientras el pH de la disolución crece progresivamente. Es insoluble en alcohol, que lo precipita de sus disoluciones acuosas en forma de un polvo cristalino de color anaranjado.

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

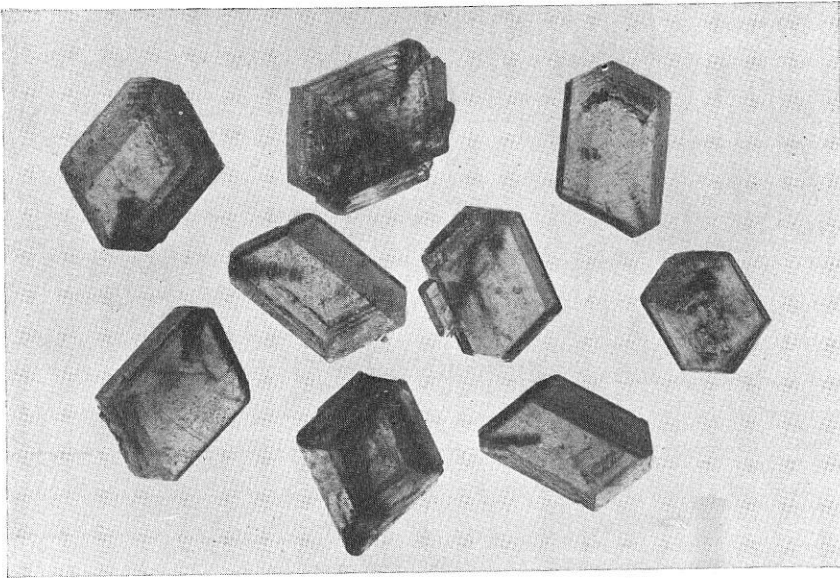


FIG. 1.—Cristales de isopolivanadato de amonio (5:3) aumentados $2\frac{1}{2}$ veces su tamaño

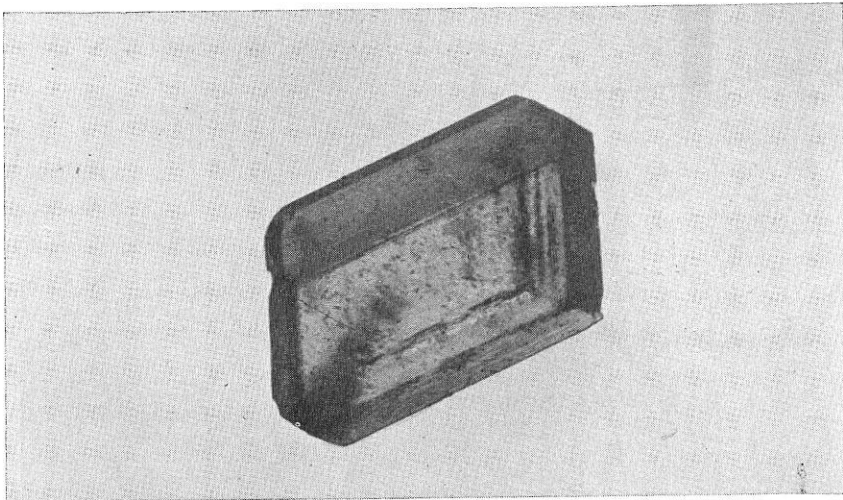


FIG. 2.—Uno de los dos cristales del centro del grupo de la fig. 1, aumentado 6 veces su tamaño

CAPITULO VI

EVOLUCION DEL pH DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DE VANADATO AMONICO (1 : 1) ACIDIFICADAS

Como ya hemos mencionado anteriormente, Guiter observó que si se acidifica con ácido acético o se alcaliniza con amoníaco una disolución acuosa de vanadato amónico (1 : 1), el pH de las disoluciones evoluciona con el tiempo, de modo que se produce un decrecimiento del pH de las disoluciones alcalinizadas y un aumento paulatino del pH en las acidificadas. Aparte de constatar este estrechamiento del intervalo de pH (intervalo inicial 2,2 - 11,5 y final 3,5 - 6,8 al cabo de 11 días), no señala ninguna discontinuidad en dicho proceso. Además sus disoluciones quedan en vaso abierto, produciéndose indudablemente pérdidas de NH_3 y de ácido acético durante la concentración que tiene lugar, lo que enmascara la evolución correspondiente a los procesos de cambio de grado de agregación de los polivanadatos. Para estudiar este proceso evitando la interferencia de estas pérdidas, hemos estudiado el proceso en frascos cerrados, manteniendo la temperatura y el volumen de la disolución constantes, y midiendo no sólo los pH inicial y final, sino la evolución diaria del mismo.

Cuando se produce la cristalización espontáneamente o provocada por adición de alcohol, analizamos los productos formados para identificar los polivanadatos que existen predominantemente en cada zona de pH. En otros casos se analizarán directamente las aguas madres después de haberse separado cristales sobre las paredes de los frascos. Hemos limitado nuestro estudio a los procesos de acidificación del vanadato amónico (1 : 1).

Se han acidificado disoluciones de metavanadato amónico con ácido perclórico, nítrico y acético. Para todas las experiencias se ha partido de la misma cantidad de disolución de vanadato de amonio (1 : 1), variando en

ISOPOLIVANADATOS. DE AMONIO

cada serie (como puede verse en las tablas correspondientes) la cantidad de ácido añadida y por tanto el pH inicial. La concentración de los ácidos empleados y la relación inicial H^+ / V se indican en las tablas. Los frascos se han mantenido a temperatura constante en un termostato alimentado por un tiratrón. Las lecturas de pH se han realizado diariamente mediante un medidor de pH Beckman, modelo H-2, con electrodo de vidrio de la misma marca.

Técnica experimental. Ponemos el vanadato amónico (1 : 1) en suspensión acuosa y vamos añadiendo, gota a gota, a una velocidad de 1/2 cc. por minuto, el correspondiente ácido contenido en una bureta, mientras agitamos fuertemente. Terminada la adición, se continúa la agitación durante un cuarto de hora. Luego, colocamos los frascos bien tapados en el termostato, de modo que el nivel del agua del baño rebasa convenientemente el nivel interior de las disoluciones. Estas se mantienen exactamente como se han preparado, es decir, sin separarles el posible precipitado rojo formado a consecuencia de acciones locales originadas en el lugar de caída del ácido o de la elevada acidez alcanzada en los casos extremos.

Con ácido perclórico

Varias experiencias previas realizadas a temperaturas comprendidas entre 30 y 50° C nos demostraron que el proceso de evolución del pH se acelera extraordinariamente a temperatura superior a 30° C, no permitiendo la observación de cualquier cambio interesante que pudiera tener lugar a temperatura más baja. Por ello hemos elegido las temperaturas de 27 a 30° C en nuestras experiencias.

Hemos realizado dos series de experiencias según describiremos a continuación.

1.^a Serie. Comprende 8 ensayos cuyos datos numéricos aparecen recopilados en la Tabla número 9.

TABLA 9

Frascos		1	2	3	4	5	6	7	8
Agua		200 gramos							
VO_3NH_4		6 gramos (0,05128 moles)							
Acido perclórico	Molaridad	1,050							
	cc.	4,88	9,76	14,64	19,52	24,40	27,66	27,66	29,28
	H ⁺ /V	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,566	0,566	0,60
	pH inicial	6,08	5,55	5,37	4,35	3,18	2,90	2,70	2,50

La temperatura se mantuvo constante a 27° C y todas las lecturas tomadas del pH están anotadas en la Tabla 10.

TABLA 10

Frascos	1	2	3	4	5	6	7	8
Tiempo en días	Valores del pH							
0	6,08	5,55	5,37	4,35	3,18	2,90	2,70	2,50
1	6,10	5,82	5,50	4,82	3,37	3,02	2,90	2,61
2	6,25	5,90	5,66	5,22	3,86	3,35	2,90?	3,20
3	6,25	6,00	5,71	5,50	4,24	3,68	3,60	3,47
4	6,30	6,05	5,77	5,65	4,55	3,85	3,82	3,58
5	6,34	6,10	5,85	5,80	5,05	3,95	3,95	3,85
6	6,35	6,10	5,85	5,80	5,40	4,17	4,20	4,00
7	6,30	6,00	5,85	5,80	5,57	4,35	4,40	4,07
8	6,35	6,10	5,90	5,95	5,80	4,65	4,75	4,27
9	6,30	6,00	5,88	5,90	5,87	—	—	4,40
10	6,30	6,06	5,95	6,00	6,00	—	—	5,00
11	6,30	6,07	6,00	6,05	6,10	—	—	5,00
12	6,30	6,06	6,00	6,05	6,07	—	—	5,25

Evolución del pH de una disolución de metavanadato amónico acidificada, en función del tiempo.

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

La experiencia correspondiente al frasco 8 se continuó por espacio de 5 ó 6 días aumentando el pH paulatinamente hasta llegar al valor 6,30 aproximadamente. Las de los frascos 6 y 7 fueron interrumpidas al cabo de 8 días. Se comprobó que, dejadas a temperatura ambiente (25° C), al cabo de 10 días su pH era 6,30.

En el momento inicial de la experiencia, en los primeros frascos quedaba algo de VO_3NH_4 sin disolver, en menor cantidad a medida que avanzamos en la serie en el sentido de la relación $\text{H}^+ : \text{V}$ creciente. A partir del frasco número 5, ya se ha formado algo de precipitado rojo, tanto más cuanto más bajo es el pH inicial.

En el curso de la experiencia se va separando precipitado amarillo, en forma de escamitas brillantes, en los ensayos 4 y 5 principalmente. En los últimos términos de la serie predomina mucho el precipitado rojo de aspecto amorfo, hasta el punto de que en el frasco 8 quedó la disolución casi agotada de contenido en vanadio y los frascos 6 y 7 con muy poca cantidad de vanadato en disolución.

Después de transcurrido el tiempo señalado en la Tabla 10, filtramos las disoluciones contenidas en los frascos 1 al 5, las cuales presentan un color rojo anaranjado, menos intenso en 1 y 5, lo que cualitativamente nos indica probablemente que la concentración del polivanadato existente en disolución es menor. Reunimos todos los filtrados y concentramos calentando al baño maría a 50° C, separándose unos cristales rojos cuya composición concuerda con la del isopolivanadato de amonio (5 : 3), como era de esperar dado el pH final de todas estas disoluciones, idéntico al que corresponde a las disoluciones saturadas de este isopolivanadato.

Análisis

			Media
V_2O_5	77,58	77,62	77,60 %
$\text{O}(\text{NH}_4)_2$	13,24	13,18	13,21 %

Relación molar = 1,68 ~ 5 : 3

Tomando los valores del pH como ordenadas y el tiempo en días como abscisas, obtenemos las curvas que hemos trazado en la figura 3 y cuya interpretación damos un poco más adelante. De toda la familia de curvas que tenemos en la gráfica se presentan como más interesantes aquellas cuyo pH inicial es más bajo, concretamente las de un valor no superior a 2,50. La inter-

pretación de los puntos singulares en la evolución del pH nos permitió, según veremos después, establecer un método original para preparar el isopolivanadato de amonio (2 : 1).

Interpretación de las curvas

Las curvas presentan cuatro tramos perfectamente diferenciables con tres puntos singulares (**b**, **c** y **d**) situados: el primero, entre pH 2,50 - 2,75; hacia pH 3,50, el segundo, y entre 4,25 - 4,50, el tercero. Los tramos en que se divide la curva son: I, el trozo comprendido entre el punto inicial (**a**) y el punto (**b**); II, que enlaza los puntos (**b**) y (**c**); III, que une los puntos (**c**) y (**d**), y IV, entre el punto (**d**) y (**e**). Los tramos I y III tienen cierta tendencia hacia la horizontal, mientras que las porciones II y IV se aproximan a la vertical.

El tramo I representa un producto originado durante la preparación, de poca estabilidad, como nos demuestra el corto tiempo que se mantiene la disolución a pH tan bajo. En cuanto este compuesto comienza a transformarse en otro polivanadato menos ácido, el pH aumenta rápidamente, estando representado este proceso de evolución por la rama II de la curva. En ella debe existir una mezcla del isopolivanadato que hemos citado como perteneciente a la parte I de la curva y del nuevo compuesto que se origina en la transformación espontánea del primero. El tramo III, con tendencia a la horizontalidad, denota la presencia en disolución de otro isopolivanadato de amonio, menos ácido y más estable que aquél, como nos indica la mayor longitud de este trozo de curva con relación al I, abarcando una duración de cuatro a cinco días, transcurridos los cuales llegamos al punto (**d**), donde empieza la rama IV, con una cierta pendiente al principio, para después tender asintóticamente hacia la horizontal que pasa por el punto 6,30, que es el pH final de la evolución a que llegan las experiencias, siempre que quede en disolución suficiente polivanadato que haga posible la terminación del proceso. Esta última rama nos señala la coexistencia del isopolivanadato correspondiente al tramo III y el producto de su transformación, que, como ya sabemos, es el isopolivanadato amónico (5 : 3). Esa tendencia hacia la asíntota se explica fácilmente, puesto que a medida que el proceso de transformación avanza, disminuye la concentración del primero de los compuestos y la velocidad de conversión se hace cada vez menor hasta anularse.

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

A medida que nos trasladamos hacia zonas de pH inicial más elevado, los puntos singulares se hacen menos acusados. Pronto desaparece el primero y por encima de $\text{pH} = 4,50$ las curvas tienden asintóticamente al pH final 6,30, sin que se observen nuevos puntos singulares. Merece destacarse que los pH iniciales no son función lineal de la cantidad de ácido añadido, sino que se agrupan en conjuntos bien definidos, que abarcan el campo de pH a que se forma fundamentalmente cada uno de los polivanadatos citados.

Todas las sustancias correspondientes a cada tramo horizontal de las curvas han sido aisladas y caracterizadas. De las disoluciones cuyo pH es uno de los valores correspondientes al tramo I hemos aislado el isopolivanadato de amonio $5 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{O}(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{aq}$, al que tal vez podríamos asignarle una constitución de decavanadato $[\text{V}_{10}\text{O}_{30}\text{H}_6](\text{NH}_4)_4 \cdot \text{aq}$, según hemos indicado en la introducción. Pero debemos tener muy en cuenta que esta fórmula solamente es una posibilidad, dentro de la posible multiplicidad de formas de los isopolivanadatos.

Al tramo III pertenece el polivanadato de amonio $2 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{O}(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{aq}$, que en la bibliografía se designa como divanadato amónico y el cual cabría formularlo como hexavanadato $[\text{V}_6\text{O}_{17}\text{H}](\text{NH}_4)_3 \cdot \text{aq}$, conforme a lo que hemos dicho en la introducción.

En la última parte de la curva, después del punto (e), hemos aislado siempre el isopolivanadato de amonio $5 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{O}(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{aq}$, cuya formulación podría ser la de un pentavanadato $[\text{V}_5\text{O}_{16}\text{H}_4](\text{NH}_4)_3 \cdot \text{aq}$. Este compuesto no había sido descrito en la bibliografía, como ya hemos señalado en el capítulo IV, aunque eran conocidos los compuestos con la misma relación molar de sodio, potasio y alcalino-térreos. Es el más estable de todos los polivanadatos de amonio solubles.

Las notables diferencias de pH de las disoluciones acuosas saturadas de cada uno de estos polivanadatos de amonio, así como las de los tramos de las curvas correspondientes a una mínima variación del pH, nos hizo pensar en la posibilidad de que la magnitud molecular o grado de condensación de cada uno de los polivanadatos citados fuera distinto; pero como no hemos realizado ningún trabajo sobre determinación de magnitudes moleculares, nada podemos concluir a este respecto. Solamente a título de posibilidad podríamos pensar que los procesos de transformación ocurridos en el seno de las disoluciones de polivanadatos, mientras evoluciona el pH de las mismas, se desarrollarían según el esquema siguiente, que estimamos probable y que es

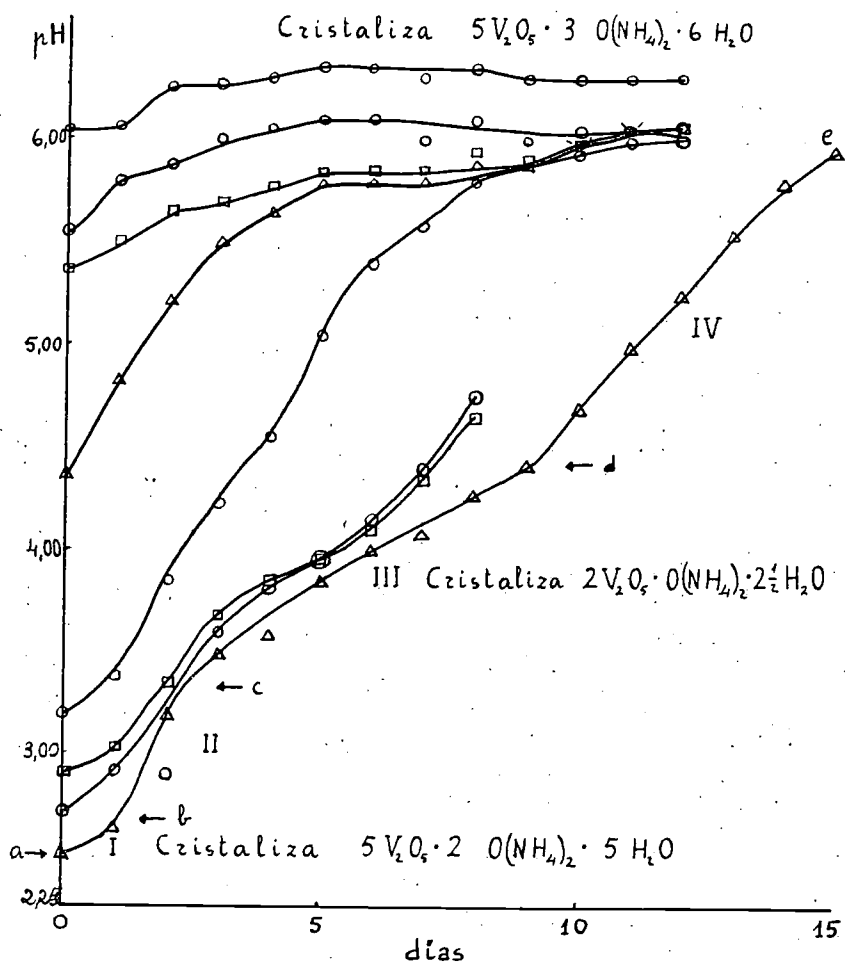


FIG. 3.—Curvas de evolución del pH de las disoluciones acuosas de vanadato amónico (1:1) acidificadas con ClO_4H , en función del tiempo

compatible con las fórmulas que distintos autores han propuesto para los polivanadatos conocidos, y que ya consideramos anteriormente.

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

CUADRO 1

Intervalo de pH	Procesos de transformación propuestos
2,15 - 4,25	$3 [V_{10}O_{30}H_6] (NH_4)_4 \cdot aq \rightleftharpoons 3 [V_6O_{16}] (NH_4)_2 + 2 [V_6O_{17}H] (NH_4)_3 \cdot aq$
4,25 - 6,30	$8 [V_6O_{17}H_4] (NH_4)_3 \cdot aq \rightleftharpoons 3 [V_6O_{16}] (NH_4)_2 + 6 [V_3O_{16}H_4] (NH_4)_3 \cdot aq$
6,30	$2 [V_5O_{16}H_4] (NH_4)_3 \cdot aq \rightleftharpoons [V_6O_{16}] (NH_4)_2 + [V_4O_{12}] (NH_4)_4 + 4 H_2O$

Aunque el isopolivanadato de amonio (5 : 3) es el más estable de los polivanadatos de amonio solubles, sus disoluciones acuosas saturadas o próximas a la saturación a temperatura ordinaria, y dejadas espontáneamente, comienzan a descomponerse lentamente al cabo de cierto tiempo de preparadas (unos 10 días). Si estas disoluciones se preparan en caliente, la descomposición suele iniciarse al segundo o tercer día de su preparación. El proceso de descomposición probablemente puede representarse por el tercer equilibrio del Cuadro 1. Los productos resultantes son el isopolivanadato de amonio (3 : 1) y el vanadato de amonio (1 : 1) anhidro, el primero casi insoluble y el segundo poco soluble. Ambos se separan de la disolución en forma de una costra microcristalina de color amarillo, que nosotros hemos analizado previa separación de sus componentes aprovechando el notable aumento de la solubilidad del vanadato amónico (1 : 1) con la elevación de la temperatura, frente a la casi insolubilidad del polivanadato de amonio (3 : 1) en caliente. El resultado de nuestras determinaciones nos permite afirmar que tal costra está constituida por los citados compuestos. Los detalles experimentales pueden verse en el capítulo V, correspondiente al estudio del isopolivanadato de amonio (5 : 3).

El estudio de estas curvas nos indujo a realizar una serie de experimentos, cuya descripción detallaremos en el capítulo siguiente, y que proporcionan un método original y perfectamente reproducible para preparar el isopolivanadato de amonio (2 : 1) y los demás isopolivanadatos de amonio que describimos en la presente memoria.

2.^a Serie. Esta serie de preparaciones la hemos realizado para comprobar los resultados conseguidos en la anterior, en la zona más ácida. Las condiciones experimentales son las mismas. En la Tabla 11 se hallan resumidos

los datos numéricos correspondientes a estas experiencias. La temperatura a que se han realizado es de 27° C.

TABLA II

Frascos		1	2	3	4	5	6
Agua		200 gramos					
VO ₃ NH ₄		6 gramos (0,05128 moles)					
Ac. per- clórico	N	1,050	1,050	1,050	1,050	1,050	1,050
	cc.	21,97	24,40	25,88	27,35	28,81	30,28
	H ⁺ /V	0,45	0,50	0,53	0,56	0,59	0,62
pH inicial		4,05	3,20	2,88	2,70	2,48	2,35

Los valores del pH en el transcurso de las pruebas están recopilados en la Tabla 12.

Las características de los precipitados son similares a los que se separaron en las preparaciones de la primera serie cuyo pH inicial era análogo. El color de los mismos es anaranjado en los primeros términos de la serie y rojo-pardo tanto más intenso cuanto más hacia las disoluciones de pH más bajo. Las curvas obtenidas se comportan del mismo modo, como puede verse en la figura 4.

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

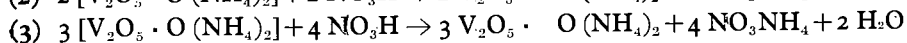
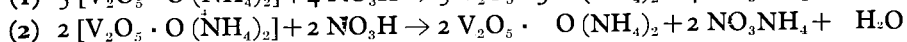
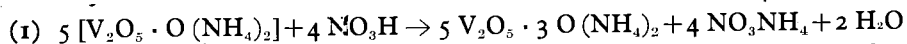
TABLA 12

Evolución del pH de las disoluciones de vanadato amónico (1:1) acidificadas, en función del tiempo.

Frascos	1	2	3	4	5	6
Tiempo en días	Valores del pH					
0	4,05	3,20	2,88	2,70	2,48	2,35
1	4,27	3,35	3,05	2,87	2,65	2,55
2	4,61	3,35	3,08	3,05	2,84	2,85
3	5,03	3,58	3,20	3,70	3,50	3,35
4	5,46	4,30	3,90	4,00	3,82	3,70
5	5,60	4,58	4,02	4,20	4,00	3,90
6	5,80	5,02	4,24	4,50	4,38	4,15
7	5,90	5,40	4,40	4,80	4,67	4,30
8	6,00	5,74	4,70	5,25	5,12	4,58
9	6,05	5,85	5,05	5,58	5,52	4,82
10	6,12	6,08	5,46	5,85	5,85	5,12
11	6,20	6,18	5,80	6,07	6,10	5,45
12	6,23	6,24	6,05	6,15	6,20	5,85
13	6,24	6,25	6,15	6,25	6,25	5,96

Acidificación con ácido nítrico

Primeramente hemos realizado dos series de tres experiencias cada una con la proporción de agua y VO_3NH_4 idéntica a las experiencias con ácido perclórico. La cantidad de ácido añadido en cada una de ellas responde a la estequiométricamente necesaria para preparar los isopolivanadatos de amonio (5:3), (2:1) y (3:1) según las ecuaciones de reacción siguientes:



De estas ecuaciones deducimos las respectivas relaciones molares ácido/vanadio que son: 2:5 = 0,40; 1:2 = 0,50 y 2:3 = 0,666.

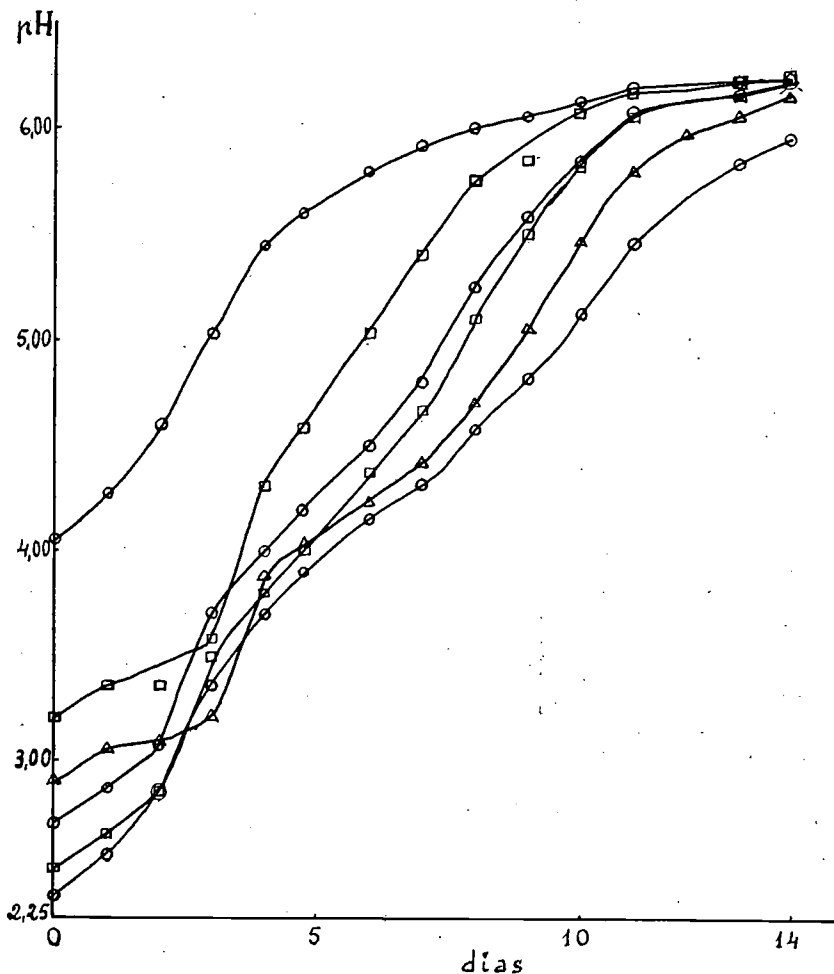


FIG. 4.—Curvas de evolución del pH de las disoluciones acuosas de vanadato amónico (1:1) acidificadas con ClO_3H , en función del tiempo

Los primeros ensayos tuvieron por objeto investigar la acción del ácido nítrico diluído sobre las disoluciones de metavanadato amónico. Las dos series se han preparado según nuestra técnica, que ya hemos descrito anteriormente, y luego las disoluciones se han mantenido en las siguientes condiciones: las preparaciones de la 1.^a serie se han guardado en un mismo dese-

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

cador en presencia de ácido sulfúrico y al cual se ha hecho el vacío de 5 a 8 horas diarias; las de la 2.^a serie se han conservado al aire libre, resguardadas del polvo, y manteniendo el pH aproximadamente constante mediante adiciones de ácido cuando ha sido necesario.

1.^a Serie. Los datos numéricos se recogen en la Tabla 13.

TABLA 13

Vasos	VO ₃ NH ₄ en g.	Agua en g.	Ac. nítrico		H ⁺ /V	pH inicial	pH antes de introducirlas en el desec.
			N	cc.			
1	6	200	2,678	7,64	0,40	5,48	5,56 a 22 h.
2	6	200	2,678	9,58	0,50	4,30	4,80 a 15 h.
3	6	200	2,678	12,74	0,666	2,40	2,85 a 20 h.

Terminada la preparación, los vasos permanecen unas horas al aire libre, indicadas en la Tabla 13, antes de introducirlos en el desecador. En el número 1 hay un poco de VO₃NH₄ sin disolver; en el 2, algo de precipitado rojo y un poco de VO₃NH₄, que al cabo de 15 horas ya se ha disuelto, y el 3 solamente tiene precipitado rojo.

En la Tabla 14 reseñamos los pH medidos diariamente, las temperaturas y las horas que ha estado funcionando la trompa de agua.

En el curso de las experiencias se ha ido separando algo de precipitado amarillo brillante de polivanadato amónico (3 : 1) en todas ellas. En la tercera se formó un precipitado rojo amorfo abundantísimo, con algo del producto brillante.

Al cabo de 12 días filtramos las tres disoluciones separadamente y procedemos a precipitarlas con alcohol en la forma acostumbrada. Como resultado

TABLA 14

Tiempo en días	Vaso 1	Vaso 2	Vaso 3	Temperatura amb.	Horas de vacío
	Valores del pH				
0	5,48	4,30	2,40	28° C.	—
1	5,56	4,80	2,85	28	—
2	—	4,95	—	28	—
3	5,68	—	3,38	29	6
4	5,68	5,35	3,52	29	5
5	—	5,50	—	29	—
6	5,80	—	3,73	28	—
7	5,93	5,83	3,90	28	—
8	6,00	6,00	4,00	28	8
9	5,93	6,10	4,00	28	8
10	6,13	6,00	4,23	28,5	7
11	6,05	6,22	4,15	28	5
12	—	6,17	—	27	7

obtenemos dos precipitados anaranjados correspondientes a las disoluciones 1 y 2, más abundante el primero; de la tercera se separó muy poco precipitado amarillo limón.

Análisis primer precipitado

			Media
V ₂ O ₅	77,23	77,42	77,32 %
O (NH ₄) ₂	12,81	12,92	12,86 %
Relación molar = 1,72 ~ 5 : 3			

Análisis segundo precipitado

			Media
V ₂ O ₅	76,93	76,85	76,89 %
O (NH ₄) ₂	12,95	12,95	12,95 %
Relación molar = 1,70 ~ 5 : 3			

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

Análisis tercer precipitado

Como la escasez de sustancia no permite hacer determinaciones por pesada directa, lo analizamos del siguiente modo: Disolvemos todo el precipitado recogido y aforamos a 250 cc.; tomamos 50 cc. de dicha disolución para cada determinación y llegamos a los resultados siguientes:

	Media		
V_2O_5	0,0000714	0,0000714	0,0000714 moles
$O(NH_4)_2$	0,0000371	0,0000361	0,0000366 moles
	Relación molar = 1,95		

La disolución de la que separamos este tercer producto tenía $pH = 4,15$, o sea, muy próximo al 4,25, en que observamos la aparición del punto singular donde comienza el tramo III de las curvas de evolución del pH de las disoluciones de metavanadato amónico acidificadas con un ácido mineral (ClO_4H o NO_3H). Recordemos que en tales disoluciones indicábamos la existencia del isopolivanadato de amonio (2 : 1), a cuya relación molar se aproxima mucho la que resulta de nuestras determinaciones. En cambio, de las otras dos experiencias hemos aislado el ya muy conocido por nosotros isopolivanadato de amonio (5 : 3), y cuyas disoluciones tenían pH 6,05 y 6,17, respectivamente. Estos resultados demuestran experimentalmente la existencia de dichos isopolivanadatos de amonio, como habíamos anunciado en la interpretación de las curvas de evolución del pH de tales disoluciones, obtenidas con el ClO_4H . La demostración experimental de la existencia del isopolivanadato de amonio a pH 2,25 - 2,50 se hará en el capítulo correspondiente.

2.^a Serie. Está formada por tres experiencias mantenidas a pH aproximadamente constante, mediante adición del ácido necesario durante el curso de las mismas. El lugar de conservación ha sido el aire libre, al abrigo del polvo. Los pH aproximados a que se han mantenido son: 6, 5 y 4,5. El ácido nítrico utilizado es 2,678 N. En cada ensayo hemos partido de 200 g. de agua y 6 g. de metavanadato amónico.

Las lecturas de pH tomadas diariamente y el ácido añadido en el curso de las experiencias están anotados en la Tabla 15.

El ensayo 1 se continuó 10 días más de los señalados en la tabla sin añadirle más ácido, durante los cuales el pH se conservó alrededor de 6, y

CLAUDIO GUILLEM MONZONÍS

cuando filtramos la disolución el pH era exactamente 6,00, a 29° C. Al final de la experiencia, en el fondo del vaso todavía queda un poco de VO_3NH_4 que no reaccionó.

En el vaso que contenía el ensayo 2 se había separado algo de precipitado rojo amorfo y también algunas escamitas amarillas brillantes. Al cabo de 7 días, filtramos la disolución y el líquido filtrado se conservó en un vaso durante 5 días, después de los cuales la disolución presentaba $\text{pH} = 5,20$.

TABLA 15

Tiempo en días	Ensayo 1			Ensayo 2			Ensayo 3		
	pH	Temp. °C	ác. cc.	pH	Temp. °C	ác. cc.	pH	Temp. °C	ác. cc.
0	6,02	29	2	5,09	30	8	4,47	30	9
1	6,05	29	—	5,12	30	—	4,48	30	—
2	6,09	28,5	1	5,40	29	0,75	5,20	29	0,90
3	5,90	29	—	5,45	27	0,85	4,95	27	0,40
4	5,94	29,5	—	5,25	27	0,30	4,70	27	0,15
5	5,94	29,5	—	5,30	27	0,30	4,54	27	0,15
6	6,05	29,5	0,5	5,30	26	0,30	4,56	26	0,25
7	5,90	29	—	5,10	26	—	4,35	26	—
8	6,05	28	0,5	—	—	—	—	—	—
Total ácido añadido			4,0	10,40			10,85		
H+ / V	inicial	0,104		0,417			0,47		
	final	0,208		0,543			0,566		

El ensayo 3 también se filtró al cabo de 7 días, pero el filtrado sólo se mantuvo 3 días, al final de los cuales, el pH de la disolución era 4,33. También se formó precipitado rojo amorfo y escamitas amarillas brillantes, en mayor cantidad que en el ensayo 2.

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

TABLA 16

Componente	Ensayo 1				Media
V_2O_5 $O(NH_4)_2$	76,94 12,61	77,43 12,71	77,29 —		77,22 12,66
	Relación molar = 1,74				
	Ensayo 2-a				
V_2O_5 $O(NH_4)_2$	78,94 12,34		78,88 12,28		78,91 12,31
	Relación molar = 1,83				
	Ensayo 2-b				
V_2O_5 $O(NH_4)_2$		81,59 11,72			81,59 11,72
	Relación molar = 2,015				
	Ensayo 3				
V_2O_5 $O(NH_4)_2$	78,68 11,31	78,10 11,39	78,22 11,31	78,55 11,34	78,39 11,34
	Relación molar = 1,98				

El aislamiento del producto sólido de los respectivos filtrados se ha realizado por precipitación con alcohol, verificando en el del ensayo 2 una precipitación fraccionada, resultando las fracciones 2-a y 2-b de la Tabla 16, en la que se resumen todos los resultados analíticos.

Consecuencia: Por acidificación con ácido nítrico entre pH 4-4,50 se forma el isopolivanadato de amonio (2 : 1); a pH próximo a 6, se aísla el isopolivanadato de amonio (5 : 3), y a pH = 5, mantenido durante unos días añadiéndole el ácido necesario para ello, se produce una mezcla de los dos polivanadatos citados.

3.^a Serie. Esta serie consta de tres experiencias idénticas a las de la

CLAUDIO GUILLEM MONZONÍS

1.^a Serie, pero conservando la preparación en vasija cerrada evitando la evaporación de las disoluciones, para lo cual mantenemos los frascos tapados y rodeados de tierra de infusorios para reducir al mínimo los cambios de temperatura en el ambiente, en una cámara de temperatura prácticamente constante.

En la Tabla 17 reunimos los datos numéricos.

TABLA 17

Frascos	Agua en g.	VO ₃ NH ₄ en g.	Ac. nítrico		H ⁺ : V	pH inicial
			N	cc.		
1	200	6	2,678	7,64	0,40	4,40
2	200	6	2,678	9,58	0,50	3,37
3	200	6	2,678	12,74	0,666	2,30

En las tres preparaciones queda un poco de residuo constituido: en la 1.^a, por VO₃NH₄, principalmente; en la 2.^a, mezcla de VO₃NH₄ y precipitado rojo amorfo, y en la 3.^a, precipitado rojo predominantemente, y en mayor cantidad que en las otras dos.

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

TABLA 18

Evolución del pH de las disoluciones de VO_3NH_4 acidificadas con NO_3H , en función del tiempo.

Frascos	1	2	3	Temperatura
Tiempo en días	Valores del pH			
0	4,40	3,37	2,30	29,5
1	4,66	4,45	2,45	28
3	5,30	4,13	3,55	28,5
4	5,55	4,50	3,86	29
5	5,69	5,20	4,00	29,5
6	5,76	5,55	4,12	29,5
7	5,95	5,85	4,30	29,5
8	5,97	5,90	4,30	29
9	6,10	6,10	4,40	28
10	6,10	6,10	4,60	28
11	—	—	4,30	28,5
12	—	—	4,35	28,5

Filtramos las disoluciones 1 y 2, dando un líquido rojo-anaranjado, más intenso el 1 que el 2. Dejamos evaporar espontáneamente. Al cabo de 17 y 19 días, respectivamente, aparecen algunos cristallitos, que dos días después han crecido extraordinariamente. Los separamos con ayuda de unas pinzas, los separamos entre papel de filtro, los lavamos con alcohol y luego los separamos al aire libre. La cantidad de cristales depositados de la disolución número 1 es bastante mayor que la del número 2.

Análisis 1.^a muestra

					Media
V_2O_5 . . .	75,52	75,90	75,80	75,77	75,75 %
$\text{O}(\text{NH}_4)_2$.	13,27	13,32	—	—	13,295 %
	Relación molar = 1,63 ~ 5 : 3				

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

Análisis 2.^a muestra

					Media
V ₂ O ₅	76,83	77,41	77,52	77,90	77,41 %
O (NH ₄) ₂	13,38	13,23	—	—	13,30 %
Relación molar = 1,666 = 5 : 3					

Los resultados concuerdan con la composición calculada para el isopolivanadato de amonio (5 : 3) hexahidratado, como era de esperar teniendo en cuenta que el pH de la disolución es el que corresponde a una disolución de dicho compuesto, y que las curvas obtenidas representando gráficamente los valores de pH en función del tiempo presentan un transcurso análogo al que observamos en las curvas con ácido perclórico.

La tercera preparación llegó al valor 4,50, en que el pH quedó estacionario; probablemente debido a que en la disolución se ha agotado ya su contenido en vanadio, como lo demuestra el que el líquido es totalmente incoloro a pesar de su acidez. En el frasco quedó un precipitado heterogéneo, seguramente formado por una mezcla de ácido vanádico y algún polivanadato.

4.^a Serie. Hemos preparado siete frascos con las mismas cantidades de VO₃NH₄ y agua en cada uno de ellos, tomando la mitad que en las experiencias realizadas con ClO₄H. La técnica de preparación es la misma, manteniendo los frascos en un termostato regulado a 30° C.

En la Tabla 19 están recopilados los datos numéricos.

TABLA 19

Frcos	1	2	3	4	5	6	7
Agua en g.	100 gramos						
VO ₃ NH ₄	3 gramos (0,02564 moles)						
NO ₃ H N	2,678						
cc.	3	3,50	4,00	4,50	5,00	5,50	6,00
H ⁺ : V	0,31	0,365	0,417	0,47	0,522	0,574	0,626
pH inicial	5,40	4,25	3,90	3,40	3,20	2,40	2,14

El precipitado rojo formado durante el proceso de acidificación es más abundante en los últimos términos de la serie, y a partir de la preparación 5, ya no se aprecia nada de VO_3NH_4 sin disolver, al contrario de lo que ocurre con los primeros frascos. Asimismo se intensifica el color rojo de la disolución a medida que avanzamos hacia pH más bajos. Los pH iniciales se han medido 1 hora después de preparadas las disoluciones. Las lecturas se tomaron dos veces por día: la primera, a las 9 horas, y la segunda, a las 18, de cada día, excepto para el cuarto día, que solamente se verificó la primera lectura.

TABLA 20

Evolución del pH de las disoluciones de VO_3NH_4 acidificadas con NO_3H , en función del tiempo.

Frascos	1	2	3	4	5	6	7
Tiempo en días	Valores del pH						
0	5,40	4,25	3,90	3,40	3,20	2,40	2,14
9 / 24	5,80	4,55	4,20	3,70	3,40	2,55	2,35
1 - 1. ^a	5,75	4,55	4,80	4,20	4,15	3,50	3,30
1 - 2. ^a	5,80	5,30	5,15	4,56	4,60	3,60	3,75
2 - 1. ^a	5,90	5,65	5,55	5,55	5,45	4,20	4,10
2 - 2. ^a	5,87	5,70	5,67	5,68	5,53	4,35	4,20
3 - 1. ^a	5,90	5,83	5,80	5,84	5,77	4,85	4,42
3 - 2. ^a	5,97	5,88	5,88	5,90	5,88	5,20	4,63
4 - 1. ^a	6,00	5,93	5,93	6,00	5,95	5,70	4,95
5 - 1. ^a	6,07	6,03	6,04	6,08	6,07	5,90	5,40
5 - 2. ^a	6,15	6,15	6,15	6,15	6,15	6,10	5,65

En el curso de los ensayos se va separando en los distintos frascos algo de precipitado amarillo brillante, empezando por los intermedios de la serie. En los frascos 6 y 7 se aprecia la formación de una capa rojiza adherida a la pared y que da un aspecto sucio a las disoluciones vistas a través de las paredes del frasco. La experiencia 7 fué continuada 3 días más, alcanzando

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

al final de ellos un pH = 6,00. Despreciamos esta disolución, porque su color amarillo claro indica extraordinaria pobreza en polivanadatos.

Filtramos las disoluciones contenidas en los frascos del 1 al 6 y los dejamos en sendos vasos, que guardamos en el armario protegidos del polvo. Los filtrados son rojo-anaranjados y en los frascos queda algo de producto anaranjado, junto con las escamitas brillantes que resultaron ser de isopolivanadato (3 : 1) anhidro y una cantidad creciente de ácido vanádico a medida que las disoluciones madres tuvieron pH inicial más bajo. Al cabo de una semana medimos los pH con el resultado siguiente:

6,05 - 6,00 - 6,02 - 6,06 - 6,08 - 5,95

Reunimos los seis filtrados en una cápsula y calentamos al baño maría a 50° C hasta que el volumen se redujo a la mitad; entonces separamos la cápsula del baño y la guardamos en el armario. Al cabo de 10 días, se han formado muchos cristales pequeños, que, transcurridos 2 ó 3 días más, han crecido notablemente, llegando alguno a tener casi 1 cm. de lado. Se evaporó casi a sequedad, habiéndose formado, juntamente con los cristales rojos, unas agujas incoloras que suponemos eran de NO_3NH_4 . Sacamos los cristales rojos con pinzas, los secamos entre papel de filtro para quitarles las aguas madres que llevan adheridas, los pulverizamos y los disolvemos en 20 cc. de agua (había 5 g. de producto). Filtramos y dejamos la disolución filtrada en un cristizador.

Pasados 6 días, se han formado hermosos cristales rojos, que separamos, lavamos y secamos. Las aguas madres tenían pH = 5,90 a 27° C.

Análisis

			Media
V_2O_5	77,58	77,62	77,60 %
$\text{O}(\text{NH}_4)_2$	13,24	13,18	13,21 %

Relación molar = 1,68 ~ 5 : 3

Representando gráficamente los valores del pH en función del tiempo, obtenemos las curvas de la Figura 6, cuyo trazado es similar, en líneas generales, a las logradas acidificando con ClO_4H . Por lo tanto, podemos aplicar aquí la misma interpretación. En efecto; según hemos visto en los ensayos con NO_3H manteniendo el pH constante y que confirmaremos en el Capí-

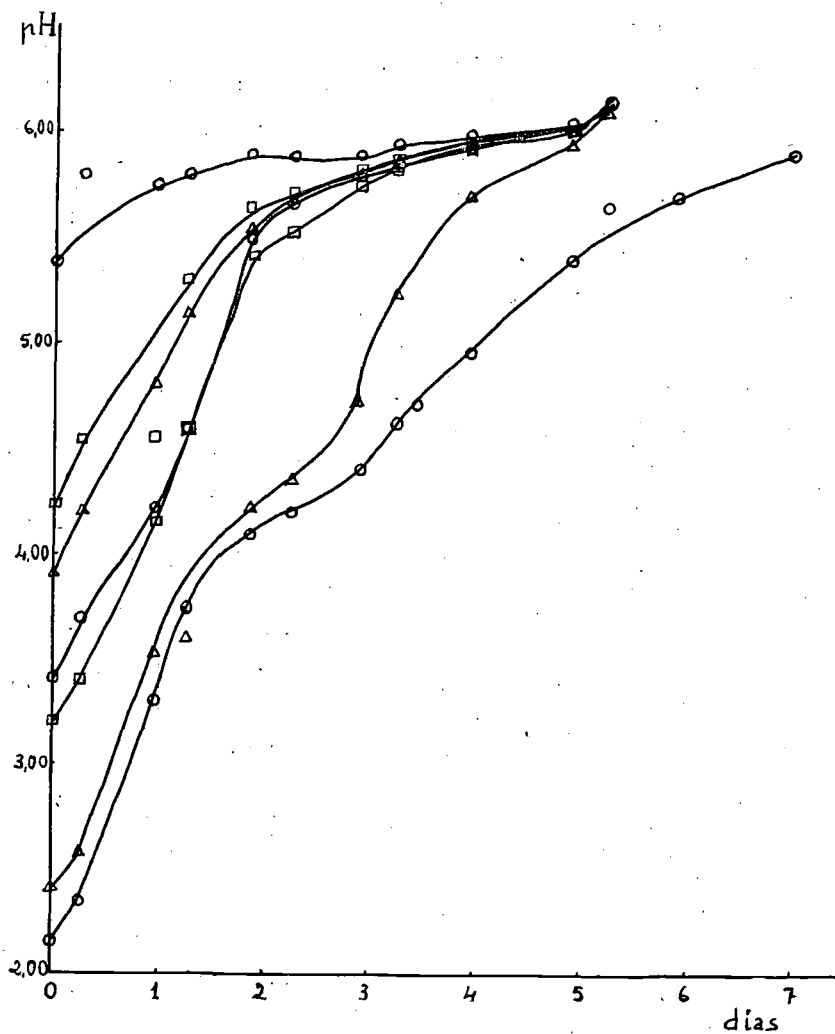


FIG. 6.—Curvas de evolución del pH de las disoluciones acuosas de vanadato amónico (1:1) acidificadas con NO_3H , en función del tiempo

tulo VII, preparando una suspensión acuosa de VO_3NH_4 y acidificándola con ácido nítrico 2 N ó 3 N hasta alcanzar un pH alrededor de 4, cosa que se consigue con la adición de la cantidad estequiométricamente necesaria para

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

preparar el polivanadato de amonio (2 : 1), de acuerdo con la ecuación de reacción (2) escrita anteriormente; por este camino, repetimos, hemos llegado a obtener de modo casi cuantitativo el polivanadato de amonio (2 : 1).

Acidificación con ácido acético

Hemos estudiado la evolución del pH de disoluciones acuosas de VO_3NH_4 acidificadas con ácido acético diluido, bajo las mismas condiciones experimentales con que hemos investigado la acción de los ácidos perclórico y nítrico. El baño del termostato se ha mantenido a 28°C , y todos los datos referentes a las seis experiencias realizadas se hallan recopilados en la Tabla 21.

TABLA 21

Frascos	1	2	3	4	5	6
Agua	200	200	200	100	200	0
VO_3NH_4 g.	6	6	6	9	6	6
Acido N	3,448	3,448	3,448	3,448	3,448	3,448
acético cc.	7	20	50	125	100	200
H ⁺ : V	0,47	1,33	3,33	5,71	6,75	13,50
pH inicial	4,95	4,17	3,70	3,50	3,35	3,00

En el frasco 4 solamente hemos añadido 100 g. de agua y el 50 % más de metavanadato, y en el frasco 6 hemos disuelto la sal directamente en el ácido acético diluido. En las dos primeras experiencias se apreciaba un poco

TABLA 22

Evolución del pH de las disoluciones de VO_3NH_4 acidificadas con ácido acético 3,448 N, en función del tiempo.

Frascos	1	2	3	4	5	6
Tiempo en días	Valores del pH					
0	4,95	4,17	3,70	3,50	3,35	3,00
1	5,05	4,23	3,70	3,50	3,40	3,15
2	5,14	4,32	3,78	3,60	3,47	3,20
3	5,20	4,37	3,82	3,67	3,50	3,20
4	5,27	4,37	3,86	3,60	3,52	3,20
5	5,35	4,40	3,88	3,70	3,55	3,25
6	5,44	4,42	3,91	3,68	3,60	3,23
7	5,58	4,40	3,90	3,65	3,60	3,20
8	5,64	4,43	3,90	3,65	3,55	3,20
9	5,84	4,41	3,90	3,66	3,60	3,20
10	5,90	4,45	3,95	3,78	3,60	3,32
11	6,10	4,53	4,05	3,80	3,70	3,30
12	6,10	4,53	4,07	3,78	3,70	3,30
13	6,10	4,48	4,02	3,78	3,70	3,30
14	—	—	—	—	3,70	—
15	—	4,50	4,03	—	3,70	—
16	—	4,50	—	—	3,70	—

de VO_3NH_4 sin disolver. En la sexta se ha formado abundantísimo precipitado rojo amorfo.

La experiencia correspondiente al frasco 4 fué mantenida en agua a 80°C durante 10 minutos, y cuando bajó la temperatura de la disolución a 28°C , el pH era 3,57, prácticamente el mismo que tenía antes de calentarla.

Las disoluciones pertenecientes a los ensayos del 3 al 6, ambos inclusive, son casi incoloras o amarillas muy débiles. Enrasamos a 500 cc. la disolución procedente del frasco 5, de color amarillento, y determinamos su contenido en V_2O_5 , resultando un total de 0,0133 g. equivalente a 0,017 g. de VO_3NH_4 presente en disolución, es decir, prácticamente sin vanadio.

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

Los filtrados procedentes de los frascos 1 y 2 se dejan evaporar espontánea y separadamente, y al cabo de 20 días han depositado ambos cristales rojos grandes idénticos, un poco impuros los del 1 y completamente limpios los del 2. Cuando todavía quedaban aguas madres, extraemos los cristales más grandes de la disolución 2 con unas pinzas, los secamos entre papel de filtro, los lavamos con alcohol y luego los secamos al aire libre. Las aguas madres tenían $\text{pH} = 5,50$ a 27° C. Al cabo de unos días, pulverizamos los cristales y los analizamos.

Análisis

				Media
V_2O_5	77,91	—	78,11	78,01 %
$\text{O}(\text{NH}_4)_2$	13,28	12,99	13,14	13,14 %
Relación molar = 1,70 ~ 5 : 3				

Igualmente hemos trazado las curvas correspondientes a estas experiencias, y, como puede verse en la Figura 7, siguen una trayectoria casi horizontal, sin ninguna variación digna de tener en cuenta. O sea que su comportamiento es totalmente distinto al observado con los ácidos minerales. Conviene resaltar el hecho de que con ácido acético se han logrado pH idénticos a aquellos en que conseguimos aislar el polivanadato de amonio (2 : 1) por acción del ácido nítrico o perclórico; sin embargo, en el caso del ácido acético no hemos podido alcanzar el mismo objetivo, cuando hemos empleado ácido 3,448 N, aunque hemos añadido grandísimos excesos sobre la cantidad estequiométricamente necesaria. Esto tal vez sea debido a la diferencia entre las constantes de acidez del ácido acético y el ácido vanádico correspondiente. La desaparición de todo el vanadio existente en disolución sin apenas sufrir variación el pH de las disoluciones, especialmente por lo que respecta a las cuatro últimas preparaciones, parece indicar que el pH inicial de cada disolución se debe principalmente al ácido acético en exceso y no al polivanadato formado.

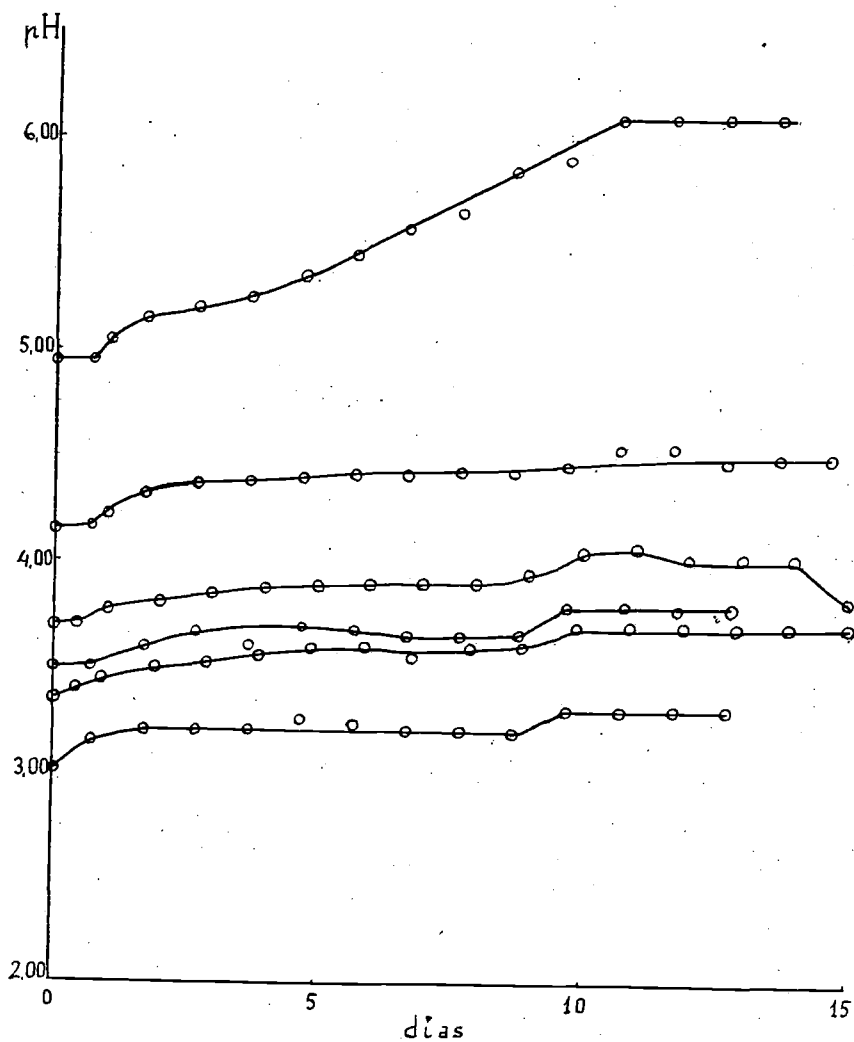


FIG. 7.—Curvas de evolución del pH de las disoluciones acuosas de vanadato amónico (1:1) acidificadas con ácido acético, en función del tiempo

CAPITULO VII

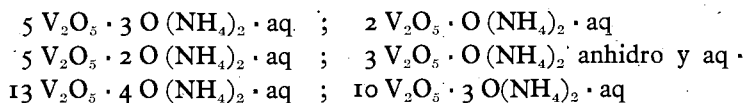
ACCION DEL ACIDO NITRICO SOBRE EL VANADATO DE AMONIO (1 : 1)

Como consecuencia del estudio del proceso de evolución del pH de las disoluciones acuosas de metavanadato amónico acidificadas con ácidos minerales (ClO_4H) o (NO_3H) que hemos realizado en el capítulo anterior, vamos a describir en el presente varias experiencias de preparación directa de los isopolivanadatos de amonio (5 : 3) y (2 : 1). Al final de la descripción detallada de tales experiencias daremos un método original, sencillo y de buen rendimiento para obtener los dos citados polivanadatos.

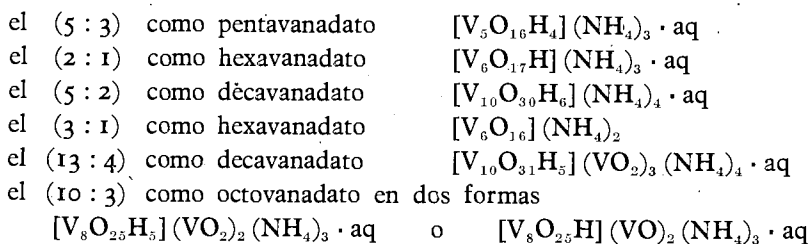
Conviene destacar aquí nuevamente que en la bibliografía sólo se había descrito, de modo impreciso, un método de obtención del isopolivanadato de amonio (2 : 1) por acción del ácido acético sobre las disoluciones acuosas de vanadato amónico (1 : 1) y que, según Lachartre, únicamente se podía preparar este compuesto por acción del ácido acético. Este mismo autor, y como resultado de sus investigaciones, dedujo que la acción de los ácidos minerales (NO_3H , SO_4H_2 y ClH) sobre las disoluciones acuosas de vanadato amónico (1 : 1) solamente producía polivanadatos no definidos.

Nosotros hemos preparado todos los polivanadatos de amonio que describimos por acción del ácido nítrico 2 N ó 3 N sobre las disoluciones acuosas de vanadato amónico (1 : 1), análogamente a Jander-Jahr, que prepararon polivanadatos de sodio por acción del ácido perclórico sobre las disoluciones de VO_4Na_3 .

Los isopolivanadatos de amonio que hemos preparado y cuyos métodos de obtención iremos describiendo en este capítulo y en los siguientes, son:



Admitiendo la multiplicidad de formas para estos compuestos, podríamos formularlos:



Los dos últimos polivanadatos se forman a pH inferior a 2, en las proximidades del punto isoelectrico fijado por algunos autores a pH 2,2 y en el que según las teorías expuestas en el Capítulo I cabe admitir una transformación parcial del vanadio del anión en el catión oxivanadio (V) en una de las dos formas establecidas en la bibliografía: $(VO_2)^+$ o $(VO)^{+++}$.

Dividiremos el capítulo en los siguientes apartados:

- a) Otro método de obtención del polivanadato de amonio (5 : 3).
- b) Experiencias de obtención del isopolivanadato de amonio (2 : 1).
- c) Transformaciones espontáneas de los cristales de polivanadato amónico (2 : 1).
- d) Evolución del pH de las disoluciones de isopolivanadato de amonio (2 : 1).
- e) Ensayos complementarios.

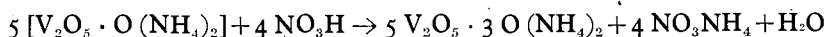
a) Preparación del isopolivanadato de amonio (5 : 3).

En el Capítulo V hemos descrito un método de obtención de este polivanadato de amonio por acción del ácido acético de cualquier concentración sobre las disoluciones acuosas saturadas o casi saturadas de vanadato amónico (1 : 1). Ahora vamos a exponer otro método de preparación del isopolivanadato de amonio (5 : 3) por acción del ácido nítrico 2 N ó 3 N sobre las disoluciones acuosas de vanadato amónico (1 : 1), a temperatura ordinaria.

Sin detallar particularmente cada experiencia y como consecuencia de un número considerable de ensayos efectuados, daremos la técnica experimental que creemos más adecuada y los resultados analíticos obtenidos en tres experimentos realizados siguiendo nuestro procedimiento.

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

Técnica experimental: Se coloca en un vaso o balón de vidrio que permita agitar vigorosamente, una suspensión acuosa de vanadato de amonio (1 : 1) tal, que el vanadato esté en la proporción del 3 al 4 % en peso. Se agita la mezcla enérgicamente mediante un agitador mecánico y se deja caer desde una bureta, gota a gota, a una velocidad media de 1/2 cc. por minuto, una disolución valorada de ácido nítrico 2 N ó 3 N, hasta haber añadido la cantidad indicada por la ecuación



que por tanto corresponda a la relación $H^+ / V = 0,40$. Terminada la adición se continúa agitando, si todavía queda VO_3NH_4 sin reaccionar. Después se filtra la disolución y a partir de ella se aísla el isopolivanadato formado al estado sólido por uno de los procedimientos siguientes: a) provocando la precipitación por adición de un volumen doble de alcohol del 95 %, dejando reposar unos 10 minutos antes de filtrar, lavando el precipitado con alcohol y secando al aire libre o en desecador de SO_4H_2 ; b) dejando evaporar la disolución espontáneamente al aire libre, resguardándola del polvo, separando luego los cristales por filtración al vacío, lavando con alcohol y secando al aire libre o en desecador de SO_4H_2 ; c) concentrando a temperatura suave, alrededor de $50^\circ C$, hasta que se inicie la cristalización, prosiguiendo después la cristalización a temperatura ordinaria y separando los cristales de las aguas madres como hemos indicado en los procedimientos (a) y (b).

El precipitado obtenido por adición de alcohol puede recrystalizarse previa redisolución en la mínima cantidad de agua necesaria (unas cuatro veces el peso de producto sólido si se disuelve, a temperatura ordinaria) y dejando evaporar la disolución espontáneamente o acelerando la evaporación con ayuda de un ventilador, por ejemplo. Debe tenerse mucho cuidado en preparar disoluciones saturadas para que la cristalización no sea excesivamente larga, porque las disoluciones acuosas de este compuesto cuando llevan cierto tiempo preparadas (unos 10 días) comienzan a depositar una costra microcristalina, de color amarillo y de composición variable, constituida fundamentalmente por una mezcla anhidra de polivanadato amónico (3 : 1) y vanadato amónico (1 : 1). Si la disolución acuosa se prepara a unos $50^\circ C$ o se concentra a dicha temperatura, la costra puede aparecer al cabo de 2 días. En cambio, las disoluciones ácidas resultantes del proceso de acidificación de las disolu-

ciones de vanadato amónico (1 : 1) no sufren esta descomposición tan fácilmente ni aun concentrándolas por calefacción suave.

Las disoluciones resultantes del proceso de acidificación con ácido nítrico de las disoluciones acuosas de vanadato amónico (1 : 1) tienen pH próximo a 5, oscilando algunas décimas de pH según la proporción inicial de vanadato amónico (1 : 1) y agua, el modo de agitación, la concentración del ácido empleado y la velocidad de adición del mismo, circunstancias todas que contribuyen a que las pequeñas cantidades de precipitado rojo amorfo, cuya formación es inevitable, oscilen algo, y naturalmente esta separación debe influir en el pH final. Por lo demás, el producto sólido que se obtiene es siempre el mismo: el isopolivanadato de amonio (5 : 3).

En la Tabla 23 se resumen los resultados analíticos obtenidos en tres experiencias distintas realizadas por este método, tomando en cada caso la media de varias determinaciones concordantes, y anotando en la última columna la composición calculada para el polivanadato $5 V_2O_5 \cdot 3 O(NH_4)_2 \cdot 6 H_2O$. Nuestros resultados concuerdan perfectamente con los valores teóricos de este compuesto.

TABLA 23

Muestra n.º	1	2	3	Calculado
V_2O_5	77,41	77,60	77,08	77,48
$O(NH_4)_2$	13,30	13,21	13,31	13,31
$V_2O_5 : O(NH_4)_2$	1,666	1,68	1,66	1,666

Este compuesto se presenta en forma de tablas rómbicas con alguno de sus vértices cortados, de modo que en algunos casos parecen hexagonales (véase la fotografía de la página 93). Su color es rojo. Tanto el polvo como el precipitado obtenido por adición de alcohol son anaranjados. Es fácilmente soluble en agua, dando disoluciones de color rojo, que cuando están saturadas a temperatura ordinaria tienen $pH = 6,25$. Dentro de los isopolivanadatos de amonio solubles que hemos preparado, el (5 : 3) es el menos ácido y más estable de todos, tanto en disolución como en estado sólido. Las diso-

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

luciones acuosas de los demás isopolivanadatos evolucionan con relativa rapidez hacia este producto.

Evolución del pH de una disolución acuosa de isopolivanadato de amonio (5 : 3).

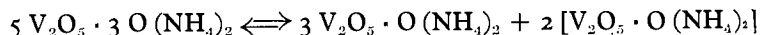
En esta experiencia hemos preparado una disolución de este polivanadato por acidificación con ácido nítrico de una disolución acuosa de vanadato amónico (1 : 1), en la relación $H^+ : V = 0,40$, siguiendo la técnica que hemos detallado anteriormente. Esta experiencia la realizamos con la finalidad de estudiar simultáneamente la evolución del pH y la variación del contenido en vanadio y amonio de la disolución.

La experiencia duró 40 días, en el transcurso de los cuales hemos realizado tres determinaciones de la composición del líquido: la primera, inmediatamente después de preparada; la segunda, al cabo de 17 días, y la tercera, al final. En los cálculos hemos tenido en cuenta que, de la cantidad de amonio determinada, se halla en disolución en forma de NO_3NH_4 la parte equivalente al NO_3H añadido y el resto en forma de polivanadato. La disolución se mantuvo en frasco tapado y a temperatura ambiente (21 - 23° C). El pH se midió diariamente, pasando en los 17 días primeros de 5,10 a 5,79, durante los cuales la disolución sufrió una pérdida de

$$\begin{aligned} &1,05 \cdot 10^{-5} \text{ moles de } V_2O_5 \\ &0,618 \cdot 10^{-5} \text{ moles de } O(NH_4)_2 \end{aligned}$$

que equivale a una relación $V_2O_5 : O(NH_4)_2 = 1,70$, correspondiente al polivanadato (5 : 3). La presencia de escamitas amarillas brillantes en la disolución, que, como ya hemos demostrado en otras experiencias, son de isopolivanadato de amonio (3 : 1), viene a corroborar que el isopolivanadato de amonio (5 : 3) sufre un proceso de desdoblamiento en isopolivanadato de amonio (3 : 1) insoluble y vanadato de amonio (1 : 1) que precipita parcialmente, por lo que las costras cristalinas que se separan son de composición variable.

Según la ecuación



una mol de polivanadato (5 : 3) se desdobra en una de polivanadato (3 : 1) y dos de vanadato (1 : 1), o sea, que los $\frac{3}{5}$ del V_2O_5 separado habrá sido en forma de polivanadato (3 : 1) y los $\frac{2}{5}$ restantes como vanadato (1 : 1). Igualmente $\frac{1}{3}$ del $O(NH_4)_2$ precipitado habrá formado polivanadato (3 : 1), y los otros $\frac{2}{3}$, vanadato (1 : 1). Aplicando estas consideraciones teóricas a los resultados analíticos anotados anteriormente tendremos:

$$\begin{aligned} \frac{3}{5} \cdot 1,05 \cdot 10^{-5} &= 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ moles } V_2O_5 \\ \frac{1}{3} \cdot 6,18 \cdot 10^{-6} &= 2,09 \cdot 10^{-6} \text{ moles } O(NH_4)_2 \\ \text{Relación } V_2O_5 : O(NH_4)_2 &= 3,01 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{2}{5} \cdot 1,05 \cdot 10^{-5} &= 4,2 \cdot 10^{-6} \text{ moles } V_2O_5 \\ \frac{2}{3} \cdot 6,18 \cdot 10^{-6} &= 4,18 \cdot 10^{-6} \text{ moles } O(NH_4)_2 \\ \text{Relación } V_2O_5 : O(NH_4)_2 &= 1,004 \end{aligned}$$

Así se ha confirmado indirectamente el resultado alcanzado en otras experiencias.

La disolución original al cabo de 40 días presentaba pH = 6,30 y su composición era:

$$\begin{aligned} 0,03053 & \text{ moles de } V_2O_5 \\ 0,05215 & \text{ " " } O(NH_4)_2 \text{ totales} \\ 0,034 & \text{ " " " en forma de } NO_3NH_4 \\ 0,01815 & \text{ " " " en forma distinta de } NO_3NH_4 \\ \text{Relación } V_2O_5 : O(NH_4)_2 &= 1,68 \quad 5 : 3 \end{aligned}$$

El total de V_2O_5 existente en disolución al final de la experiencia representa poco menos de la mitad que al principio.

Consecuencia: El polivanadato de amonio (5 : 3) en disolución acuosa se desdobra con el tiempo, aunque lentamente, en el isopolivanadato de amonio (3 : 1) y el vanadato amónico (1 : 1).

b) Síntesis del isopolivanadato de amonio (2 : 1)

Se han realizado cinco experiencias de preparación del isopolivanadato de amonio (2 : 1). Los datos numéricos relativos a las mismas se hallan recopilados en la Tabla 24.

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

TABLA 24

Experiencias	VO ₃ NH ₄ en g.	Agua en g.	Ac. nítrico		H ⁺ : V	Veloc. adición cc. / min.	pH inicial
			N	cc.			
1	18	600	2,678	29	0,50	3/4	4,35
2	20	500	2,678	31,90	0,50	0,75 - 1	4,62
3	60	1.500	2,988	85,80	0,50	1/2	—
4	30	750	2,988	42,90	0,50	1/2	4,55
5	30	750	2,678	47,86	0,50	1	4,70

En la experiencia número 1 se pretendió comprobar los resultados obtenidos en el Capítulo VI, manteniendo el pH de la disolución entre 4 y 4,50, para lo cual tuvimos que añadir otros 4 cc. de NO₃H a lo largo de los 6 días que duró esta parte de la experiencia. El vaso conteniendo la disolución se mantuvo al aire libre y al final tenía pH = 4,10. La relación final H⁺: V = 0,574. En esta experiencia probablemente se formó algo de otro polivanadato más soluble que el (2 : 1), porque la precipitación con alcohol en la forma acostumbrada no fué cuantitativa, quedando el líquido todavía anaranjado. Es lógico que esto ocurriera, puesto que las adiciones secundarias de ácido hicieron subir la relación H⁺: V sobrepasando la estequiométrica necesaria para dar el isopolivanadato de amonio (2 : 1).

TABLA 25

Experiencias	Método de precipitación	Composición de la sal cristalizada			
		V ₂ O ₅	O(NH ₄) ₂	H ₂ O	V ₂ O ₅ : O(NH ₄) ₂ : H ₂ O
1	(1)	78,05	11,13	10,82	2 : 0,995 : 2,80
2	(1)	78,37	11,20	10,43	2 : 0,998 : 2,68
3	(1)	78,49	11,26	10,35	2 : 1,002 : 2,66
4 a	(1)	79,05	11,15	9,80	2 : 0,985 : 2,50
4 b	(2)	79,10	11,43	9,47	2 : 1,001 : 2,44
4 c	(3)	78,43	11,28	10,39	2 : 1,005 : 2,67
5	(1)	78,20	11,25	10,55	2 : 1,005 : 2,73
2 V ₂ O ₅ · O(NH ₄) ₂ · 2 H ₂ O		80,51	11,52	7,97	2 : 1 : 2
2 V ₂ O ₅ · O(NH ₄) ₂ · 2 1/2 H ₂ O		78,93	11,30	9,77	2 : 1 : 2,50
2 V ₂ O ₅ · O(NH ₄) ₂ · 3 H ₂ O		77,42	11,08	11,50	2 : 1 : 3

- (1) Precipitación con alcohol.
- (2) Cristalización directa por evaporación espontánea.
- (3) Recristalización del precipitado obtenido mediante adición de alcohol.

Las experiencias tituladas 4a, 4b y 4c, en la Tabla 25, corresponden, respectivamente, a: una fracción de la disolución preparada con las cantidades indicadas en la experiencia 4 de la Tabla 24, que se precipitó con alcohol; otra fracción de la misma disolución que se dejó cristalizar espontáneamente, y la tercera, corresponde a la recristalización espontánea del precipitado obtenido en 4a.

Como puede verse en la Tabla 25, nuestros resultados analíticos concuerdan con la composición teórica del isopolivanadato de amonio (2 : 1), conteniendo 2 y 1/2 moléculas de agua. Además de estas experiencias, también obtuvimos cristales puros de este compuesto en otros tres experimentos que describiremos más adelante, por cristalización fraccionada de productos pre-

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

citados con alcohol y cuyo contenido en V_2O_5 era ligeramente superior al teórico para el polivanadato de amonio (2 : 1). En la Tabla 26 resumimos los resultados analíticos de estas tres experiencias.

TABLA 26

Muestra	V_2O_5	$O(NH_4)_2$	H_2O	$V_2O_5 : O(NH_4)_2 : H_2O$
1	79,34	11,43	9,23	2 : 1,005 : 2,35
2	78,97	11,32	9,71	2 : 1,001 : 2,48
3	78,78	11,32	9,90	2 : 1,005 : 2,54

La estabilidad de los productos obtenidos, su reiterada preparación en variadas condiciones y la precisión de los resultados analíticos, nos demuestran que el isopolivanadato de amonio (2 : 1) es un compuesto bien definido.

En este capítulo estudiamos también una propiedad particularmente observada en la cristalización de este compuesto: si una vez los cristales formados se dejan evaporar las aguas madres hasta la sequedad mediante un proceso de desecación lento, se oscurece la superficie de los cristales y el producto rojo muy oscuro, que es insoluble en agua, presenta una composición próxima a la de un isopolivanadato de amonio (3 : 1) dihidratado.

Asimismo hemos estudiado la evolución del pH de las disoluciones acuosas del isopolivanadato de amonio (2 : 1) con determinación periódica del contenido en vanadio y amonio de la disolución. Así hemos podido comprobar que el isopolivanadato de amonio (2 : 1) es menos estable que el (5 : 3), y en disolución se descompone en polivanadato de amonio (3 : 1) que precipita y el (5 : 3) que queda en disolución. Este último polivanadato también se descompone, como hemos indicado anteriormente, aunque con mucha mayor lentitud, en polivanadato (3 : 1) y vanadato (1 : 1) anhidros, casi insoluble el primero y poco soluble el segundo. Al final de la experiencia queda en disolución el (5 : 3).

Finalmente hemos realizado unas experiencias variando las proporciones de agua y vanadato amónico (1 : 1) con el objeto de ver si podíamos aumentar la concentración de la disolución resultante del proceso de acidificación de la disolución acuosa de vanadato amónico (1 : 1). En estos ensayos se

observó la presencia de otro polivanadato de amonio más soluble y ácido que el (2 : 1), que, según veremos en el Capítulo IX, resultó ser el $5 V_2O_5 \cdot 2 O(NH_4)_2 \cdot 5 H_2O$, o sea el que se forma a pH próximo a 2,50, como ya indicábamos en el Capítulo VI, al estudiar la evolución de pH de las disoluciones acuosas de vanadato amónico (1 : 1) acidificadas con ácido nítrico.

Ahora vamos a describir detalladamente las experiencias realizadas, y después de esta descripción daremos un método para preparar el polivanadato de amonio (2 : 1) y enumeraremos sus propiedades más características.

Descripción detallada de las experiencias. En ellas hemos seguido la técnica general que se ha descrito al principio de la parte experimental. La relación $H^+ : V = 0,50$ ha sido calculada a partir de la ecuación:



Experiencia número 1. Como ya hemos indicado anteriormente, esta experiencia se realizó con el objeto de mantener el pH entre 4 y 4,50 durante cierto tiempo, y ratificar los resultados alcanzados en el capítulo anterior, en un ensayo análogo. Durante los 6 días de la experiencia hubo que añadir 4 cc. más de NO_3H 2,678 N para mantener el pH dentro del intervalo deseado. Como consecuencia, la relación $H^+ : V$ subió a 0,574. El vaso que contenía la disolución se conservó al aire libre, en un armario. En la Tabla 27 está reseñada toda la historia de la experiencia. La columna cuyo encabezamiento dice "pH inmediato" se refiere a la lectura tomada del pH inmediatamente después de cada adición posterior de ácido.

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

TABLA 27

Días	pH	Adiciones posteriores de NO_3H cc.	pH inmediato	Temperatura ° C
0	4,35	—	—	30
1/4	4,50	1	4,12	—
2	4,47	—	—	28,5
2 1/3	4,50	1	4,17	29
3	4,30	—	—	29
3 1/3	4,25	—	—	—
4	4,32	—	—	—
4 1/3	4,43	1	3,95	—
5	4,25	—	—	—
5 5/12	4,38	1	3,90	—
6	4,10	—	—	27,5

En los momentos iniciales de la experiencia, la disolución tenía un color rojo oscuro, y en el fondo del vaso había algo de precipitado rojo amorfo, con un poco de VO_3NH_4 sin reaccionar. Al segundo día, el VO_3NH_4 había reaccionado totalmente y en las paredes del vaso se formó un precipitado amarillo brillante de polivanadato (3 : 1), flotando sobre el líquido algunas escamitas del mismo producto. Al final de la experiencia se observó sobre la mezcla de precipitados rojo y amarillo brillante, algo de producto de color anaranjado. Entonces filtramos la disolución y procedemos a separar el producto sólido mediante precipitación con alcohol en la forma acostumbrada. La precipitación no ha sido cuantitativa, quedando el líquido todavía anaranjado. Probablemente esto se debe a que se había formado algo de otro polivanadato más ácido que el (2 : 1) como consecuencia de la acción del ácido añadido en exceso sobre la cantidad estequiométricamente necesaria para que se formase el (2 : 1), y que dada su mayor solubilidad permaneció en disolución a pesar del alcohol añadido. Separamos el precipitado formado por adición de alcohol filtrando al vacío, lo lavamos con alcohol absoluto dos o tres veces, dejándolo secar primero al aire libre y después en desecador de cloruro cálcico.

Análisis					Media
V ₂ O ₅	77,60	78,29	78,58	77,75	78,05 %
O (NH ₄) ₂	11,09	11,13	11,17	—	11,13 %

Relaciones V₂O₅ : O (NH₄)₂ extremas = 2,021 y 1,996

Relación media = 2,008

Experiencia número 2. Se precipitó la disolución por adición de alcohol inmediatamente después de preparada y filtrada. Durante el proceso de acidificación se formó algo de precipitado rojo amorfo y quedó un poco de VO₃NH₄ sin disolver. El filtrado era rojo-anaranjado.

Añadimos a la disolución filtrada 1.060 cc. de alcohol del 95 %. Inmediatamente se forma precipitado amarillo-naranja. Filtramos al vacío, lavamos con 100 cc. del mismo alcohol en cuatro o cinco veces, escurrimos bien y dejamos secar al aire libre. Un poco de precipitado disuelto en la mínima cantidad de agua da un pH = 4,95. Al día siguiente lo pulverizamos bien y lo guardamos en desecador de cloruro cálcico otras 24 horas. En total se obtuvieron 13 g. de producto con un rendimiento del 66 %. Téngase en cuenta que durante la preparación se separó bastante precipitado rojo y algo de VO₃NH₄ se quedó sin disolver.

Análisis					Media
V ₂ O ₅	78,43	78,17	78,51	78,37 %	
O (NH ₄) ₂	11,25	11,18	11,17	11,20 %	

Relación V₂O₅ : O (NH₄)₂ = 2,003

Seguidamente procedimos a recristalizar el producto a partir de su disolución acuosa, para lo cual tomamos 11,5 g. y les añadimos la mínima cantidad de agua necesaria para disolverlo (42 cc.), filtramos y dejamos cristalizar espontáneamente al aire libre, resguardado del polvo. El pH de la disolución era 4,90 a 27° C.

Seis días después tenía pH = 4,60 y no se había iniciado la cristalización.

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO.

A los 9 días aún no se ven cristales. Transcurridos 20 días desde la preparación, se había evaporado a sequedad. Observamos el hecho interesante de que los cristales rojos formados, de color menos intenso que los del (5 : 3), se habían oscurecido extraordinariamente. Este oscurecimiento ya fué observado en una pequeña muestra disuelta en un vasito para medir el pH y que después cristalizó en el mismo vaso por evaporación espontánea de la disolución.

Recogemos todos los cristales, cuyo peso era 10,75 g., y los pulverizamos. Ponemos el producto en un vaso, le añadimos 40 cc. de agua, o sea la suficiente para disolverlo todo, si se tratase del isopolivanadato (5 : 3) o del (2 : 1). Agitamos enérgicamente durante unos minutos, pero todavía queda un gran residuo negruzco insoluble. El pH de la disolución era 5,65 a 28° C. Filtramos y guardamos el filtrado para que cristalice espontáneamente.

Sometemos el residuo a lavados con agua destilada hasta que ésta sale prácticamente incolora. El residuo insoluble, de color rojo-castaño muy oscuro, lo secamos en desecador de ácido sulfúrico.

Análisis				Media
V ₂ O ₅	86,62	86,18	86,28	86,36 %
O (NH ₄) ₂	8,23	8,31	—	8,27 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 = 2,99$$

Por comparación con la composición calculada para un polivanadato (3 : 1) dihidratado $3 \text{ V}_2\text{O}_5 \cdot \text{O (NH}_4)_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ tenemos:

	Calculado	Encontrado
V ₂ O ₅	86,10	86,36
O (NH ₄) ₂	8,22	8,27
H ₂ O	5,68	5,37 (por dif.)

El análisis de esta substancia procedente de la alteración espontánea del polivanadato (2 : 1) se aproxima mucho a la composición de un polivanadato de amonio (3 : 1) dihidratado. Lachartre describió un compuesto de este tipo, de color rojo y obtenido por otro procedimiento, según dijimos en la parte bibliográfica.

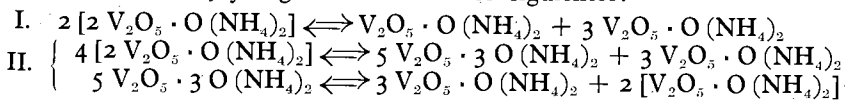
El filtrado que dejamos para su cristalización espontánea fué depositando algo de costra amarilla pulverulenta, al día siguiente de su preparación. Dos días más tarde, la costra es mayor y la superficie de las aguas madres está totalmente cubierta por las escamitas amarillas brillantes de polivanadato (3:1). Transcurridos otros dos días, es decir, el quinto desde que se preparó la disolución, se había secado ya completamente. Sacamos del vaso todo el sólido depositado y lo pulverizamos bien. En total había 7 g. que los tratamos con 25 cc. de agua. Agitamos durante unos minutos, quedando todavía insoluble la mayor parte de la substancia. Filtramos y despreciamos el filtrado. sometemos el residuo al lavado con agua destilada, primero en el mismo vaso que lo contenía y luego sobre el filtro. La primera agua de lavado sale un poco anaranjada; pronto pasa amarillo clara y al final es prácticamente incolora. El volumen total de agua empleada es de 100 cc. Dejamos el abundante residuo amarillo en desecador de SO_4H_2 por espacio de 2 días.

Análisis

					Media
V_2O_5	88,46	89,07	88,12	88,50	88,54 %
$\text{O}(\text{NH}_4)_2$	11,41	11,40	11,44	—	11,42 %

$$\text{Relación } \text{V}_2\text{O}_5 : \text{O}(\text{NH}_4)_2 = 2,22$$

Del análisis se desprende que este residuo amarillo está constituido por una mezcla de vanadatos insolubles anhidros, que bien pudieran ser los dos siguientes: el metavanadato y el polivanadato (3 : 1). Estas combinaciones se pueden originar por un desdoblamiento directo del polivanadato (2 : 1) existente inicialmente en la disolución, o a través del polivanadato (5 : 3), como producto intermedio, y según las ecuaciones siguientes:



Teniendo en cuenta la ecuación I, de cada 2 moles de polivanadato (2 : 1) se formaría una mol de vanadato (1 : 1) y otra de polivanadato (3 : 1), de lo cual resulta que el 28 % aproximadamente del peso resultante sería de metavanadato y el 72 % de polivanadato (3 : 1). Haciendo ahora un cálculo de aligación media a partir de estos porcentajes y de la composición de ambas combinaciones anhidras, tenemos:

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

	V_2O_5	$O(NH_4)_2$
Composición del vanadato (1 : 1)	77,74	22,26
" " polivanadato (3 : 1)	91,29	8,71

Cálculos

$$\begin{array}{r} 91,29 \cdot 72 = 6.572,88 \\ 77,74 \cdot 28 = 2.176,72 \\ \hline 8.749,60 \end{array}$$

$$8.749 : 100 = 87,49 \% \text{ de } V_2O_5$$

$$\begin{array}{r} 22,26 \cdot 28 = 623,28 \\ 8,71 \cdot 72 = 627,12 \\ \hline 1.250,40 \end{array}$$

$$1.250,40 : 100 = 12,50 \% \text{ de } O(NH_4)_2$$

Esta sería la composición de la mezcla resultante tomando una mol de vanadato (1 : 1) por una de polivanadato (3 : 1). Ahora bien; si comparamos los valores calculados con los encontrados tenemos:

Calculados:	V_2O_5	87,49	;	$O(NH_4)_2$	12,50
Encontrados:	V_2O_5	88,54	;	$O(NH_4)_2$	11,42

cuyas diferencias se explican fácilmente si tenemos en cuenta que el vanadato (1 : 1) es un poco soluble en agua, bastante más que el polivanadato (3 : 1), por lo cual, las aguas del lavado habrán disuelto algo de vanadato (1 : 1), quedando la mezcla con un ligero exceso de polivanadato (3 : 1). Efectivamente, los valores encontrados se aproximan más a la composición del polivanadato (3 : 1) que los calculados. Seguramente que de haber realizado la separación con agua caliente, el residuo se hubiera ido enriqueciendo en V_2O_5 hasta quedarse el polivanadato (3 : 1) puro.

Experiencia número 3. Realizamos ahora una obtención en mayor escala con una velocidad de adición del ácido de 1/2 cc. por minuto, como máximo. Esta experiencia la hemos efectuado con el fin de obtener polivanadato en cantidad para realizar con él otras pruebas, según veremos en el Capítulo VIII, citándola aquí solamente como una experiencia más de obtención.

CLAUDIO GUILLEM MONZONÍS

Durante el proceso de acidificación se separó el inevitable precipitado rojo, conteniendo tal vez algo de vanadato (1 : 1). Se analizó con los siguientes resultados:

			Media
V ₂ O ₅	78,87	78,97	78,92 %
O (NH ₄) ₂	18,33	—	18,33 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 = 1,23$$

A la disolución filtrada le añadimos un volumen triple de alcohol del 85 %. Filtramos y lavamos como siempre. Secamos al aire.

Análisis

			Media
V ₂ O ₅	78,53	78,44	78,49 %
O (NH ₄) ₂	11,28	11,24	11,26 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 = 1,995$$

Como se deduce de otras experiencias, también los porcentajes encontrados se aproximan mucho a los correspondientes al polivanadato (2 : 1) conteniendo 2,5 moles de agua de cristalización.

c) Transformaciones espontáneas del polivanadato de amonio (2 : 1).

Experiencia número 4. Conservamos en este ensayo la proporción del 4 % entre el metavanadato amónico y el agua, porque nuestra experiencia indica que es la mejor para preparar polivanadato amónico (2 : 1) a temperatura ambiente. La finalidad que perseguimos con este ensayo es preparar el polivanadato $2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{O (NH}_4)_2 \cdot \text{aq}$, precipitarlo con alcohol, redisolverlo en agua y recrystalizarlo, dejando evaporar la disolución a sequedad para observar el oscurecimiento de los cristales que hemos indicado en la experiencia 2.

La temperatura ambiente durante la preparación fué de 27° C y el pH de la disolución resultante era 4,55.

Dividimos la disolución en dos partes: en una de ellas, tomamos 250 cc. de

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

la disolución roja y la dejamos evaporar espontáneamente en un lugar resguardado del polvo; la otra porción la precipitamos mediante adición de alcohol, redisolvemos el precipitado en agua y lo recrystalizamos.

Precipitación con alcohol (4a). A unos 500 cc. de disolución le añadimos 1.200 cc. alcohol del 95 %. Filtramos al vacío, lavamos el precipitado con 120 cc. de alcohol y lo dejamos secar al aire libre. Dos días después lo analizamos. En total se obtuvieron unos 16 g. de precipitado.

Análisis

				Media
V ₂ O ₅	78,77	79,17	79,20	79,05 %
O (NH ₄) ₂	11,13	11,17	—	11,15 %

Relación V₂O₅ : O (NH₄)₂ = 2,03

Cristalización directa (4 b). A los 10 días de preparada la disolución tenía pH = 3,70 a 22° C. Tres días más tarde, ya se habían formado muchos cristales rojos, de tono menos intenso que los del polivanadato amónico (5 : 3), pero preciosos como éstos. Se formaron en el transcurso de 24 horas, puesto que el día anterior no había ninguno. Cuando todavía quedaban aguas madres, sacamos los cristales con pinzas, los secamos entre papeles de filtro, los lavamos con alcohol y, una vez secos, los analizamos con el resultado siguiente:

				Media
V ₂ O ₅	78,77	79,13	79,41	79,10 %
O (NH ₄) ₂	11,41	11,35	11,52	11,43 %

Relación V₂O₅ : O (NH₄)₂ = 1,98

(4 c) Recrystalización del precipitado obtenido con alcohol. Disolvimos 14,5 g. de producto en 50 cc. de agua destilada a temperatura ambiente (27° C), filtramos y dejamos en un cristalizador. El pH de la disolución era 4,88. Al cabo de 3 días ya se habían formado muchos gérmenes cristalinos y la disolución tenía pH = 4,30. Transcurridos otros 4 días (en total 7), se había evaporado a sequedad. Entonces separamos unos cuantos cristales para

analizarlos, y el resto los dejamos para que se oscurecieran, cosa que ya se había iniciado por el borde de algunos

Analizamos los cristales separados con el resultado siguiente:

				Media
V ₂ O ₅	78,89	78,47	77,92	78,43 %
O (NH ₄) ₂	11,25	11,32	—	11,28 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 \doteq 1,99$$

De los tres análisis hechos sobre este producto obtenido por tres caminos distintos a partir de una misma disolución nítrica, deducimos que esta combinación cristaliza con 2 y 1/2 H₂O.

Proceso de oscurecimiento. Una pequeña muestra del precipitado con alcohol fué disuelta con muy poca agua para obtener una disolución saturada y medir en ella el pH, dando el valor 4,88 que ya hemos citado. La dejamos en el mismo vasito y al cabo de 6 días se había evaporado a sequedad, habiéndose oscurecido más de la mitad de los cristales.

Por otra parte, en el proceso de recrystalización del producto obtenido con alcohol se habían formado abundantes cristales, de los cuales separamos algunos para analizarlos y cuyos resultados ya han sido expuestos. Cuando se evaporó a sequedad, algunos cristales presentaban un principio de oscurecimiento intenso por los bordes. Pasaron 7 u 8 días y la mayor parte seguía inalterada. Nuestra experiencia nos hizo pensar que la falta de humedad impedía progresar la transformación, dependiendo la extensión de ésta de la mayor o menor rapidez con que el producto llega a un estado absolutamente seco. Para favorecer, pues, dicho oscurecimiento, añadimos unas gotas de agua, que nos disolvieron parte de los cristales rojos, mientras permanecían inalterados los de color rojo-castaño u oscuro. Al día siguiente ya estaban nuevamente secos. Repetimos la operación de humedecer y dejar secar, cuatro veces. Paulatinamente se apreció un avance sensible en el oscurecimiento.

Después agregamos agua en cantidad para disolver el producto soluble. Agitamos y filtramos. Añadimos más agua (en total 150 cc.). Agitamos durante unos minutos. Filtramos. Realizamos una nueva adición de agua (50 cc.) al vaso que contenía el residuo y así lo dejamos hasta el día siguiente, en que agitamos, filtramos, pasamos el residuo al filtro y allí todavía lo lavamos

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

con 50 cc. más de agua. El residuo rojo se quedó en desecador de SO_4H_2 . Tres días después lo analizamos con el siguiente resultado:

			Media
V_2O_5	85,95	86,41	86,18 %
$\text{O}(\text{NH}_4)_2$	7,91	7,79	7,85 %

Relación $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{O}(\text{NH}_4)_2 = 3,14$

	V_2O_5	$\text{O}(\text{NH}_4)_2$
Calculado para $3 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{O}(\text{NH}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	86,10	8,22
Encontrado	86,18	7,85

Como puede verse, el porcentaje de $\text{O}(\text{NH}_4)_2$ se aleja un poco del teórico y esto hace que la relación molar sea algo superior al valor 3 que corresponde al polivanadato (3 : 1).

d) Evolución del pH de las disoluciones de polivanadato de amonio (2:1).

Experiencia número 5. En esta experiencia preparamos el polivanadato amónico (2 : 1) con la finalidad inmediata de estudiar la evolución del pH de su disolución acuosa, y al mismo tiempo nos sirvió de comprobación, una vez más, del carácter total y fácilmente reproducible de nuestro método para obtener dicha sal.

En la preparación seguimos nuestra técnica, con una velocidad de adición de 1 cc. por minuto y 20 minutos de agitación posterior. Durante el proceso de acidificación se formó un poco de precipitado rojo, que una vez seco y calcinado dio un peso de 1,5 g. El pH de la disolución resultante era 4,70.

A la disolución le añadimos 1.600 cc. de alcohol del 95 %. El precipitado formado lo lavamos con 150 cc. de alcohol. En total se obtuvieron 22,5 g. de producto, lo que da un rendimiento aproximado del 75 %, teniendo en cuenta que aquí la adición del ácido fué más rápida de lo que recomendamos. Su análisis dio el resultado siguiente:

				Media
V_2O_5	78,15	78,23	78,22	78,20 %
$\text{O}(\text{NH}_4)_2$	11,30	11,24	11,21	11,25 %

Relación $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{O}(\text{NH}_4)_2 = 1,99$

CLAUDIO GUILLEM MONZONÍS

La disolución saturada de este precipitado a 27° C tenía pH = 4,80.

Tomamos 21 g. de este precipitado y lo disolvemos en 90 cc. de agua, pasamos la disolución a un frasco que conservamos a temperatura ambiente, con una oscilación de 26 a 28°. La disolución tenía pH = 4,90. La experiencia se mantuvo durante 26 días y las variaciones del pH de la disolución están anotadas en la Tabla 28, indicando además la temperatura en el armario donde se guardaba el frasco.

TABLA 28

Tiempo en días	pH	Temperatura ° C.	Tiempo en días	pH	Temperatura ° C
0	4,90	27	18	5,32	27
1	4,90	26	19	5,50	28
2	4,87	26	20	5,88	27
3	4,90	26,5	21	6,03	27
4	4,90	26,5	22	6,12	26,5
5	4,90	26,5	23	6,20	27
6	4,90	26,5	24	6,23	27
7	4,90	27	25	6,20	28
8	4,87	27	26	6,20	27

Hasta el día 8.º no se observó ninguna variación del pH, por lo que interrumpimos las lecturas del mismo. Entre los días 9 y 17 se observó un aumento paulatino de la cantidad de precipitado amarillo-naranja. El día 18 reanudamos las lecturas del pH. La curva que representa la evolución del pH puede verse en la gráfica 8. Llegamos al día 26.º, y como el pH se mantenía constante, filtramos. Por una parte guardamos el filtrado rojo para su cristalización, y por otra, recogemos el precipitado del frasco, lo dejamos en desecador de cloruro cálcico, una vez seco lo pulverizamos y 3 días después lo analizamos con el siguiente resultado:

V ₂ O ₅	89,44	89,10	88,70	89,54	Media 89,20 %
O(NH ₄) ₂	10,85	10,82	—	—	10,83 %
Relación V ₂ O ₅ : O(NH ₄) ₂ = 2,357					

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

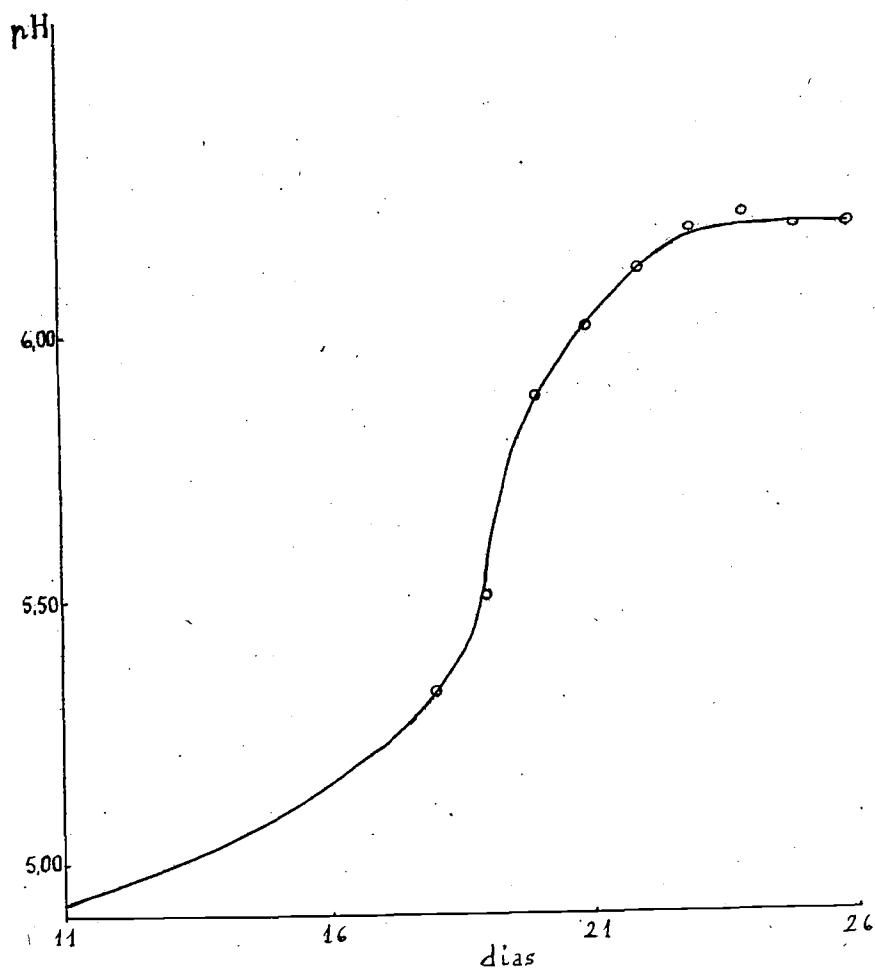


FIG. 8.—Curva de evolución del pH de una disolución acuosa de isopolivanadato de amonio (2:1), en función del tiempo

El producto es anhidro. Nuevamente nos hallamos ante una mezcla de vanadatos amónicos anhidros muy poco solubles, probablemente constituida por el vanadato (1 : 1) y el polivanadato (3 : 1), en mayor cantidad de este último. Tratamos una porción de esta mezcla con unos 250 cc. de agua entre 70 y 80° C, en tres veces. Filtramos en caliente. Esta operación se realizó para

CLAUDIO GUILLEM MONZÓNIS

separar el vanadato (1 : 1) contenido en la mezcla, aprovechando su mayor solubilidad a dicha temperatura. Pasamos el residuo insoluble al filtro y le añadimos otros 50 cc. de agua a la misma temperatura. Hasta los 200 cc., aproximadamente, el filtrado sale amarillento, perdiendo paulatinamente el color. Al final prácticamente el agua de lavado pasa incolora.

El precipitado se secó en desecador de SO_4H_2 durante 6 días.

Análisis

					Media
V_2O_5	91,08	90,98	90,66	90,46	90,79 %
$\text{O}(\text{NH}_4)_2$..	8,62	8,66	—	—	8,64 %

$$\text{Relación } \text{V}_2\text{O}_5 : \text{O}(\text{NH}_4)_2 = 3,01$$

Calculado para $3 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{O}(\text{NH}_4)_2 : \text{V}_2\text{O}_5, 91,29 ; \text{O}(\text{NH}_4)_2, 8,71$

El líquido filtrado del que se había separado la mezcla de vanadatos anhidros se dejó para su cristalización y fué depositando, lentamente, unas escamitas brillantes que flotaban, al mismo tiempo que se formó una costra amarilla. Al cabo de unos 7 días, cuando todavía había aguas madres, separamos las escamas con una espátula de porcelana, las secamos entre papeles de filtro y luego en desecador de SO_4H_2 . Dos días después las pulverizamos y lavamos reiteradamente con unos 150 cc. de agua. El producto pulverizado tiene un color amarillo rojizo y su análisis dio el siguiente resultado:

			Media
V_2O_5	91,35	91,38	91,36 %
$\text{O}(\text{NH}_4)_2$	8,70	8,67	8,68 %

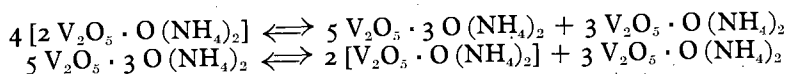
$$\text{Relación } \text{V}_2\text{O}_5 : \text{O}(\text{NH}_4)_2 = 3,01$$

Como presumíamos, esas escamitas brillantes que hemos visto formarse varias veces en disoluciones de polivanadatos de amonio son de polivanadato amónico (3 : 1) anhidro.

Del estudio que hemos hecho sobre la evolución del pH de una disolución acuosa de polivanadato amónico (2 : 1) deducimos que es relativamente estable, evolucionando el pH hacia el valor 6,20 que alcanza en las condiciones

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

antes indicadas sólo al cabo de unas 3 semanas. Dicho pH es el que corresponde a las disoluciones acuosas de isopolivanadato amónico (5 : 3). Durante la evolución del sistema se precipita una masa amarilla constituida esencialmente por polivanadato amónico (3 : 1) y vanadato amónico (1 : 1) procedentes del desdoblamiento del polivanadato (2 : 1). Creemos que este proceso se desarrolla en dos etapas que vienen representadas por las siguientes ecuaciones:



es decir, que el isopolivanadato (2 : 1) primeramente se desdobra en los polivanadatos (5 : 3) y (3 : 1). Este precipita y aquél queda momentáneamente en disolución, pero con el tiempo también se descompone, aunque con mucha mayor lentitud, dando vanadato (1 : 1) y más polivanadato (3 : 1), que se separan en forma de precipitado amarillo.

Experiencia número 6. En esta experiencia nos propusimos investigar la evolución del pH en la disolución de polivanadato amónico, resultante del proceso de acidificación con ácido nítrico de una disolución acuosa de VO_3NH_4 en la relación $H^+ : V = 0,50$.

Hemos preparado la disolución de polivanadato (2 : 1) según nuestra técnica, partiendo de 20 g. de VO_3NH_4 puestos en suspensión en 500 cc. de agua, a cuya mezcla añadimos 28,6 cc. de NO_3H 2,988 N. De la disolución resultante tomamos 90 cc. que enrasamos a 500 para analizarla.

Resultado

V_2O_5	1,4	· 10 ⁻⁴ moles por cc. disol. original
$O(NH_4)_2$	1,447	· 10 ⁻⁴ moles por cc. disol. original

Contenido total en la disolución

V_2O_5	0,07392 moles	lo que equivale a 0,042728 moles de:
$O(NH_4)_2$	0,076402 "	$O(NH_4)_2$ como NO_3NH_4 .
NO_3H	0,085457 "	en distinta forma de NO_3NH_4 (como
$O(NH_4)_2$	0,033674 "	vanadatos).

$$\text{Relación } V_2O_5 : O(NH_4)_2 = 2,19$$

Teniendo en cuenta que el VO_3NH_4 de que partimos equivale a 0,08547 moles de V_2O_5 y otros tantos de $\text{O}(\text{NH}_4)_2$, resulta que no se han disuelto durante el proceso de acidificación: 0,01155 moles de V_2O_5 y 0,00907 moles de $\text{O}(\text{NH}_4)_2$, que han quedado en el residuo rojo que siempre se aprecia en mayor o menor cantidad. Esto corresponde a una relación $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{O}(\text{NH}_4)_2 = 1,27$, que nos indica un exceso de $\text{O}(\text{NH}_4)_2$ sobre el V_2O_5 con respecto a la relación correspondiente al polivanadato (2 : 1), y por lo tanto en la disolución ocurrirá al revés, es decir, que habrá un defecto de $\text{O}(\text{NH}_4)_2$ con relación al que debía haber, y por consiguiente, la relación molar será superior a la esperada, como así sucede.

El resto de la preparación la hemos dividido en tres porciones: a) colocamos 100 cc. de disolución filtrada en un frasco tapado y lo dejamos en un baño de agua regulado a 30° C; b) otros 100 cc., sin filtrar, o sea, con algo del precipitado o residuo formado durante el proceso de obtención, también en frasco tapado y en estufa a 30° C; c) el resto, sin filtrar, lo dejamos en un frasco tapado guardado en un armario a temperatura ambiente. En el momento de la preparación la temperatura era de 20° C.

En la Tabla 29 presentamos la variación del pH de las tres porciones en el transcurso del tiempo. En el frasco (a), al cabo de 7 días ya se vieron unos pocos cristales pequeños brillantes por las paredes y fondo, pero el pH había variado muy poco. A la vista de las gráficas deducimos dos hechos claros: 1.º, la diferencia de velocidad con que se desarrollan los procesos (a) y (b) mantenidos a la misma temperatura, indicándonos la influencia que ejerce la presencia del precipitado rojizo inicial, acelerando la evolución del sistema; y 2.º, que también se aprecia una diferencia en la velocidad de los procesos (b) y (c), conteniendo ambos un poco de precipitado inicial, pero variando la temperatura, de 30° C constante para el (b) a 18° o menos, para el (c). Aunque esta última no se ha mantenido constante, nos permite apreciar su influencia de un modo cualitativo.

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

TABLA 29

Tiempo en días	(a)	(b)	(c)	Temp. amb.	Tiempo en días	(a)	(b)	(c)	Temp. amb.
0	4,00	4,15	4,15	20	13	4,33	6,30	5,73	16
1	4,00	4,38	4,40	19	14	4,47	6,30	5,80	16,5
2	4,05	4,67	4,67	18,5	15	4,62	6,30	5,75	16,5
3	4,10	4,85	4,85	18,5	16	4,95	6,30	5,88	17
4	4,08	5,10	5,05	18,5	17	5,40	6,30	5,93	17
6	4,10	5,65	5,27	18	18	5,57	6,32	6,00	16,5
7	4,12	5,90	5,35	18	20	6,00	6,40	6,10	15,5
9	4,15	6,20	5,50	18	21	6,10	6,45	6,14	15
10	4,23	6,30	5,57	18	22	6,20	6,47	6,20	14,5
11	4,28	6,28	5,62	16,5	23	6,25	6,48	6,22	14,5

Evolución del pH de las disoluciones acuosas de polivanadato de amonio (2 : 1) en función del tiempo.

e) **Ensayos complementarios.** Con el objeto de estudiar cuáles son las proporciones de VO_3NH_4 y agua más favorables para lograr un mejor rendimiento en el proceso de preparación del polivanadato de amonio (2 : 1), hemos realizado tres ensayos. Los datos numéricos referentes a los mismos se hallan en la Tabla 30, y la composición determinada para cada una de las sales cristalizadas se resume en la Tabla 31.

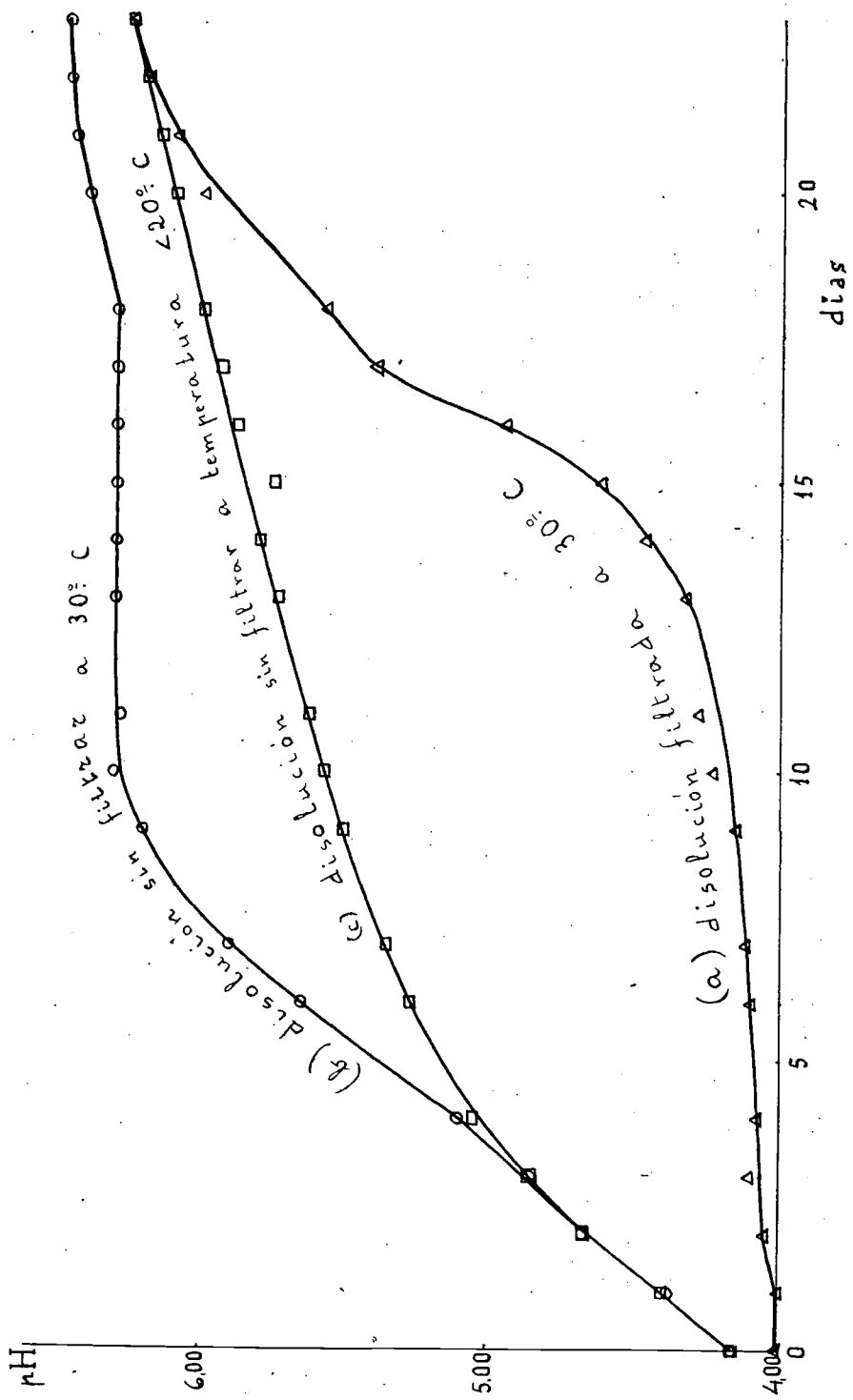


Fig. 9.—Curvas de evolución del pH de las disoluciones acuosas de isopolivanadato de amonio (2:1), en función del tiempo

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

TABLA 30

Ensayos	VO ₃ NH ₄ en g.	Agua en g.	Ac. nítrico		H ⁺ : V	Residuo rojo amorfo	pH
			N	cc.			
1	100	355	2,995	145,6	0,51	40 g.	4,55
2	60	750	2,328	110,1	0,50	abundante	3,0
3	40	750	2,328	73,4	0,50	poco	4,0

TABLA 31

Ensayos	Método de precipit.	pH aguas madres	Composición de la sal cristalizada		
			V ₂ O ₅	O(NH ₄) ₂	V ₂ O ₅ : O(NH ₄) ₂
1-a	(1)	3,90	77,08	13,31	1,66
1-b	(2)	3,20	79,00	11,86	1,92
2-a	(1)	2,63	81,24	9,71	2,39
2-b	(2)	3,20	78,58	11,63	1,96
3-a	(3)	4,0	79,43	10,72	2,12
3-b	(1)	3,65	79,34	11,43	1,99

- (1) Concentración en estufa entre 45 y 50° C.
 (2) Evaporación espontánea.
 (3) Precipitación mediante adición del alcohol.

En cada ensayo se han aislado dos fracciones de cristales por el método indicado en la columna correspondiente de la Tabla 31. En los ensayos 1 y 2, los productos denominados 1-b y 2-b corresponden a la segunda porción de cristales resultantes de una cristalización fraccionada de la disolución original; en cambio, la muestra 3-a pertenece al precipitado obtenido por adición de alcohol a una parte de la disolución original, y la 3-b corresponde a una

porción de cristales separados de la disolución original por concentración en estufa entre 45 y 50° C.

En los ensayos 1-a y 3-b, los cristales obtenidos eran completamente puros, mientras que en los demás se separaron mezclas cristalinas de dos polivanadatos: el (5 : 3) y el (2 : 1) en 1-b y 2-b; y el (2 : 1) y (5 : 2) en 2-a y 3-a. Estas mezclas cristalinas fueron observadas al microscopio, siendo perfectamente visibles y diferenciables los dos tipos de cristales que las componían.

Basándonos en los resultados alcanzados en estos tres ensayos que hemos titulado "complementarios", deducimos que la proporción de VO_3NH_4 y agua más favorable para obtener el polivanadato de amonio (2 : 1) con buen rendimiento, mediante la acción del ácido nítrico 2 N ó 3 N sobre las suspensiones acuosas de VO_3NH_4 , es la del 4 % en peso de metavanadato.

Método de preparación del polivanadato de amonio (2 : 1).

De cuanto antecede deducimos un método sencillo y cómodo para obtener polivanadato de amonio (2 : 1) puro, por acción del ácido nítrico diluido sobre el vanadato de amonio (1 : 1), a temperatura ambiente. La técnica que debemos seguir es:

Se coloca en un vaso o matraz que permita la agitación vigorosa, una suspensión acuosa de vanadato amónico (1 : 1) al 4 % en peso. Desde una bureta se deja caer un volumen de ácido nítrico 2 N ó 3 N valorado, de modo que la cantidad de ácido que se añade responda a la relación 0,5 moles de ácido por mol de VO_3NH_4 . Se agita mecánicamente la mezcla mientras se le va añadiendo, gota a gota, el ácido, procurando que la velocidad de adición no sea superior a 1/2 cc. por minuto. Una vez terminada la adición, se continúa agitando durante un cuarto de hora, como mínimo. En caso de que hubiera todavía algo de VO_3NH_4 sin disolver, se prolonga más tiempo la agitación. Finalizada ésta, se filtra, separando así el posible residuo rojo producido por acciones locales del ácido en el lugar de caída, siempre inevitable. Si el procedimiento de preparación ha sido correcto, con todo el VO_3NH_4 disuelto y muy poco residuo rojo, la disolución da un pH de 4 a 4,10. De ella podemos separar el polivanadato sólido por uno de los procedimientos siguientes:

a) Precipitando con un volumen doble de alcohol del 95 %, lavando el precipitado con alcohol, secándolo y redisolviéndolo en la mínima cantidad de agua necesaria (de 3 a 4 veces su peso) a temperatura ambiente o con

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

menor cantidad a temperatura suave entre 45 y 50° C. Después se deja evaporar espontáneamente, procurando acelerar la concentración para evitar la separación simultánea de un polvo amarillo originado por la descomposición del polivanadato amónico (2 : 1) en disolución acuosa, si pasamos de los 5 ó 6 días desde que se redisolvió en agua o antes si esta redisolución se realizó en caliente.

b) Cristalizando directamente la disolución nítrica original, por evaporación espontánea o concentrando la disolución mediante calefacción suave no superior a 50° C hasta que se inicia la cristalización, dejándola después continuar espontáneamente.

El procedimiento a) ofrece la ventaja de la rapidez con que se obtiene el producto sólido; en cambio, tiene las desventajas del consumo de alcohol y del peligro de impurificar el producto por otros vanadatos posibles en disolución. Ciertamente que el precipitado con alcohol se puede purificar redisolviéndolo en agua y precipitándolo con alcohol; pero entonces nos encontramos con la primera desventaja acrecentada. El procedimiento b) presenta la desventaja de necesitar mayor tiempo hasta obtener en estado sólido todo el polivanadato formado; sin embargo, tiene una mayor garantía de pureza del compuesto y la ventaja, sobre la purificación por recristalización en agua, de no separar la costra amarilla como ocurre en las disoluciones acuosas.

Ahora bien; el compuesto obtenido por precipitación con alcohol, generalmente, es bastante puro, por lo cual podemos reducir el consumo de sustancia precipitante concentrando primero la disolución nítrica original por calefacción suave y precipitando después con alcohol.

Propiedades más características. El polivanadato de amonio (2 : 1) se presenta en cristales formando tablas de aspecto rómbico con uno de los vértices cortado. Las fotografías obtenidas nos dan una idea más clara de su forma cristalina, como puede verse en la página 150 (figuras 10 y 11). Su color es rojo-anaranjado, o sea menos intenso que el del isopolivanadato de amonio (5 : 3). El polvo es amarillo naranja. Cuando se recristaliza en agua, si una vez formados los cristales se dejan en contacto con el aire en estado húmedo y el proceso de desecación es muy lento, se oscurecen extraordinariamente. Este producto de oscurecimiento es insoluble o muy poco soluble en agua, y su composición no responde a un polivanadato claramente definido, pues si bien su contenido en V_2O_5 concuerda perfectamente con el del polivanadato amónico (3 : 1) dihidratado, el porcentaje de $O(NH_4)_2$ se aleja bastante del teórico correspondiente a dicha combinación. Las disoluciones acuo-

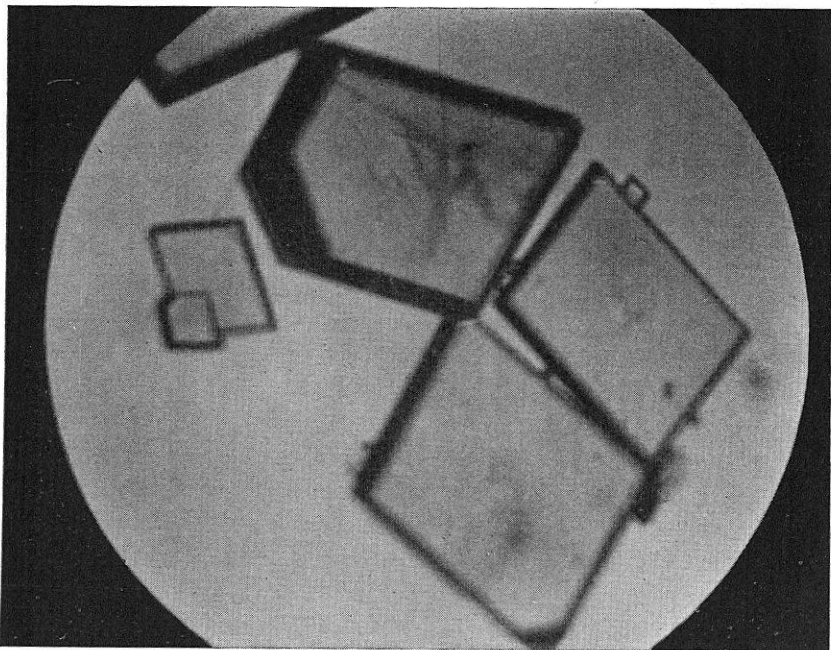


FIG. 10.—Microfotografía de unos cristales de isopolivanadato de amonio (2:1) aumentados 33 veces su tamaño

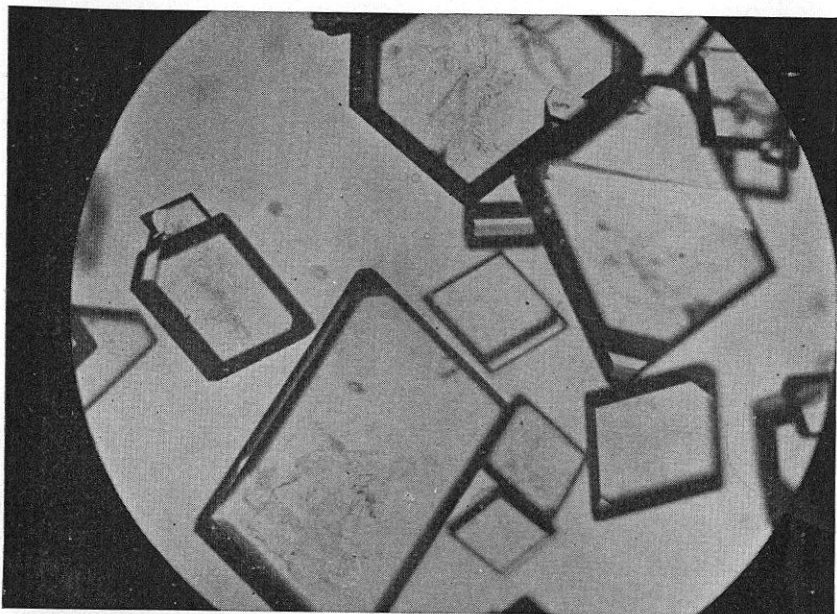


FIG. 11.—Otros cristales de isopolivanadato de amonio (2:1) distintos de los de la microfotografía 10, también aumentados 33 veces su tamaño

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

Las del polivanadato amónico (2 : 1) son menos estables que las del polivánadato (5 : 3), descomponiéndose, según hemos indicado, en polivanadato (5 : 3) y (3 : 1), el primero muy soluble y el segundo casi insoluble. El pH de una disolución acuosa saturada de polivanadato (2 : 1), a unos 20° C, es de 4,80-4,90. En estado sólido y pulverizado es estable al aire; en cambio, en frasco tapado se observó un cambio de color, pasando del anaranjado a rojocastaño oscuro, en el transcurso de unos días.

CAPITULO VIII

ESTUDIO COMPLEMENTARIO DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DE POLIVANADATOS DE AMONIO DENTRO DEL INTERVALO DE pH 4-6,8

En el presente capítulo nos proponemos completar el estudio que hemos realizado en los capítulos anteriores sobre los polivanadatos de amonio, cuya formación tiene lugar, según hemos demostrado, en el intervalo de pH 4,25 - 6,80. A pH 4,25 - 4,50 se forma el polivanadato de amonio (2 : 1); a pH 6,25 existe el polivanadato (5 : 3), y a pH 6,80, el vanadato de amonio (1 : 1).

Como ya hemos indicado en la parte bibliográfica, Ditte describió un polivanadato de amonio (3 : 2) que obtuvo a partir de una disolución saturada de oxalato amónico neutro a 30° C, en presencia de un exceso de ácido vanádico "soluble" (el autor considera como "ácido vanádico soluble" al que forma el anión de los vanadatos ácidos solubles e intensamente coloreados). En su trabajo no da ningún resultado analítico.

Hemos intentado infructuosamente preparar el isopolivanadato de amonio (3 : 2), y con tal objeto hemos realizado algunas experiencias que describiremos después. En ellas hemos seguido cuatro procedimientos distintos:

- a) Por el método indirecto de Ditte.
- b) Por acción directa del ácido acético diluído sobre las disoluciones acuosas de vanadato de amonio (1 : 1).
- c) Por adición del ácido nítrico diluído sobre las suspensiones acuosas de vanadato amónico (1 : 1).
- d) Alcalinizando convenientemente con amoníaco acuoso una disolución de polivanadato de amonio (2 : 1).

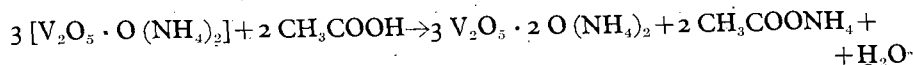
Por ninguno de estos procedimientos hemos logrado preparar ni el poli-

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

vanadato de amonio (3 : 2) ni cualquier otro polivanadato de amonio de relación $V_2O_5 : O(NH_4)_2$ comprendida entre (1 : 1) y (2 : 1), aparte del (5 : 3) que ya hemos descrito en capítulos anteriores.

Método (a) Partimos de ácido vanádico precipitado por acidificación fuerte con SO_4H_2 concentrado de una disolución de isopolivanadatos rojos solubles y calentando. Ponemos en un matraz 200 g. de agua, añadimos 10 g. de oxalato amónico neutro y calentamos suavemente hasta disolución total del sólido. Dejamos enfriar y agregamos unos 20 g. de dicho ácido vanádico. Agitamos varias veces y dejamos el matraz tapado. Al día siguiente el líquido está coloreado de amarillo claro y en el fondo había todavía exceso de V_2O_5 , sobre el cual aparecía una capa de producto blanco, con todo el aspecto de vanadato de amonio (1 : 1). Calentamos suavemente, agitamos con frecuencia y volvemos a dejar el matraz. Otro día más y siguen la disolución y el residuo con el mismo aspecto. Entonces calentamos a ebullición y filtramos en caliente. Se disolvió poco, quedando abundante residuo. Cuando el filtrado se enfrió, depositó un precipitado blanco idéntico por su aspecto al vanadato amónico (1 : 1).

Método (b). Se realizaron tres ensayos acerca de la acción del ácido acético diluido y valorado sobre las disoluciones acuosas de vanadato amónico (1 : 1), en proporción adecuada para que correspondiera a la relación $H^+ : V = 0,333$ según indica la ecuación



Dos experiencias han sido efectuadas en caliente y la otra a temperatura ordinaria. En la Tabla 32 se encontrarán los datos numéricos referentes a estas experiencias, y en la Tabla 33 los resultados analíticos para cada sal cristalizada.

TABLA 32

Ensayos	VO ₃ NH ₄ en g.	Agua en g.	Ac. acético		H ⁺ : V	Temp. adición	Tiempo calefacción	pH inicial
			N	cc.				
I-a	20	500	2,248	25,35	0,333	84	—	6,12
I-b	—	—	—	—	—	—	—	5,95
2	20	500	2,248	25,35	0,333	84	40 min	6,31
3	20	1.000	2,248	25,35	0,333	20	—	6,30

Aunque estas experiencias han sido detalladas en el Capítulo V, haremos un resumen de las mismas puesto que atañen directamente a nuestro propósito.

La experiencia I-b es simplemente la recristalización del producto obtenido en I-a por adición de alcohol. En la experiencia I-a se separó la disolución de VO₃NH₄ del fuego antes de añadir el ácido, mientras que en la 2 se mantiene la calefacción durante 40 minutos, con lo que provocamos una precipitación. La experiencia 3 fue realizada a temperatura ambiente.

TABLA 33

Ensayos	Método de precipitación	Composición de la sal cristalizada			
		V ₂ O ₅	O(NH ₄) ₂	H ₂ O	V ₂ O ₅ : O(NH ₄) ₂ : H ₂ O
I-a	(1)	77,16	14,83	8,01	5 : 3,35 : —
I-b	(2)	77,86	13,24	8,90	5 : 2,98 : 5,77
2	(3)	91,20	8,83	—	5 : 1,69 : —
3	(4)	77,26	13,26	9,48	5 : 2,99 : 6,20
Calculado para:					
3 V ₂ O ₅ · 2 O(NH ₄) ₂ · 3 H ₂ O		77,52	14,80	7,68	5 : 3,33 : 5
5 V ₂ O ₅ · 3 O(NH ₄) ₂ · 6 H ₂ O		77,48	13,31	9,21	5 : 3 : 6
3 V ₂ O ₅ · O(NH ₄) ₂		91,29	8,71		5 : 1,66 :

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

- (1) Precipitación con alcohol.
- (2) Recristalización espontánea.
- (3) Por calefacción a 84° C.
- (4) Concentrando a 50° C.

Por los resultados alcanzados en el ensayo 1-a, según queda anotado en la Tabla 33, el producto aislado concuerda con la composición teórica de un isopolivanadato de amonio (3 : 2) trihidratado, pero al recristalizarlo en agua resultó ser una mezcla del polivanadato de amonio (5 : 3) hexahidratado y del vanadato amónico (1 : 1) anhidro que no había reaccionado con el ácido, como se desprende de la experiencia 1-b. Por consiguiente, acidificando una disolución acuosa de vanadato amónico (1 : 1) en caliente o una suspensión acuosa de la misma sal a temperatura ambiente, con ácido acético 2,248 N, interrumpiendo en el primer caso la calefacción en el momento que vamos a añadir el ácido, solamente se forma el polivanadato de amonio (5 : 3) cualquiera que sea la proporción de ácido añadido hasta 3 moles de ácido acético por mol de metavanadato (véanse las conclusiones del Capítulo V). Si después de la adición del ácido se continúa calentando, se produce el polivanadato de amonio (3 : 1) anhidro en forma de precipitado cristalino de color amarillo, en la extensión que permite la cantidad de ácido añadido.

Ensayo 1-a. Se dejó caer el ácido desde una bureta, poco a poco y agitando. La temperatura de la disolución al final de la adición era de 78° C. A la disolución filtrada se le añadieron 1.250 cc. de alcohol del 85 %, con lo que la precipitación fue prácticamente cuantitativa. El precipitado, una vez seco, fué analizado con el siguiente resultado:

			Media
V ₂ O ₅	77,05	77,27	77,16 %
O(NH ₄) ₂	14,85	14,81	14,83 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O}(\text{NH}_4)_2 = 1,49 \sim 3 : 2$$

Cantidad total de producto obtenido = 18,5 g.

Ensayo 1-b. A 17,3 g. del precipitado obtenido en 1-a se le añadieron 70 cc. de agua a 35° C, y se agitó durante poco tiempo. Después de esta agitación todavía quedó abundante residuo blanco insoluble, cuyo aspecto era idéntico al del vanadato amónico (1 : 1). Se filtró la disolución y el líquido

CLAUDIO GUILLEM MONZONÍS

filtrado presentaba pH = 5,95. Se dejó evaporar libremente, iniciándose la cristalización al día siguiente. Entonces se sometió un par de horas la disolución al aire de un ventilador, y 24 horas después quedaban pocas aguas madres, cuyo pH era 5,48. Los cristales rojos obtenidos se separaron por filtración y después de lavarlos y secarlos fueron analizados con el resultado siguiente:

			Media
V ₂ O ₅	77,83	77,89	77,86 %
O (NH ₄) ₂	13,29	13,19	13,24 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 = 1,68 \sim 5 : 3$$

Ensayo 2. A la disolución de VO₃NH₄ mantenida a 84° C le añadimos el ácido, gota a gota, mientras agitamos. La adición duró 20 minutos y todavía se prosiguió calentando 20 minutos más. A los 5 minutos de terminada la adición, comenzó a enturbiarse la disolución, formándose rápidamente un precipitado anaranjado microcristalino. Este precipitado, después de lavarlo con agua primero y luego con alcohol, una vez seco lo analizamos con el siguiente resultado:

			Media
V ₂ O ₅	90,97	90,97	90,97 %
O (NH ₄) ₂	8,81		8,81 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 = 2,955$$

El filtrado de aguas madres al día siguiente había separado un precipitado blanco de vanadato amónico (1 : 1), seguramente el que no reaccionó por falta de acidez y que se mantuvo en disolución mientras estaba caliente.

Ensayo 3. Esta experiencia la realizamos siguiendo la técnica general que hemos empleado en el estudio de la acción de los ácidos minerales sobre las suspensiones acuosas de vanadato amónico (1 : 1) a temperatura ordinaria. Al final de la adición del ácido quedó bastante VO₃NH₄ sin disolver, y a pesar de continuar la agitación durante 12 horas, quedó parte sin disolver. Filtramos la disolución y la concentramos por calefacción a 50° C durante 14 horas. Al cabo de 3 días se formaron bastantes cristales rojos, mientras las

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

aguas madres tenían pH = 6,30 a 20° C. Agitamos los cristales en el seno del líquido, filtramos, lavamos y secamos.

Análisis

			Media
V ₂ O ₅	77,42	77,10	77,26 %
O (NH ₄) ₂	13,26	13,26	13,26 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 = 1,668 = 5 : 3$$

Método (c). Por este procedimiento hemos efectuado dos experiencias que describimos a continuación. En ambos casos se ha realizado la adición del ácido nítrico diluído a temperatura ordinaria sobre una suspensión acuosa de vanadato amónico (1 : 1) al 2,60 y 2,66 %, respectivamente, siguiendo la técnica que hemos detallado en otro lugar.

TABLA 34

Expe- riencia	VO ₃ NH ₄ en g.	Agua en g.	Ac. nítrico		H+ : V	pH inicial
			N	cc.		
1	13	500	2,678	13,83	0,333	5,90
2	20	750	0,931	61,22	0,333	6,20

TABLA 35

Expe- riencia	Composición de la sal cristalizada			
	V ₂ O ₅	O (NH ₄) ₂	H ₂ O	V ₂ O ₅ : O (NH ₄) ₂ : H ₂ O
1	77,56	12,90	9,54	5 : 2,91 : 6,22
2	77,44	13,33	9,23	5 : 3,00 : 6,02

Análogamente a lo que ocurrió con el ácido acético, también con una cantidad de ácido nítrico diluido correspondiente a la relación $H^+ : V = 0,333$ solamente se origina el isopolivanadato de amonio (5 : 3), quedando un exceso de VO_3NH_4 sin reaccionar. Tampoco hemos logrado preparar el polivanadato amónico (3 : 2) por este procedimiento.

Experiencia 1. A pesar de estar agitando unas 3 horas después de la adición del ácido, todavía quedó VO_3NH_4 sin disolver (aproximadamente 3 g.). De la disolución filtrada separamos el producto sólido mediante adición de un volumen doble de alcohol de 95 %, formándose un precipitado anaranjado que, después de lavado y secado, lo analizamos con el siguiente resultado:

				Media
V_2O_5	77,84	77,44	77,39	77,56 %
$O(NH_4)_2$	12,88	12,90	12,91	12,90 %

$$\text{Relación } V_2O_5 : O(NH_4)_2 = 1,72 \sim 5 : 3$$

Experiencia 2. El ácido nítrico empleado en esta experiencia era 0,931 N, o sea bastante más diluido que en el ensayo anterior. Terminada la adición del ácido se continuó la agitación durante 24 horas, después de cuyo tiempo aún quedó VO_3NH_4 sin disolver. La disolución filtrada que tenía $pH = 6,20$ se concentró a $50^\circ C$ hasta que se redujo su volumen a $1/9$ del inicial, aproximadamente. Transcurridos 6 días, su pH era 5,65; y como no había cristalizado todavía, sometimos la disolución al aire del ventilador durante 1 hora. Al día siguiente, después de someterlo nuevamente a la acción de la corriente de aire otra hora, se inició la cristalización siendo el $pH = 5,25$. Dos días más tarde ya se habían formado abundantes cristales cuyo análisis dio los resultados siguientes:

			Media
V_2O_5	77,28	77,60	77,44 %
$O(NH_4)_2$	13,36	13,30	13,33 %

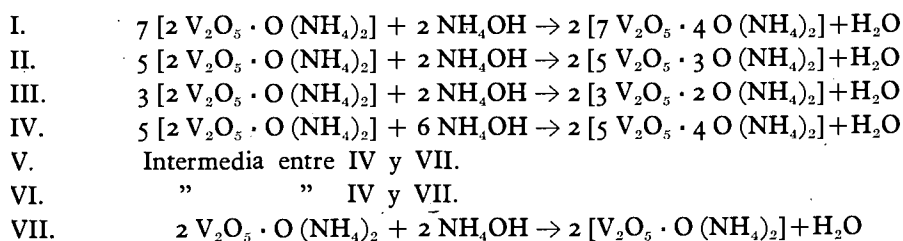
$$\text{Relación } V_2O_5 : O(NH_4)_2 = 1,663 = 5 : 3$$

Método (d). En nuestros intentos para llegar a preparar algún isopolivanadato de amonio de relación $V_2O_5 : O(NH_4)_2$ intermedia entre (1 : 1), y

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

(2 : 1), que no fuera el (5 : 3), hemos realizado una serie de experiencias partiendo de una disolución acuosa de isopolivanadato de amonio (2 : 1) y alcalinizándola con cantidades crecientes de amoníaco acuoso.

I.^a Serie. La primera serie de experiencias fué realizada a temperatura ambiente y las proporciones de amoníaco añadido fueron las indicadas por las ecuaciones siguientes:



Las cantidades tomadas en cada experiencia están anotadas en la Tabla 35.

Las ecuaciones escritas anteriormente pertenecen a las reacciones teóricas para obtener los los isopolivanadatos (7 : 4), (5 : 3), (3 : 2), (5 : 4) y el vanadato (1 : 1) amónicos, hipotéticos el primero, tercero y cuarto, y de existencia harta comprobada los otros dos. De polivanadatos del tipo (7 : 4), (3 : 2) y (5 : 4) hay descritas en la bibliografía sales alcalinas o alcalino-térreas, y del (3 : 2), también sales amónicas, aunque no hay más referencia que la de Ditte.

La temperatura de preparación fué de 17° C.

TABLA 36

Frascos	1	2	3	4	5	6	7
Polivanadato (2 : 1) cris- talizado	6,666 gramos						
Polivanadato anhidro	6 gramos						
Agua en g.	91,50	86,30	78,0	60,50	51,50	43,0	34,0
NH ₄ OH N cc.	0,437						
	9,43	13,20	22,0	39,58	48,38	57,18	66,0
NH ₄ ⁺ /poliv.	0,285	0,40	0,666	1,20	1,465	1,73	2,0
pH antes de añadir amoníaco	5,35	5,32	5,28	5,25	—	—	5,05
pH después de añadir amoníaco	6,75	7,95	8,85	9,30	9,45	9,55	9,65

En la Tabla 37 recogemos las variaciones de pH de las distintas disoluciones contenidas en frascos tapados, en el transcurso de los 20 días que duró la experiencia, con indicación de la temperatura ambiente en el momento de la medida.

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

TABLA 37

Evolución del pH de las disoluciones acuosas de polivanadato de amonio (2 : 1) alcalinizadas con amoníaco, en función del tiempo.

Frascos	1	2	3	4	5	6	7	Temperatura °C
Tiempo en días	Valores del pH							
0	6,75	7,95	8,85	9,30	9,45	9,55	9,65	17
1	6,25	6,40	6,68	6,78	6,90	8,40	8,80	16,5
3	6,30	6,40	6,54	6,65	6,80	6,90	8,25	16
4	6,25	6,40	6,51	6,61	6,60	6,76	8,20	16,5
5	6,30	6,40	6,40	6,40	6,60	6,69	7,80	16,5
6	6,30	6,40	6,40	6,53	6,57	6,60	8,15	17
7	6,25	6,42	6,42	6,52	6,58	6,67	8,15	17
8	6,30	6,43	6,42	6,48	6,60	6,67	8,00	16,5
10	6,30	6,40	6,42	6,50	6,60	6,70	8,13	15,5
11	6,30	6,42	6,45	6,52	6,60	6,68	8,16	15
12	6,30	6,45	6,45	6,52	6,58	6,68	8,18	14,5
13	6,30	—	6,45	6,50	6,42	6,47	8,20	14,5
17	6,32	—	6,45	6,50	—	—	8,20	14
20	—	—	6,52	6,50	—	—	7,98	14

En la figura 12 se representa gráficamente la evolución del pH de estas disoluciones.

La experiencia 2 fue interrumpida al cabo de 13 días para proceder a precipitar la disolución con alcohol en la forma acostumbrada. Una vez seco el precipitado, lo analizamos con el siguiente resultado:

			Media
V ₂ O ₅	77,31	77,34	77,32 %
O(NH ₄) ₂	12,92	12,96	12,94 %

$$\text{Relación } V_2O_5 : O(NH_4)_2 = 1,71 \sim 5 : 3$$

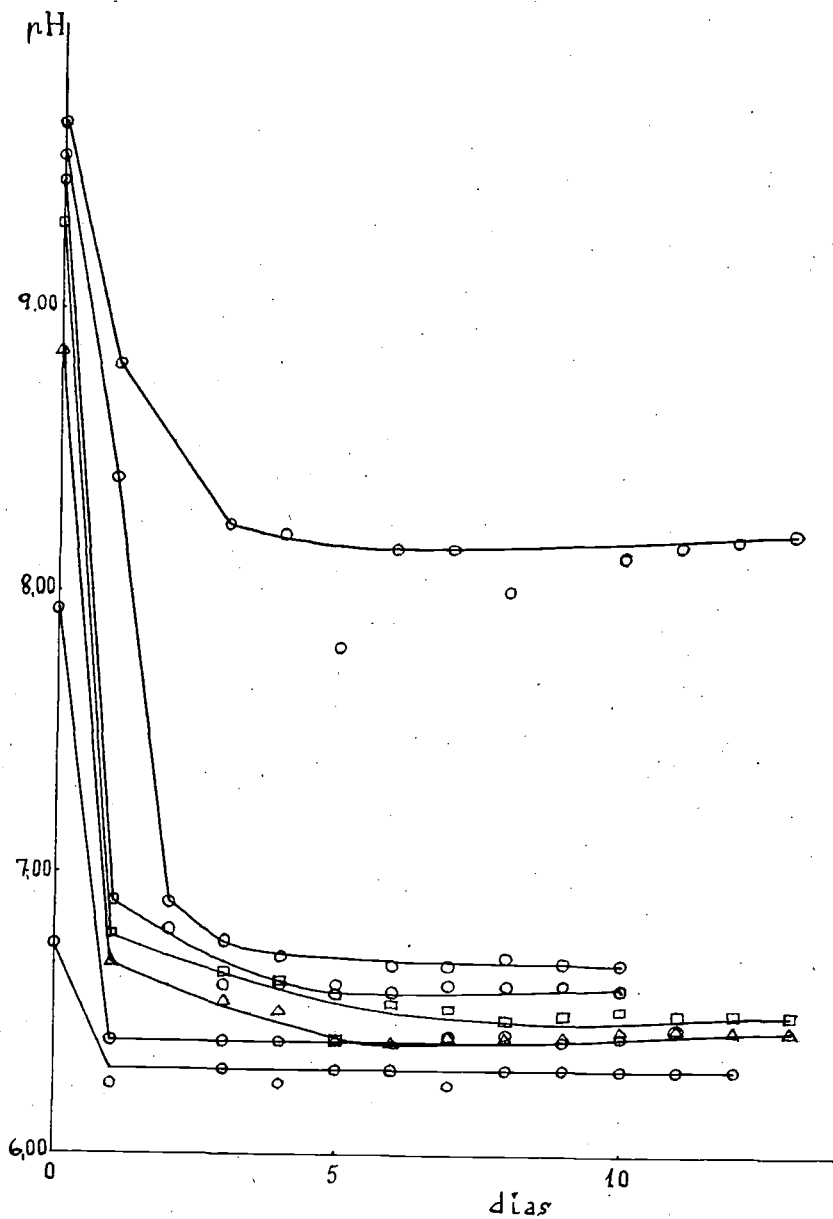


FIG. 12.—Curvas de evolución del pH de las disoluciones acuosas de isopolivanadato de amonio (2:1) alcalinizadas con NH_4OH , en función del tiempo

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

Evidentemente nos hallamos ante el isopolivanadato (5 : 3).

También precipitamos del mismo modo la disolución filtrada de la experiencia número 5, y el análisis del precipitado seco dio los siguientes resultados:

			Media
V ₂ O ₅	75,90	76,41	76,15 %
O (NH ₄) ₂	12,47	—	12,47 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 = 1,75$$

Repetición de la experiencia número 5. Repetimos esta experiencia para precipitarla en el momento que se estabilizara el pH.

Cantidades tomadas: 10 g. de polivanadato amónico (2 : 1) cristalizado, equivalente a 9 g. de sal anhidra; 28 g. de agua y 72,57 cc. de NH₃OH 0,437 N.

La disolución acuosa de polivanadato (2 : 1) alcalinizada con amoníaco tenía pH = 9,40, a 16° C. Se colocó en estufa a 30° C, y al cabo de 2 días el pH era 6,30. Filtramos para separar un poco de precipitado blanco de VO₃NH₄ que se había formado. Precipitamos con alcohol, lavamos, secamos al aire y analizamos con el siguiente resultado:

			Media
V ₂ O ₅	77,32	77,20	77,26 %
O (NH ₄) ₂	14,70	14,75	14,72 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 = 1,50 = 3 : 2$$

Esta relación concuerda con la calculada para el polivanadato (3 : 2); sin embargo, no podemos afirmar que el producto analizado sea realmente dicho compuesto. Tomamos de 3 a 4 g. de este precipitado, le añadimos 90 cc. de agua, cantidad muy grande con respecto a la de la sal, y no se disolvió completamente, sino que quedó bastante residuo. Filtramos y guardamos el filtrado anaranjado que resulta. Lavamos el residuo con agua y apenas se disuelve. El líquido tenía pH = 6,85. Vertemos el líquido de lavado por decantación, repetimos el lavado dejando el agua en contacto con el residuo durante 4 ó 5 días, al cabo de los cuales pasamos el líquido y el residuo al aparato de destilación y determinamos el amonio por el método clásico. En la disolución alcalina residual de la determinación del amonio, investigamos el V₂O₅.

Resultados

V_2O_5 $1,526 \cdot 10^{-3}$ moles
 $O(NH_4)_2$ $1,428 \cdot 10^{-3}$ moles

Relación $V_2O_5 : O(NH_4)_2 = 1,06$

El filtrado que habíamos guardado depositó un precipitado pulverulento blanco, aparentemente de vanadato amónico (1 : 1), y unos pequeños cristales. El análisis del líquido dio los resultados siguientes:

V_2O_5 $8,56 \cdot 10^{-4}$ moles
 $O(NH_4)_2$ $5,26 \cdot 10^{-4}$ moles

Relación $V_2O_5 : O(NH_4)_2 = 1,63 \sim 5 : 3$.

Es evidente, pues, que el precipitado obtenido primeramente por adición de alcohol era una mezcla de VO_3NH_4 y polivanadato amónico (5 : 3).

2.^a Serie. Comprende cuatro experiencias, cuyos datos numéricos se resumen en las Tablas 38 y 39.

TABLA 38

Experiencias	1	2	3	4	
Polivanadato anhidro en g.	9	13,5	11,70	22,70	
Agua en g.	44,30	66,45	81,50	20	
NH_4OH	N.	0,431	0,431	0,434	0,434
	cc.	55,70	73,55	18,50	79,50
NH_4OH /poliv.	1,11	1,11	0,285	0,285	
pH inicial	9,85	9,30	5,90	5,70	

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

TABLA 39

Expe- riencias	Composición de la sal cristalizada			
	V ₂ O ₅	O (NH ₄) ₂	H ₂ O	V ₂ O ₅ : O (NH ₄) ₂ : H ₂ O
1	77,69	12,80	9,51	5 : 2,87 : 6,18
2	77,25	13,02	9,73	5 : 2,94 : 6,36
3	77,43	12,83	9,74	5 : 2,89 : 6,35
4	77,67	13,26	9,07	5 : 2,98 : 5,90

Las experiencias se han mantenido en frasco cerrado a 30° C en un termostato alimentado por un tiratrón.

Los resultados alcanzados en estas experiencias nos permiten deducir que tampoco por este procedimiento se consigue preparar ningún otro polivanadato amónico, aparte del (5 : 3), comprendido entre V₂O₅ · O (NH₄)₂ y 2 V₂O₅ · O (NH₄)₂.

Experiencia 1. La relación 1,11 moles de NH₄OH por mol de polivanadato (2 : 1) se halla comprendida entre las que corresponderían a la preparación de los polivanadatos (3 : 2) y (5 : 4).

El NH₄OH se dejó caer sobre la disolución del polivanadato (2 : 1) desde una bureta, poco a poco. Inmediatamente se tapó el frasco y se agitó vigorosamente. Al cabo de 2 días la disolución tenía pH = 6,25, habiéndose depositado un poco de precipitado blanco (VO₃NH₄). Al día siguiente filtramos la disolución, cuyo pH continuó siendo 6,25. Añadimos al filtrado el alcohol necesario para precipitar todo el producto disuelto y el precipitado lo redisolvemos en una cantidad de agua cuatro veces su peso, agitando enérgicamente. No se consiguió disolver totalmente, quedando un residuo blanco de VO₃NH₄. Al líquido resultante, después de filtrarlo, se le volvió a añadir alcohol, provocando la formación de un precipitado anaranjado, que analizamos con el siguiente resultado:

			Media
V ₂ O ₅	77,35	78,03	77,69 %
O (NH ₄) ₂	12,85	12,76	12,80 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 = 1,74$$

La disolución acuosa de este precipitado tenía $\text{pH} = 6,23$, o sea el que corresponde a las disoluciones acuosas del polivanadato amónico (5 : 3). Al cabo de 8 días de preparada esta disolución, comenzó a separar la típica costra amarilla. El análisis de las aguas madres dio la relación $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{O}(\text{NH}_4)_2 = 1,695$.

Experiencia 2. La proporción de las cantidades tomadas en esta experiencia es la misma que en la anterior, si bien la cantidad total de cada sustancia es mayor.

Al día siguiente de preparada, la disolución ya tenía $\text{pH} = 6,20$ y había depositado algo de VO_3NH_4 . Filtramos y precipitamos con alcohol. A este precipitado (10,2 g.) le añadimos 40 cc. de agua y agitamos mecánicamente durante un cuarto de hora; no obstante, quedó un residuo de VO_3NH_4 . La disolución tenía $\text{pH} = 6,47$. El producto obtenido por reprecipitación con alcohol dio el siguiente análisis:

			Media
V_2O_5	77,52	77,36	77,44 %
$\text{O}(\text{NH}_4)_2$	12,90	12,98	12,94 %

$$\text{Relación } \text{V}_2\text{O}_5 : \text{O}(\text{NH}_4)_2 = 1,71 \sim 5 : 3$$

Todavía redisolvimos este precipitado y verificamos una tercera precipitación con alcohol, con el resultado siguiente:

			Media
V_2O_5	76,90	77,42	77,25 %
$\text{O}(\text{NH}_4)_2$	12,99	13,16	13,02 %

$$\text{Relación } \text{V}_2\text{O}_5 : \text{O}(\text{NH}_4)_2 = 1,70 \sim 5 : 3$$

Experiencia 3. La relación $\text{NH}_4\text{OH} / 2 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{O}(\text{NH}_4)_2$ en esta experiencia, lo mismo que en la siguiente, es la correspondiente al hipotético polivanadato de amonio (7 : 4).

Al día siguiente, la disolución tenía $\text{pH} = 5,55$. La filtramos y la precipitamos con alcohol. Redisolvimos este precipitado (11 g.) en 60 cc. de agua, y, como en las experiencias anteriores, también dejó un residuo insoluble de VO_3NH_4 . Filtramos esta disolución, de color rojo, cuyo pH era 5,85. Toma-

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

mos una porción de este líquido filtrado y lo analizamos con el resultado siguiente:

V_2O_5	$7,15 \cdot 10^{-4}$ moles
$O(NH_4)_2$	$3,884 \cdot 10^{-4}$ moles

$$\text{Relación } V_2O_5 : O(NH_4)_2 = 1,84$$

Otra porción de la disolución filtrada se concentró al baño maría entre 40 y 50° C, dejándola luego evaporar espontáneamente. Al cabo de 4 días separamos los cristales rómbicos formados, algunos de 3 ó 4 mm. de arista.

Análisis

					Media
V_2O_5 . . .	77,58	77,80	77,04	77,29	77,43 %
$O(NH_4)_2$..	12,82	12,84	—	—	12,83 %

$$\text{Relación } V_2O_5 : O(NH_4)_2 = 1,73$$

Las aguas madres continuaron cristalizando, mientras que su pH era 4,60. Transcurridos 5 días, separamos la masa cristalina que se había formado, cuyo análisis dio el siguiente resultado:

				Media
V_2O_5	78,88	78,82		78,85 %
$O(NH_4)_2$	12,15	12,07		12,11 %

$$\text{Relación } V_2O_5 : O(NH_4)_2 = 1,865$$

La disolución acuosa saturada de estos cristales tenía pH = 5,95. El VO_3NH_4 formado en el curso de la primera parte de la experiencia, el descenso del pH durante el proceso de cristalización y la variación de la relación $V_2O_5 : O(NH_4)_2$ con tendencia ascendente hacia el valor 2 correspondiente al polivanadato (2 : 1) que sirvió de punto de partida, nos indica que el NH_4OH añadido reaccionó con el $2 V_2O_5 \cdot O(NH_4)_2$ dando una mezcla de VO_3NH_4 más $5 V_2O_5 \cdot 3 O(NH_4)_2$ y quedando algo de $2 V_2O_5 \cdot O(NH_4)_2$ sin reaccionar.

Experiencia 4. En esta experiencia partimos de una substancia cuya relación $V_2O_5 : O(NH_4)_2$ era 2,39, a cuya disolución le añadimos la cantidad de NH_4OH estequiométricamente necesaria para transformarla en polivanadato (7 : 4). Obtuvimos una disolución cuyo pH era 5,70. Transcurridas 15 horas, bajó a 5,50, y 10 horas más tarde seguía teniendo el mismo pH = 5,50. Filtramos la disolución y la dejamos evaporar espontáneamente. Al cabo de 3 días ya se habían formado abundantes cristales rojos y las aguas madres tenían pH = 5,10.

Análisis de los cristales

			Media
V_2O_5	77,65	77,68	77,67 %
$O(NH_4)_2$	13,27	13,25	13,26 %

Relación $V_2O_5 : O(NH_4)_2 = 1,677 \sim 5 : 3$

Continuaron cristalizando las aguas madres y 2 días más tarde habían depositado una segunda fracción de cristales idénticos a la primera, mientras su pH era 3,95. Separamos los cristales por filtración y los analizamos con el siguiente resultado:

			Media
V_2O_5	77,67	77,66	77,665 %
$O(NH_4)_2$	13,23	13,23	13,23 %

Relación $V_2O_5 : O(NH_4)_2 = 1,68 \sim 5 : 3$

Todavía obtuvimos una tercera fracción de cristales en el transcurso de 24 horas más. Pero éstos eran de dos tipos: unos, idénticos a los separados en las dos fracciones anteriores, y otros, amarillos, cuyo análisis dio los siguientes resultados:

			Media
V_2O_5	78,80	78,86	78,83 %
$O(NH_4)_2$	11,76	11,71	11,73 %

Relación $V_2O_5 : O(NH_4)_2 = 1,92$

La disolución saturada de esta mezcla cristalina tenía pH = 5,10, o sea

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

ligeramente superior al valor que corresponde al pH de las disoluciones acuosas saturadas de polivanadato amónico (2 : 1).

Es evidente, pues, que en la disolución original, después de alcalinizarla con una cantidad de NH_4OH intermedia a la necesaria para transformar cuantitativamente el polivanadato que sirvió de punto de partida en isopolivanadato de amonio (5 : 3) ó (2 : 1), existía una mezcla de estos dos isopolivanadatos, con mayor proporción del (5 : 3). Lógicamente así debía ocurrir, puesto que el NH_4OH añadido se aproximaba mucho más al necesario para dar el (5 : 3).

En consecuencia: Si partimos de una disolución acuosa de isopolivanadato amónico (2 : 1) ó (5 : 2) y le añadimos cantidades crecientes de NH_4OH hasta la estequiométricamente necesaria para que se realice la transformación completa en vanadato amónico (1 : 1), se originan: el polivanadato (5 : 3), o el (2 : 1), o una mezcla de ambos, o el vanadato amónico (1 : 1) cuando la cantidad de NH_4OH añadida se aproxima a la necesaria.

Experiencia adicional. En alguna ocasión, la relación $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{O}(\text{NH}_4)_2$ deducida de los análisis ha sido intermedia entre 1,66 y 2, correspondientes a los isopolivanadatos (5 : 3) y (2 : 1) respectivamente. Aunque supusimos que en tales casos se trataba de una mezcla de ambos compuestos, pues dicha relación no se mantenía fija, realizamos esta experiencia partiendo de una mezcla de los polivanadatos de amonio (2 : 1) y (5 : 3) en proporción adecuada para que corresponda a un hipotético isopolivanadato amónico (7 : 4), para investigar los productos que se separan de esta mezcla por cristalización espontánea.

La proporción de la mezcla preparada es: el 71,43 % de polivanadato (5 : 3) y el 28,57 % del (2 : 1). A un peso total de 15,76 g. de mezcla, equivalentes a 14 g. de sustancias anhidras, le añadimos 75 cc. de agua, agitamos y filtramos. La disolución resultante tenía $\text{pH} = 5,05$ a 12°C . Al día siguiente ya se habían formado algunos pequeños cristales. Al cabo de 7 días apareció la costra amarilla frecuente en estas disoluciones junto con algunos cristales rojos. Las aguas madres tenían $\text{pH} = 4,90$. Dos días después filtramos. Lavamos la costra amarilla con un poco de agua, la secamos al aire y su análisis dio el siguiente resultado:

			Media
V_2O_5	82,25	81,52	81,88 %
$\text{O}(\text{NH}_4)_2$	9,17	9,17	9,17 %

Relación $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{O}(\text{NH}_4)_2 = 2,56$

CLAUDIO GUILLEM MONZONÍS

Las aguas madres formaron algunos gérmenes cristalinos al cabo de 6 días. Su pH era 4,55. Continuó la cristalización, y 6 días después, cuando el pH era 4,20, separamos los cristales grandes con unas pinzas, los secamos y los guardamos. Siete días más tarde (19 desde su filtración), el pH era 3,40. Durante este tiempo se separaron más cristales de color rojo de dicromato. Escogemos los de mayor tamaño y los pulverizamos junto con los que habíamos separado anteriormente. Su análisis dio el siguiente resultado:

			Media
V ₂ O ₅	77,08	77,46	77,27 %
O (NH ₄) ₂	13,23	13,24	13,23 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 = 1,67 = 5 : 3$$

La disolución acuosa saturada de este producto tenía pH = 6,92 recién preparada, y al día siguiente pH = 6,20.

Las aguas madres treparon por las paredes del vaso y formaron cristales de color rojo menos intenso que los anteriores, alguno de los cuales presentaba bordes oscuros. Separamos estos cristales con pinzas, les quitamos los bordes oscuros y una vez secos los analizamos con el resultado siguiente:

			Media
V ₂ O ₅	78,80	78,57	78,68 %
O (NH ₄) ₂	11,65	11,81	11,73 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 = 1,92$$

Consecuencia: De una disolución acusa conteniendo una mezcla de isopolivanadato (5 : 3) y (2 : 1) en cantidad suficiente, se depositan primero cristales de (5 : 3) solos, y a partir de cierto momento cristalizan ambos compuestos simultáneamente, como ya sabíamos.

Conclusiones: No se ha logrado preparar ningún polivanadato de amonio (3 : 2): ni por acción de un exceso de ácido vanádico sobre una disolución saturada de oxalato amónico neutro; ni por acción del ácido acético 2 N ó 3 N sobre las disoluciones de vanadato amónico (1 : 1); ni por acción del ácido nítrico 1 N a 3 N sobre las suspensiones acuosas de vanadato amónico (1 : 1);

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

ni por acción del NH_4OH 0,434 N sobre una disolución acuosa concentrada de polivanadato (2 : 1) o (5 : 2).

Tampoco se ha logrado obtener ningún polivanadato de amonio de relación $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{O}(\text{NH}_4)_2$ intermedia entre (1 : 1) y (5 : 3), y entre (5 : 3) y (2 : 1). En la bibliografía solamente se halla descrito un polivanadato amónico del tipo (3 : 2), en el trabajo citado de Ditte²⁸. De otros tipos de polivanadatos entre las relaciones mencionadas, se han descrito sales alcalinas o alcalino-térreas de los tipos: (12 : 11), (7 : 6), (6 : 5), (5 : 4), (4 : 3), (3 : 2), (8 : 5), (5 : 3) y (7 : 4), según puede verse en la parte bibliográfica.

CAPITULO IX

EL ISOPOLIVANADATO DE AMONIO (5 : 2)

En el estudio de las curvas de evolución del pH de las disoluciones acuosas de metavanadato amónico acidificadas con ácido nítrico o perclórico, que hemos descrito en el Capítulo VI, llegamos a la conclusión de que por debajo de pH 3 se formaba otro polivanadato de amonio relativamente estable en disolución y más ácido que el (2 : 1).

Por otra parte, intentando encontrar la mejor proporción de metavanadato amónico y agua para alcanzar el máximo rendimiento en la preparación del polivanadato de amonio (2 : 1) mediante la acción del ácido nítrico, según hemos indicado en el Capítulo VII, se realizaron unas experiencias previas de cuyos resultados dedujimos el camino exacto a seguir para aislar el supuesto polivanadato, que después se demostró que era el $5 \text{ V}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{ O}(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{aq}$, que solamente aparece descrito en la bibliografía en un trabajo de Rammelsberg ¹.

Ensayos previos

TABLA 40

Ensayos	VO ₃ NH ₄ en g.	Agua en g.	Ac. nítrico		H ⁺ : V	pH inicial	ppdo. rojo	VO ₃ NH ₄ sin disolver
			N	cc.				
1	40	750	2,328	73,4	0,50	3,50	abun- dante	abun- dante
2	20	160	0,931	110	0,60	3,18	abun- dante	nada

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

En la Tabla 41 se hallan anotados todos los resultados analíticos obtenidos. El ensayo 1 comprende cuatro partes: a) el precipitado obtenido por adición de alcohol; b), c) y d) representan tres fracciones sucesivas obtenidas por adiciones crecientes de alcohol, a la disolución acuosa del precipitado separado en 1-a. Según describimos en las páginas siguientes, todavía se sometieron algunas de estas porciones a una cristalización fraccionada por evaporación espontánea.

TABLA 41

Ensayos	Método de precipitación	Composición de la sal cristalizada		
		V ₂ O ₅	O(NH ₄) ₂	V ₂ O ₅ : O(NH ₄) ₂
1-a	(1)	80,70	10,16	5 : 2,20
1-b	(2)	79,69	10,32	5 : 2,26
1-c	(2)	80,86	10,12	5 : 2,18
1-d	(2)	81,95	9,52	5 : 2,02
2-a	(3)	80,18	10,01	5 : 2,18
2-b	(4)	81,63	9,40	5 : 2,01

- (1) Precipitación cuantitativa con alcohol.
- (2) Precipitación fraccionada con alcohol.
- (3) Concentración en estufa a 50° C.
- (4) Recristalización de 2-a por evaporación espontánea.

El ensayo 2 consta de dos partes: a) los cristales obtenidos concentrando la disolución entre 45 y 50° C; b) la masa cristalina aislada después de dos cristalizaciones fraccionadas del producto obtenido en 2-a.

Como se desprende de una simple observación de la Tabla 41, el precipitado obtenido por adición de alcohol en el ensayo 1 estaba formado por una mezcla de polivanadatos de amonio, que, sometida a precipitación fraccionada mediante adición de alcohol, primero, y después cristalizando fraccionadamente las porciones precipitadas con alcohol, separamos: por una parte, el polivanadato de amonio (5 : 2); por otra, el (2 : 1), y por otra, una mezcla de ambos en proporciones variadas.

Descripción detallada de estas experiencias

Ensayo 1. En la Tabla 40 se hallan los datos numéricos correspondientes a esta experiencia. El ácido se añadió a una velocidad aproximada de 1/2 cc. por minuto. El residuo existente en el fondo del vaso cuando terminó la adición del ácido, formado por precipitado rojo amorfo y VO_3NH_4 sin disolver, dio un peso total de 7 g. El pH de la disolución resultante era 3,50, algo inferior al que corresponde a las disoluciones procedentes de las preparaciones correctas de polivanadato amónico (2 : 1).

A la disolución filtrada se le añadieron 2.000 cc. de alcohol del 95 %, o sea cerca del triple del volumen de la disolución a precipitar. El precipitado obtenido se analizó con el siguiente resultado:

			Media
V_2O_5	80,67	80,72	80,70 %
$\text{O}(\text{NH}_4)_2$	10,15	10,17	10,16 %

$$\text{Relación } \text{V}_2\text{O}_5 : \text{O}(\text{NH}_4)_2 = 2,27$$

Rammelsberg describió vagamente un polivanadato de amonio de relación $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{O}(\text{NH}_4)_2 = 2,33$, a la cual se aproxima la que nosotros hemos determinado. Pero las recristalizaciones verificadas de este mismo precipitado no confirmaron estos resultados.

La disolución acuosa casi saturada del precipitado obtenido por adición de alcohol tenía $\text{pH} = 3,15$. El volumen de la disolución era de 90 cc. y se le sometió a una precipitación fraccionada mediante adiciones sucesivas de alcohol, en la siguiente forma: Añadimos 70 cc. de alcohol del 95 %, formándose un abundante precipitado cristalino brillante, de color amarillo naranja, que constituyó la muestra 1-b; a las aguas madres, después de filtrarlas, les agregamos 140 cc. de alcohol de la misma graduación, volviéndose a producir abundante precipitado, análogo al anterior y que formó la muestra 1-c; el filtrado de aguas madres, después de la segunda precipitación, lo vertemos sobre 250 cc. de alcohol, separándose un precipitado amarillo poco abundante, que constituyó la muestra 1-d. Todos estos precipitados fueron debidamente lavados con alcohol, secados y analizados con los siguientes resultados:

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

Muestra 1-b

				Media
V ₂ O ₅	79,50	79,36	80,22	79,69 %
O (NH ₄) ₂	10,35	10,30	10,32	10,32 %

Relación V₂O₅ : O (NH₄)₂ = 2,21

Muestra 1-c

				Media
V ₂ O ₅	80,92	80,79		80,86 %
O (NH ₄) ₂	10,17	10,06		10,12 %

Relación V₂O₅ : O (NH₄)₂ = 2,29

Muestra 1-d

				Media
V ₂ O ₅	81,94	81,96		81,95 %
O (NH ₄) ₂	9,40	9,65		9,52 %

Relación V₂O₅ : O (NH₄)₂ = 2,465 ~ 5 : 2

Se efectuó después una recristalización por evaporación espontánea de las disoluciones acuosas de las muestras b) y c), despreciando la d) porque la cantidad de producto obtenido era insuficiente. Las disoluciones acuosas saturadas a 17° C de estas tres muestras, tenían pH = 3,0 - 2,90 y 2,55, respectivamente.

Estos productos se disolvieron fácilmente en 1,25 veces su peso de agua. Al cabo de 2 días ya se había iniciado la cristalización, pero simultáneamente se habían separado pequeñas gudejas de color rojo muy oscuro. Filtramos ambas disoluciones y sometimos los filtrados al aire del ventilador. Al momento comienzan a separar cristales, y transcurrida una hora quedaban pocas aguas madres. Entonces filtramos al vacío las dos disoluciones independientemente, lavamos los cristales con alcohol y, una vez secos, los analizamos con los siguientes resultados:

CLAUDIO GUILLEM MONZONÍS

Cristales 1-b

			Media
V ₂ O ₅	82,18	82,15	82,16 %
O (NH ₄) ₂	9,61	9,50	9,56 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 = 2,46 \sim 5 : 2$$

Cristales 1-c

			Media
V ₂ O ₅	81,97	82,11	82,04 %
O (NH ₄) ₂	9,65	9,55	9,60 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 = 2,45 \sim 5 : 2$$

La disolución saturada de los cristales 1-b tenían pH = 2,47.

Los filtrados de aguas madres tenían pH 3,15 y 2,95, respectivamente. Por evaporación espontánea ambos líquidos depositaron una mezcla cristalina, perfectamente diferenciable mediante observación microscópica, y cuyos análisis dieron las relaciones V₂O₅ : O (NH₄)₂ = 2,21 y 2,23, respectivamente.

La mezcla cristalina procedente de las aguas madres 1-b fué recristalizada, y después de volver a depositar primero otra mezcla, separó finalmente una fracción de cristales anaranjados cuyo análisis dio el siguiente resultado:

			Media
V ₂ O ₅	79,14	78,80	18,97 %
O (NH ₄) ₂	11,36	11,29	11,32 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 = 1,998$$

La disolución acuosa saturada de estos cristales tenía pH = 4,50.

Ensayo 2. Las cantidades tomadas están anotadas en la Tabla 40. El precipitado rojo amorfo formado durante el proceso de acidificación dio un peso de 2,2 g. Concentramos la disolución calentando en estufa a 50° C, formándose un precipitado cristalino, que lo redisolvemos en la mínima cantidad de agua necesaria a 32° C, obteniendo una disolución cuyo pH era 2,50. Esta

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

disolución se sometió al aire del ventilador durante 2 horas. Cuando se inició la cristalización la guardamos en el armario. Al día siguiente, ya se habían formado abundantes cristales, siendo el pH de las aguas madres 2,85. Filtramos y guardamos el filtrado. Los cristales, una vez lavados y secos, fueron analizados con el siguiente resultado:

			Media
V ₂ O ₅	80,28	80,08	80,18 %
O (NH ₄) ₂	9,91	10,11	10,01 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O}(\text{NH}_4)_2 = 2,29$$

Redisolvemos una porción de estos cristales en la mínima cantidad de agua necesaria (1,5 veces su peso). La disolución resultante tenía pH = 2,25. La dejamos evaporar espontáneamente y al día siguiente se habían formado muchos cristales, que, observados al microscopio, se ven de dos tipos: unos eran tablas rómbicas y otros barritas prismáticas hexagonales. Pero están impurificados por algunas guedejas rojas. Volvemos a redissolver dichos cristales en doble peso de agua. Filtramos y el filtrado de color rojo intenso, cuyo pH era 2,25, se sometió al aire del ventilador. Al cabo de 1 hora cristaliza abundantemente. Estos cristales, que vistos individualmente presentan color amarillo pálido, forman aglomerados cristalinos de color anaranjado. Su análisis dio el siguiente resultado:

			Media
V ₂ O ₅	81,62	81,64	81,63 %
O (NH ₄) ₂	9,45	9,35	9,40 %

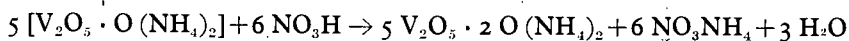
$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O}(\text{NH}_4)_2 = 2,486 \sim 5 : 2$$

La disolución acuosa saturada tenía pH = 2,40.

El filtrado de las aguas madres procedentes de la primera cristalización, que dio una relación V₂O₅ : O (NH₄)₂ = 2,29, continuaron depositando cristales de dos tipos: unos rojo-anaranjados, que recordaban al polivanadato amónico (2 : 1), y otros amarillos, idénticos a los que nos dieron la relación V₂O₅ : O (NH₄)₂ = 2,486.

Experiencia definitiva de preparación del isopolivanadato de amonio (5 : 2).

Cantidades tomadas: Partimos de 25 g. de VO_3NH_4 , 500 g. de agua y 137,5 cc. de NO_3H 0,931 N. La cantidad de ácido añadido se calculó según la ecuación:



y que corresponde a la relación $\text{H}^+ : \text{V} = 0,60$. La técnica y velocidad de adición del ácido son las mismas que en la experiencia anterior. Durante el proceso de acidificación se formaron 1,2 g. de precipitado rojo amorfo. La disolución resultante tenía $\text{pH} = 2,85$. Le añadimos 2.200 cc. de alcohol del 95 %, o sea, de 3 a 4 veces el volumen de disolución a precipitar. El precipitado obtenido es de color amarillo oro brillante. La precipitación ha sido cuantitativa.

Análisis

			Media
V_2O_5	82,31	82,37	82,34 %
$\text{O}(\text{NH}_4)_2$	9,50	9,47	9,49 %

$$\text{Relación } \text{V}_2\text{O}_5 : \text{O}(\text{NH}_4)_2 = 2,484 \sim 5 : 2$$

Cantidades:	De partida	Obtenida	Teórica	Rendimiento
	25 g.	21 g.	23,6 g.	89 %

Una porción del precipitado obtenido por adición de alcohol (20 g.) la disolvemos en 32 cc. de agua. La disolución filtrada, cuyo pH era 2,30, fue expuesta al aire del ventilador durante un cuarto de hora, apareciendo unos pequeños cristales impurificados por unas motitas muy oscuras. Con el fin de redissolver estos cristales y eliminar las impurezas, calentamos un momento a 33°C . Filtramos. El líquido filtrado tenía $\text{pH} = 2,20$. Con ayuda del ventilador, pronto cristalizó abundantemente. Filtramos y guardamos las aguas madres, cuyo pH era 2,50. Los cristales, después de lavados y secos, los analizamos con el siguiente resultado:

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

			Media
V ₂ O ₅	82,36	82,11	82,23 %
O (NH ₄) ₂	9,34	9,25	9,29 %

Relación V₂O₅ : O (NH₄)₂ = 2,53 ~ 5 : 2

La disolución acuosa saturada tenía pH = 2,50.

Las aguas madres continuaron cristalizando. Al cabo de 2 días, habían separado abundantes cristales acompañados de precipitado rojizo. Añadimos 12 cc. de agua para redissolver los cristales, agitamos, filtramos y exponemos la disolución, de pH = 2,65, al ventilador durante unas 2 horas. Guardamos la disolución en el armario y al día siguiente separamos los cristales formados, por filtración. Las aguas madres tenían pH = 2,80. El análisis de estos cristales dio el resultado siguiente:

			Media
V ₂ O ₅	81,95	82,15	82,05 %
O (NH ₄) ₂	9,35	9,43	9,39 %

Relación V₂O₅ : O (NH₄)₂ = 2,50 = 5 : 2

La disolución acuosa saturada tenía pH = 2,50.

En unas experiencias realizadas con intención de preparar el polivanadato de amonio (3 : 1) hidratado mediante la acción directa del ácido nítrico diluido sobre una suspensión acuosa de vanadato amónico (1 : 1) o sobre las disoluciones acuosas de otros polivanadatos, volvimos a aislar el compuesto 5 V₂O₅ · 2 O (NH₄)₂ · 5 H₂O.

TABLA 42

Expe- riencias	Polivanadato		Agua en g.	Ac. nítrico		H ⁺ : V	pH inicial
	Tipo	g.		N	cc.		
1	(1 : 1)	25	500	0,931	153	0,666	2,15
2	(1 : 1)	12,5	250	0,931	76,50	0,666	2,70
3	(5 : 3)	10	30	2,328	10	0,666	1,50
4	(2 : 1)	26,3	78	1,818	20,80	0,666	1,70

De las cuatro experiencias realizadas, en las dos primeras partimos de vanadato amónico (1 : 1); en la tercera, de polivanadato (5 : 3), y en la cuarta, de polivanadato (2 : 1). En la Tabla 42 se recopilan los datos numéricos correspondientes.

TABLA 43

Experiencias	Composición de la sal cristalizada		
	V ₂ O ₅	O (NH ₄) ₂	V ₂ O ₅ : O (NH ₄) ₂
1	82,15	9,41	5 : 2,00
2	83,83	9,21	5 : 1,92
3	82,22	9,13	5 : 1,94
4	81,68	9,48	5 : 2,02

En la Tabla 43 se hallan resumidos los datos analíticos obtenidos. Por ellos deducimos que es difícil de pasar más allá del polivanadato de amonio (5 : 2), a temperatura ordinaria, aunque aumente la [H⁺]. En tal caso las disoluciones se vuelven inestables y frecuentemente depositan un precipitado de color rojo-castaño que en un principio creíamos que era de ácido vanádico, pero que, como demostraremos después, consiste en una mezcla de polivanadatos no bien definida.

Descripción detallada de estas experiencias

Experiencia 1. El proceso de acidificación se realizó en tres etapas: primero se añadieron 50 cc. de ácido, se interrumpió la adición y se continuó agitando durante 1 1/2 horas; se volvió a añadir 50 cc. de ácido, se interrumpió nuevamente la adición y se prosiguió agitando durante 20 minutos; finalmente se añadió el resto de ácido. Durante el proceso de acidificación se produjo un poco de precipitado rojo amorfo. Concentramos entre 45 y 50° C durante 3 1/2 horas. Cuando el volumen de la disolución se había reducido a algo menos de 2/3 del volumen inicial, se habían separado algunas guedejas rojas. Filtramos y el filtrado tenía pH = 2,0. Añadimos a la disolución filtrada un volumen de alcohol 3 ó 4 veces mayor que de disolución a

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

precipitar. El precipitado obtenido, de color amarillo-naranja, lo analizamos con el siguiente resultado:

			Media
V ₂ O ₅	82,16	82,15	82,15 %
O (NH ₄) ₂	9,44	9,38	9,41 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 = 2,50 = 5 : 2$$

La disolución saturada de este producto tenía pH = 2,50.

Al disolver una porción del precipitado obtenido con alcohol en 1,5 veces su peso de agua, se formó abundantísimo precipitado en forma de copos, de aspecto cristalino, aunque observado al microscopio parece amorfo. El color es rojo-castaño, y la disolución tenía pH = 3,45. Filtramos, guardamos el filtrado y lavamos el precipitado reiteradamente hasta gastar unos 200 cc. de agua. El análisis de una porción de este precipitado rojo dio el siguiente resultado:

			Media
V ₂ O ₅	80,68	80,58	80,63 %
O (NH ₄) ₂	7,05	7,10	7,08 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 = 3,26$$

El filtrado volvió a separar precipitado rojo y finalmente depositó una masa cristalina cuyo análisis dio los resultados siguientes:

			Media
V ₂ O ₅	80,55	80,62	80,58 %
O (NH ₄) ₂	10,35	10,34	10,34 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 = 2,23$$

Experiencia 2. Con idéntica técnica a la empleada en la experiencia 1, obtuvimos una disolución cuyo pH era 2,70. Esta disolución filtrada la exponemos al aire del ventilador durante toda la noche. Al día siguiente, el volumen se había reducido a la mitad, habiéndose formado unos pequeños cris-

CLAUDIO GUILLEM MONZÓNÍ

tales por el borde de la disolución. En este momento su pH era 2,35. Continúa en las mismas condiciones de ventilación durante nueve horas más, en cuyo tiempo se formaron abundantes cristales anaranjados. Las aguas madres tenían pH = 2,0. Separamos los cristales por filtración y una vez secos los analizamos con el siguiente resultado:

			Media
V ₂ O ₅	83,90	83,77	83,83 %
O (NH ₄) ₂	9,29	9,14	9,21 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 = 2,60$$

Las aguas madres continuaron dando cristales, cuyo análisis dio la relación V₂O₅ : O (NH₄)₂ = 2,52 ~ 5 : 2.

Experiencia 3. En esta experiencia, como ya hemos dicho anteriormente, partimos del isopolivanadato de amonio (5 : 3), a cuya disolución le añadimos la cantidad necesaria de ácido para transformarlo en polivanadato (3 : 1).

Agregamos el ácido, gota a gota, mientras agitamos mecánicamente, con una velocidad de 18 a 20 gotas por minuto. Terminada la adición del ácido, la disolución tenía pH = 1,50. Filtramos y sometimos el filtrado al aire del ventilador, separándose abundantes guedejas de color rojo-castaño. Filtramos y guardamos la disolución. Al día siguiente había depositado nuevamente una capa rojo-castaño. Volvemos a filtrar y el líquido filtrado presenta pH = 2,00. Nuevamente sometimos el líquido al aire del ventilador y poco tiempo después empezó la cristalización. Transcurridas 2 horas, se habían formado numerosos cristales de dos tipos, claramente distintos: unos, son tablas rómbicas con algún vértice cortado y de color amarillo; otros, forman tablas rectangulares mucho más pequeñas, como si fueran prismas biselados en los cuatro vértices de la cara superior. Alguno de estos rectángulos ya se observó en otras cristalizaciones del isopolivanadato de amonio (5 : 2), pero de manera muy fugaz.

Separamos estos cristales filtrando al vacío y una vez secos los analizamos con el siguiente resultado:

			Media
V ₂ O ₅	82,17	82,28	82,22 %
O (NH ₄) ₂	9,16	9,11	9,13 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 = 2,58$$

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

Probablemente este ligero exceso de la relación encontrada sobre la teórica para el isopolivanadato (5 : 2) se debe a la presencia de una pequeña cantidad de los citados rectangulitos, que, como demostraremos más adelante, pertenecen a un isopolivanadato todavía más ácido.

Lavamos el precipitado rojo-castaño con 250 cc. de agua a temperatura ambiente y luego con otros 250 cc. de agua alrededor de 50° C. Secamos en presencia de cloruro cálcico y lo analizamos con el resultado siguiente:

			Media
V ₂ O ₅	82,40	82,78	82,59 %
O(NH ₄) ₂	4,88	4,63	4,75 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O}(\text{NH}_4)_2 = 4,98$$

Indudablemente estos resultados no corresponden a un compuesto definido.

Experiencia 4. En esta experiencia partimos de polivanadato de amonio (2 : 1) y seguimos la misma técnica que en la experiencia 3. La disolución resultante tenía pH = 1,70. Se sometió al mismo proceso de ventilación que en la experiencia 3, separándose idéntico precipitado rojo-castaño. Después de dos precipitaciones sucesivas de la costra amorfa de color rojo-castaño, separándola cada vez por filtración, se obtuvieron unos cristales anaranjados, que una vez secos dieron el siguiente análisis:

			Media
V ₂ O ₅	81,75	81,62	81,68 %
O(NH ₄) ₂	9,48		9,48 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O}(\text{NH}_4)_2 = 2,47 \sim 5 : 2$$

En otra experiencia idéntica a la número 2, pero aumentando la cantidad de ácido inicialmente añadida, obtuvimos una disolución de pH = 2,12, que luego por concentración de la disolución filtrada disminuyó a 1,5. Se evaporó casi totalmente, habiendo depositado cristales anaranjados impurificados por algo de precipitado rojo-castaño. Redisolvimos los cristales en 45 cc. de agua, resultando una disolución roja de pH = 1,72, que después de someter 2 horas al aire del ventilador guardamos en el armario, y al día siguiente, cuando ya

quedaban pocas aguas madres y el pH era 1,80, separamos los cristales por filtración, los lavamos con alcohol y los dejamos en desecador de SO_4H_2 . Los analizamos, resultando:

V_2O_5 ... 82,46 $\text{O}(\text{NH}_4)_2$... 8,28 Relación $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{O}(\text{NH}_4)_2 = 2,85$

Conclusiones: Cuando a una suspensión acuosa de vanadato amónico (1 : 1) al 5 %, a temperatura ambiente, añadimos gota a gota un volumen de ácido nítrico 2 N ó 3 N que corresponda a la relación $\text{H}^+ : \text{V} = 0,60$, se obtiene una disolución roja de pH comprendido entre 2,50 y 3,0, de la cual se separa por adición de alcohol un precipitado amarillo, algo naranja, cuya composición concuerda con la del polivanadato $5 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{O}(\text{NH}_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Por recristalización, dejando evaporar espontáneamente su disolución acuosa, se obtienen unos cristales rómbicos como los de la microfotografía de la página 262. De este tipo de isopolivanadato de amonio solamente había sido descrita la sal decahidratada por Rammelsberg¹, allá por el año 1883, que la obtuvo por la acción del ácido acético en exceso sobre una disolución acuosa de vanadato amónico (1 : 1). Nosotros hemos realizado numerosas experiencias de este tipo y, por muy exageradas que han sido las cantidades de ácido acético añadido, en ningún caso hemos podido obtener un polivanadato soluble más ácido que el (2 : 1), y aun éste sólo se logra preparar utilizando un gran exceso de ácido, pero con un rendimiento bajo.

Si acidificamos con NO_3H 1 N una suspensión acuosa de vanadato amónico (1 : 1) al 5 %, a temperatura ordinaria, en la relación 2/3 de mol de ácido por mol de metavanadato, se obtiene una disolución de pH próximo a 2,50, de la que por concentración a unos 50° C o por evaporación espontánea, se separa un producto cristalino, cuyo análisis dio una relación $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{O}(\text{NH}_4)_2 = 2,50$ o un poco superior.

Un aumento en la cantidad de ácido inicialmente añadida sobre la relación $\text{H}^+ : \text{V} = 0,666$, a una suspensión acuosa de vanadato amónico (1 : 1) al 5 %, a temperatura ordinaria, originó una disolución de pH = 2,12, de la que por evaporación espontánea logramos aislar una masa cristalina de relación $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{O}(\text{NH}_4)_2 = 2,85$, o sea bastante superior a 2,50 correspondiente al polivanadato (5 : 2), pero sin llegar a la del (3 : 1).

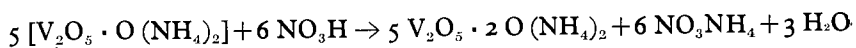
Por adición de NO_3H aproximadamente 2 N, a una disolución de polivanadato amónico (5 : 3) ó (2 : 1) en tres veces su peso de agua a temperatura ordinaria, en la proporción equivalente a 2/3 moles de ácido por mol

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

de metavanadato amónico, se obtiene una disolución de pH 1,50 - 1,70, poco estable, que tiene tendencia a separar precipitado rojo-castaño de composición no definida, cuya relación $V_2O_5 : O(NH_4)_2$ es muy superior a 3 (por ejemplo, 4,98). Si se tiene sumo cuidado en que la evaporación a temperatura ambiente sea bastante rápida, se llega a obtener una mezcla cristalina con un contenido en V_2O_5 algo superior al que corresponde al isopolivanadato de amonio (5 : 2).

Propiedades más características del polivanadato de amonio (5 : 2). Este compuesto cristaliza en delgadas tablas de forma rómbica, con algún vértice cortado. Los pequeños cristales, visibles a simple vista, son de color amarillo pálido si miramos a un solo cristal, y de color anaranjado cuando los vemos formando agregados cristalinos. La disolución acuosa saturada de este polivanadato tiene un pH = 2,40 - 2,50. El líquido rojo resultante de la acidificación del vanadato de amonio (1 : 1) con ácido nítrico diluido en la relación $H^+ : V = 0,60$, presenta un pH comprendido entre 2,50 y 3,0. A medida que concentramos esta disolución, el pH disminuye y el proceso de cristalización tiene lugar entre pH 2 y 2,50, normalmente, aunque también se ha observado la separación de cristales puros de este compuesto entre pH 2,50 y 3. La recristalización de este isopolivanadato de amonio presenta a veces algunas dificultades, debiendo tener siempre la precaución de evaporar con bastante rapidez, evitando la calefacción, pues fácilmente separa un precipitado en forma de copos o guedejas rojas. De aquí que los cristales sean siempre de tamaño reducido pero perfectamente diferenciables a simple vista. En estado sólido, bien lavados con alcohol y bien secos, son bastante estables. En frasco cerrado, con el tiempo se vuelve de color rojo-castaño muy oscuro, debido a una descomposición parcial, lo mismo que le ocurre al polivanadato de amonio (2 : 1) en las mismas condiciones. Su solubilidad en agua es bastante mayor que la del polivanadato (2 : 1). A temperatura ambiente es del 65 al 70 %. Es insoluble en alcohol.

Técnica adecuada para preparar el isopolivanadato de amonio (5 : 2). Se coloca en un vaso o matraz que permita una agitación enérgica, una suspensión acuosa de vanadato amónico (1 : 1) al 5 %, se agita mecánicamente y se va añadiendo, gota a gota, a una velocidad máxima de 1/2 cc. por minuto, el ácido nítrico aproximadamente 1 N. La cantidad de ácido que se añade es la indicada por la siguiente ecuación:



correspondiente a la relación $H^+ : V = 0,60$. Terminada la adición del ácido, se continúa la agitación durante media hora. Después se filtra y esta disolución se precipita mediante la adición de un volumen triple de alcohol del 95 %. Se deja reposar la disolución durante unos minutos y se filtra al vacío. Se lava el precipitado con un poco de alcohol del 95 %, se escurre bien y se deja secar al aire. Este producto puede purificarse redisolviéndolo en la mínima cantidad de agua necesaria (basta con 1,5 veces su peso) y dejando evaporar la disolución espontáneamente, pero acelerando la evaporación con ayuda de un ventilador por ejemplo, pues estas disoluciones son poco estables y existe el peligro de que se descompongan parcialmente separando una mezcla de polivanadato con algo de ácido vanádico. No obstante, si se procede como hemos indicado, es lo suficientemente estable para permitir una recrystalización totalmente satisfactoria. También puede concentrarse la disolución resultante del proceso de acidificación, por calefacción suave entre 45 y 50° C, pero este procedimiento es peligroso por la facilidad con que esta substancia se descompone en caliente.

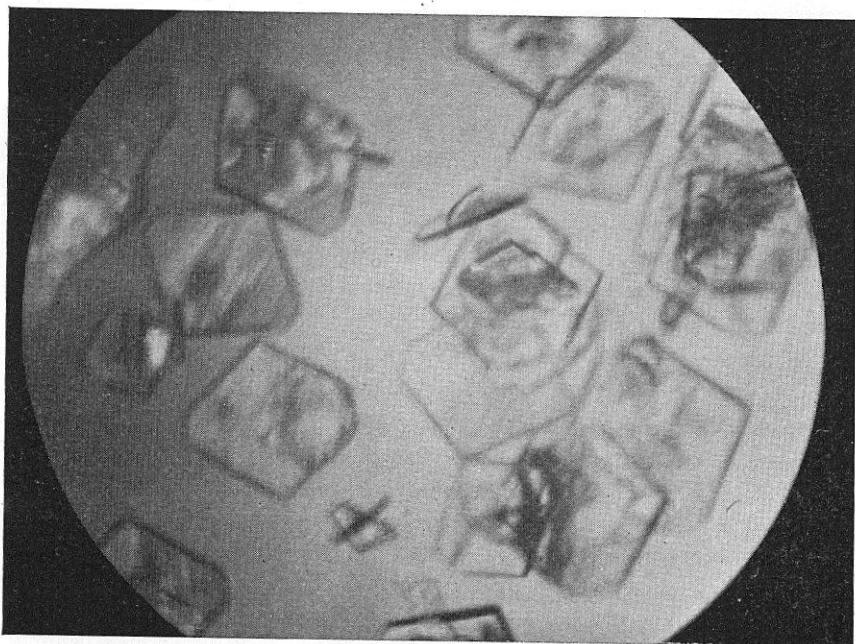


FIG. 13.—Cristales de isopolivanadato de amonio (5:2) aumentados 33 veces su tamaño

CAPITULO X

EL ISOPOLIVANADATO DE AMONIO (3 : 1)

Se realizaron algunos ensayos de preparación del isopolivanadato de amonio (3 : 1) siguiendo los métodos descritos por Gerland y efectivamente en todos ellos hemos obtenido, en mayor o menor cantidad, unas escamitas brillantes, de color variable del amarillo de oro al anaranjado.

Nosotros hemos preparado el polivanadato amónico (3 : 1) anhidro por métodos directos, rápidos y de excelente rendimiento, según describiremos seguidamente.

En las Tablas 44 y 45 se resumen los datos numéricos y los resultados analíticos correspondientes a las tres experiencias realizadas.

TABLA 44

Expe- rien- cias	VO ₃ NH ₄ en g.	Agua en g.	Ac. acético		H ⁺ : V	Temp. preparación	pH aguas madres
			N	cc.			
1	20	500	2,248	25,35	0,333	84 ° C	6,31
2	20	400	2,248	228	3,0	90 ° C	4,15
3	20	400	2,926	176	3,0	65 ° C	4,15

TABLA 45.

Experiencias	Composición de la sal precipitada		
	V ₂ O ₅	O (NH ₄) ₂	V ₂ O ₅ : O (NH ₄) ₂
1	91,20	8,83	3 : 1,01
2	90,14	8,66	3 : 1,006
3	90,27	8,60	3 : 0,998

Descripción detallada de estas experiencias.

Experiencia 1. Disolvimos el VO₃NH₄ calentando a 84° C. Mantenemos esta temperatura y añadimos, gota a gota, el ácido acético, mientras agitamos. La adición duró 20 minutos. Seguimos conservando la misma calefacción, y a los 5 minutos comenzó a enturbiarse la disolución que hasta entonces había permanecido clara. Rápidamente va separándose un precipitado cristalino, de color anaranjado. Transcurrido un cuarto de hora desde que empezó la precipitación, filtramos. Lavamos el precipitado con unos 60 cc. de agua, que pronto sale incolora; luego, con unos 20 cc. de alcohol del 95 %, dejamos secar al aire libre y analizamos con el siguiente resultado:

			Media
V ₂ O ₅	91,48	90,92	91,20 %
O (NH ₄) ₂	8,88	8,77	8,83 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 = 2,96$$

Sometimos las aguas madres al mismo proceso de calefacción, y a los 3 minutos de alcanzar los 84° C comenzó nuevamente la separación de precipitado anaranjado idéntico al anterior. Al cabo de 50 minutos, enfriamos y filtramos. Lavamos como antes y analizamos con el resultado siguiente:

			Media
V ₂ O ₅	90,97	90,97	90,97 %
O (NH ₄) ₂	8,81	—	8,81 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 = 2,95$$

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

El filtrado de aguas madres, todavía de color naranja, tenía pH = 6,31. Al día siguiente había depositado un precipitado blanco de vanadato amónico (1 : 1), o sea el exceso que no reaccionó por falta de acidez.

Experiencia 2. La cantidad de ácido añadido en esta experiencia corresponde a la relación H⁺:V = 3, que según Lachartre era la más adecuada para preparar polivanadato amónico (3 : 1) dihidratado.

La disolución del VO₃NH₄ se realizó a 90° C. Mantuvimos la disolución a esta temperatura, mientras dejamos caer el ácido desde una bureta, poco a poco y agitando. Terminada la adición, que duró de 8 a 10 minutos, separamos el vaso del fuego. Hacia los 5 minutos de iniciada la adición, comenzó a enturbiarse depositando un precipitado anaranjado brillante idéntico al que obtuvimos en la experiencia anterior. Filtramos, lavamos el precipitado con agua, luego con alcohol y secamos al aire libre. Su análisis dio el siguiente resultado:

			Media
V ₂ O ₅	90,09	90,19	90,14 %
O (NH ₄) ₂	8,64	8,68	8,66 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 = 2,98$$

Este mismo producto fue analizado por segunda vez 3 días más tarde, habiendo permanecido durante dicho tiempo al aire, resguardado del polvo. Los resultados fueron los siguientes:

			Media
V ₂ O ₅	90,32	90,12	90,22 %
O (NH ₄) ₂	8,71	—	8,71 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 = 2,97$$

El filtrado de aguas madres se quedó durante 2 días al aire libre, siendo su pH = 4,00, a 30° C. Transcurrido este tiempo, calentamos nuevamente a 82-83° C y pronto comenzó a separar precipitado. Mantuvimos la calefacción durante 1/2 hora. Dejamos enfriar, filtramos, lavamos con 200 cc. de agua, luego con 50 cc. de alcohol del 95 % y secamos al aire libre. El filtrado de aguas madres tenía pH = 4,15 y su color es ligeramente anaranjado. Repetimos la calefacción, bajo las mismas condiciones, alrededor de un cuarto de

hora y todavía depositó más precipitado, quedando las aguas madres coloreadas de amarillo. Ambos precipitados tenían el aspecto y color idénticos a los del primero. En total hemos obtenido 16,20 g., cuando teóricamente debían obtenerse 17,03 g.; por lo tanto, el rendimiento aproximado es del 95 %.

Experiencia 3. Verificamos la disolución del VO_3NH_4 a 96°C , separamos el vaso de la llama y añadimos todo el ácido rápidamente. La temperatura descendió a 85°C . Se había enturbiado ligeramente, por lo que filtramos. La disolución tenía $\text{pH} = 3,98$ a 50°C . Luego, se calentó en estufa a 65°C . Al cabo de 1 hora o poco más, ya empezó a depositar un precipitado, aunque lentamente. En estas condiciones permaneció toda la noche y al día siguiente había separado abundante precipitado. El pH era 4,15 a 50°C . Filtramos, lavamos el precipitado con 250 cc. de agua, luego con 50 cc. de alcohol y secamos al aire libre. Su análisis dio el siguiente resultado:

			Media
V_2O_5	90,29	90,25	90,27 %
$\text{O}(\text{NH}_4)_2$	8,63	8,58	8,60 %

$$\text{Relación } \text{V}_2\text{O}_5 : \text{O}(\text{NH}_4)_2 = 3,005$$

Las aguas madres, todavía coloreadas de anaranjado, las sometimos a la misma calefacción durante unas 7 horas, separándose un precipitado brillante de color amarillo oro idéntico al anterior. Filtramos y precipitamos la disolución con el doble volumen de alcohol, formándose algo de precipitado anaranjado, que, una vez lavado y secado, lo analizamos con el resultado siguiente:

			Media
V_2O_5	77,40	77,48	77,44 %
$\text{O}(\text{NH}_4)_2$	12,68	12,67	12,67 %

$$\text{Relación } \text{V}_2\text{O}_5 : \text{O}(\text{NH}_4)_2 = 1,75$$

Ante tales resultados, suponemos que en disolución existía el isopolivanadato amónico (5 : 3), al que la calefacción transformó en polivanadato (3 : 1) rápidamente a temperaturas comprendidas entre 80 y 90°C , precipitándose

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

por ser muy poco soluble. A más baja temperatura, hacia los 65° C, el desplazamiento de la reacción hacia la formación del polivanadato (3 : 1) es bastante más lento, necesitando varias horas, hasta un día entero, para verificarse la conversión completa. El producto separado en ambos casos es el mismo, mejorando quizá en el último caso la brillantez del precipitado.

También hemos observado la formación del polivanadato amónico (3 : 1) anhidro en otras ocasiones. Así, por ejemplo, en una experiencia descrita en el Capítulo V, en que añadimos a una disolución acuosa de VO_3NH_4 saturada a ebullición una cantidad de ácido acético del 53,68 % correspondiente a una relación $\text{H}^+ : \text{V} = 0,69$, precipitó inmediatamente después de añadir el ácido un producto rojo en forma de copos, algo heterogéneo, pero que después de someterlo a intensos lavados con agua tomó un aspecto completamente homogéneo. El color rojo tenía un tinte rosado, a diferencia de los precipitados que se separaron en procesos análogos, pero con una adición mayor de ácido, y cuya composición responde a una relación $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{O}(\text{NH}_4)_2$ superior a 3. El análisis del producto de color rojo-rosáceo dio el siguiente resultado:

			Media
V_2O_5	90,75	90,94	90,85 %
$\text{O}(\text{NH}_4)_2$	8,76	8,76	8,76 %

$$\text{Relación } \text{V}_2\text{O}_5 : \text{O}(\text{NH}_4)_2 = 2,97$$

Este producto es totalmente anhidro y presenta, como ya hemos dicho, un color rojo-rosáceo, en vez del amarillo más o menos naranja que tenía el que obtuvimos en las experiencias descritas anteriormente. Lachartre, según puede verse en la parte bibliográfica, describió por primera vez una variedad roja de polivanadato (3 : 1) anhidro, que diferenció de la amarilla descrita por Ditte, por su menor densidad. Desde luego, aparentemente, esta sal roja es menos densa que la amarilla obtenida en anteriores experimentos.

El polivanadato de amonio (3 : 1) anhidro se forma muy fácilmente a partir de disoluciones acuosas de isopolivanadatos amónicos menos ácidos que él, calentándolas. En las disoluciones resultantes de los procesos de acidificación de las disoluciones acuosas de vanadato amónico (1 : 1), que hemos descrito en los capítulos anteriores, se forma asimismo el polivanadato amónico (3 : 1) a temperatura ambiente, en el curso de unos días, dependiendo la rapidez

de formación del pH de la disolución. Igualmente se separa este compuesto junto con vanadato amónico (1 : 1) de las disoluciones acuosas de polivanadatos, a temperatura ordinaria, al cabo de unos días de haberlas preparado y como consecuencia de una lenta descomposición del isopolivanadato (5 : 3), en el que se transforman previamente los demás isopolivanadatos solubles.

En el Capítulo VII, correspondiente al estudio del isopolivanadato de amonio (2 : 1), hemos mencionado una transformación espontánea de este compuesto, mediante la cual se oscurecen extraordinariamente sus cristales cuando una vez formados se mantienen húmedos en contacto con el aire durante algún tiempo. El producto rojo-castaño muy oscuro resultante es insoluble en agua, y después de someterlo a intensos lavados con agua y secarlo en desecador de SO_4H_2 , lo analizamos con el siguiente resultado:

				Media
V_2O_5	86,62	86,18	86,28	86,36 %
$\text{O}(\text{NH}_4)_2$	8,23	8,31	—	8,27 %

$$\text{Relación } \text{V}_2\text{O}_5 : \text{O}(\text{NH}_4)_2 = 2,99$$

Calculado para $3 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{O}(\text{NH}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$:

$$\text{V}_2\text{O}_5 \dots 86,10 \quad \text{O}(\text{NH}_4)_2 \dots 8,22 \quad \text{H}_2\text{O} \dots 5,68$$

Nuestros resultados concuerdan perfectamente con los teóricos. Un isopolivanadato amónico de este tipo había sido descrito en la bibliografía por Lachartre, que lo preparó por distinto procedimiento.

En semejantes circunstancias obtuvimos otra muestra de este producto de oscurecimiento, cuyo análisis dio la composición:

$$\text{V}_2\text{O}_5 \dots 86,18 \quad \text{O}(\text{NH}_4)_2 \dots 7,85 \quad \text{V}_2\text{O}_5 : \text{O}(\text{NH}_4)_2 = 3,14$$

El polivanadato amónico (3 : 1) anhidro es muy poco soluble en agua y es el más estable de todos los isopolivanadatos amónicos.

Finalmente vamos a exponer un método para obtener el polivanadato de amonio (3 : 1) anhidro, de color amarillo:

Se prepara una disolución acuosa de vanadato amónico (1 : 1) saturada a 90°C ; se le añade una cantidad de ácido acético 2 N o 3 N, correspondiente

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

a la relación $H^+ : V = 0,666$, o ligeramente superior. Se mantiene la temperatura de la disolución a $90^{\circ} C$ después de la adición del ácido. Al momento comienza la precipitación que en poco tiempo será prácticamente cuantitativa. Como el producto resultante es muy poco soluble en agua, puede lavarse perfectamente con dicho líquido, y luego con alcohol, dejando secar el precipitado al aire libre resguardado del polvo o en desecador de SO_4H_2 . Si se quiere obtener un producto de colorido y brillantez más preciosos, debe calentarse suavemente entre 60 y $65^{\circ} C$, y entonces la precipitación será mucho más lenta.

CAPITULO XI

EL ISOPOLIVANADATO DE AMONIO (13 : 4)

Después de haber estudiado la formación del isopolivanadato de amonio (5 : 2) en una zona de pH aproximadamente 2,25 - 2,50, nos propusimos estudiar los productos que se separan en campo aún más ácido. Es opinión general entre los autores que nos precedieron, que en las disoluciones acidificadas de vanadatos alcalinos, el punto isoeléctrico, correspondiente a la adición de tres equivalentes de ácido por mol de ortovanadato, o un equivalente por mol de metavanadato, se caracteriza por un pH = 2,2 ⁶. A dicho pH se forma el V₂O₅ coloidal y las disoluciones manifiestan tendencia a precipitar productos rojos que se mezclan con los cristales que se separan, los impurifican y dificultan su análisis, hechos que hemos podido observar en nuestras experiencias realizadas a temperatura ambiente y que describiremos después.

Para muchos autores los productos rojos que depositan las disoluciones muy ácidas de polivanadatos están constituidos esencialmente por el ácido vanádico. Así, por ejemplo, Souchay ¹⁰ establece que cuando se añaden más de 0,6 moles de ClH por mol de VO₃Na se precipitan copos de ácido vanádico, tanto más fácilmente cuanto más concentrada es la disolución; para grandes concentraciones y fuerte acidez (pH < 1), el precipitado de pentóxido de vanadio se redisuelve para dar disoluciones en que el vanadio pentavalente actúa de catión, según demostraron Meyer y Pawleta ¹¹ y Jander y Jahr ⁶.

Nosotros demostraremos más adelante que los productos rojos que se separan de tales disoluciones en el punto isoeléctrico, a pH próximo a 1 y para grandes concentraciones, presentan una composición variable con un gran contenido en V₂O₅, pero que retienen tenazmente una considerable cantidad de amonio, a pesar de los intensos lavados a que los sometimos.

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

No obstante, guiados por la gran influencia que ejerce la temperatura en otros casos, pensamos que trabajando a temperaturas bajas podrían evitarse estos fenómenos de descomposición y por ello trabajamos con mezclas frigoríficas. Los procesos en que se parte de VO_3NH_4 son lentos por la poca solubilidad de esta sal, y como nos convienen procesos rápidos y disoluciones concentradas para que la cristalización pueda hacerse deprisa, partimos de isopolivanadatos rojos o anaranjados muy solubles, a cuyas disoluciones les añadimos el correspondiente ácido.

Así logramos disoluciones de pH comprendido entre 1,5 y 1,7, con relación $\text{H}^+ : \text{V} = 9 : 13 = 0,692$, en las que se observó la precipitación del polivanadato de amonio (13 : 4), compuesto totalmente nuevo, que no había sido descrito en la bibliografía.

En condiciones semejantes y con una relación $\text{H}^+ : \text{V} = 0,80$ se alcanzó el pH 1 - 1,10 y de estas disoluciones precipitó el polivanadato de amonio (10 : 3), tampoco descrito en la bibliografía.

La proximidad a la zona de existencia del vanadio pentavalente en forma de catión (véase en bibliografía Meyer-Pawletta, Jander-Jahr, Carpentier), hace que probablemente estos polivanadatos contengan ya el catión oxi-vanadio (V), y efectivamente no pudimos formularlos sin aceptar las ideas de Jander y los demás autores, como puede verse en el cuadro 6 de la página 27 y cuadro 7 en la, página 27.

En el presente capítulo describiremos una serie de ensayos que realizamos y que nos permitieron obtener el isopolivanadato de amonio $13 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{O}(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{aq}$, de un tipo que no ha sido descrito precedentemente en la bibliografía.

Primeramente expondremos cuatro experiencias realizadas a temperatura ordinaria y que nos sirvieron de base para preparar definitivamente este compuesto, según detallaremos en otras cuatro experiencias verificadas a baja temperatura.

En las Tablas 46 y 47 se hallan resumidos los datos numéricos referentes a las cuatro experiencias previas. En las dos primeras partimos de vanadato amónico (1 : 1) en suspensión acuosa, al que añadimos una cantidad de ácido nítrico 1,818 N correspondiente a la relación $\text{H}^+ : \text{V} = 0,666$. En las otras dos experiencias partimos de una disolución concentrada de polivanadato amónico (2 : 1) y (5 : 2), a la que vamos añadiendo, gota a gota, ácido nítrico 1,818 N hasta conseguir un pH = 1,70 - 1,80.

TABLA 46

Experiencias	VO ₃ NH ₄ en g.	Agua en g.	Ac. nítrico		H ⁺ : V	pH inicial
			N	cc.		
1	25	500	1,818	78,35	0,666	2,37
2	25	500	1,818	76,35	0,65	2,40

TABLA 47

Expe- riencias	Disolución de poliva- nadato en cc.	pH inicial	Ac. nítrico		pH final
			N	cc	
3	15	2,90	1,818	2,3	1,80
4	160	3,45	1,818	30	1,73

TABLA 48

Expe- riencias	Composición de la sal cristalizada			Temp. en °C
	V ₂ O ₅	O(NH ₄) ₂	V ₂ O ₅ : O(NH ₄) ₂	
1	80,83	7,12	13 : 4	30,5
2	82,52	9,32	5 : 1,97	30
3	82,25	8,80	5 : 1,87	30
4	82,13	7,08	13 : 3,91	29,5

En la Tabla 48 están recopilados los resultados analíticos de las sales precipitadas en cada experiencia. En las experiencias 1 y 4, la relación V₂O₅ : O(NH₄)₂ es la correspondiente al polivanadato (13 : 4). En cambio, en las

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

experiencias 2 y 3 la composición de la sal separada más bien se aproxima a la del (5 : 2). Como puede verse en la descripción detallada de estas experiencias que daremos más adelante, durante el proceso de cristalización se han separado cantidades variables de precipitado rojo, lo que hace variar la composición de la sal que cristaliza posteriormente de las aguas madres, obteniéndose productos de composición ligeramente superior a la del (5 : 2) [$V_2O_5 : O(NH_4)_2 = 2,58, 2,53$ y $2,67$]. Para evitar el proceso de descomposición realizamos otros ensayos a bajas temperaturas ($10^\circ C$ como máximo) y enfriamos con mezcla frigorífica para separar el producto sólido, ya que en otros casos hemos observado la gran influencia que la temperatura tiene sobre la estabilidad de los isopolivanadatos. Trabajando a bajas temperaturas logramos evitar esta precipitación, según detallaremos después.

Descripción detallada de las experiencias a temperatura ordinaria.

Experiencia 1. Seguimos la técnica tantas veces descrita con una velocidad media de adición del ácido de $1/2$ cc. por minuto, utilizando las cantidades indicadas en la Tabla 46. La disolución resultante tenía $pH = 2,37$, habiéndose formado un poco del inevitable precipitado rojo amorfo. Filtramos y sometimos el filtrado a la corriente de aire de un ventilador, durante unas 7 horas. Al día siguiente se habían separado unos pocos cristales impurificados por algunas gudejas de precipitado rojo. Filtramos y la disolución filtrada, que tenía $pH = 1,75$, la sometimos nuevamente a la corriente de aire. Transcurridos unos minutos, comenzó la cristalización, y 3 horas más tarde se habían separado abundantes cristales. Filtramos, lavamos con alcohol y dejamos unas horas en desecador de SO_4H_2 .

Análisis

			Media
V_2O_5	81,17	80,50	80,83 %
$O(NH_4)_2$	7,13	7,11	7,12 %

$$\text{Relación } V_2O_5 : O(NH_4)_2 = 3,25$$

Las aguas madres, cuyo pH era $1,85$, continuaron depositando más cristales. Estos eran de color anaranjado y su análisis dio los resultados siguientes:

CLAUDIO GUILLEM MONZONÍS

			Media
V ₂ O ₅	82,35	82,54	82,45 %
O (NH ₄) ₂	9,21	9,09	9,15 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 = 2,58$$

Una porción del producto obtenido en la primera cristalización (3,80 g.), al disolverlo en 30 cc. de agua, dejó bastante residuo rojo insoluble. La disolución tenía pH = 1,80, y, dejada toda la noche a la corriente de aire, al día siguiente se había evaporado a sequedad y la masa cristalina resultante dio el siguiente análisis:

			Media
V ₂ O ₅	81,35	81,52	81,44 %
O (NH ₄) ₂	7,20	7,17	7,18 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 = 3,23$$

Experiencia 2. Repetimos la experiencia 1 añadiendo inicialmente 2 cc. menos de ácido y resultando una disolución de pH = 2,40. Filtramos y sometimos el filtrado a la acción del aire de un ventilador durante 20 horas, al final de cuyo tiempo la disolución estaba impurificada por unas partículas de color rojo oscuro. Filtramos y le añadimos 1 cc. de ácido nítrico. La disolución con pH = 1,80 se sometió nuevamente al ventilador y 8 horas más tarde se había separado una costra cristalina junto con algo de precipitado rojo amorfo. Filtramos y lavamos el precipitado con alcohol. Una vez seco, le añadimos, poco a poco y agitando, 45 cc. de agua. Quedó un residuo insoluble bastante abundante. La disolución con un pH = 1,65 se filtró sobre 125 cc. de alcohol del 85 %. Se formó algo de precipitado amarillo-naranja, cuyo análisis dio los siguientes resultados:

			Media
V ₂ O ₅	82,63	82,41	82,52 %
O (NH ₄) ₂	9,29	9,35	9,32 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 = 2,53$$

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

Experiencia 3. En esta experiencia partimos de una disolución acuosa concentrada de polivanadato amónico (5 : 2) y le vamos agregando NO_3H 1,818 N hasta conseguir el $\text{pH} = 1,80$. Filtramos y sometimos la disolución (temp. 30°C) filtrada a la corriente de aire de un ventilador. Transcurridas unas 3 horas, se habían formado bastantes cristales impurificados por algo de rojo amorfo. Estas impurezas impedían observar claramente al microscopio la totalidad de los cristales; pero los que se podían ver eran rectángulos biselados. Añadimos a la disolución, junto con los cristales, 25 cc. de agua para redissolverlos. Filtramos y como el pH era 2,95, agregamos 5 cc. de NO_3H 1,818 N, bajando el pH a 1,80. Nuevamente sometimos al aire del ventilador y al cabo de 1 hora se habían formado bastantes cristales, que observados al microscopio eran en su mayor parte rombos con algunos rectángulos de vértices biselados. En la superficie del líquido flotaban algunos pequeños cristales, en su mayoría rectángulos. Cuando hubo suficiente producto para el análisis, filtramos las aguas madres, lavamos los cristales con alcohol, los secamos y analizamos con el siguiente resultado:

			Media
V_2O_5	82,34	82,15	82,25 %
$\text{O}(\text{NH}_4)_2$	8,80	—	8,80 %

$$\text{Relación } \text{V}_2\text{O}_5 : \text{O}(\text{NH}_4)_2 = 2,67$$

Experiencia 4. Partimos de 65 g. de una mezcla de polivanadatos de amonio (5 : 2) y (2 : 1), que disolvimos en 160 cc. de agua, dando una disolución de $\text{pH} = 3,45$, que después de la adición del ácido bajó a 1,73. Dividimos la disolución en dos porciones: la primera, de 25 cc., a la que le agregamos 30 cc. de alcohol del 85 % y se formó un poco de precipitado anaranjado brillante; la segunda porción se sometió a la corriente de aire del ventilador y apenas había transcurrido 1 hora se inició la cristalización. Rodeamos el recipiente que la contenía de hielo y al cabo de 3 horas se había formado una costra cristalina en el fondo, aunque aparentemente impurificada por algo de precipitado rojo. En la superficie del líquido sobrenadaban algunos pequeños cristales, que, observados al microscopio, se ven rectángulos perfectos, sin que se aprecie ningún rombo. Los cristales del fondo no pudimos precisar su forma. Filtramos las aguas madres, cuyo pH era 1,82, y lavamos los cristales.

Análisis del precipitado con alcohol

			Media
V ₂ O ₅	82,55	81,17	81,86 %
O (NH ₄) ₂	9,25	—	9,25 %

Relación V₂O₅ : O (NH₄)₂ = 2,53

Análisis de los cristales

			Media
V ₂ O ₅	82,22	82,04	82,13 %
O (NH ₄) ₂	7,09	7,06	7,08 %

Relación V₂O₅ : O (NH₄)₂ = 3,32

Conclusión: Las experiencias que acabamos de detallar nos indicaron la existencia de un isopolivanadato de amonio cuya relación V₂O₅ : O (NH₄)₂ se aproxima mucho a (13 : 4), que se separa entre pH 1,5 y 2, cuya forma cristalina observada al microscopio es de tablas rectangulares biseladas en los cuatro vértices de la cara superior. Debido a que las disoluciones de pH próximo a 1,50 son poco estables, la separación de estos cristales rectangulares va acompañada de precipitado rojo amorfo y también de cristales rómbicos cuya composición es la del polivanadato de amonio (5 : 2). Por ello decidimos trabajar a baja temperatura, según describimos a continuación.

Experiencias realizadas enfriando con mezcla frigorífica.

En todas estas experiencias partimos de polivanadato de amonio (2 : 1) y (5 : 2). En la Tabla 49 se resumen los datos numéricos referentes a las cuatro experiencias realizadas. En la columna titulada "pH inicial" hemos anotado los valores del pH de las disoluciones de polivanadato antes de acidificarlas, y en la columna "pH final", los valores del mismo después de la acidificación.

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

TABLA 49

Expe- riencias	Polivana- dato en g.	Agua en g.	pH inicial	Ac. nítrico		pH final
				N	cc.	
1	36	90	3,20	2,898	10	1,60
2	31,5	63	3,10	2,898	7	1,65
3	29	58	2,70	2,898	5	1,70
4	17,5	70	3,45	2,898	14	0,90

TABLA 50

Expe- riencias	Composición de la sal cristalizada			
	V ₂ O ₅	O (NH ₄) ₂	H ₂ O	V ₂ O ₅ : O (NH ₄) ₂ : H ₂ O
1	79,66	7,00	13,34	13 : 3,99 : 22
2	79,59	7,00	13,41	13 : 3,99 : 22,13
3	81,77	7,20	11,03	13 : 4 : 17,72
4	81,39	7,19	11,42	13 : 4,01 : 18,43
	Calculado para 13 V ₂ O ₅ · 4 O (NH ₄) ₂ · 22 H ₂ O			
	79,64	7,01	13,35	13 : 4 : 22
	Calculado para 13 V ₂ O ₅ · 4 O (NH ₄) ₂ · 18 H ₂ O			
	81,66	7,19	11,15	13 : 4 : 18

En la Tabla 50 están recopilados los resultados obtenidos en los análisis de las sales cristalizadas en cada experiencia. En los cuatro casos, la relación V₂O₅ : O (NH₄)₂ concuerda perfectamente con la relación teórica para el isopolivanadato de amonio (13 : 4). Únicamente varía el contenido en agua, correspondiendo en las experiencias 1 y 2 a 22 H₂O, y en las experiencias 3 y 4 se aproxima al compuesto con 18 H₂O. Las respectivas fórmulas empíricas

están escritas al pie de la Tabla 50. Según las fórmulas propuestas por los autores, este compuesto podría formularse de una de las siguientes formas:

Decavanadato	$[V_{10}O_{31}H_5](VO_2)_3(NH_4)_4 \cdot aq$
Octovanadato	$[V_8O_{25}H](VO_2)_5(NH_4)_4 \cdot aq$
Hexavanadato	$[V_6O_{21}H](VO_2)_7(NH_4)_4 \cdot aq$
Pentavanadato	$[V_5O_{19}H](VO_2)_8(NH_4)_4 \cdot aq$

De los cristales obtenidos en la experiencia 3 que describimos en las páginas siguientes, acompañamos unas microfotografías que pueden verse en la página 293. Al final del presente capítulo daremos un procedimiento adecuado para preparar este isopolivanadato y mencionaremos sus propiedades más características.

Descripción detallada de las experiencias realizadas a baja temperatura.

Experiencia 1. De los 36 g. de producto de que partimos, 33 eran de polivanadato (2 : 1) y los tres restantes de polivanadato (5 : 2). La disolución resultante, después de acidificada a temperatura ambiente, se filtró sobre un cristizador que se rodeó de mezcla frigorífica. Cuando la temperatura de la disolución era de 0° C, se vieron flotar unos pequeños cristales que examinados al microscopio presentaban la forma de los rectángulos observados en anteriores experiencias. Poco después se formó rápidamente una masa sólida constituida por una mezcla de polivanadato cristalizado y hielo. Un poco de este precipitado observado al microscopio presentaba los rectángulos perfectos. Sacamos el cristizador de la mezcla frigorífica y agitamos el precipitado en el seno de las aguas madres con el fin de fundir el hielo formado. Filtramos, lavamos el precipitado con un poco de alcohol y luego secamos. El precipitado, una vez seco, es de color amarillo, tirando a ocre. Su análisis dio el siguiente resultado:

			Media
V_2O_5	79,66	79,66	79,66 %
$O(NH_4)_2$	7,93	6,97	7,00 %

$$\text{Relación } V_2O_5 : O(NH_4)_2 = 3,26$$

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

Las aguas madres fueron enfriadas a -3 ó -4° C y separaron nuevamente cristales del mismo tipo. Agitamos éstos en el seno de las aguas madres fuera ya de la mezcla frigorífica. Cuando están a unos 6 ó 7° C, filtramos, lavando el precipitado con alcohol. Este segundo precipitado es amarillo naranja y se quedó en el desecador de SO_4H_2 hasta el día siguiente, en que se analizó, con el siguiente resultado:

			Media
$\text{O}(\text{NH}_4)_2$	7,14	7,22	7,18 %
V_2O_5	81,65	81,69	81,67 %

Relación $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{O}(\text{NH}_4)_2 = 3,25$

El último filtrado de aguas madres tenía $\text{pH} = 2,05$.

Los precipitados obtenidos no se dejaron recrystalizar, porque si bien se disolvían momentáneamente dando disoluciones de $\text{pH} \sim 1,90$, pronto empezaban a separar abundante precipitado rojo-castaño, aunque la disolución se realizase con agua a 5° C.

Experiencia 2. La acidificación de la disolución acuosa de polivanadato se realizó a temperatura ambiente y luego se enfrió con mezcla frigorífica. Cuando la disolución estaba a -1 ó -2° C, se inició la cristalización. El proceso de separación del producto sólido se realizó en las mismas condiciones experimentales que en la experiencia anterior. El precipitado obtenido era amarillo naranja y su análisis dio los siguientes resultados:

			Media
V_2O_5	79,62	79,56	79,59 %
$\text{O}(\text{NH}_4)_2$	7,00	7,00	7,00 %

Relación $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{O}(\text{NH}_4)_2 = 3,26 \sim 13 : 4$

La disolución acuosa de este precipitado tenía $\text{pH} = 1,80$.

Las aguas madres se continuaron enfriando y volvieron a dar nuevos cristales, de aspecto y color idénticos a los anteriores. Una vez secos, se analizaron con el resultado siguiente:

CLAUDIO GUILLEM MONZONÍS

			Media
V ₂ O ₅	81,66	81,69	81,68 %
O (NH ₄) ₂	7,30	7,25	7,27 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 = 3,22 \sim 13 : 4$$

La disolución acuosa de este precipitado también tenía pH = 1,80.

El filtrado de aguas madres tenía pH = 2,35 a 10° C. Le añadimos poco más del doble de su volumen de alcohol, provocando la formación de un precipitado de color amarillo-naranja brillante. El análisis dio los siguientes resultados:

			Media
V ₂ O ₅	81,53	81,84	81,68 %
O (NH ₄) ₂	9,32	9,32	9,32 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 = 2,51$$

Experiencia 3. Mantuvimos la disolución de polivanadato a 5° C mientras añadimos el ácido, gota a gota, agitando mecánicamente. Cuando terminamos la adición, la disolución había separado abundante precipitado amarillo naranja. El pH de la disolución era 1,70. Separamos el vaso que la contenía del hielo, agitamos mecánicamente y cuando la temperatura alcanzó los 24° C filtramos. Lavamos el precipitado con alcohol y lo analizamos con el resultado siguiente:

			Media
V ₂ O ₅	81,82	81,72	81,77 %
O (NH ₄) ₂	7,21	7,20	7,20 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 = 3,25$$

Al filtrado de aguas madres le añadimos 30 cc. de agua. El pH de esta disolución a 15° C era 2,00. Mantuvimos la disolución alrededor de 15° C y le añadimos 14 cc. de NO₃H 2,898 N. El pH bajó a 1,00, sin que se produjera ningún precipitado. Rodeamos el vaso de mezcla frigorífica y lo dejamos en la nevera eléctrica. Al día siguiente, la disolución había solidificado en su

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

mayor parte, estando por debajo de 0° C. Sacamos el vaso y deshacemos el bloque sólido. Había abundante precipitado cristalino aparentemente impurificado por algo de producto rojo amorfo. Agitamos y cuando la disolución estaba a 10° C tenía pH = 1,20. Filtramos, lavamos el precipitado con un poco de agua destilada, pero no continuamos lavándolo porque el agua lo disolvía bastante bien. Lo secamos y luego lo analizamos con el resultado siguiente:

			Media
V ₂ O ₅	79,58	79,97	79,77 %
O(NH ₄) ₂	6,04	—	6,04 %

Relación V₂O₅ : O(NH₄)₂ = 3,78

Experiencia 4. En esta experiencia preparamos la disolución del polivanadato más diluida con el fin de que permita una acidificación más fuerte sin que se provoque ninguna precipitación. Mantuvimos la disolución a 10° C durante el proceso de acidificación. Filtramos sobre un cristizador previamente rodeado de mezcla frigorífica y luego lo introducimos en la nevera. Al cabo de media hora ya se habían formado abundantes cristales. Filtramos rápidamente al vacío, lavamos el precipitado con alcohol y, una vez seco, lo analizamos con el siguiente resultado:

			Media
V ₂ O ₅	81,44	81,33	81,39 %
O(NH ₄) ₂	7,24	7,14	7,19 %

Relación V₂O₅ : O(NH₄)₂ = 3,24

Las aguas madres tenían pH = 1,12. Volvemos a enfriarlas con mezcla frigorífica y transcurrida media hora nuevamente habían separado más precipitado. Filtramos y lavamos el precipitado en la forma acostumbrada. Su análisis dio el siguiente resultado:

			Media
V ₂ O ₅	81,51	81,56	81,54 %
O(NH ₄) ₂	7,21	—	7,21 %

Relación V₂O₅ : O(NH₄)₂ = 3,24

El filtrado de aguas madres tenía $\text{pH} = 1,15$.

Conclusiones: Todos los resultados obtenidos en las cuatro experiencias realizadas a baja temperatura y que se resumen en la Tabla 50 están en perfecto acuerdo con los valores teóricos calculados para el isopolivanadato de amonio (13 : 4) hidratado. En cuanto al grado de hidratación de los productos que hemos aislado, unos corresponden al compuesto con $22 \text{H}_2\text{O}$ y otros al que contiene $18 \text{H}_2\text{O}$. No podemos fijar condiciones especiales de obtención para cada hidrato; sin embargo, debemos hacer notar que en las dos experiencias en que hemos aislado el $13 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{O} (\text{NH}_4)_2 \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$, siempre lo ha sido en una primera fracción de cristalización, mientras que la segunda fracción cristalizada de las mismas aguas madres ya era el compuesto $13 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{O} (\text{NH}_4)_2 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$. Por otra parte, en la cuarta experiencia, se aislaron dos fracciones consecutivas de precipitado, y ambas presentaron una composición correspondiente al polivanadato (13 : 4) con $18 \text{H}_2\text{O}$. Tal vez esta diferencia en el grado de hidratación dependa de la velocidad de precipitación, condición difícil de precisar. No obstante, hemos observado que el compuesto con $18 \text{H}_2\text{O}$ se forma más fácilmente. Ninguna combinación del tipo (13 : 4) había sido descrita en la bibliografía.

Método de preparación del isopolivanadato de amonio (13 : 4). El más adecuado es el siguiente: Se prepara una disolución acuosa concentrada, sin llegar a la saturación, de un polivanadato de amonio soluble, bien sea el (5 : 3) o el (2 : 1) o el (5 : 2). A esta disolución se le añade ácido nítrico 2 N ó 3 N, gota a gota y agitando, hasta alcanzar el $\text{pH} = 1,6 - 1,7$. Para asegurar el éxito de la operación debe trabajarse a bajas temperaturas ($\sim 12^\circ \text{C}$). Una vez obtenida la disolución con el pH indicado, se enfría con mezcla frigorífica. Cuando la temperatura es inferior a 0°C , cristaliza unos típicos rectángulitos que pueden verse en las microfotografías de la página 207. Cuando se han formado abundantes cristales, se separa la disolución de la mezcla frigorífica, se deja unos momentos en el ambiente para que funda el hielo que posiblemente se formará y rápidamente se filtra al vacío, se lava con alcohol y se seca. El producto seco es bastante estable; pero no se deja recristalizar, pues al disolverlo en agua se forma inmediatamente abundante precipitado rojocastaño, quedando una disolución cuyo pH es 1,80 - 1,90.

Los cristales son de color amarillo naranja, dando un polvo del mismo color. Igual que los demás isopolivanadatos de amonio, también es insoluble en alcohol. También lo hemos aislado a pH inferior al que hemos considerado como el óptimo para obtenerlo.

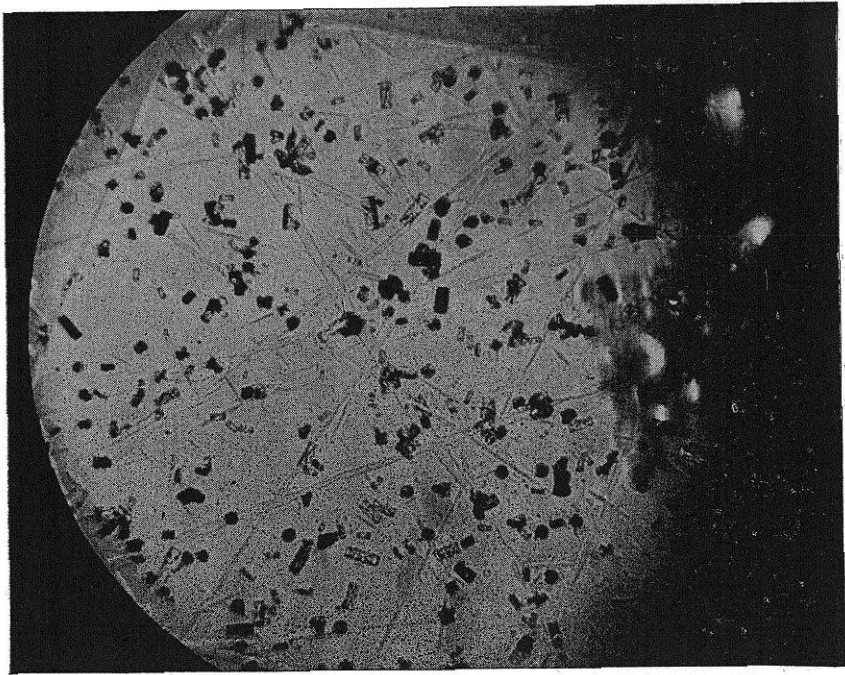


FIG. 14.—Cristales de isopolivanadatos de amonio (13:4) al iniciarse la cristalización (33 aumentos)

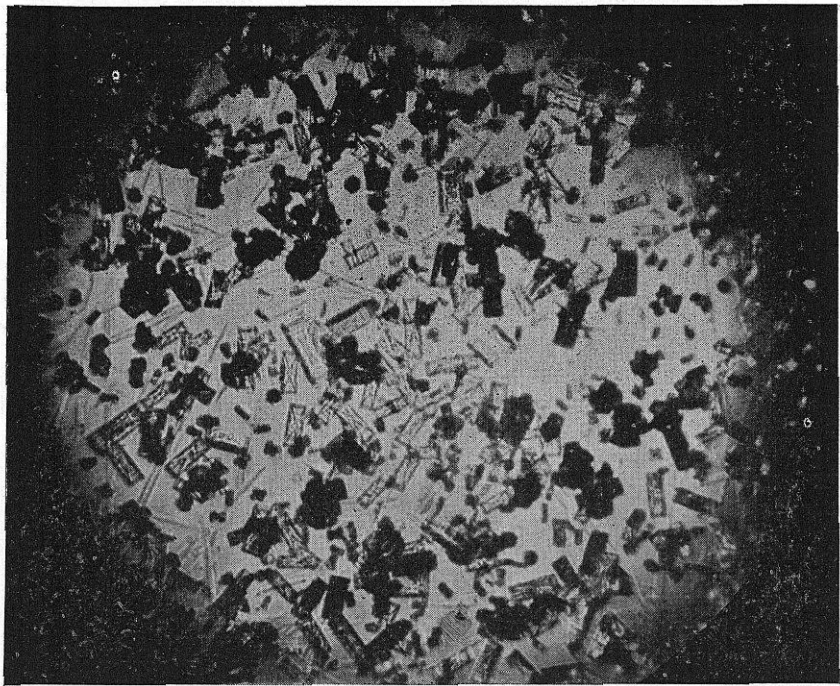


FIG. 15.—La misma cristalización de la fotografía anterior poco tiempo después. (33 aumentos)

CAPITULO XII

EL ISOPOLIVANADATO DE AMONIO (10 : 3)

En la observación microscópica de alguna de las cristalizaciones realizadas en el capítulo anterior, a pH inferior a 1,50, se vieron algunos cristales de apariencia distinta a los del polivanadato (13 : 4), aunque seguramente pertenecientes al mismo sistema cristalino. No descartando, pues, la posibilidad de que existiera algún otro polivanadato de amonio todavía más ácido, realizamos unos ensayos con la intención de ver si podíamos aislarlo y caracterizarlo.

Dentro de este capítulo describiremos cinco experimentos cuyos datos numéricos se hallan en la Tabla 51.

TABLA 51

Expe- riencias	Polivana- dato en g.	Agua en g.	pH inicial	Ac. nítrico		pH final
				N	cc.	
1	20	60	3,55	2,898	13,5	1,00
2	20	60	3,45	2,898	13,0	0,95
3	15	60	3,60	2,898	8,84	1,15
4	15	70	3,60	2,122	13,0	1,25
5	15	60	3,55	2,122	12,3	1,25

Los resultados analíticos obtenidos pueden verse resumidos en la Tabla 52. De nuestras experiencias deducimos que el compuesto que hemos aislado corresponde a un isopolivanadato de amonio de fórmula $10 V_2O_5 \cdot 3 O (NH_4)_2$.

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

· aq. Este compuesto se forma a pH 1,0 - 1,20. Tampoco había sido descrito en la bibliografía ningún compuesto de este tipo. Según hemos indicado en el Capítulo I, podría formularse como

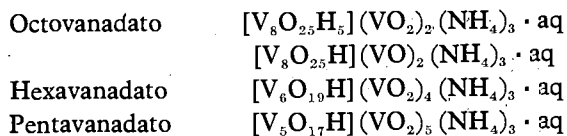


TABLA 52

Experiencias	Composición de la sal cristalizada			
	V ₂ O ₅	O (NH ₄) ₂	H ₂ O	V ₂ O ₅ : O (NH ₄) ₂ : H ₂ O
1	80,97	7,01	12,02	10 : 3,02 : 15,00
2	80,54	6,97	12,49	10 : 3,02 : 15,67
3	81,39	6,96	11,65	10 : 2,99 : 14,46
4	80,98	7,00	12,02	10 : 3,02 : 15,00
5	79,34	6,82	13,84	10 : 3,00 : 17,63
	Calculado para 10 V ₂ O ₅ · 3 O (NH ₄) ₂ · 15 H ₂ O			
	81,02	6,95	12,03	10 : 3 : 15

Descripción detallada de las experiencias realizadas.

Experiencia 1. Partimos de una disolución acuosa de polivanadato de amonio (2 : 1), a la que vamos añadiendo, poco a poco, NO₃H 2,898 N hasta conseguir un pH = 1,00, manteniendo la disolución a unos 10 - 12° C. Enfriamos con mezcla frigorífica y al poco tiempo se produjo un precipitado abundante de color amarillo. Sacamos el cristizador del hielo, agitamos el precipitado y filtramos. Inmediatamente lavamos el precipitado con alcohol y lo secamos en la corriente de aire de un ventilador. El precipitado seco tenía un color amarillo ocre. Lo dejamos en un desecador de cloruro cálcico y al día siguiente lo analizamos con el resultado:

CLAUDIO GUILLEM MONZONÍS

			Media
V ₂ O ₅	80,81	81,12	80,97 %
O (NH ₄) ₂	7,01	—	7,01 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 = 3,31$$

El pH de las aguas madres a 5° C era 1,15.

Experiencia 2. Se repitió la misma experiencia anterior, alcanzando el pH de la disolución acidificada el valor 0,95. Enfriamos con mezcla frigorífica y al cabo de media hora se inició la cristalización. Examinada la preparación al microscopio, se ven cristales rectangulares junto con otros cuadrangulares, dando la impresión de que se trata de distinto polivanadato que el (13 : 4). Transcurrida 1 hora, filtramos, lavamos rápidamente con alcohol y secamos.

Análisis				Media
V ₂ O ₅	80,68	79,87	81,07	80,54 %
O (NH ₄) ₂	6,96	6,98	—	6,97 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 = 3,31$$

Las aguas madres tenían pH = 1,20. Volvemos a rodearlas de mezcla frigorífica y al cabo de 3 horas habían cristalizado formando en el fondo una costra cristalina que impidió la observación microscópica. En la superficie del líquido sobrenadaban algunas agrupaciones cristalinas constituidas por rectángulos y cuadrados. Separamos algunos cristales, los colocamos sobre un porta-objetos y aunque no logramos aislar cristales individuales, le hicimos una microfotografía que puede verse en la página 301:

Experiencia 3. En esta experiencia trabajamos a mayor dilución. A la disolución de polivanadato mantenida a 10 - 12° C le añadimos la cantidad de ácido estequiométricamente necesaria para transformarlo en el polivanadato de amonio (10 : 3). El pH de la disolución tomó el valor 1,15. A esta disolución enfriada a 5° C le añadimos, poco a poco, 20 cc. de alcohol del 95 %. Lentamente se va formando precipitado y al final de la adición de alcohol la temperatura de la disolución había subido a 16° C: Filtramos y lavamos con alcohol. El precipitado después de seco tenía color amarillo parduzco. Su análisis dio el siguiente resultado:

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

			Media
V ₂ O ₅	81,45	81,34	81,39 %
O (NH ₄) ₂	6,99	6,94	6,96 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 = 3,34$$

Experiencia 4. Todavía diluímos más la disolución de polivanadato. Añadimos la relación ácido/polivanadato idéntica a la de la experiencia anterior, mientras el vaso que contenía la disolución se mantuvo a 10° C. El pH de la misma a 5° C era 1,25. Agregamos a la disolución 15 cc. de alcohol del 95 %, también enfriado. Se produjo un precipitado que filtramos y lavamos con alcohol frío. Lo secamos en corriente de aire y lo analizamos con el siguiente resultado:

			Media
V ₂ O ₅	81,31	80,63	80,99
O (NH ₄) ₂	6,98	7,03	—
			7,00 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 = 3,31$$

Experiencia 5. Tomamos las mismas cantidades de polivanadato y agua que en la experiencia 3, y después de añadir el correspondiente ácido manteniendo la disolución enfriada a 5° C, el pH de la disolución era 1,25. Le agregamos 15 cc. de alcohol del 95 % a 5° C, precipitando parcialmente. Filtramos en seguida y lavamos con alcohol frío. Secamos y analizamos con el resultado siguiente:

			Media
V ₂ O ₅	79,34	79,33	79,34 %
O (NH ₄) ₂	6,86	6,78	6,82 %

$$\text{Relación V}_2\text{O}_5 : \text{O (NH}_4)_2 = 3,33 = 10 : 3$$

Conclusiones

Las sustancias aisladas en las cuatro primeras experiencias tienen una composición que está de acuerdo con la fórmula 10 V₂O₅·3 O (NH₄)₂·15 H₂O; mientras que la muestra separada de la experiencia 5 se aproxima mucho al

compuesto $10 V_2O_5 \cdot 3 O(NH_4)_2 \cdot 18 H_2O$. Las condiciones de obtención de estos polivanadatos son similares, no encontrando entre ellas ninguna diferencia apreciable. Únicamente el producto cuya composición corresponde al polivanadato con $18 H_2O$ fue una primera fracción resultante de una precipitación parcial con alcohol, mientras que el polivanadato obtenido en la experiencia 4, separado de la disolución también por precipitación con alcohol, corresponde a una segunda fracción de precipitación.

Método adecuado para obtener el isopolivanadato de amonio (10 : 3).

Se toma una cierta cantidad de polivanadato de amonio (2 : 1) o de otro polivanadato amónico soluble, y se disuelve en unas cuatro o cinco veces su peso de agua. Se enfría la disolución a unos $12^{\circ} C$, se agita y se va añadiendo, gota a gota, la cantidad de ácido nítrico 2 N ó 3 N estequiométricamente necesaria para transformar el polivanadato de que se parte en el polivanadato (10 : 3). Una vez terminada la adición, se enfría a $5^{\circ} C$ y se añade un volumen de alcohol del 95 %, también enfriado a la misma temperatura y equivalente a $1/4$ del volumen de disolución a precipitar. Se filtra rápidamente al vacío y se lava en seguida con un poco de alcohol a $5^{\circ} C$. Se debe proceder con rapidez para evitar posibles descomposiciones cuando todavía está húmedo. Una vez lavado con alcohol y seco, es bastante estable.

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

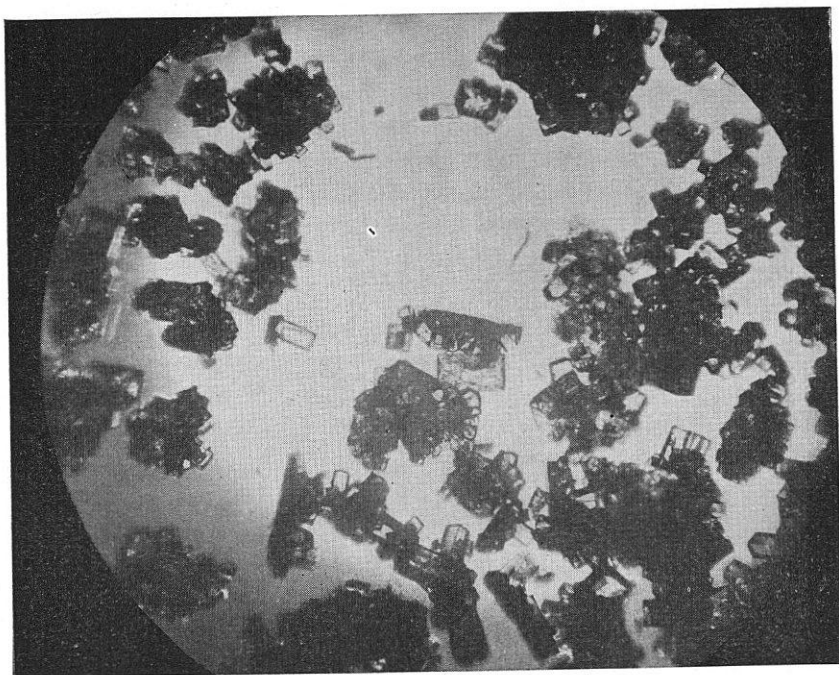


FIG. 16.—*Cristales de isopolivanadato de amonio (10:3) microfotografiados con 33 aumentos*

CAPITULO XIII

RESULTADOS DEL ESTUDIO DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DE POLIVANADATOS DE AMONIO EN EL PUNTO ISOELECTRICO

Con el propósito de completar el estudio que hemos hecho de los isopolivanadatos de amonio y no descartando la posibilidad de existencia de algún otro isopolivanadato, aparte de los que se han descrito en los capítulos anteriores, hemos realizado una serie de experiencias acidificando disoluciones acuosas de isopolivanadato de amonio (5 : 3), cuyos datos numéricos se hallan resumidos en la Tabla 53 y los resultados analíticos en la Tabla 54.

TABLA 53

Expe- rien- cias	Polivana- dato (5:3) en g.	Agua	Acido nítrico		H ⁺ /V	pH
			N	cc.		
I	II	100	2,133	26,45	1,0	1,20
2	II	100	2,133	26,45	1,0	1,20
3	II	100	2,133	26,45	1,0	1,20
4	II	70	2,133	26,45	1,0	1,00
5	II	70	2,133	26,45	1,0	1,05
6	II	70	2,133	26,45	1,0	0,95
7	II	60	2,133	26,45	1,0	0,98
8	II	60	2,578	40,10	1,50	0,60
9	II	80	2,133	70,50	2,0	0,55

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

En las experiencias 1 a 7 reseñadas en la Tabla 53 hemos añadido una cantidad de ácido correspondiente a una relación $H^+/V = 1,00$, o sea la estequiométrica necesaria para alcanzar el punto isoeléctrico. Llegamos a

TABLA 54

Experiencias	Método de precipitación	Temp. de precipitación en °C	Color del precipitado			
				V ₂ O ₅	O(NH ₄) ₂	V ₂ O ₅ : O(NH ₄) ₂
1	(1)	14 °C	rojo pardo	78,85	3,80	5,94
2	(2)	14	ídem	78,40	5,51	4,07
3	(2)	0	rojo muy oscuro	74,71	3,92	5,46
4	(3)	0	rojo castaño	76,81	5,55	3,97
5	(4)	3	rojo muy oscuro	67,47	5,28	3,66
6	(4)	-4	ídem	65,72	4,99	3,77
7	(3)	-3	amarillo ocre	79,12	6,81	3,33
8	(2)	-2	rojo muy oscuro	77,11	3,51	6,49
9	(1)	12	rojo granate	81,38	3,19	7,30
Composición teórica de:						
10 V ₂ O ₅ · 3 O(NH ₄) ₂ · 18 H ₂ O				79,12	6,79	3,33

- (1) Precipitación espontánea.
- (2) Precipitación mediante adición de alcohol.
- (3) Precipitación enfriando con mezcla frigorífica.
- (4) Precipitación mediante adición de acetona.

dicho punto sin que se haya producido precipitación alguna, obteniendo así unas disoluciones transitoriamente estables que, dejadas a temperatura ambiente, al cabo de pocas horas precipitan de forma prácticamente cuantitativa todo el vanadio que había en la disolución, dando un producto de color rojo-pardo y de aspecto amorfo, que, basándonos en los resultados analíticos, suponemos se trata del ácido vanádico con cantidades variables de amonio adsorbidas por el precipitado.

Mediante la adición de un volumen doble de alcohol a tales disoluciones tan ácidas, a temperatura ordinaria, se consiguió una precipitación parcial de un producto rojizo, de aspecto gelatinoso, que después de seco era de color rojo-pardo y cuya composición analítica no responde a ningún compuesto definido, por lo que, como hemos indicado anteriormente, creemos que dicho precipitado está constituido esencialmente por ácido vanádico conteniendo cantidades variables de amonio.

Enfriando con mezcla frigorífica hemos aislado productos sólidos por tres caminos distintos: a) por precipitación espontánea; b) mediante adición de alcohol; y c) por adición de acetona.

Por el procedimiento a) hemos separado un precipitado de color rojocastaño oscuro, cuyo análisis dio una relación $V_2O_5 : O(NH_4)_2 = 3,97$, cuyo exceso sobre la mayor relación obtenida en los compuestos descritos en los capítulos anteriores se debe probablemente a la simultánea separación de algo de ácido vanádico junto con algún polivanadato de amonio no bien definido, pues no hemos podido confirmar que se trate de un compuesto definido. En otra experiencia realizada siguiendo el mismo procedimiento hemos aislado un producto de color amarillo ocre, cuya composición, aspecto y color concuerdan perfectamente con los del isopolivanadato $10 V_2O_5 \cdot 3 O(NH_4)_2 \cdot 18 H_2O$ que hemos descrito en el Capítulo anterior.

Mediante la adición de alcohol trabajando por debajo de $0^\circ C$, tanto a las disoluciones conteniendo una cantidad de ácido equivalente a la relación $H^+/V = 1,0$ como a las que contenían ácido correspondiente a $H^+/V = 1,50$, hemos obtenido precipitados de aspecto gelatinoso, de color rojizo cuando estaban húmedos y rojo muy oscuro, casi negro, una vez secos. Su composición es variable, muy rica en V_2O_5 .

A idénticos resultados hemos llegado empleando la acetona como agente precipitante y trabajando con mezclas frigoríficas. El aspecto y color de los precipitados eran análogos, si bien los análisis dieron un contenido más bajo

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

en pentóxido de vanadio, tal vez por retener mediante adsorción algo de acetona.

Finalmente, hemos preparado una disolución de polivanadato (5 : 3) a la que hemos añadido la cantidad de ácido necesaria para alcanzar la relación $H^+/V = 2,0$, con lo que hemos conseguido una disolución de $pH = 0,55$, que si bien momentáneamente era de apariencia estable, a temperatura ambiente ($12^{\circ} C$), al cabo de 2 horas había separado abundantísimo precipitado rojo-pardo, con un gran contenido en V_2O_5 .

Durante el proceso de acidificación, el color rojo de la disolución inicial de polivanadato amónico (5 : 3) se intensifica hasta haber añadido ácido suficiente para alcanzar la relación $H^+/V = 0,60$, debilitándose después paulatinamente, presentando al final un tono amarillo ligeramente anaranjado. Seguramente la disolución contiene ácido vanádico en estado coloidal, según parece indicar el aspecto gelatinoso de los precipitados.

CONCLUSIONES GENERALES

1.^a Por acción del ácido acético concentrado sobre las disoluciones acuosas de vanadato amónico (1 : 1) saturadas a ebullición o próximo a ella, se ha obtenido un precipitado rojo, en forma de copos, de composición variable, con un contenido en V_2O_5 , tanto mayor cuanto más bajo era el pH de las disoluciones que lo originan, y una disolución roja, de la cual se han aislado, por distintos procedimientos: el polivanadato de amonio $5 V_2O_5 \cdot 3 O(NH_4)_2 \cdot 6 H_2O$, siempre que el ácido añadido no rebasó la relación de 2 moles de ácido acético por mol de vanadato (1 : 1); el polivanadato de amonio $2 V_2O_5 \cdot O(NH_4)_2 \cdot 2\frac{1}{2} H_2O$, cuando la cantidad de ácido añadido equivalía a la relación $H^+ : V = 11$; y con una relación $H^+ : V$ comprendida entre 2 y 11, solamente se han formado mezclas no definidas de ambos polivanadatos.

2.^a Por acción del ácido acético 2 N ó 3 N sobre las disoluciones acuosas de vanadato amónico (1 : 1) saturadas a ebullición o próximo a ella, se origina una disolución roja, de la cual se ha aislado y caracterizado exclusivamente el polivanadato de amonio (5 : 3) citado en la conclusión anterior, con una cantidad de ácido añadido correspondiente a cualquier relación $H^+ : V$ comprendida entre 0,40 y 3. El isopolivanadato de amonio (5 : 3) no había sido descrito en la bibliografía.

3.^a Mediante la acidificación con ácido acético del 53,68 %, de una disolución acuosa concentrada de isopolivanadato amónico (5 : 3), en cantidad equivalente a 3,86 moles de ácido por mol de metavanadato (1 : 1), no se ha logrado pasar del mismo polivanadato (5 : 3), que sirvió de punto de partida.

4.^a Como resultado del estudio realizado sobre la evolución del pH de las disoluciones acuosas de vanadato amónico (1 : 1) acidificadas con un ácido mineral (NO_3H ó ClO_4H), en función del tiempo, se han obtenido unas curvas. Ofrecen interés particular aquellas cuyo punto inicial se encuentra a pH inferior a 3, las cuales presentan tres puntos singulares que nos dividen a la

ISOPOLIVANADATOS DE AMONIO

curva en cuatro tramos: dos con tendencia a la horizontalidad y otros dos que se aproximan a la vertical. El tramo IV, en su última porción, tiende asintóticamente hacia el pH 6,30, punto final de las curvas. De las disoluciones con pH 2,25 - 2,75 se ha aislado y caracterizado el isopolivanadato de amonio (5 : 2); de las que presentaban pH 4,25 - 4,50, el isopolivanadato de amonio (2 : 1), y a pH 6,30, el isopolivanadato de amonio (5 : 3). Este último es el más estable en disolución acuosa de los polivanadatos de amonio solubles, y los demás se transforman en él, con el tiempo.

5.^a Por acidificación de una suspensión acuosa de vanadato amónico (1 : 1) del 3 al 4 %, a temperatura ambiente, con ácido nítrico 2 N ó 3 N, en la relación $H^+ : V = 0,40$, se ha obtenido una disolución roja, de la que se ha separado, por distintos caminos, el isopolivanadato de amonio $5 V_2O_5 \cdot 3 O(NH_4)_2 \cdot 6 H_2O$.

6.^a Mediante adición de ácido nítrico 2 N ó 3 N a una suspensión acuosa de vanadato amónico (1 : 1) del 3 al 4 %, a temperatura ambiente, en cantidad tal que corresponde a una relación $H^+ : V = 0,50$, se ha preparado una disolución roja, de la que se ha aislado, por distintos procedimientos, el isopolivanadato de amonio $2 V_2O_5 \cdot O(NH_4)_2 \cdot 2 \frac{1}{2} H_2O$.

7.^a No se ha logrado preparar ningún otro polivanadato de amonio, aparte del (5 : 3) y el (2 : 1), cuya composición corresponda a una relación $V_2O_5 : O(NH_4)_2$ intermedia entre (1 : 1) y (2 : 1), por ninguno de los muchos procedimientos ensayados.

8.^a Acidificando una suspensión acuosa de vanadato amónico (1 : 1) al 5 %, a temperatura ambiente, con un volumen de una disolución valorada de ácido nítrico 2 N ó 3 N, de modo que corresponda a la relación $H^+ : V = 0,60$, se ha obtenido una disolución roja, de la que hemos aislado y caracterizado el isopolivanadato de amonio $5 V_2O_5 \cdot 2 O(NH_4)_2 \cdot 5 H_2O$. Este compuesto no había sido descrito en la bibliografía, si bien se ha citado un decahidrato de este tipo en un trabajo de Rammelsberg¹, que lo obtuvo por distinto método al nuestro.

9.^a Por adición de ácido acético 2 N ó 3 N, a una disolución acuosa de vanadato amónico (1 : 1) saturada por encima de 65° C; en tal cantidad que corresponda a una relación $H^+ : V = 0,666$ o ligeramente superior, y manteniendo la disolución a una temperatura superior a 65° C, se ha obtenido un precipitado amarillo o anaranjado después de un tiempo de calefacción más o menos largo, según la temperatura. Su composición es la del isopolivanadato de amonio $3 V_2O_5 \cdot O(NH_4)_2$. También se ha obtenido otra variedad anhidra.

de este compuesto, en forma de precipitado rojo-rosáceo, inmediatamente después de añadir ácido acético concentrado a una disolución acuosa de vanadato amónico (1 : 1) saturada a ebullición, en la cantidad correspondiente a la relación $H^+ : V = 3$. Igualmente se ha observado la formación del isopolivanadato de amonio (3 : 1) anhidro, en forma de escamitas amarillas brillantes, en las disoluciones acuosas de polivanadatos de amonio solubles, en el curso del tiempo.

10.^a Se ha aislado una sustancia de color rojo-castaño muy oscuro, como producto de una transformación espontánea de los cristales húmedos de polivanadato de amonio (2 : 1), y cuya composición corresponde al compuesto $3 V_2O_5 \cdot O(NH_4)_2 \cdot 2 H_2O$.

11.^a Se han aislado y caracterizado dos hidratos de un isopolivanadato de amonio (13 : 4), cuyas composiciones están en perfecto acuerdo con las fórmulas empíricas: $13 V_2O_5 \cdot 4 O(NH_4)_2 \cdot 18 H_2O$ y $13 V_2O_5 \cdot 4 O(NH_4)_2 \cdot 22 H_2O$. Como punto de partida se ha tomado una disolución acuosa concentrada de isopolivanadato de amonio (5 : 3) ó (2 : 1) a la que se ha añadido una disolución acuosa de ácido nítrico 2 N ó 3 N, perfectamente valorada, en cantidad suficiente para alcanzar el pH $\sim 1,70$ o una relación $H^+ / V = 0,69$. Por enfriamiento de la disolución resultante a 0° C, se ha separado el producto sólido en forma de tablas rectangulares de tamaño reducido. Tampoco se había descrito este compuesto en la bibliografía.

12.^a En condiciones similares a las anteriores, pero con una mayor adición de ácido ($H^+ / V = 0,80$), se han aislado y caracterizado dos hidratos de isopolivanadato de amonio, de fórmulas empíricas: $10 V_2O_5 \cdot 3 O(NH_4)_2 \cdot 18 H_2O$ y $10 V_2O_5 \cdot 3 O(NH_4)_2 \cdot 15 H_2O$, los cuales no habían sido descritos en la bibliografía. Los isopolivanadatos de amonio (13 : 4) y (10 : 3), en estado sólido, son bastante estables; en cambio, al disolverlos en agua se descomponen fácilmente, por lo que no permiten su recrystalización.

13.^a No se ha logrado aislar ningún otro isopolivanadato de amonio dentro de todo el campo de pH estudiado, abarcando desde el pH = 6,80 correspondiente a las disoluciones acuosas de vanadato de amonio (1 : 1), hasta el 0,55, que se ha alcanzado mediante la adición de ácido nítrico en cantidad equivalente a una relación molar $H^+ / V = 2,0$. Estas disoluciones tan ácidas manifiestan gran tendencia a separar productos rojos, más o menos oscuros, constituidos por V_2O_5 que retiene tenazmente cantidades variables de amonio. Este pentóxido de vanadio se mantiene momentáneamente en disolución, seguramente por hallarse en estado coloidal.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ C. F. Rammelsberg, *Sitzber. Akad. Berlín*, 3, 1883; *Wied. Ann.* 20, 938, 1883; *Verh. der Berl. Acad.*, 7, 1883.
- ² P. Düllberg, *Z. physik. Chem.*, 45, 129, 175, 1903.
- ³ A. Rosenheim, *Z. anorg. Chem.*, 96, 139, 1916.
- ⁴ H. Th. St. Britton y R. A. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1261, 1930.
- ⁵ H. Th. St. Britton y R. A. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1955, 1932.
- ⁶ G. Jander y K. F. Jahr, *Z. anorg. Chem.*, 212, 1, 1933.
- ⁷ Franz Hein, *Chemische Koordinationslehre*, Leipzig, 1954, pág. 579.
- ⁸ H. Th. St. Britton y Welford, *J. Chem. Soc.*, 764, 1940.
- ⁹ Carrière y Guiter, *Bull. Soc. Chim.*, 12, 329, 1945.
- ¹⁰ P. Souchay y G. Carpéni, *J. Chim. phys.*, 42, 149, 1945; *Bull. Soc. Chim.*, 13, 160, 1946.
- ¹¹ J. Meyer y A. Pawletta, *Z. phys. Chem.*, 125, 49, 1927.
- ¹² Carpentier, *J. amer. Chem. Soc.*, 56, 1847, 1934.
- ¹³ G. Jander y K. F. Jahr, *Z. anorg. Chem.*, 211, 49, 1933.
- ¹⁴ K. F. Jahr y G. Jander, *Z. anorg. Chem.*, 220, 201, 1934.
- ¹⁵ M. H. Guiter, *Ann. chim.*, 15, 5, 1941.
- ¹⁶ L. P. Ducret, *Ann. chim.*, 6, 705-73, 1951.
- ¹⁷ G. Jander y Aden, *Z. phys. Chem.*, 144, 197, 1929.
- ¹⁸ Brintzinger y Wallach, *Z. anorg. Chem.*, 224, 103, 1935.
- ¹⁹ P. Souchay, *Ann. chim.*, 18, 109, 1943.
- ²⁰ Prandtl y Hess, *Z. anorg. Chem.*, 82, 103, 1913.
- ²¹ Canneri y Cozzi, *Wien. Chem. Zeit.*, 46, 193, 1943.
- ²² J. Beltrán y R. Trujillo, *Anales Real Sociedad Española de Física y Química*, L, B, 553, 1954.
- ²³ F. Ephraim, *Z. anorg. Chem.*, 35, 75, 1903.
- ²⁴ T. Carnelley, *J. Chem. Soc.*, 26, 323, 1873; *Liebigs Ann.*, 166, 155, 1873; *J. Chem. Soc.*, 33, 273, 1878.
- ²⁵ J. A. Norblad, *Acta Lund. Univ.*, 2, 1, 1874; *Bull. Soc. Chim (2)*, 23, 64, 1875; *Liebigs Ann.*, 240, 41, 1887; *Upsala Univ. Arsskr.*, 1873.
- ²⁶ C. von Hauer, *Sitzber. Akad. Wien.*, 21, 337, 1856; 39, 455, 1860; *J. Prakt. Chem. (1)*, 76, 156, 1859.

CLAUDIO GUILLEM MONZONÍS

- ²⁷ O. Manasse, *Die Vanadate der Erdalkalien*, Berlín, 1886; *Liebigs Ann.*, **240**, 23, 1887.
- ²⁸ A. Ditte, *Comp. Rend.*, **102**, 918; *Ann. Chim. Phys.* (6), **13**, 190, 1888.
- ²⁹ A. Ditte, *Comp. Rend.*, **104**, 902, 1061, 1068, 1705, 1844, 1887; *Ann. Chim. Phys.* (6), **13**, 190, 1888.
- ³⁰ S. Motylewsky, *Z. anorg. Chem.*, **33**, 410, 1904.
- ³¹ F. Ephraïm y G. Beck, *Helvetica Chim. Acta*, **9**, 38, 1926.
- ³² C. Friedheim y P. Michäelis, *Z. anorg. Chem.*, **5**, 437, 1894.
- ³³ C. Radau, *Bertrag. zur Kenntnis vanadinsäure Salz*, 1888; *Liebigs-Ann.*, **251**, 114, 1889.
- ³⁴ Rex, *Dissert.* Berne, 1901.
- ³⁵ J. Greilich, *Kristall. Opt. Untersuchungen*, 197, 1858.
- ³⁶ H. Baker y R. Sugiura, *J. Chem. Soc.*, **35**, 713, 1879.
- ³⁷ Schmitz y Dumont, *Inaug. Dissert.*, Berlín, 1901.
- ³⁸ A. Guyard, *Bull. Soc. Chim.* (2), **25**, 355, 1876.
- ³⁹ J. J. Berzelius, *Acad. Handtl. Stockolm*, 1, 1831; *Schweigger's J.*, **62**, 321, 1831; **63**, 26, 1831; *Pogg. Ann.*, **22**, 1, 1831; *Ann. Chim. Phys.* (2), **47**, 337, 1831; *Phil. Mag.* (2), **10**, 321, 1831; (2), **11**, 7, 1832; *Lehrbuch der Chemie*, Dresde, 3, 1845.
- ⁴⁰ A. Scheuer, *Z. anorg. Chem.*, **16**, 304, 1898.
- ⁴¹ M. Lachartre, *Bull. Soc. Chim.* (4), **35**, 321, 1924.
- ⁴² F. Rothenbach, *Inaug. Dissert.*, Berlín, 1891.
- ⁴³ Jena, *Über verbindungen welche Vanadinsäure und Tellurigsäure enthalten*, Gies-sen, 1907.
- ⁴⁴ W. I. Baragiola, *Inaug. Dissert.*, Berlín, 1902.
- ⁴⁵ B. W. Gerland, *Ber.*, IX, 872, 1876.

ÍNDICE GENERAL

	<u>Páginas</u>
INTRODUCCIÓN	7
Parte bibliográfica	
CAPÍTULO I.—Estudio bibliográfico de la constitución de los polivanadatos en disolución	9
CAPÍTULO II.—Resumen de la bibliografía referente a los polivanadatos	28
CAPÍTULO III.—Principales métodos de obtención de isopolivanadatos de amonio descritos en la bibliografía	32
Parte experimental	
CAPÍTULO IV.—Medios y métodos de trabajo	49
CAPÍTULO V.—Acción del ácido acético sobre el vanadato amónico (1 : 1)	52
CAPÍTULO VI.—Evolución del pH de las disoluciones acuosas de vanadato de amonio (1 : 1) acidificadas	94
CAPÍTULO VII.—Acción del ácido nítrico sobre el vanadato amónico (1 : 1). Obtención de los isopolivanadatos de amonio (5 : 3) y (2 : 1)	121
CAPÍTULO VIII.—Estudio complementario de las disoluciones acuosas de vanadatos amónicos en el intervalo de pH 4-6,8	152
CAPÍTULO IX.—El isopolivanadato de amonio (5 : 2)	172
CAPÍTULO X.—El isopolivanadato de amonio (3 : 1)	187
CAPÍTULO XI.—El isopolivanadato de amonio (13 : 4)	194
CAPÍTULO XII.—El isopolivanadato de amonio (10 : 3)	208
CAPÍTULO XIII.—Resultados del estudio de las disoluciones acuosas de polivanadatos de amonio en el punto isoelectrico	214
CONCLUSIONES GENERALES	218
BIBLIOGRAFÍA	221