

Especiación de los sistemas H^+ - MoO_4^{2-} , H^+ - EDTA y H^+ - MoO_4^{2-} - EDTA en NaCl 1,0 M a 25°C

Adriana D'Ascoli,¹ Mary Lorena Araujo,^{1} José Daniel Martínez¹, Vito Lubes²
y
Felipe Brito¹*

1 Facultad de Ciencias, Centro de Equilibrios en Solución (CES), Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela (UCV), Caracas, Venezuela.

2 Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar (USB), Apartado 89000, Caracas 1080 A,

Recibido: 04-03-13 Aceptado: 15-05-15

Venezuela

Resumen

Se estudiaron los sistemas H^+ - MoO_4^{2-} , H^+ - EDTA y H^+ - MoO_4^{2-} - EDTA en NaCl 1,0 M a 25°C por medio de medidas de $emf(H)$. El análisis de los datos por medio del programa de mínimos cuadrados LETAGROP indica la formación de las siguientes especies: $[HMoO_4^-]$, H_2MoO_4 , $[Mo_7O_{24}]^{6-}$, $[HMo_7O_{24}]^{5-}$, $[H_2Mo_7O_{24}]^{4-}$, $[H_3Mo_7O_{24}]^{3-}$; HC^{3-} , H_2C^{2-} , H_3C^- , H_4C ; y $[H_3MoO_4C]^{3-}$, $[H_4MoO_4C]^{2-}$, $[H_5MoO_4C]^-$ y $[H_4(MoO_4)_2C]^{4-}$, cuyas constantes de estabilidad fueron determinadas.

Palabras clave: ácidos aminopolicarboxílicos; Complejos de Mo(VI) y EDTA; constantes de estabilidad; especiación.

Speciation of the H^+ - MoO_4^{2-} and H^+ - MoO_4^{2-} - EDTA Systems in 1.0 M NaCl at 25°C

Abstract

The H^+ - MoO_4^{2-} , H^+ - EDTA and H^+ - MoO_4^{2-} - EDTA systems were studied by means of $emf(H)$ measurements in 1.0 M NaCl ionic medium at 25 °C. Data analysis by means of the least-squared program LETAGROP indicates the formation of the following species: $[HMoO_4^-]$, H_2MoO_4 , $[Mo_7O_{24}]^{6-}$, $[HMo_7O_{24}]^{5-}$, $[H_2Mo_7O_{24}]^{4-}$, $[H_3Mo_7O_{24}]^{3-}$; HC^{3-} , H_2C^{2-} , H_3C^- , H_4C and $[H_3MoO_4C]^{3-}$, $[H_4MoO_4C]^{2-}$, $[H_5MoO_4C]^-$ y $[H_4(MoO_4)_2C]^{4-}$, whose stability constants were determined

Keywords: aminopolycarboxylic acids; Complexes of Mo(VI) and EDTA; stability constants; speciation.

* Autor para la correspondencia: mary.araujo@ciens.ucv.ve

Introducción

La historia revela que en el desarrollo de la ciencia hay pocos metales de transición que tengan tan amplio rango de aplicación como el molibdeno, lo cual va desde el área industrial hasta la científica. Por ejemplo, en la industria petrolera este metal forma parte de los catalizadores de HDS de gasóleos.¹⁻² En el área biológica este metal es de especial interés por su relación con la enzima nitrogenasa que transforma el nitrógeno atmosférico en amoníaco o sus derivados.³ La química de coordinación del Mo (VI) está ampliamente disponible en sistemas biológicos. El molibdeno presenta una amplia variedad de funciones en los organismos vivos; actualmente se conocen más de una docena de enzimas que dependen del molibdeno.⁴ En el organismo están presentes unos 9 mg de molibdeno, cuyas mayores cantidades están en los riñones, el hígado, el intestino delgado y las glándulas suprarrenales, en su mayoría formando parte de enzimas. La concentración de molibdeno en la sangre varía con la ingesta, pero tiene una media de 5 ng/ml; también está presente en bajas concentraciones en todos los tejidos y líquidos corporales. En el plasma se une en forma de molibdato a determinadas proteínas de transporte. La forma biológicamente activa del molibdeno se conoce como cofactor de molibdeno, también denominado CoMo. El CoMo es un cofactor en cinco importantes enzimas: la oxidasa, la xantina deshidrogenasa, la sulfito oxidasa, la aldehído oxidasa y la nitrato reductasa. El molibdeno se excreta con facilidad en forma de molibdato.

En la actualidad se conocen compuestos de molibdeno en un amplio intervalo de valencia que van desde -2 hasta +6. Aunque la química del Mo(VI) en disolución acuosa es bastante conocida,⁵⁻⁷ no fue sino hasta hace poco tiempo que los iones acuosos de valencia más baja han sido en su mayoría identificados y sus estructuras establecidas.⁸⁻¹⁰ Estos iones tienen una especial importancia porque a menudo se utilizan como un punto de referencia o el prototipo del comportamiento esperado de un cierto estado de oxidación.

A $pH > 7$ el Mo(VI) sólo está presente en la especie monomérica $[MoO_4]^{2-}$, pero a pH s inferiores se produce en la polimerización, lo cual se supone sucede porque en la zona básica el intercambio con el H_2O es lento.¹¹ Este se hace más rápido al disminuir el pH debido a la alta reactividad del ion $[MoO_4]^{2-}$ a la protonación para formar el ion $[MoO_3(OH)]^-$,¹² la cual también parece que tiene el efecto de inducir el cambio del índice de coordinación desde *cuatro* a *seis* al pasar de la forma $[MoO_3(OH)]^-$ a $[Mo(OH)_6]^{3-}$.¹³ Por otro lado, en la polimerización de la especie MoO_4^{2-} en el intervalo $2 < pH < 7$ se forman solamente especies *homonucleares* basadas en los agrupamientos $Mo_7O_{24}^{6-}$. Pero en cambio, en estado sólido la estructura de varios polimolibdatos conteniendo 2, 4 o 6 átomos de Mo han sido estudiados con detalle.³

Por otra parte, algunos autores han sugerido que a pH 1-2 se forman dímeros de fórmula $[H_n Mo_2 O_4]^{4+n}$ ($n=0-2$).¹⁴ Sin embargo, otras evidencias sugieren la formación del monómero $[MoO_2]^{2+n}$,¹⁵ el cual sufre una fuerte condensación para formar complejos con 19¹⁶ o más átomos de Mo.¹⁷

La formación de complejos de Mo(VI) en disolución acuosa depende de ciertas condiciones específicas de cada sistema en particular, como el pH , la relación ligando:metal empleada, la temperatura, el medio iónico, etc., lo que puede favorecer o no entonces la formación de especies polinucleares sobre las mononucleares o viceversa. Una revisión exhaustiva sobre el tema, aborda el estudio de complejos de Mo(VI) con diversos tipos de ligandos, como por ejemplo las complexonas, en diversos medios iónicos. El efecto del medio iónico sobre la formación de los complejos del Mo(VI) y diversos ligandos nitrogenados, ha causado grandes controversias sobre el tema; este trabajo pretende buscar alguna correlación del porque esto ocurre, y su relación con la estructura de los complejos en disolución acuosa. En la bibliografía no se reportan estudios de este sistema $H^+ - MoO_4^{2-} - EDTA$ en $NaCl$ 1,0 M y a 25 °C. En este trabajo se pretende estudiarlo empleando medidas de fuerzas electromotrices, $emf(H)$.¹⁸

Parte experimental

Materiales y métodos

Se empleó $Na_2MoO_4 \cdot H_2O$ (Fluka p.a.), $Na_2C_{10}H_{14}O_8N_2 \cdot 2H_2O$, EDTA (Fluka p.a.) (brevemente H₄C), NaCl (Merck suprapuro), ftalato ácido de potasio $KHC_8H_4O_4$ (Merk p.a.), TRIS (Merck p.a.) y agua tridestilada hervida para eliminar trazas de CO_2 disuelto. Las disoluciones de HCl {H} y NaOH {OH} fueron preparadas a partir de ampollas de 100,0 mmol.dm⁻³ titrisol Merck y normalizadas frente a TRIS y ftalato ácido de potasio, respectivamente. La disolución de MoO_4^{2-} { MoO_4 } fue preparada a partir de $Na_2MoO_4 \cdot H_2O$.

Se usaron además los siguientes instrumentos: pH-Metro Metrohm 713, bureta automática Metrohm Dosimat 665, electrodo de referencia interna (vidrio-Ag/AgCl). Las medidas de emf(H) se realizaron con un sistema automatizado, valorando la disolución problema S de la pila (REF // S / EV, REF = Ag/AgCl/KCl 3,0 mol/dm³, EV = electrodo de vidrio) contenida en el reactor, con alícuotas sucesivas de las disoluciones {OH} o {H} según el caso, añadidas desde una bureta. El reactor es un vaso cónico de vidrio Pyrex, de unos 100 ml de capacidad y paredes dobles, que es termostado a 25,0 (1) °C haciendo bombear agua desde un termostato. El reactor está provisto de una tapa con cinco bocas disponibles para colocar el electrodo de vidrio, la bureta y la entrada y salida de gas. La disolución del reactor se agitó magnéticamente bajo una atmósfera de N_2 (libre de CO_2). Todo el equipo, inclusive el operador, se mantuvo en un ambiente termostado a 25,0 (5) °C.

Se realizaron varias series de experimentos. Cada uno de ellos consistió en dos etapas. La etapa 1 es para determinar los parámetros E_0 y J de la ecuación de Nernst¹⁹ y continuar con el experimento propiamente dicho. A tal fin se colocó en el reactor una alícuota de la disolución {H}, que fue seguidamente valorada con la disolución {OH} hasta la neutralidad. En todos los casos, una vez finalizada la etapa 1, los experimentos se llevaron a cabo como sigue (etapa 2). En el estudio del sistema $H^+ - MoO_4^{2-}$, se añadió una alícuota de la disolución { MoO_4 } y se valoró a continuación con la disolución

{H}; en el caso del sistema $H^+ - EDTA$, se adiciono una cantidad pesada de ligando y se tituló con la disolución {H} en algunos casos y con la disolución {OH} en otros; finalmente en el estudio del sistema $H^+ - MoO_4^{2-} - EDTA$, se agregó a una alícuota de la disolución { MoO_4 } una cantidad pesada del ligando en las relaciones molares ligando:metal $R = 1:1$, $1:2$ y $2:1$ y seguidamente valorando con las disoluciones {H} u {OH}, según el caso).

Análisis de datos

Los datos experimentales fueron analizados mediante los programas de computación digital LETAGROP/NERST²⁰ y HYPERQUAD 2000,²¹ minimizando las funciones [1-3].

$$U_1 = \Sigma (h - H)^2 \quad [1]$$

$$U_2 = \Sigma (\theta - \theta^*)^2 \quad [2]$$

$$U_3 = \Sigma (E - E^*)^2 \quad [3]$$

Donde h y H representan las concentraciones en equilibrio y total analítica de ácido; q (puede ser θ_B ó θ_c) y representan el número medio de protones asociados por mol de metal (θ) o ligando (θ); E el potencial medido. Los valores de θ^* y θ^* son los valores correspondiente calculados empleando el modelo $q^*(pH, H, B, C(p, q, r, b_{pqr}))_{nk}$, siendo nk el número de especies (p, q, r).

Resultados y discusión

Sistema $H^+ - MoO_4^{2-}$

Este sistema fue estudiado, empleando una metodología experimental y análisis de datos, diferente al reportado en la bibliografía. El modelo que mejor ajustó los datos del sistema $H^+ - MoO_4^{2-}$ fue el formado por las especies $[HMoO_4^-]$, H_2MoO_4 , $[Mo_7O_{24}]^{6-}$, $[HMo_7O_{24}]^{5-}$, $[H_2Mo_7O_{24}]^{4-}$ y $[H_3Mo_7O_{24}]^{3-}$. La **figura 1** muestra los resultados en términos de la función de formación $\theta_B(pH)$, para dos grupos de experimentos, con concentraciones de MoO_4^{2-} de 2,5 y 5 mM. La línea de trazo continuo representa los valores calculados con las constantes de estabilidad β_{pqr} de la **tabla 1**.

Se obtuvo un excelente ajuste de los datos

con el modelo propuesto, expresado tanto en la buena precisión de los valores de las constantes de

estabilidad obtenidas como por el pequeño valor de la dispersión $\sigma(\theta_B)$ mostrado en la **tabla 1**.

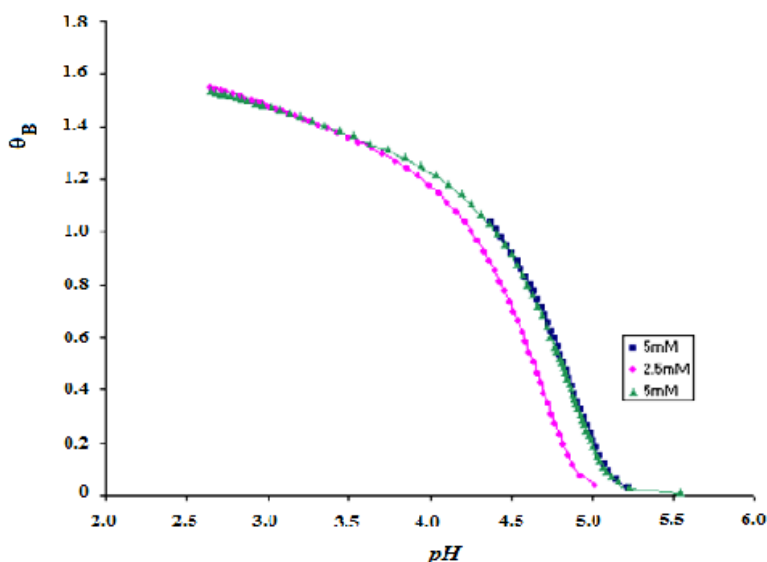


Figura 1. θ_B , número medio de H^+ asociados por mol de metal vs. pH para el sistema $H^+ - MoO_4^{2-}$ en $NaCl$ 1,0 M y a $25^\circ C$. Las líneas representan curvas teóricas calculadas con las constantes de estabilidad de la tabla 1.

Tabla 1
Constantes de equilibrio ($\log \beta_{pqr}$) del sistema $H^+ - MoO_4^{2-}$ ($NaCl$ 1,0 M, $25^\circ C$).

Especies	$\log b_{pqr}$ (3s)
$[HMoO_4]^-$	3,47(4)
H_2MoO_4	7,22(1)
$[Mo_7O_{24}]^{6-}$	52,85(2)
$[HMo_7O_{24}]^{5-}$	57,61(2)
$[H_2Mo_7O_{24}]^{4-}$	61,15(3)
$[H_3Mo_7O_{24}]^{3-}$	63,95(3)
$\sigma(\theta_B)$	0,006

En la **figura 1**, se observa que en el intervalo de pH (2,5 – 3,5) las curvas se superponen para ambas concentraciones empleadas, lo que indica que la formación de los complejos en esta zona, se hace independiente de la concentración de molibdato empleada. A partir de $pH = 3,5$ las curvas

se separan, sugiriendo de una forma contundente la presencia de especies polinucleares cuando se cambia la concentración de metal.

A partir de las constantes obtenidas en la **tabla 1**, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies, **figura 2**, a lo largo de toda

la región de pH estudiada, con una concentración total de molibdato de $B = 5,0$ mM.

En la **figura 2**, se observa que las especies predominantes son los complejos polinucleares

cuyo grado de condensación es 7, denominados complejos homonucleares. No se logró detectar complejos con 8 y 19 átomos de molibdeno por la baja concentración de metal empleada, ya que estas especies abundan a altas concentraciones de metal.

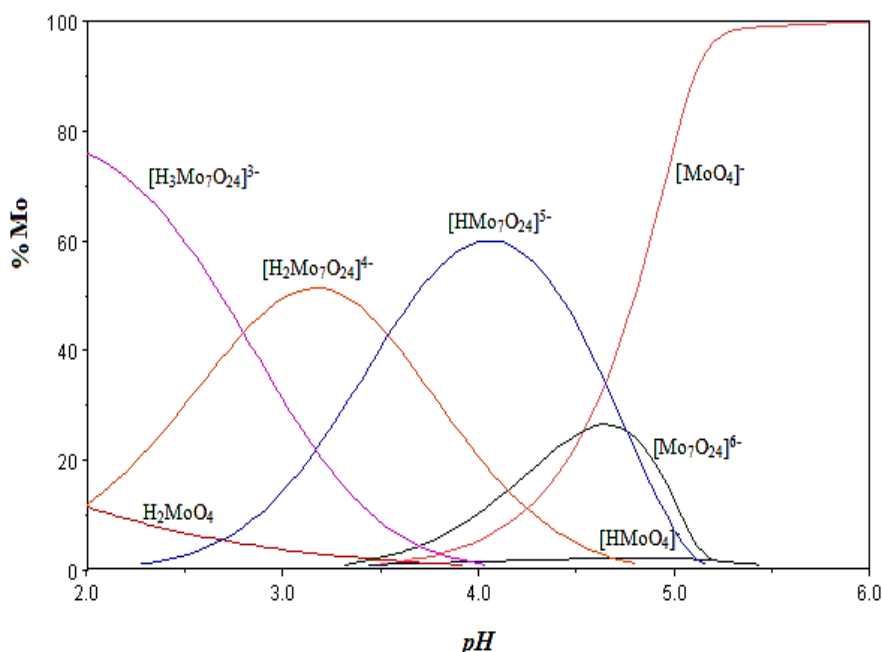


Figura 2. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - MoO_4^{2-}$, $B = 5,0$ mM ($NaCl$ 1,0 M, 25 °C).

Se observa además una pequeña proporción de las especies ácidas monoméricas. El ion MoO_4^{2-} libre, predomina a $pH > 5,5$, mientras que su homóloga ácida ($[HMoO_4]^-$) coexiste en esa región, pero con muy baja proporción.

Los valores de las constantes de estabilidad en $NaCl$ 1,0 M obtenidos en este trabajo, tienen una buena concordancia con los valores reportados por otros autores, **tabla 2**. No se lograron obtener las constantes de estabilidad de las especies catiónicas, ni las de las especie de nuclearidad > 7 , debido al intervalo de pH empleado y bajas de concentraciones totales de MoO_4^{2-} , respectivamente.

Sistema $H^+ - EDTA$ y $H^+ - MoO_4^{2-} - EDTA$

Para el estudio de este sistema en primer lugar fueron determinadas las constantes de protonación del EDTA en $NaCl$ 1,0 M a 25°C, empleando el nivel de reacción: $p H^+ + r C^+ \rightleftharpoons H_p C_r^{(rp-4r)}$, la **tabla 3** reúne los resultados de las constantes de protonación en términos de $\log \beta_{por}$.

Para el caso del análisis de los datos del sistema $H^+ - MoO_4^{2-} - EDTA$ se realizó empleando el esquema de reacción: $pH^+ + q MoO_4^{2-} + r C^+ \rightleftharpoons H_p (MoO_4)_q (C)_r^{(p-2q-4r)}$ y los programas LETAGROP/NERST²⁰ y HYPERQUAD 2000,²¹ **tabla 3**.

El modelo que mejor ajustó los datos del sistema $H^+ - MoO_4^{2-} - EDTA$, fue el formado por las especies $[H_3MoO_4C]^{3-}$, $[H_4MoO_4C]^{2-}$, $[H_5MoO_4C]^-$ y $[H_4(MoO_4)_2C]^{4-}$. Se observa una buena precisión en las constantes y en el valor de

Tabla 2

Valores comparativos de las constantes de equilibrio en términos del $\log \beta_{pq}$, para el sistema H^+ - MoO_4^{2-} a 25 °C, obtenidas por diferentes autores en NaCl 1,0 M a 25 °C.

Complejos	$\log \beta_{pq} (3\sigma)$			
$[HMoO_4]^-$	3,55	3,55	3,36	3,47(4)
H_2MoO_4	7,20	7,21	7,24	7,22(1)
$[Mo_2O_5(OH)]^+$	-	-	-	-
$[Mo_7O_{24}]^{6-}$	52,81	52,81	52,79	52,85(2)
$[HMo_7O_{24}]^{5-}$	57,39	57,39	57,43	57,61(2)
$[H_2Mo_7O_{24}]^{4-}$	61,02	60,97	60,73	61,15(3)
$[H_3Mo_7O_{24}]^{3-}$	63,40	63,10	62,73	63,95(3)
$[Mo_8O_{26}]^{4-}$	-	71,23	71,55	-
$[HMo_8O_{26}]^{3-}$	-	72,99	73,13	-
$[Mo_{19}O_{59}]^{4-}$	-	-	-	-
$[Mo_{36}O_{112}]^{8-}$	-	346,39	-	-
Referencias	22	23a	23b	Este trabajo

* Solo los valores () son los errores reportados

Tabla 3

Constantes de acidez y formación expresadas en términos de $\log \beta_{por}$ para los sistemas H^+ - EDTA y H^+ - MoO_4^{2-} - EDTA (NaCl 1.0 M a 25°C), obtenidas empleando los programas HYPERQUAD y LETAGROP/NERNST.

Especies	HYPERQUAD	LETAGROP/ NERNST
	$\log \beta_{por} (3\sigma)$	$\log \beta_{por} (3\sigma)$
C^4-/HC^3-	8,667(4)	8,676(6)
C^4-/H_2C^2-	14,703(5)	14,709(6)
C^4-/H_3C^-	17,19(2)	17,17(1)
C^4-/H_4C	18,8(2)	19,96(3)
$\sigma(\theta_c)$		0,01
$[H_2MoO_4C]^{4-}$	16,3(1)	-
$[H_3MoO_4C]^{3-}$	24,557(4)	24,58(1)
$[H_4MoO_4C]^{2-}$	27,08(1)	27,10(2)
$[H_5MoO_4C]^-$	29,18(2)	29,1(1)
$[H_4(MoO_4)_2C]^{4-}$	33,787(6)	33,79(2)
$\sigma(E)$	2,4 mV	
$\sigma(\theta_c)$		0,02

la dispersión $\sigma(\theta_c)$ y $\sigma(E)$. Para cada uno de los programas empleados, las constantes obtenidas son muy similares.

La **figura 3** muestra los resultados del análisis en términos de la función de formación $\theta_c(pH)$. La línea de trazo continuo representa los correspondientes valores calculados; hay un excelente ajuste de los datos con el modelo propuesto. La separación de las curvas obtenidas para las diferentes relaciones R empleadas, se debe a la gran cantidad de protones involucrados

en la formación de los complejos homonucleares que se forman a pH ácidos. A valores de $pH \geq 6$ las curvas tienden a superponerse, debido al cambio de nuclearidad del centro metálico, favoreciendo la prevalencia de la especie libre más simple, como lo es el ion MoO_4^{2-} .

A partir de las constantes dadas en la **tabla 3**, fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies para las relaciones ligando:metal $R = 1:1$, $1:2$ y $2:1$, respectivamente, **figuras 4-6**.

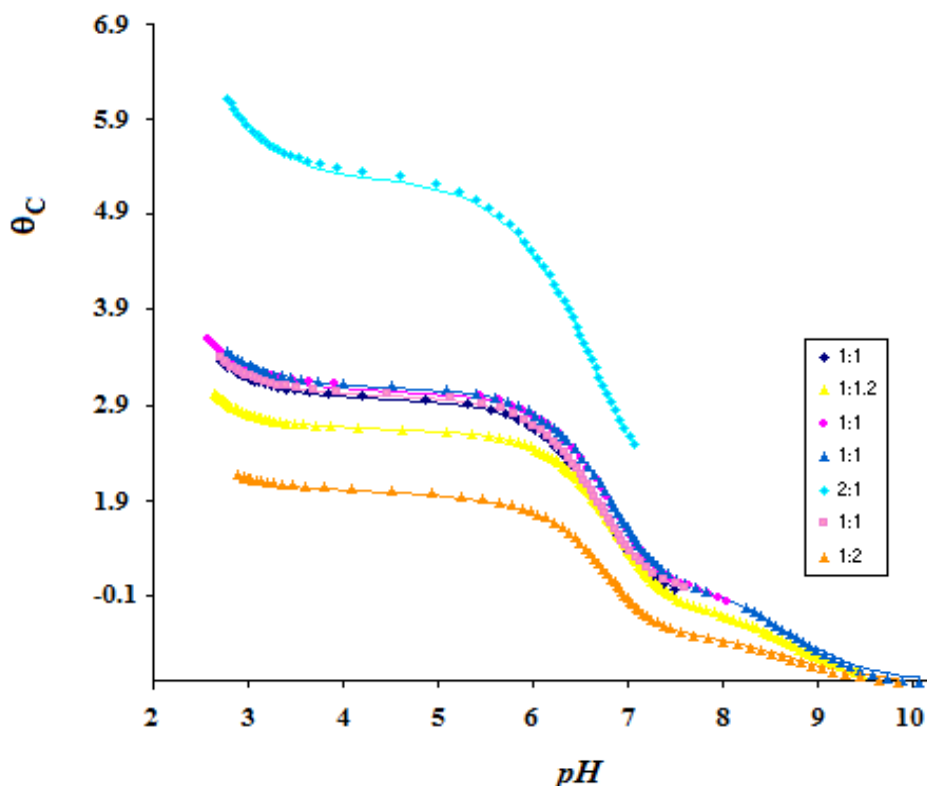


Figura 3. $\square C$, número medio de H^+ asociados por mol de ligando vs. pH para el sistema $H^+ - MoO_4^{2-} - EDTA$ en $NaCl$ 1,0 M y a 25 °C. Las líneas representan curvas teóricas calculadas con las constantes de estabilidad de la tabla 3.

Para $R = 1:1$ las especies más abundantes son H_3MoO_4C y $[H_4(MoO_4)_2C]^{4+}$; para $R = 2:1$ los complejos predominantes son los mononucleares y para $R = 1:2$ predomina la especie dimérica $[H_4(MoO_4)_2C]^{4+}$ como era de esperarse.

Para $R = 1:1$, se observa que los complejos $[H_3MoO_4C]^{2-}$ y $[H_4(MoO_4)_2C]^{4+}$ son muy abundantes en el intervalo $2 \leq pH \leq 8$, no así las especies más ácidas $[H_5MoO_4C]^-$, $[H_4MoO_4C]^{2-}$. En esta relación el complejo $[H_2MoO_4C]^{4+}$ su proporción

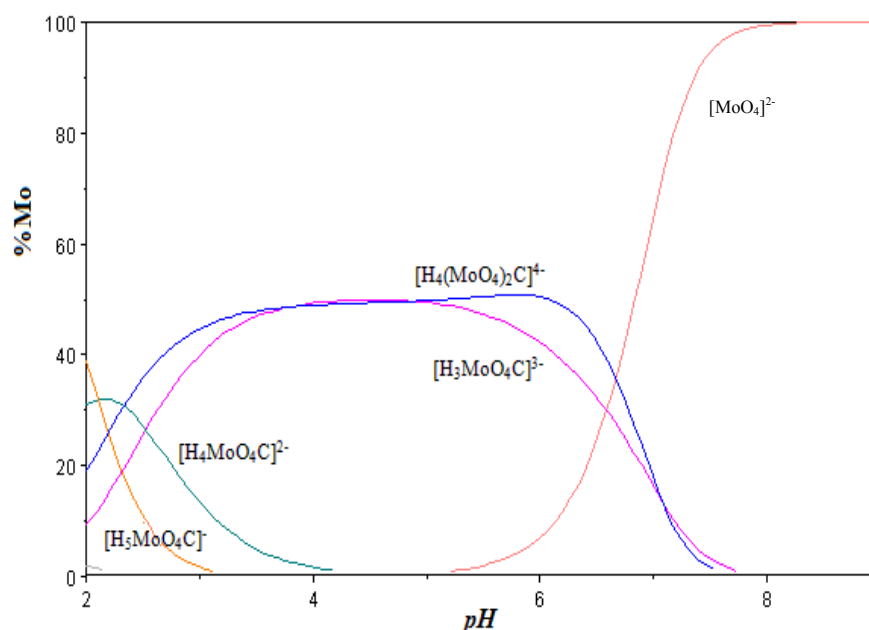


Figura 4. Diagramas de distribución de especies del sistema H^+ - MoO_4^{2-} - EDTA (NaCl 1,0 M, 25 °C) para B = 5 mM y R = 1:1.

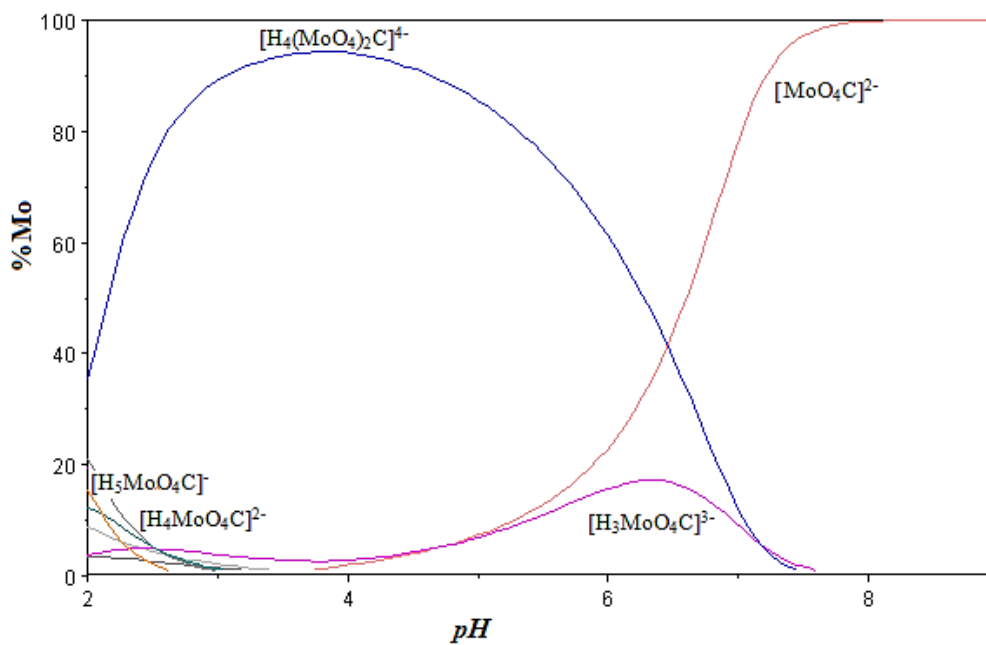


Figura 5. Diagramas de distribución de especies del sistema H^+ - MoO_4^{2-} - EDTA (NaCl 1,0 M, 25 °C) para B = 5 mM y R = 1:2.

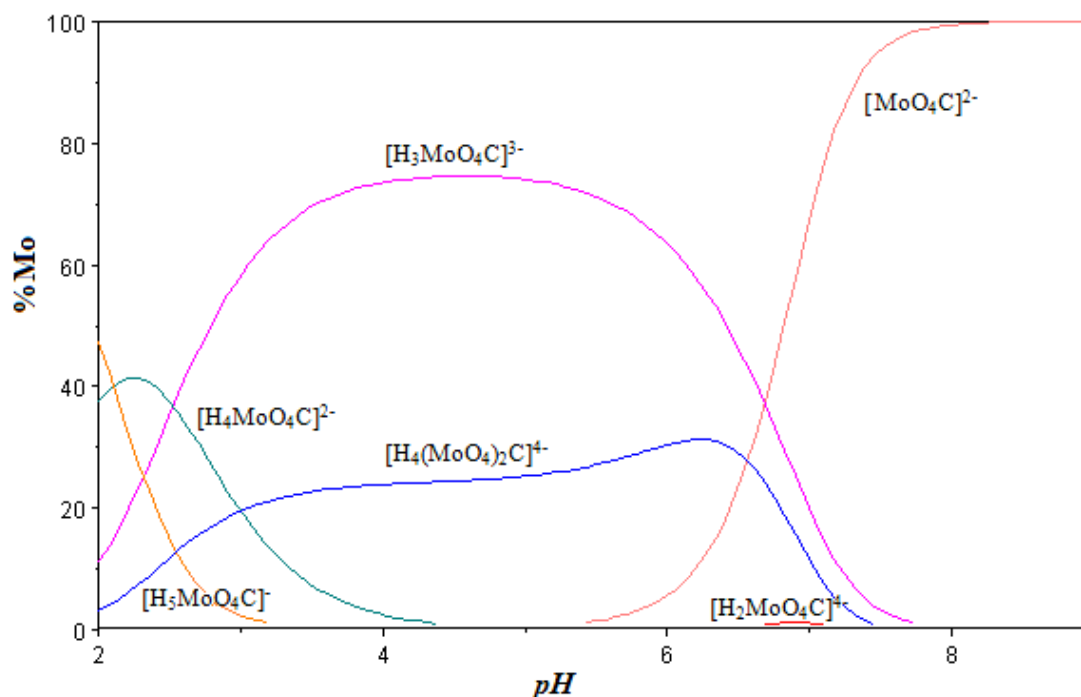


Figura 6. Diagramas de distribución de especies del sistema H^+ - MoO_4^{2-} - EDTA (NaCl 1,0 M, 25°C) para $B = 5$ mM y $R = 2:1$.

es despreciable. Cuando pasamos a la relación $R = 1:2$, todas las especies abundantes, disminuyeron su proporción considerablemente, a excepción de complejo $[H_4(MoO_4)_2C]^{4-}$. En esta relación tampoco se observa la formación de la especie $[H_2MoO_4C]^{4-}$, su proporción es despreciable.

Finalmente en cuando se duplica la concentración de molibdeno ($R = 2:1$) se forma una muy pequeña cantidad del complejo $[H_2MoO_4C]^{4-}$ a pH alcalino, pareciera que esta especie es la menos favorecida en este sistema, al menos en las condiciones empleadas en este trabajo. Al observar además los resultados de la **tabla 3**, vemos que la constante de formación de éste complejo no pudo ser determinada, todo infiere, que para las relaciones R empleadas, las cantidades de la misma son despreciables.

La bibliografía presenta gran controversia en la especiación de este sistema, Zare K., y col.,²⁴ sugieren la formación $[MoO_3C]^{4-}$ ($\log \beta_{011} = 18,76$ (0,12)) y $[(MoO_3)_2C]^{4-}$ ($\log \beta_{021} = 36,066$ (6)),

obtenidos en $NaClO_4$ 3M, 25°C, empleando medidas de emf(H), espectrofotometría y medidas de solubilidad. Por otro lado Majlesi K. y col.,²⁵ empleando medidas de emf(H) y UV-Vis, en $NaClO_4$ 1 M, 25°C, encontraron una sola especie, el complejo $[MoO_3C]^{2-}$ ($\log \beta_{011} = 20,04$ (4)). Aunque estos complejos están expresados en otro nivel de referencia, no muestran similitud a los resultados obtenidos en este trabajo. Se observa que el medio iónico tiene gran influencia en la especiación de este sistema.

Conclusiones

Se determinaron las constantes de protonación del ácido etilendiaminotetracético (EDTA) a 25 °C en el medio iónico de NaCl 1.0 M y los valores obtenidos están en acuerdo con los reportados en la bibliografía. Se estudió además la protólisis del MoO_4^{2-} en estas mismas condiciones, encontrándose las especies (p,q): (1,1), (2,1), (8,7), (9,7), (10,7) y (11,7), estos

últimos denominados complejos homonucleares; a diferencia con los complejos reportados por otros autores, no se logró detectar complejos con 8 y 19 átomos de molibdeno, atribuido a la baja concentración de metal empleada.

Para el caso del sistema $H^+ - Mo(IV) - EDTA$, se encontró el complejo mononuclear (2,1,1), el cual se protona tres veces para formar las especies (3,1,1), (4,1,1) y (5,1,1). Se logró observar la formación del dímero (4,2,1). Finalmente la especiación obtenida en este trabajo difiere de las reportadas por otros autores en sistemas similares. El medio iónico ejerce un efecto importante sobre la formación de las especies de $Mo(VI)-EDTA$.

Agradecimientos

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CDCH) de la Universidad Central de Venezuela (UCV) por el financiamiento para llevar a cabo esta investigación bajo el Proyecto PG 03-12-4604-2003.

Referencias bibliográficas

1. ANGELICIR J., An overview of modeling studies in HDS, HDN and HDO catalysis. *Polyhedron* 16: 3073-3088. 1997.
2. ABRAMS O., BRITO F., KATÁN L., MARÍN G., Estudio de Catalizadores de HDS con Bajo Contenido de C_2O , *XI Congreso Iberoamericano de Catálisis*, México. 1988.
3. COTTON F., WILKINSON G. *Advanced Inorganic Chemistry*. 5^oed., Ed. John Wiley & Sons, New York (USA) 804. 1988.
4. RAYNER-CANHAM G., *Química Inorgánica Descriptiva*, 2da Ed., Prentice Hall, 468. 2000. <http://www.rdnatural.es/plantas-y-nutrientes-para-el-organismo/minerales/molibdeno>. Fecha de consulta: 12/04/2015.
5. SASAKI Y., SILLÉN L., Equilibrium studies of polyanions. 16. Equilibria of molybdates in 3 M $Na(ClO_4)$ medium at 25 C. *Ark. kemi* 29: 253-255. 1968.
6. AVESTON J., ANACKER E., JOHNSON J., Hydrolysis of Molybdenum(VI). Ultracentrifugation, Acidity Measurements, and Raman Spectra of Polymolybdates. *Inorg Chem* 3: 735-746. 1964.
7. TYTKO K., BAETHE G., CRUYWAAGEN J., Equilibrium studies of aqueous polymolybdate solutions in 1 M sodium chloride medium at 25.degree.C. *Inorg Chem* 24: 3132-3136 (1985).
8. ARDON M., PERNICK A., Molybdenum (V) in aqueous solution. *Inorg Chem* 12: 2484-2585. 1973.
9. Goffrey Kneale G., Geddes A. J., Sasaki Y., Shibahara T., Sykes A. G., Preparation and Crystal Structure of Potassium Salt of the Binuclear Molybdenum(III) Complex, m-acetato-di-m-hydroxo-m (NN') ethylenediaminetetra-acetato-bis[molybdenum(III)], $K[Mo_2(OH)_2(O_2CMe)(C_{10}H_{12}O_8N_2)]$. *J Chem Soc Chem Commun* 356-357. 1975.
10. Murmann R., Shelton M., Isotopic oxygen studies on aqueous molybdenum(IV). *J Am Chem Soc* 102: 3984-3985. 1980.
11. Felton H. von, Wernli B., Gamsjäger H., Oxygen exchange between oxo-anions and water in basic media: molybdate (2-) and tungstate (2-). *J Am Chem Soc Dalton Trans* 1978: 496-500. 1978.
12. TAYLOR R., An investigation of the rapid complexation of aquopentaamminecobalt(III) with molybdate in weakly basic solution. *Inorg Chem* 16:116. 1977.
13. CRUYWAAGEN J., ROHWER E., Coordination number of molybdenum(VI) in monomeric molybdic acid. *Inorg. Chem* 14: 3137 1975.
14. Cruywaagen J., Hens J., Rohwer E., Dimeric cations of molybdenum(VI). *J Inorg Nucl Chem* 40: 53. 1978.
15. BURCLOVA J., J. PRÁŠILOVA, BINES P., The state and adsorption behaviour of traces of molybdenum (VI) in aqueous solutions. *Inorg Nucl Chem* 35: 909.1973.
16. SASAKI Y., SILLÉN L., On Equilibria in Polymolybdate Solutions. *Acta Chem Scand* 18: 1014. 1964.
17. TYTKOK., SCHÖNFELDB., BUSSB., GLEMSER O. A Macroisopolyanion of Molybdenum: Mo_36O_{8-} , *Angew Chem Int Ed Engl* 12: 330-32. 1973.

18. BRITO F., ARAUJO M.L., LUBES V., D'ASCOLI A., MEDEROS A., GILIZ P., DOMÍNGUEZ S., CHINEA E., HERNÁNDEZ-MOLINA R., ARMAS M.T., BARAN E.J., Emf(H) data analysis of weak metallic complexes using reduced formation functions. *J of Coord Chem* 58(6): 15, 501–512. 2005.
19. BIEDERMANN G., SILLÉN L.G. The hydrolysis of metal ions. IV. Liquid-junction potentials and constancy of activity factors in $NaClO_4 - HClO_4$ ionic medium. *Ark Kemi* 5: 425-540. 1952.
20. SILLÉN L. G., WARNGVIST B. High-speed computer as a supplement to graphical method. 10. Application of LETAGROP to spectrophotometric data, for testing models and adjusting equilibrium constants. *Arkiv Kemi* 31: 341. 1969.
21. BRITO F., GONCALVES J.M. *Project SI-1228 CONICIT*, Caracas (Venezuela). 1981.
22. BRAUNER PH, SILLÉN L.G., WHITEKER R., High-speed computer as a supplement to graphical method. 9. Adjustment for systematic experimental error and other group parameters in LETAGROP. Applications to potentiometric titrations. *Arkiv Kemi* 31: 365. 1969.
23. SABATINI A., VACCA A., GANS P. Mathematical algorithms and computer programs for the determination of equilibrium constants from potentiometric and spectrophotometric measurements. *Coord Chem Rev* 120: 389-405. 1992.
24. AVESTON J., ANACKER E., JOHNSON J., Hydrolysis of Molybdenum (VI). Ultracentrifugation, Acidity Measurements, and Raman Spectra of Polymolybdates, *Inorg Chem* 3: 735-746. 1964.
25. TYTKO K., BAETHE G., CRUYWAGEN J., Equilibrium studies of aqueous polymolybdate solutions in 1 M sodium chloride medium at 25.degree.C, *Inorg Chem* 24: 3132-3136. 1985. a) cálculos realizados con los datos de Aveston J. (ref. 22), b) cálculos realizados con los datos de J. Cruywagen.
26. ZARE K., LAGRANGE PH., LAGRANGE J. Determination and Comparison of Stability Constants of Vanadium(V), Molybdenum(VI), and Tungsten(VI) Aminocarboxylate Complexes. *J Chem Soc Dalton*. 1372-1376. 1979.
27. MAJLESI K., ZARE K. MOHAMMAD SHOAI S., Determination of Stability Constants of the Mo(VI) Complex with Ethylenediaminediacetic Acid at Different Ionic Strengths. *J Chem Eng Data* 50: 878-881 (2005).