

## ESTUDIOS SOBRE EQUILIBRIOS DE POLIANIONES

## XIII. Polimerización de los teluratos en NaCl 1 M y 25° C

P O R

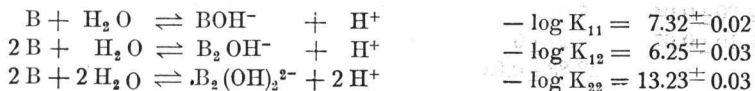
FELIPE BRITO

*Departamento de Química Inorgánica, Real Universidad Técnica, Estocolmo, Suecia.**Recibido el 9 de diciembre de 1964.*

## S U M M A R Y

The hydrolysis of telluric acid has been studied in 1M NaCl ionic medium. The  $H^+$  concentration was measured using a glass electrode.  $B$ , the total tellurium concentration and  $Z$ , the number of  $H^+$  split off per tellurium atom, were varied as follows: (0.005 M,  $\leq 0.8$ ), (0.010,  $\leq 0.8$ ), (0.046,  $\leq 0.5$ ), (0.100,  $\leq 0.4$ ) and (0.200,  $\leq 0.3$ ).

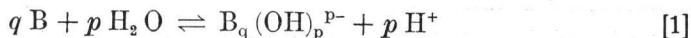
An analysis of the data by means of the computer program Letagrop (2), indicated the following equilibria and stability constants ( $B = Te(OH)_6$ ):



The experiments are continued.

Esta nota concierne con las reacciones de condensación que tienen lugar en la alcalinización del ácido telurico.

La formación de un complejo  $B_q(OH)_p^{p-}$ , designado más brevemente ( $p$ ,  $q$ ), puede ser formulada,



donde  $B$  representa  $H_6TeO_6$ .

Su constante de equilibrio viene definida por la expresión,

$$K_{pq} = [B_q(OH)_p^{p-}][B]^{-q}[H^+]^p \quad [2]$$

donde los  $[ ]$  representan concentraciones, si se supone que en el medio iónico NaCl 1 M usado los coeficientes de actividad permanecen constantes (1).

A su vez, el «balance de masas» viene dado por las ecuaciones,

$$B = b + \Sigma \Sigma q K_{pq} b^q h^{-p} \quad [3]$$

$$BZ (= h - H - K_w h^{-1}) = \Sigma \Sigma q K_{pq} b^q h^{-p} \quad [4]$$

en las que  $B$  y  $H$  representan las concentraciones totales de  $H_6TeO_6$  y de  $H^+$ ;  $Z$  el número medio de  $OH^-$  ligados por  $H_6TeO_6$ ;  $K_w$ , el producto iónico del agua; y  $h$  y  $b$  las concentraciones en equilibrio de  $H^+$  y  $H_6TeO_6$ .

Si se conoce  $B$  y  $H$  (análisis) y se mide  $h$ , los datos  $Z$  ( $\log h$ ,  $B$ ) pueden ser analizados mediante las ecuaciones [3] y [4] hasta encontrar las mejores combinaciones ( $p$ ,  $q$ ,  $K_{pq}$ ) que los satisfagan.

Los experimentos se llevaron a cabo manteniendo  $B$  constante y variando  $h$  por adiciones convenientes de una solución de  $H_6TeO_6$  en ( $H^+$ ,  $Na^+$ )Cl 1 M con  $Z=0$ , a soluciones de  $H_6TeO_6$  en  $Na(Cl^-, OH^-)$  1 M con  $Z>0$ , y viceversa.  $B$  fue variado entre los límites 5 mM  $< B < 200$  mM.

$h$  se midió por medio de la pila -Ag, AgCl/NaCl sat. AgCl/NaCl 1M// (solución en equilibrio)//electrodo de vidrio+cuyo potencial en mV viene dado a 25° C por la ecuación

$$E = E_0 + jh + 59.15 \log h \quad [5]$$

Los parámetros  $E_0$  y  $j$  se determinaron en la región donde  $Z=0$ , trazando  $(E - 59.15 \log h)$  frente a  $h$ .

Los datos  $Z (\log h)_B$  fueron analizados en un computador por medio del programa Letagropvrid (2).

La tabla I reúne los resultados de los cálculos realizados hasta ahora.

T A B L A I

$(p, q)$	$-\log K_{pq}$				
(1, 1)	7.30 ± 0.04	7.31 ± 0.02	7.30 ± 0.02	7.35 ± 0.02	7.33 ± 0.02
(1, 2)	6.10 ± 0.07	6.24 ± 0.05	6.30 ± 0.12	6.30 ± 0.05	6.25 ± 0.03
(3, 3)		18.83 ± 0.08	≈ 18.9 (>18.2)	≈ 20.0 (>19.2)	$K_{3,3} = 0$
(2, 3)			≈ 12.6 (>12.3)		
(1, 3)		$(K_{1,3} = 0)$			
(2, 2)				13,15 ± 0.18	13.23 ± 0.03
$U \cdot 10^2$	1.94 (*)	0.438 (*)	0.426 (*)	0,268 (*)	0.566 (**)
$\sigma(Z)$	0.0150	0.0074	0.0073	0,0058	0.0070

(\*) Calculados con datos: 5 mM  $\ll B \ll$  200 mM y  $Z \ll 0.3$ .

(\*\*) Calculado con datos (B mM, Z): (5,  $\ll 0.8$ ); (10,  $\ll 0.8$ ); (46,  $\ll 0.5$ ); (100,  $\ll 0.4$ ) y (200,  $\ll 0.3$ ). Puesto que en este caso  $n$ , número de datos empleados, es mayor,  $U$  y  $\sigma(Z)$  han aumentado.

$\sigma(Z)$  es el error normal medio de  $Z$ ; y  $U = \Sigma(Z - Z_{\text{calculado}})^2$ , suma de cuadrados de errores de  $Z$ , la función que la máquina trata de hacer mínima. Tanto  $U$  como  $\sigma(Z)$  dan una idea de la bondad del ajuste con las hipótesis probadas. Las constantes se dan en la forma:  $\log K \pm 3 \sigma(\log K)$ , es decir:  $\log K = \log K_M \pm 3/2 \log(K_M + \sigma(K))/(K_M - \sigma(K))$ , para  $\sigma(K) < 0.2 K_M$ ; y  $\log K \approx \log K_M$ , para  $\sigma(K) > 0.20 K_M$ , donde  $K_M$  es el mejor valor de  $K$  y  $\sigma(K)$ , su desviación normal media (3).

La combinación de complejos (0,1), (1,1), (1,2) y (2,2) parecen ser los que mejor explican los datos analizados.

Deseamos testimoniar nuestro agradecimiento al profesor L. G. Sillén por su interés en este trabajo; a la Fundación Juan March y a la «Office of Scientific Research the Office of Aerospace Research, USA AF», bajo cuyos auspicios fue realizado; y en fin, a la «Swedish Board of Computing Machinery» por el uso del computador Besk.

(2) SILLÉN, L. G.: *Acta Chem. Scand.*, **16**, 159 (1962).

INGRI, N., y SILLÉN, L. G.: *Ibidem*, **16**, 173 (1962).

(3) DUNSMORE, H. S.; HIETANEN, S., y SILLÉN, L. G.: *Ibidem*, **17**, 2.644 (1963).