

ESTUDIOS SOBRE LA QUIMICA DEL TELURO

I. Teluratos (VI) (NaCl 1 M, 25°C)

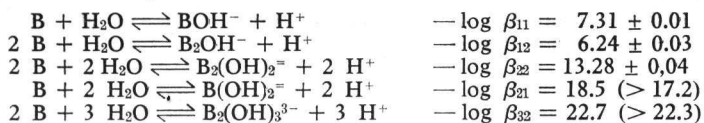
POR

H. C. KAEHLER y F. BRITO

Centro Experimental de Materiales. Facultad de Ingeniería
 Universidad de Carabobo. Valencia (Venezuela)
 Recibido el 19 de octubre de 1970

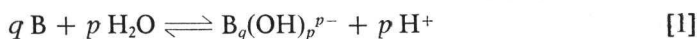
SUMMARY

Equilibria in tellurate solutions have been studied in 1 M NaCl at 25°C. The total tellurium concentration, B , and the number of H^+ split off by $Te(OH)_6$, Z , were changed as follow: ($0,005 \leq B \leq 0,200$) and ($0.0 \leq Z \leq 1,0$). The data Z ($\log h$)_B were explicated by means of the following mechanism:



El ácido telúrico posee propiedades estructurales, constantes de ionización y tendencias a la polimerización que lo diferencian mucho de los equivalentes ácidos de azufre y selenio. En particular, los espectros Raman de sus soluciones acuosas son muy diferentes de los correspondientes al H_2SO_4 y H_2SeO_4 (1).

La hidrólisis puede describirse por la reacción general:



donde B simboliza H_2TeO_4 ó $Te(OH)_6$. Esta última fórmula está apoyada por la formación de sales $(M^{2+})_3TeO_6$ de mercurio, zinc y cobre (II) (2, 3), por la inactividad del ácido (4), por los resultados de medidas de presión osmótica (5), conductividad (6) y pesos moleculares por crioscopia (7) y, finalmente, por estudios mediante rayos X (8), que demostraron la existencia en los cristales de moléculas octaédricas de esta composición. Es un ácido sumamente débil del que, además de los compuestos citados, se conocen dos series de sales, de fórmula $MTeO(OH)_5$, como por ejemplo $K[TeO(OH)_5]H_2O$ (9), y de fórmula $M_2TeO_2(OH)_4$, respectivamente.

Según Antikainen (10), el ácido telúrico se polimeriza en solución acuosa.

- (1) VENKATESWARAN, C.; *Proc. Indian Acad. Sci.*, **71**, 144 (1938). GUPTA, J.; *Indian J. Phys.*, **12**, 223 (1938). WALFAREN, G.; *J. Chem. Phys.*, **39**, 1479 (1936).
 (2) JANDER, G. y KIENBAUM, F.; *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **316**, 41 (1962).
 (3) PELLINI, G.; *Gazz. Chim. Ital.*, **46**, 247 (1916).
 (4) KARUE, O.; *J. Indian Chem. Soc.*, **2**, 128 (1925).
 (5) STEHLIK, B.; *Chem. Zvesti*, **2**, 229 (1948); *Collection Czech. Chem. Commun.*, **14**, 241 (1949).
 (6) FUASSON, F.; *Compt. Rend.*, **208**, 2077 (1939).
 (7) ROSENHEIM, A. y JANDER, G.; *Kolloid-Z.*, **22**, 23 (1918).
 (8) KIRKPATRICK, L. y PAULING, L.; *Z. Krist.*, **63**, 502 (1926).
 (9) RAMAN, S.; *Inorg. Chem.*, **3**, 634 (1964).
 (10) ANTIKAINEN, P.; *Suomen Kem.*, **28B**, 135 (1955).

Cuando se calienta en tubo cerrado funde a 136 °C para formar una masa siruposa, soluble en agua (2) (11). Se ha sugerido que también estas soluciones contienen especies polinucleares (12). Por otra parte, cuando se calienta en tubo abierto, pierde agua a 120 °C y forma H_2TeO_4 poco soluble. Las soluciones acuosas de este compuesto parecen contener especies de fórmula $(H_2TeO_4)_3$ (11).

De acuerdo a la reacción [1], la constante de formación (13, pág. XIII) de un complejo $B_q(OH)_p^{p-}$ viene dada por la expresión:

$$\beta_{pq} = \Phi c_{pq} b^{-q} h^p \quad [2]$$

donde $\Phi (= f_{pq} f_B^{-q} f_H^p)$ representa el producto de los coeficientes de actividad y c_{pq} , b y h las concentraciones de $B_q(OH)_p^{p-}$, $Te(OH)_6$ e iones H^+ en equilibrio, respectivamente.

Por otro lado, el balance de telurio viene dado por la ecuación:

$$B = b + \sum_p \sum_q c_{pq} \quad [3]$$

donde B es la concentración total (*analítica*) de ácido telúrico.

A continuación tenemos el balance de iones OH^- o de iones H^+ disociados, de acuerdo a la reacción [1]:

$$BZ (= h - H - k_w h^{-1}) = \sum_p \sum_q p c_{pq} \quad [4]$$

donde $k_w [= 10^{-13.73}$, NaCl 1 M (13)] es el producto iónico del agua y Z el número medio de iones OH^- ligados por $Te(OH)_6$.

Usaremos la escala de actividades del medio iónico, en la cual los coeficientes de actividad f_{pq} tienden a la unidad cuando la composición de la solución se acerca a la del disolvente (14).

Se ha demostrado (15) que en medios iónicos concentrados, los coeficientes de actividad son prácticamente constantes y, en base al párrafo anterior, iguales a la unidad ($\Phi = 1$).

Por tanto, si B y H son conocidos por análisis y se mide h , lo cual puede hacerse fácil y exactamente por medio de medidas de fuerzas electromotrices (*fem*), la situación se reduce a ajustar los datos experimentales Z ($\log h$)_B al modelo (p, q, β_{pq}) de n especies $B_q(OH)_p^{p-}$ que a través de las ecuaciones [2], [3] y [4] mejor los satisfagan (16).

Han sido propuestos varios modelos para interpretar datos de medidas de conductividad (17), *fem* (18) (19), densidad óptica (20) y extracción líquido-líquido (19).

Este trabajo es un estudio de la hidrólisis del ácido telúrico a 25 °C y en NaCl 1 M por medio de medidas de *fem*, que completa un trabajo preliminar anterior (21).

(11) MYLIUS, F.; *Chem. Ber.*, **34**, 2208 (1901).

(12) GATE, S. y RICHARDSON, E.; *Less Commun Metals*, **4**, 149 (1962).

(13) SILLÉN, L. G. y MARTELL, A.; *Stability Constants*, The Chemical Soc., Publicación Especial núm. 17, Londres (1964).

(14) OWEN, B. B. y KING, E. J.; *J. Am. Soc.*, **65**, 1612 (1943).

(15) BIEDERMAN, G. y SILLÉN, L. G.; *Arkiv Kemi*, **5**, 425 (1953).

(16) BRITO, F.; estos *ANALES*, **62**, 123 (1966).

(17) BIANC, E.; *J. Chem. Phys.*, **18**, 28 (1920).

(18) FUASSON, F.; *Ann. Chem.*, **3**, 594 (1948).

(19) TEYSSENDRE, L.; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1196 (1955).

(20) EARLY, J. et al.; *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1295 (1959).

(21) BRITO, F.; estos *ANALES*, **62**, 197 (1966).

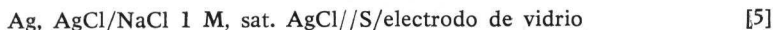
PARTE EXPERIMENTAL

Procedimiento

El método experimental consistió en una serie de valoraciones potenciométricas a 25 °C en medio iónico constante NaCl) 1 M.

La concentración de teluro se varió en el intervalo $5 \times 10^{-3} \text{ M} \leq B \leq 0,2000 \text{ M}$. En cada titulación se mantuvo B constante y se varió h y z entre los límites $5 < -\log h < 9$ y $0 \leq Z \leq 1$, por adiciones adecuadas de la solución $T = \text{Te(OH)}_6 B \text{ M}$, $\text{H}^+ -BZ \text{ M}$, $\text{Na}^+ 1 \text{ M}$, $\text{Cl}^- (1-BZ) \text{ M}$ a una solución ácida de composición general $S = \text{Te(OH)}_6 B \text{ M}$, $\text{H}^+ H \text{ M}$, $\text{Na}^+ 1 \text{ M}$, $\text{Cl}^- (1-H) \text{ M}$.

La concentración de iones H^+ , h , fue medida con la pila



A 25 °C el potencial en mV de la pila anterior viene dado (15) por la expresión

$$E = E_0 + jh + 59,154 \log h \quad [6]$$

E_0 y j fueron determinados para cada titulación en la zona $-\log h < 5$ (21). Posteriormente se calculó Z a partir del balance [4]. También se realizaron experimentos por el método de envejecimiento (22), a fin de probar la reversibilidad de las reacciones estudiadas (23).

Reactivos

Se utilizó NaCl, NaOH y HCl Merck p. a., Te(OH)_6 BDH Analar, argón GIV purificado (24). El ácido telúrico se secó a 105 °C y el NaCl a 150 °C.

Preparación de las soluciones

Las soluciones S y T fueron preparadas mezclando porciones exactamente pesadas de Te(OH)_6 y NaCl con volúmenes adecuados de HCl y NaOH de concentraciones conocidas. Las soluciones T y las de NaOH fueron conservadas en frascos de polietileno, en atmósfera de argón libre de CO_2 .

Aparatos

Se empleó el siguiente material de medida: potenciómetro Metrohm E 388, electrodo de vidrio Metrohm EA 120X con referencia interna y vaso de reacción de vidrio pyrex de unos 200 ml, provisto de seis bocas, donde se colocaron el electrodo de vidrio, la bureta de titulación, la entrada y la salida de gas.

Todas las medidas se realizaron en un termostato de agua a $(25 \pm 0,05) \text{ °C}$, colocado a su vez en un ambiente termostato a $(25 \pm 0,5) \text{ °C}$, donde también se aforó el material de vidrio utilizado, se prepararon y conservaron las soluciones.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las tablas I y II recogen los datos experimentales obtenidos en este trabajo y en el anterior (21), respectivamente; fueron analizados mediante el programa Letagrop-64 (25). En la figura 1 se representan parte de los datos de la tabla I, escogidos al azar. Las líneas fueron calculadas suponiendo los complejos y constantes obtenidos en este trabajo. Se puede observar que la hidró-

(22) BELUCHE, F.; *Tesis de Grado*, Escuela de Química, UCV, Caracas (1968).

(23) KAEHLER, H. C., MATEO, S. y BRITO, F.; pendiente de publicar.

(24) MATEO, S. y BRITO, F.; estos *ANALES*, **64**, 115 (1968).

(25) INGRI, N. y SILLÉN, L. G.; *Arkiv Kemi*, **23**, 97 (1964). MANGO, L.; *Il Programma Letagrop 2(105/SM)*, Comitato Nazionale Energia Nucleare, Roma (1967).

lisis comienza aproximadamente a $\text{pH} = 5$ y que las curvas no son coincidentes, tendiendo a confundirse a medida que disminuye la concentración total de teluro. Por tanto, puede concluirse que en el sistema existen preferentemente complejos polinucleares en la zona de alta concentración y especies mononucleares en la zona de baja concentración de ácido telúrico.

TABLA I

$B \times 10^3 = 5 \text{ M}$						
(Z; $-\log h$) :	(0,476;	7,226)	(0,853;	8,020)	(0,712;	7,654)
	(0,697;	7,626)	(0,016;	5,687)	(0,082;	6,227)
	(0,338;	6,970)	(0,639;	7,502)	(0,909;	6,540)
	(0,783;	7,810)				
$B \times 10^3 = 10 \text{ M}$						
(Z; $-\log h$) :	(0,082;	6,187)	(0,161;	6,499)	(0,588;	7,385)
	(0,714;	7,629)	(0,775;	7,762)	(0,349;	6,996)
	(0,420;	7,094)	(0,385;	7,032)	(0,453;	7,150)
	(0,652;	7,491)	(0,714;	7,619)	(0,833;	7,908)
	(0,833;	7,928)	(0,946;	8,372)		
$B \times 10^3 = 20 \text{ M}$						
(Z; $-\log h$) :	(0,969;	8,444)	(0,969;	8,447)	(0,953;	8,355)
	(0,937;	8,275)	(0,953;	8,350)	(0,937;	8,272)
	(0,904;	8,125)	(0,921;	8,193)	(0,904;	8,123)
	(0,921;	8,200)	(0,887;	8,054)	(0,833;	7,883)
	(0,869;	7,997)	(0,869;	7,996)	(0,887;	8,059)
	(0,472;	7,149)	(0,625;	7,413)	(0,755;	7,681)
	(1,000;	8,630)	(0,357;	6,946)	(0,227;	6,682)
	(0,020;	5,622)	(0,357;	6,942)	(0,473;	7,146)
	(0,625;	7,412)	(0,755;	7,677)	(0,080;	6,167)
	(0,020;	5,633)	(0,041;	5,878)	(0,041;	5,874)
$B \times 10^3 = 50 \text{ M}$						
(Z; $-\log h$) :	(0,523;	7,153)	(0,589;	7,271)	(0,605;	7,301)
	(0,625;	7,327)	(0,538;	7,167)	(0,571;	7,227)
	(0,500;	7,100)	(0,400;	6,923)	(0,454;	7,032)
	(0,558;	7,217)	(0,625;	7,338)	(0,600;	7,280)
	(0,333;	6,809)	(0,016;	5,409)	(0,016;	5,421)
	(0,032;	5,682)	(0,032;	5,683)	(0,047;	5,847)
	(0,047;	5,859)	(0,062;	5,974)	(0,062;	5,972)
	(0,090;	6,136)	(0,117;	6,266)	(0,142;	6,348)
	(0,210;	6,547)	(0,250;	6,633)		
$B \times 10^3 = 100 \text{ M}$						
(Z; $-\log h$) :	(0,159;	6,284)	(0,166;	6,304)	(0,181;	6,346)
	(0,200;	6,397)	(0,206;	6,414)	(0,227;	6,468)
	(0,227;	6,464)	(0,246;	6,510)	(0,250;	6,516)
	(0,269;	6,559)	(0,276;	6,579)	(0,300;	6,625)
	(0,300;	6,630)	(0,319;	6,671)	(0,339;	6,708)
	(0,125;	6,167)	(0,134;	6,203)	(0,115;	6,131)
	(0,071;	5,920)	(0,095;	6,043)	(0,045;	5,729)
	(0,045;	5,728)	(0,031;	5,572)	(0,031;	5,562)
	(0,024;	5,460)	(0,023;	5,460)	(0,016;	5,274)
	(0,016;	5,284)	(0,008;	5,013)	(0,001;	5,075)
$B \times 10^3 = 200 \text{ M}$						
(Z; $-\log h$) :	(0,047;	5,568)	(0,047;	5,567)	(0,083;	5,804)
	(0,083;	5,801)	(0,100;	5,881)	(0,113;	5,937)
	(0,113;	5,935)	(0,125;	5,980)	(0,134;	6,016)
	(0,134;	6,011)	(0,150;	6,064)	(0,150;	6,066)
	(0,166;	6,119)	(0,178;	6,159)	(0,029;	5,376)
	(0,004;	4,593)	(0,008;	4,870)	(0,008;	4,857)
	(0,011;	5,007)	(0,011;	5,022)	(0,015;	5,122)
	(0,015;	5,114)	(0,022;	5,267)	(0,029;	5,372)

TABLA II

$B \times 10^3 = 5 \text{ M}$			
$(Z; -\log h)$	(0,010; 5,773)	(0,025; 5,941)	(0,030; 5,985)
	(0,074; 6,272)	(0,123; 6,472)	(0,196; 6,689)
	(0,258; 6,832)	(0,264; 6,854)	(0,303; 6,923)
	(0,419; 7,138)	(0,532; 7,332)	(0,698; 7,638)
$B \times 10^3 = 10 \text{ M}$			
$(Z; -\log h)$	(0,013; 5,718)	(0,037; 5,975)	(0,062; 6,152)
	(0,093; 6,313)	(0,122; 6,431)	(0,151; 6,529)
	(0,181; 6,612)	(0,211; 6,691)	(0,238; 6,754)
	(0,267; 6,844)	(0,294; 6,874)	(0,349; 6,981)
	(0,455; 7,163)	(0,556; 7,339)	(0,652; 7,510)
	(0,699; 7,606)	(0,789; 7,811)	
$B \times 10^3 = 45,53 \text{ M}$			
$(Z; -\log h)$	(0,004; 4,712)	(0,017; 5,386)	(0,031; 5,657)
	(0,056; 5,934)	(0,081; 6,100)	(0,104; 6,220)
	(0,126; 6,311)	(0,148; 6,391)	(0,168; 6,455)
	(0,187; 6,511)	(0,224; 6,606)	(0,258; 6,683)
	(0,289; 6,751)	(0,318; 6,808)	(0,346; 6,866)
	(0,371; 6,910)	(0,395; 6,954)	(0,417; 6,995)
	(0,448; 7,050)	(0,476; 7,099)	
$B \times 10^3 = 100 \text{ M}$			
$(Z; -\log h)$	(0,039; 5,677)	(0,077; 5,956)	(0,113; 6,132)
	(0,148; 6,247)	(0,214; 6,429)	(0,246; 6,505)
	(0,305; 6,632)	(0,413; 6,839)	(0,551; 7,106)
	(0,701; 7,413)	(0,765; 7,547)	
$B \times 10^3 = 200 \text{ M}$			
$(Z; -\log h)$	(0,004; 4,538)	(0,010; 4,920)	(0,013; 5,023)
	(0,018; 5,175)	(0,024; 5,285)	(0,029; 5,373)
	(0,038; 5,484)	(0,043; 5,533)	(0,051; 5,606)
	(0,059; 5,667)	(0,059; 5,667)	(0,066; 5,716)
	(0,076; 5,777)	(0,085; 5,826)	(0,094; 5,877)
	(0,100; 5,900)	(0,109; 5,948)	

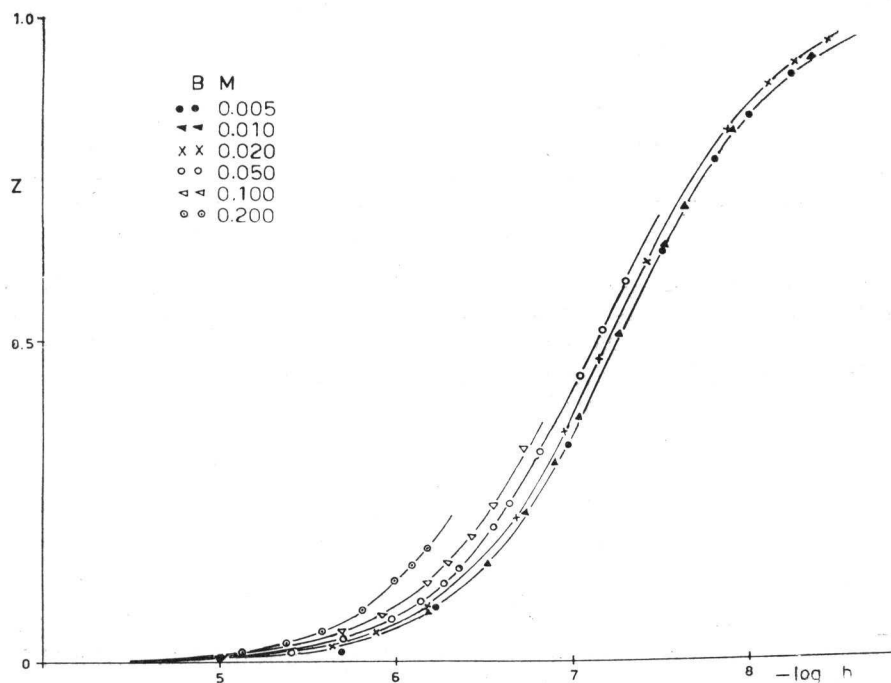


Figura 1

Número medio de OH^- ligados por mol de $\text{Te}(\text{OH})_6$, Z, en función de $-\log h$. Las líneas fueron calculadas con las constantes obtenidas en este trabajo.

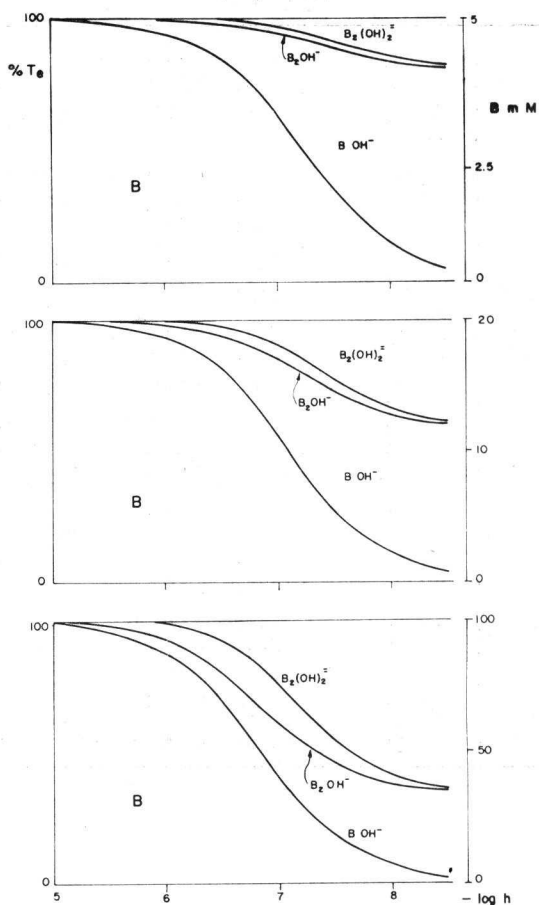


Figura 2

Diagrama de distribución de especies para $B \times 10^3 = 5, 20$ y 100 M.

La figura 2 nos muestra la distribución porcentual del teluro consumido en la formación de los diferentes complejos. Se dan las curvas correspondientes a $B = 0,005, 0,020$ y $0,100$ M, que nos permite comparar la variación de la concentración relativa de cada una de las especies conforme aumenta la concentración total de ácido telúrico.

DISCUSIÓN

El análisis de los datos expuestos confirmó el modelo



propuesto en nuestro trabajo anterior (21). Compuestos del tipo (3,3) o (4,4) (19) no hicieron disminuir la suma de mínimos cuadrados, lo que indica que, de existir en la zona estudiada, deben de estar presentes en proporciones muy

TABLA III

(p, q)	$-\log \beta_{pq}$	$-\log \beta_{pq}$	$-\log \beta_{pq}$
(1,1)	$7,33 \pm 0,02$	$7,30 \pm 0,02$	$7,31 \pm 0,01$
(1,2)	$6,25 \pm 0,03$	$6,29 \pm 0,03$	$6,24 \pm 0,03$
(2,2)	$13,23 \pm 0,03$	$13,21 \pm 0,03$	$13,28 \pm 0,02$
(2,1)			$18,5 (> 17,2)$
(3,2)			$22,7 (> 22,3)$
$\sigma(Z)$	0,007	0,006	0,005
Referencia	(21)	este trabajo	este trabajo

pequeñas. En la tabla III (columna 3) se reúnen las constantes de estabilidad que mejor se ajustaron los datos y la desviación normal $\sigma(Z)$.

Por otro lado, hay que señalar que las soluciones con valores de Z superiores a los determinados por la relación aproximada $8,5 \times 10^{-3} B^{-1}$ precipitan un sólido cristalino en cantidades que aumentan conforme crece Z . En las zonas cercanas a dicha relación, especialmente para concentraciones bajas de teluro, el proceso de precipitación es sumamente lento, llegando a tardar hasta varios meses, como demostraron experimentos realizados por el método de envejecimiento (22). Esto permite obtener datos por titulación en estas zonas, que concuerdan razonablemente con los obtenidos por el método de envejecimiento.

Suponemos que este fenómeno tenga su explicación en la particularidad de que los potenciales medidos corresponden a equilibrios quasi-estacionarios y que sólo después de tiempo podría observarse una variación apreciable del potencial. Un caso similar parece presentarse en soluciones de wolframatos (26) y vanadatos (27). O sea, que el potencial medido corresponde a una solución sobresaturada de teluro. Se deduce de ello la necesidad del estudio de estos fenómenos en estados estacionarios artificiales (28), así como de la cinética de formación de los respectivos complejos (29) y la determinación de la composición y estructura del precipitado.

Finalmente, tenemos que añadir que en un trabajo posterior (30), por medio de titulaciones rápidas, se alcanzó la zona $Z > 1$. El análisis de estos datos evidenció la presencia de los complejos (3,2) y (2,1). Al recalcular los datos del presente trabajo, añadiendo estos complejos al modelo [7], hubo una disminución apreciable de $\sigma(Z)$ (tabla III, 4), si bien las constantes de estabilidad correspondientes no están bien delimitadas. Esto último era de esperar, ya que la zona de mayor abundancia de los citados compuestos está bastante alejada de la región estudiada aquí.

Por tanto, proponemos en definitiva los complejos y constantes de equilibrio consignados en las columnas 1 y 4 de la tabla III.

AGRADECIMIENTO

Los autores manifiestan su agradecimiento a los profesores E. Alfonso y D. de Machado, así como al personal restante del Centro de Cálculo de esta Universidad, por la valiosa colaboración prestada en el tratamiento de los datos con el computador Burroughs 3500.

(26) SASAKI, Y.; *Acta Chem. Scand.*, **15**, 175 (1961).

(27) ARNEK, R. y BRITO, F.; *Acta Chem. Scand.* (en vías de publicación).

(28) ASCANIO, J. y BRITO, F.; Comunicación personal.

(29) KAEHLER, H., MATEO, S. y BRITO, F.; pendiente de publicar.

(30) KAEHLER, H., MATEO, S. y BRITO, F.; pendiente de publicar.