

ESTUDIOS SOBRE LA QUIMICA DEL TELURO

V. Teluratos(VI) (KCl 1 M, 35, 40 y 45 °C)

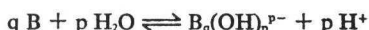
POR

H. C. KAEHLER, S. MATEO y F. BRITO

Centro Experimental de Materiales, Facultad de Ingeniería,
UC, Valencia (Venezuela) y Escuela de Química
Facultad de Ciencias, UCV, Caracas

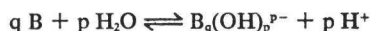
Recibido el 5 de mayo de 1973

RESUMEN.—Se han investigado los equilibrios en soluciones de teluratos en medio KCl 1 M a 35, 40 y 45 °C, manteniendo una concentración total de ácido telúrico (B) 0,020 M y procediendo a variar el número de protones (Z) liberado por el $\text{Te}(\text{OH})_6$ (B), dentro del intervalo $0 \leq Z \leq 1,3$, de acuerdo con la reacción general



Los datos obtenidos han mostrado un incremento de la constante de estabilidad β_{pq} de los complejos (p,q): (1,1), (2,2), (2,1), (2,2), (3,1) y (3,2) al aumentar la temperatura. Los valores para la entalpia de formación, l_{pq} , de los diferentes complejos, calculados mediante la ecuación de Van't Hoff, ascienden, respectivamente, a: 6 ± 1 ; 5 ± 2 ; 14 ± 1 ; 9 ± 1 y 24 ± 1 kcal/mol⁻¹, de acuerdo con (5).

SUMMARY.—Equilibria in tellurate solutions have been studied in KCl 1 M at 35, 40 and 45 °C and a total tellurium concentration of $B = 0.020$ M, by varying Z , the number of H^+ split off by $\text{Te}(\text{OH})_6$ (B), within the range $0 \leq Z \leq 1.3$, according to the reaction



The data showed an increase of the stability constants, β_{pq} , of the complexes (p,q): (1,1), (1,2), (2,2), (2,1) and (3,2) with the temperature. The values of the enthalpy of formation, l_{pq} , for the different complexes, in the same order and calculated by Van't Hoff's equations, are: 6 ± 1 ; 5 ± 2 ; 14 ± 1 ; 9 ± 1 and 24 ± 1 kcal/mol⁻¹, in agreement with (5).

Hasta ahora el estudio de las reacciones de hidrólisis del $\text{Te}(\text{OH})_6$, B , se realizó a 25 °C y en medios iónicos de diferente naturaleza y concentración (1, 2, 3, 4).

A continuación presentamos un estudio de estas reacciones a 35, 40 y 45 °C, lo que nos permite determinar la influencia de la temperatura sobre la estabilidad y distribución de los complejos, así como calcular sus calores de formación y comparar éstos con los obtenidos por valoraciones calorimétricas (5).

Por las mismas consideraciones hechas en (3, 4), también en este caso se trabajó con KCl 1 M como medio iónico constante, lo que nos permite llegar fácilmente hasta $Z \approx 1,4$.

PARTE EXPERIMENTAL

El método experimental empleado fue similar al descrito en (3), es decir, valorar v_0 ml de solución S con volúmenes

iguales de soluciones T_1 y T_2 . Las medidas de fem se efectuaron manteniendo constante la concentración total de telurato, $B = 0,020$ M.

El vaso de reacción se sumergió en un termostato de agua a la correspondiente temperatura ($t = 35, 40$ y 45 °C), añadiendo las soluciones T_1 y T_2 desde dos buretas a 25 °C. Las medidas se realizaron una vez que la temperatura dentro del vaso alcanzara de nuevo la del termostato respectivo.

Como las soluciones fueron preparadas en todos los casos a 25 °C, fue necesario calcular las concentraciones exactas de los reactivos a la temperatura de trabajo correspondiente, para lo cual se siguieron las indicaciones de (6).

La concentración de iones H^+ , h , fue medida como se describe en (1), determinando los parámetros E_0 y j en la zona de $-\log h < 5$. A 35, 40 y 45 °C, el coeficiente de la ecuación de Nernst toma, respectivamente, los valores: 61,14, 62,13 y 63,12 mV.

A fin de evitar pérdidas de agua por evaporación, en la boca del vaso de reacción correspondiente a la salida de gases se colocó un pequeño refrigerante. Además, el nitrógeno previamente purificado, que se hizo burbujear por la solución a fin de mantener la atmósfera inerte, se

hizo pasar primero por un tubo en espiral y por un frasco conteniendo KCl 1 M, ambos sumergidos en el termostato a la temperatura apropiada.

Los reactivos y aparatos fueron los mismos usados en trabajos anteriores de esta serie (1-4), además de un termostato Colora Ultra NB-33743 ($\pm 0,05^\circ\text{C}$).

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los resultados obtenidos a las tres temperaturas se encuentran tabulados en las *tablas I, II y III*, así como los respectivos valores de Z calculados, Z_c . Los datos fueron analizados por medio del Leta-grop (7), y los valores de las constantes β_{pq} obtenidos, comparados con los encontrados en el mismo medio y concentración a 25°C (2, 3), por lo que también se incluyen en la *tabla IV* para facilitar la comparación.

TABLA I

$t = 35^\circ\text{C}$

$(-\log h; Z; Z_c)$	(6.030; 0.081; 0.079)	(6.541; 0.227; 0.224)
	(6.813; 0.357; 0.359)	(7.007; 0.473; 0.472)
	(7.177; 0.577; 0.575)	(7.344; 0.671; 0.670)
	(7.710; 0.833; 0.833)	(8.090; 0.937; 0.936)
	(8.458; 1.000; 0.999)	(8.819; 1.058; 1.056)
	(9.094; 1.111; 1.110)	(9.296; 1.161; 1.160)
	(9.457; 1.207; 1.205)	(9.587; 1.250; 1.244)
	(6.688; 0.294; 0.292)	(7.098; 0.526; 0.527)
	(7.520; 0.756; 0.757)	(8.250; 0.969; 0.966)
	(8.825; 1.058; 1.057)	(9.409; 1.184; 1.191)
	(9.540; 1.229; 1.229)	

TABLA II

$t = 40^\circ\text{C}$

$(-\log h; Z; Z_c)$	(6.479; 0.227; 0.230)	(6.944; 0.473; 0.472)
	(7.293; 0.671; 0.671)	(7.668; 0.833; 0.835)
	(8.064; 0.938; 0.939)	(8.457; 1.000; 1.005)
	(8.961; 1.085; 1.090)	(9.259; 1.161; 1.160)
	(9.477; 1.229; 1.222)	

La *figura 1* recoge los datos en la forma $Z(-\log h)_B$ a $25, 35, 40$ y 45°C . Puede observarse que las líneas correspondientes a cada temperatura se desplazan a valores de $-\log h$ menores conforme aumenta la temperatura.

TABLA III

$t = 45^\circ\text{C}$

$(-\log h; Z; Z_c)$	(6.206; 0.156; 0.156)	(6.663; 0.357; 0.352)
	(7.040; 0.567; 0.569)	(7.381; 0.756; 0.749)
	(7.698; 0.870; 0.868)	(8.746; 1.058; 1.064)
	(9.105; 1.136; 1.140)	(9.341; 1.207; 1.201)
	(9.460; 1.250; 1.236)	
	(6.426; 0.227; 0.237)	(6.891; 0.473; 0.482)
	(7.623; 0.833; 0.844)	(8.022; 0.938; 0.945)
	(8.386; 1.000; 1.006)	(8.916; 1.085; 1.097)
	(9.231; 1.161; 1.171)	(9.431; 1.229; 1.227)

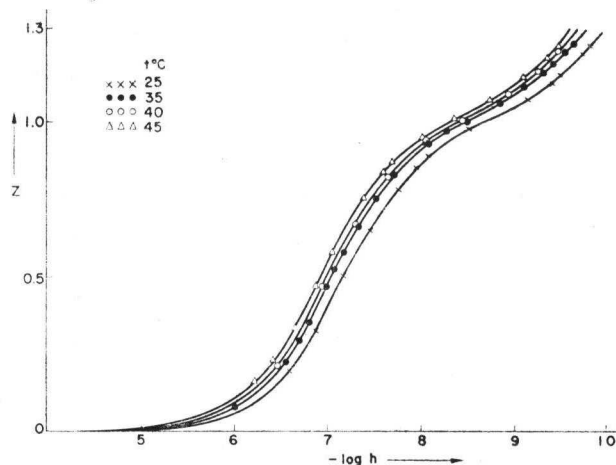


Figura 1

Datos en la zona $0 < Z < 1,3$ para $25, 35, 40$ y 45°C y $B = 0,020\text{ M}$. Las curvas fueron calculadas con el modelo propuesto.

DISCUSION

Una comparación de los valores de las constantes β_{pq} nos demuestra que aumentan con la temperatura, o sea, que las reacciones de formación deben ser endotérmicas. Las respectivas entalpías de formación, l_{pq} , pueden calcularse para cada complejo de la dependencia de β_{pq} con la temperatura (8), según la ecuación integrada de Van't Hoff

$$\log \beta_{pq} = -l_{pq} (2,303 RT)^{-1} + C$$

como puede verse en las *figuras 2 y 3*.

TABLA IV

$t^\circ\text{C}$	$-\log \beta_{11}$	$-\log \beta_{12}$	$-\log \beta_{22}$	$-\log \beta_{21}$	$-\log \beta_{32}$	$\sigma (Z)$
25	7.28 ± 0.02	6.31 ± 0.03	13.45 ± 0.03	17.74 ± 0.03	22.93 ± 0.03	0.003
35	7.16 ± 0.02	6.32 ± 0.03	13.04 ± 0.03	17.49 ± 0.03	22.27 ± 0.03	0.006
40	7.11 ± 0.03	6.09 ± 0.03	12.93 ± 0.03	17.38 ± 0.03	22.11 ± 0.03	0.005
45	7.01 ± 0.02	6.09 ± 0.03	12.84 ± 0.03	17.31 ± 0.03	21.86 ± 0.03	0.009

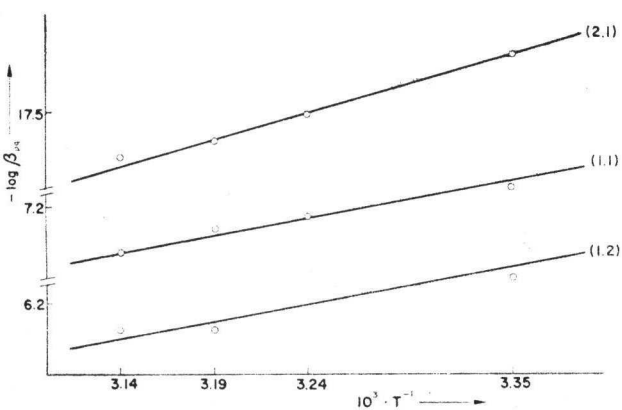


Figura 2

Valores obtenidos para $-\log \beta_{pq}$ en función de T^{-1} para los complejos (1, 1), (1, 2) y (2, 1).

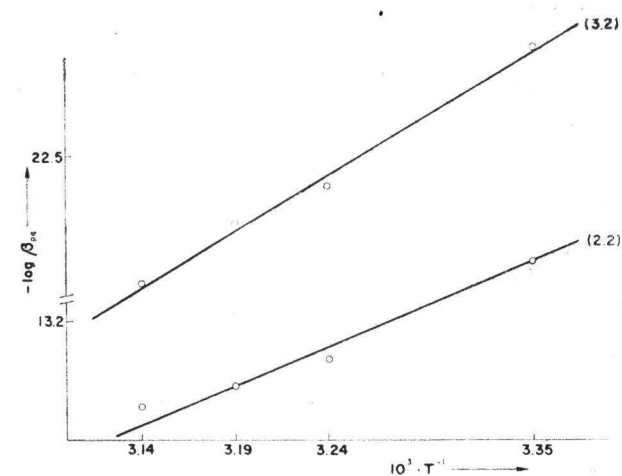


Figura 3

Valores obtenidos para $-\log \beta_{pq}$ en función de T^{-1} para los complejos (2, 2) y (3, 2).

Conviene señalar que los parámetros l_{pq} para los complejos (2,1) y (3,2) no pudieron medirse directamente por calorimetría, ya que estos complejos se encuentran presentes sólo en soluciones inestables con el tiempo.

TABLA V

(p, q)	l_{pq} kcal·mol ⁻¹ (calorimetría)	l_{pq} kcal·mol ⁻¹ (Van't Hoff)
(1, 1)	7.0 ± 0.2	6 ± 1
(1, 2)	6.2 ± 0.3	5 ± 2
(2, 2)	13.1 ± 0.3	14 ± 1
(2, 1)	—	9 ± 1
(3, 2)	—	24 ± 1

AGRADECIMIENTO

Los autores desean manifestar su agradecimiento al personal del Centro de Cálculo de la Universidad de Carabobo, por la valiosa colaboración prestada en el tratamiento de los datos con la computadora Burroughs 3500, y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICIT), bajo cuyo auspicio (Proyecto 31 26 S1-029) fue llevado a cabo este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. KAEHLER, H. C. y BRITO, F.; estos ANALES, **67**, 1158 (1971).
2. KAEHLER, H. C., MATEO, S. y BRITO, F.; *Ibidem*, **68**, 1215 (1972).
3. KAEHLER, H. C., MATEO, S. y BRITO, F.; *Ibidem*, **69**, 1269 (1973).
4. KAEHLER, H. C., MATEO, S. y BRITO, F.; *Ibidem*, **69**, 1273 (1973).
5. KAEHLER, H. C., ASCANIO, J., MATEO, S. y BRITO, F.; *Ibidem*, **70**, 465 (1974).
6. *International Critical Tables*, **3**, 79 (1928).
7. MANGO, L.; *Il Programa Letagrop 2* (105/SM), Comitato Nazionale Energia Nucleare, Roma (1967).
8. ASHCROTT, S. J. y MORTIMER, C. T.; *Thermochemistry of Transition Metals Complexes*, Acad. Press, Londres (1970), p. 12.

En la tabla V se presentan los resultados así obtenidos, comparados con los valores obtenidos por calorimetría (5) para los complejos (1,1), (1,2) y (2,2).