

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Constitución de los ácidos telúricos

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Carlos Pico Marín

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

BIBLIOTECA UCM



5302455409

CONSTITUCION DE LOS ACIDOS TELURICOS

X-53-053995-X

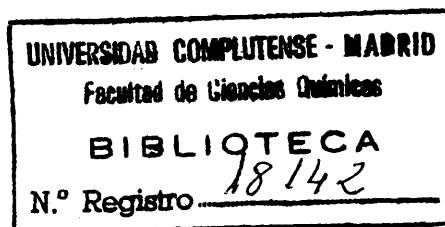
MEMORIA

que para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas

presenta

CARLOS PICO MARIN

Madrid, 1976



El presente trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Inorgánica de esta Facultad y dirigido por el Prof. Dr. D. Enrique GUTIERREZ RIOS, Catedrático y Director de dicho Departamento, cuya personalidad científica y humana han influido decisivamente en mi formación universitaria. Deseo hacerle constar mi más profundo agradecimiento por su continuo estímulo y ejemplo que ha hecho posible, en primer término, la realización de mis mejores anhelos profesionales.

Igualmente, expreso mi gratitud a la Dra. Doña María Luisa Veiga Blanco, Profesor Adjunto -que constituye, asimismo, un joven ejemplo de auténtica vocación universitaria-, por sus valiosísimos consejos y ayuda prestados en el desarrollo y perfeccionamiento de este trabajo. Así como al Profesor Don Antonio Jerez Méndez por su constante colaboración y el rigor científico con que ha participado en distintas fases de su realización.

Mis más expresivas gracias, por otra parte, a Doña María José Cabello y a la Srta. Doña María del Carmen Velasco por el extraordinario interés y esmero que han puesto en la corrección y confección del original, y a Don Luis Puebla por la realización de los dibujos.

Finalmente, deseo hacer extensivo a todo el personal del Departamento y del Instituto de Química Inorgánica "Elhuyar" mi profundo reconocimiento por la colaboración y facilidades recibidas.

A mi admirado Profesor, D. Rafael
Pérez Alvarez-Ossorio, como testimonio
de mi afecto.

Carlos Rico;

A los que me han ayudado con su con-
fianza, comprensión y cariño, hacien-
do posible la realización de esta Te-
sis.

	<u>pág.</u>
I. INTRODUCCION	3
II. METODOS EXPERIMENTALES	18
III. PRESENTACION E INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS..	34
a) PRODUCTOS DE LA DESCOMPOSICION TERMICA DEL	
Te(OH) ₆	35
1.- Análisis químico	35
2.- Difracción de rayos X	38
3.- Análisis Térmico	52
4.- Espectroscopía de absorción en el infra-	
rojo	68
5.- Discusión	73
b) IDENTIFICACION DE LAS FASES SOLIDAS DE LA DES-	
COMPOSICION TERMICA DEL Te(OH) ₆	97
1.- Aspecto fenomenológico	97
2.- Caracterización de las fases presentes ...	103
a) TeO ₄ H ₂	103
b) α-TeO ₃	117
c) Te ₄ O ₁₁	120
d) Te ₂ O ₅	124
e) Te ₄ O ₉	128
f) TeO ₂	131
c) CINETICA DE LA DESCOMPOSICION TERMICA	134
1.- Deshidratación del TeO ₃ ·3H ₂ O	134
a) Proceso de descomposición auxotermo ...	134
i) Estudio fenomenológico	
ii) Cálculo de la energía de activación	-
b) Proceso de descomposición isoterma	152
i) Estudio fenomenológico	
ii) Cinética de los procesos de nuclea-	
ción y crecimiento de núcleos	
iii) Evolución de la interfase reaccio-	
nal.	
iv) Estudio de las curvas α/t y elección	
de un modelo cinético	
2.- Descomposición térmica del TeO ₃	176

d) TELURATOS ALCALINOS	182
1.- Productos de la descomposición térmica	182
2.- Análisis químico	188
3.- Difracción de rayos X	190
4.- Discusión	207
a) Muestra L	207
b) Muestra N	215
c) Muestra K	222
IV. CONCLUSIONES Y RESUMEN	230
V. BIBLIOGRAFIA	241

1. INTRODUCCION

El estudio de los óxidos y oxoácidos de teluro ha sido, hasta hace pocos años, muy escaso y los resultados, en parte, contradictorios.

El compuesto más representativo de este conjunto, y posible punto de partida para la obtención de los restantes por descomposición térmica, es el ácido hexa oxotelúrico, llamado frecuentemente ácido ortotelúrico, cuya fórmula, atendiendo a su constitución, ha sido objeto de numerosas discusiones encontrándose en la bibliografía como $\text{TeO}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y TeO_6H_6 ó $\text{Te}(\text{OH})_6$, según los autores. (1)

La polémica mantenida hace años (2) acerca de si las moléculas de agua expresadas en la primera de las fórmulas eran de constitución o de hidratación, actualmente sólo tiene sentido histórico. Hay pruebas experimentales de que no existen moléculas de agua en la sustancia. Sin embargo, todavía se utiliza dicha fórmula en productos industriales.

La tercera, $\text{Te}(\text{OH})_6$, es la expresión más representativa de la constitución del sólido (3), como se señala más adelante, por ello, es la más frecuente aunque se usa también la TeO_6H_6 . La denominación ordinaria es la de ácido ortotelúrico, (4) si bien la Comisión de Nomenclatura de la I.U.P.A.C. aconseja la denominación de hexa oxotelúrico.

Las primeras referencias relativas a la coordinación del telurio (VI) en este ácido provienen de los espectros Raman en disolución (5) y en estado sólido (3), estableciéndose que el átomo central está coordinado a seis oxígenos en configuración octaédrica, a diferencia de lo registrado en los oxoácidos de azufre y selenio para el mismo estado de oxidación y análogamente a numerosos wolframatos y molibdatos, de acuerdo con el carácter acusadamente metálico del telurio.

La espectroscopía en el infrarrojo (6), por otra parte, confirma asimismo la simetría octaédrica del poliedro de coordinación del telurio (O_h para la molécula aislada), formado por seis grupos OH. Esto excluye, por tanto, la presencia de moléculas de agua en la estructura ya que no se registran en el espectro la banda característica de las vibraciones de deformación del H_2O , hacia 1600 cm^{-1} , ni la determinada por las vibraciones de valencia O - H, hacia 3400 cm^{-1} . La existencia exclusiva de grupos hidroxilo determina que las vibraciones de valencia aparezcan a frecuencias más bajas que las señaladas, observándose las deformaciones Te-O-H y sus correspondientes sobretonos.

El ácido hexaoxotelúrico se presenta en tres diferentes variedades polimorfas, dependiendo del método de preparación, conservando en todas ellas las unidades estructurales $Te(OH)_6$ octaédricas que se unen entre sí, dando lugar a la red tridimensional, a través de enlaces de hidrógeno. Cada átomo de hidrógeno está implicado en dos

de estos enlaces con sendos átomos de oxígeno, pertenecientes a grupos estructurales distintos. Es decir, los seis hidrógenos de cada agrupación $\text{Te}(\text{OH})_6$ intervienen en doce uniones con los grupos próximos $\text{Te}(\text{OH})_6$, que rodean al considerado en disposición aproximadamente octaédrica.

Las modificaciones cristalinas conocidas son: cúbica, tetragonal y monoclínica.

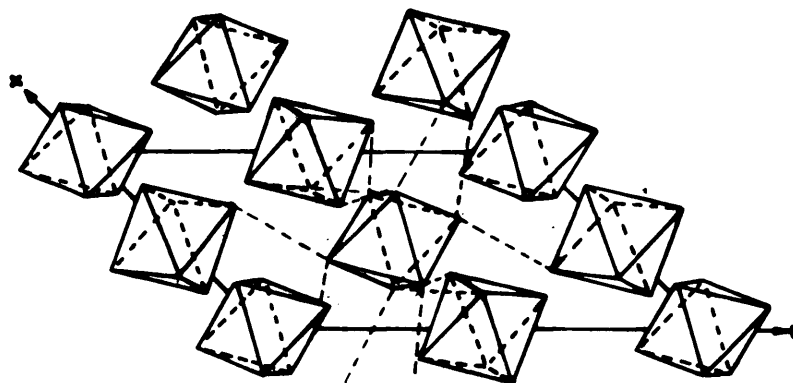
KIRKPATRICK y PAULING (7) estudian la estructura del ácido hexaoxotelúrico cúbico por difracción de rayos X. Los datos de estos autores discrepan sensiblemente de los obtenidos posteriormente por GOSSNER y KRAUS (8), quienes estudian también la estructura de la forma monoclínica. Las razones de esta discrepancia fueron explicadas por PAULING (9) y confirmadas por determinaciones sobre monocristal.

BAYER (10) sintetiza y estudia por primera vez la fase tetragonal, además de analizar las otras dos, dando los valores de los parámetros de las celdas unidad para las tres modificaciones. De los resultados obtenidos por el autor se establece que la variedad más estable es la monoclínica, siendo la tetragonal la de menor estabilidad. Los resultados publicados más tarde por AVIVENS y PETIT (11), para las variedades monoclínica y cúbica, coinciden prácticamente con los de BAYER.

Los estudios sobre la modificación monoclínica debidos a LINDQVIST (12) confirman que consiste en

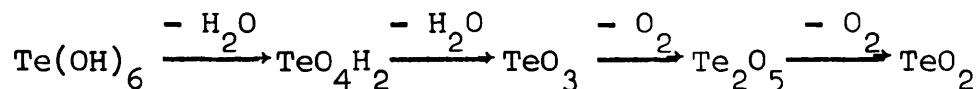
unidades de $\text{Te}(\text{OH})_6$ -formadas por telurio unido a seis OH en coordinación octaédrica- cada una de las cuales está unida a doce por enlaces de hidrógeno.

Recientemente, COHEN - ADDAD (13) y LINDQVIST (14) aplican la difracción de neutrones sobre las modificaciones cúbica y monoclinica, respectivamente, obteniendo los resultados más completos sobre ambas estructuras publicadas en la bibliografía hasta el momento. Según LINDQVIST (12) la estructura del ácido hexaoxotelúrico monoclinico se puede representar de la siguiente manera:



Como se ha mencionado anteriormente, la demolición térmica del ácido hexaoxotelúrico, en cualquiera de sus variedades polimorfas, conduce a la formación de otro ácido, el tetraoxotelúrico (15)(16) -también llamado metatelúrico- y a toda una serie de óxidos intermedios hasta alcanzar el más estable, TeO_2 (1)(14), en los cuales el estado de oxidación formal del telurio varía de (VI) a (IV). La secuencia de transformaciones y

los productos que se obtienen en cada una son los siguientes (17):



La descomposición térmica transcurre en dos etapas fundamentales diferentes: en la primera, que tiene lugar a dos temperaturas distintas se desprende agua, formándose el supuesto *anhidrido* telúrico, TeO_3 , sólido amorfo a los rayos X y, en la segunda, que asimismo se verifica a dos temperaturas diferentes, se elimina oxígeno hasta originar el dióxido de telurio, sólido cristalino, en la variedad denominada PARATELURITA (18), de simetría tetragonal (19).

Las principales dificultades que parecen haber retrasado el estudio de la composición y estructura de los óxidos y oxoácidos de telurio, obtenidos según este proceso, provienen del mal estado de cristalización de los productos obtenidos en las condiciones experimentales que se utilizan generalmente.

El hecho establecido por numerosos autores de que en la primera transformación del ácido hexaoxotelúrico estén involucradas dos moléculas de agua, formándose ácido tetraoxotelúrico, no ha sido, sin embargo, estudiado en su aspecto cinético, su realización podría aportar datos valiosos sobre el proceso de eliminación (20), especialmente en lo que se refiere a la posible existencia

de una fase sólida intermedia, TeO_5H_4 , no mencionada.

Los ensayos de MYLIUS (15) en tubo cerrado y de PATRY (21) en disolución acuosa, entre otros, referentes a la transformación del ácido orto en metatelúrico, sentaron la naturaleza polimera del compuesto que se obtiene en ambos casos, $(\text{TeO}_4\text{H}_2)_n$, líquido blanco, de aspecto lechoso, al que primeramente denominaron ácido alotelúrico y cuya constitución sería, verosímilmente, análoga a la de los oxoácidos de los elementos precedentes del grupo de la tabla periódica (22). Del estudio de las disoluciones acuosas de los ácidos orto y metatelúricos se deduce que hay un equilibrio entre ambos, que se desplaza hacia la formación del meta con el aumento de temperatura y concentración. Las determinaciones del peso molecular del polímero disuelto (23) indican que el grado de polimerización tiene un valor de $n = 11 \pm 1$, concordante con los valores deducidos de la curva conductimétrica del ácido según la cual $n = 10$.

Finalmente, ha quedado establecida la identidad química entre los clásicos ácidos alo y metatelúricos que, según FOUASSON (2) son "un mismo y único compuesto". En resumen, se utilizan generalmente las denominaciones de ácido metatelúrico -tetraoxotelúrico- para el sólido y de polimetatelúrico o alotelúrico para sus disoluciones acuosas.

La composición del ácido tetraoxotelúrico se encuentra representada en la bibliografía por TeO_4H_2 , $\text{TeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{TeO}_2(\text{OH})_2$, que responden a distintos

aspectos de sus propiedades. La fórmula TeO_4H_2 , semejante a las empleadas en los oxoácidos de azufre y selenio con el mismo estado de oxidación, señala las propiedades ácidas del compuesto, aunque estén notablemente atenuadas con respecto a sus homólogos citados. Sin embargo, es de esperar que la analogía estructural existente entre SO_4H_2 y SeO_4H_2 (24), en los cuales los elementos centrales se encuentran coordinados tetraédricamente a los oxígenos, no se conserve en el ácido tetraoxotelúrico, dado que la exacoordinación del telurio es característica general de los compuestos de Te (VI) conocidos (25)(26).

La ausencia de líneas nítidas en el diagrama de difracción de rayos X de este ácido, por el método del polvo, indica que se trata de una sustancia *amorfa*. Es previsible, por tanto, que el tamaño de los microcristales sea inferior al límite que se considera mínimo para la aplicación de esta técnica (10^{-5} cm). Solamente se encuentra descrito un supuesto *ácido polimetatelúrico* cristalino, obtenido en condiciones experimentales especiales (27), de fórmula $\text{TeO}_2(\text{OH})_2$, y del cual no se ha determinado su morfología ni su estructura (28). No puede establecerse, a partir de los datos que presentan sus autores, identidad entre este compuesto, que debe clasificarse como un oxihidróxido más de telurio (29)(30)(31), y el producto que se obtiene en la demolición térmica del ácido ortotelúrico. Por otra parte, la comparación de los correspondientes espectros de infrarojo (3)(6), confirma que se trata de sustancias químicas diferentes.

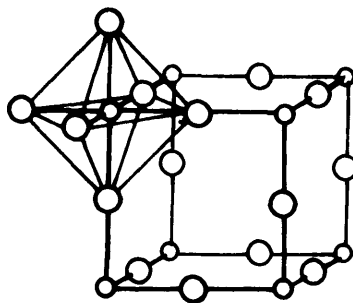
Puede establecerse, por esta técnica, que el telurio en TeO_4H_2 está hexacoordinado, como era de esperar, lo mismo que en $\text{Te}(\text{OH})_6$. Se ha demostrado (6) la existencia de moléculas de agua en el ácido tetraoxotelúrico y, a partir de este hecho, se puede formular como $\text{TeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

En este compuesto, las bandas de absorción aparecen notablemente ensanchadas en relación con las análogas del ácido hexaoxotelúrico, lo cual es habitual en las sustancias amorfas.

La pérdida de la molécula de agua del ácido tetraoxotelúrico en el siguiente paso de la descomposición térmica da lugar al trióxido de telurio, TeO_3 , que se ha encontrado existente en dos variedades polimorfas: una llamada α , descrita primeramente por MONTIGNIE (32), confirmada posteriormente por otros autores (33) como un polvo amarillento amorfo, de densidad $5,075 \text{ g/cm}^3$; insoluble en agua y soluble en álcalis, y otra forma β , de color gris, también encontrada por MONTIGNIE (34)(35) de densidad $6,21 \text{ g/cm}^3$, microcristalina, recientemente sintetizada por MORET (33) y caracterizada asimismo por DUMORA (36) como isomorfa de FeF_3 , CrF_3 , VF_3 , etc. y perteneciente al sistema cristalino ortorrómbico, con lo cual parecen descartadas otras estructuras (17)(37). La variedad $\alpha - \text{TeO}_3$ es la que siempre se obtiene en la deshidratación de los ácidos telúricos.

La representación esquemática de la

estructura del $\text{TeO}_3-\beta$ es comparable, por tanto, a la del ReO_3 (24):



BAYER (38) hace referencia a otra posible fase cristalina, $\text{TeO}_3-\gamma$, que se encontraría mezclada con la β , pero sin indicar las características estructurales de la misma.

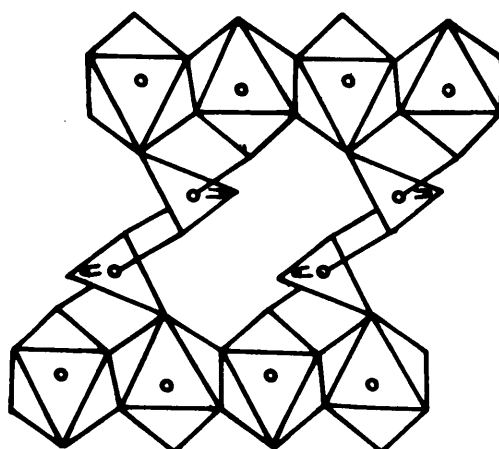
A temperatura del orden de los 500 °C se produce la transformación del trióxido de telurio, en cualquiera de sus fases, a pentóxido de diteluro, Te_2O_5 (33)(17). La existencia de dos estados de oxidación diferentes del telurio (IV y VI) en este compuesto ha sido puesto de manifiesto por cromatografía, además de las técnicas habituales de análisis.

Recientemente, LINDQVIST y MORET (39) (40), siguiendo el método de LAUDISE (126), determinaron los valores de las dimensiones de los parámetros de la celda unidad para este óxido: $a = 5,638 \text{ \AA}$, $b = 4,696 \text{ \AA}$, $c = 7,955 \text{ \AA}$, $\beta = 104,82^\circ$; así como las restantes características estructurales, llegando a la conclusión de

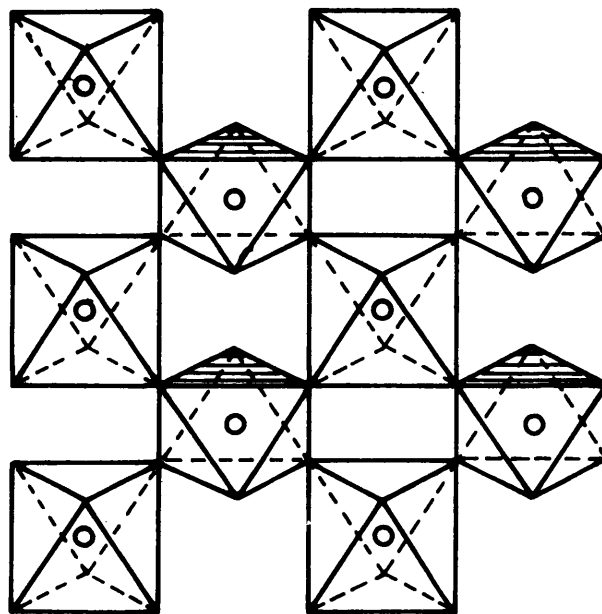
que consiste en una asociación de unidades octaédricas de Te (VI) con unidades tetraédricas de Te (IV), estando enlazados los grupos Te (VI) O_6 , octaédricos, entre sí formando cadenas infinitas $\{Te(VI)O_6\}_n^{2n-}$ con grupos $Te(IV)O_4$, tetraédricos, que hacen de nexo de unión con otras cadenas de Te(VI).

La representación de la estructura del pentóxido de diteluro es semejante a la del $\alpha-PbO_2$ (40):

• Te



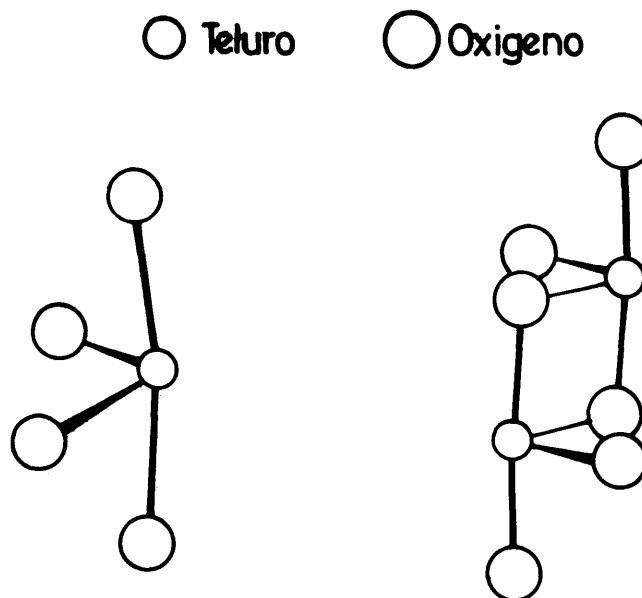
○ Te



El último producto de la descomposición térmica del ácido hexaoxotelúrico es el dióxido, TeO_2 , supuesto *anhidrido teluroso*, que se forma hacia los 620 °C. Se conocen dos especies mineralógicas: TELURITA, denominada también $\text{TeO}_2-\beta$ (41), de estructura ortorrómbica (42), y PARATELURITA, que se designa por $\text{TeO}_2-\alpha$ (43), de estructura tetragonal (18), y que es la forma cristalográfica que se obtiene sintéticamente (44).

Cuando el TeO_2 contiene cierto grado de impurezas se presenta en la forma vítrea (*glass*).

Tanto en la TELURITA, como en la PARATELURITA, el Te (IV) está coordinado con los cuatro oxígenos en configuración bipiramidal triangular distorsionada (45), de estructura tipo RUTILO (46)(47).



El teluro difiere de los restantes elementos del grupo VI B de la tabla periódica por su tendencia a formar óxidos mixtos con otros elementos, acentuándose así su semejanza con los elementos metálicos del grupo VI A. Algunos de estos compuestos poseen estructuras cristalinas típicamente iónicas, en las cuales el teluro puede adoptar los estados de oxidación conocidos, (VI) y (IV), aislada o conjuntamente (48)(49).

El teluro (IV) se caracteriza por poseer un par de electrones sin compartir que muestra una gran inactividad respecto a su tendencia a intervenir como par enlazante. Este hecho se manifiesta en la asimetría del poliedro de coordinación en las estructuras cristalinas de los compuestos de teluro en su estado de oxidación más bajo, tanto en las dos variedades cristalinas del dióxido, TELURITA y PARATELURITA, como en los óxidos mixtos del teluro (IV) (50). Este par no enlazante juega un importante papel en la estructura y en los procesos de formación de los óxidos mixtos de este elemento (51).

El compuesto más representativo de los óxidos mixtos de teluro (IV) y elementos alcalinos es el llamado telurito potásico, TeO_3K_2 , debido a sus importantes aplicaciones como inhibidor de corrosión (52), como catalizador y como reactivo en la determinación de cobalto (53) y bario (54). Asimismo, es producto de partida para la preparación de otros teluritos y teluratos (55).

Los óxidos mixtos de telurio (VI), llamados también teluratos, con los elementos alcalinos forman un numeroso grupo de compuestos de relativa complejidad en cuanto a sus constitución.

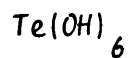
En una primera etapa del estudio de la constitución de los ácidos telúricos, se ha realizado la transformación del ácido hexaoxotelúrico a tetraoxotelúrico sometiendo el sólido en estudio a una serie de descomposiciones térmicas, que permiten determinar la influencia del proceso seguido en la naturaleza de los productos e identificar las fases solidas que se originan en la descomposición térmica, a velocidad constante, de dichos productos. Estas últimas transformaciones han permitido aislar dos nuevos óxidos mixtos de telurio, Te_4O_{11} y Te_4O_9 , en los sólidos tratados previamente y, a partir de estos datos, se han interpretado con precisión los efectos térmicos y transformaciones de fase que se realizan en la demolición térmica del ácido hexaoxotelúrico comercial.

Una vez conocidos estos procesos, se ha estudiado la influencia que determinados cationes alcalinos (litio, sodio y potasio) tienen sobre las transformaciones del ácido hexaoxotelúrico, de modo que se simplifiquen notablemente los métodos de preparación de los teluratos de estos elementos -en rigor óxidos mixtos de telurio y alcalinos- con rendimientos cuantitativos, presentando especial interés económico. Es preciso resaltar el hecho de que los teluratos han sido muy estudiados en los últimos años, (56) sin duda debido a

las numerosas aplicaciones que, tanto desde el punto de vista teórico como práctico, presentan algunos de ellos.

II. METODOS EXPERIMENTALES

1.- Preparación de productos de descomposición térmica de



En las TABLAS siguientes figuran la designación de los productos de descomposición obtenidos a las temperaturas y tiempos que se indican en cada caso.

TABLA I

Tratamientos térmicos efectuados sobre el ácido hexaxotelúrico (serie A).

<u>Producto</u>	<u>Temperatura (°C)</u>	<u>Tiempo (h.)</u>
A - 1	125	48
A - 2	150	48
A - 3	175	48
A - 4	200	48
A - 5	225	48

TABLA II

Tratamientos térmicos efectuados (serie B).

<u>Producto</u>	<u>Temperatura (°C)</u>	<u>Tiempo (h.)</u>
B - 1	125	1
B - 2	125	6
B - 3	125	12
B - 4	125	24
B - 5	125	168

TABLA III

Tratamientos térmicos efectuados (serie C).

<u>Producto</u>	<u>Temperatura (°C)</u>	<u>Tiempo (h.)</u>
C - 1	150	0,5
C - 2	150	3,0
C - 3	150	7,0
C - 4	150	24,0
C - 5	150	168,0

TABLA IV

Tratamientos térmicos efectuados (serie D)

<u>Producto</u>	<u>Temperatura (°C)</u>	<u>Tiempo (h.)</u>
D - 1	200	0,15
D - 2	200	0,50
D - 3	200	1,00
D - 4	200	6,00
D - 5	200	24,00

TABLA V

Tratamientos térmicos efectuados (serie E).

<u>Producto</u>	<u>Temperatura (°C)</u>
E - 1	100
E - 2	100 + 120
E - 3	100 + 120 + 140
E - 4	100 + 120 + 140 + 160
E - 5	100 + 120 + 140 + 160 + 200
E - 6	100 + 120 + 140 + 160 + 200 + 220

Los intervalos de temperatura elegidos para los tratamientos térmicos, son los correspondientes a la transformación del ácido hexaoxotelúrico a tetraoxotelúrico, según los datos recogidos en la bibliografía (4) y las transformaciones experimentales registradas por análisis térmico.

Para el tratamiento térmico de los productos se ha empleado una batería de cuatro hornos cilíndricos, de 6 cm de diámetro interior, calentados mediante resistencias y dispuestos de tal manera que pueden desplazarse verticalmente a lo largo de las guías paralelas fijadas a un bastidor metálico. La potencia de los hornos ha sido calculada de manera que permita alcanzar rápidamente la temperatura de régimen sin riesgo para el material.

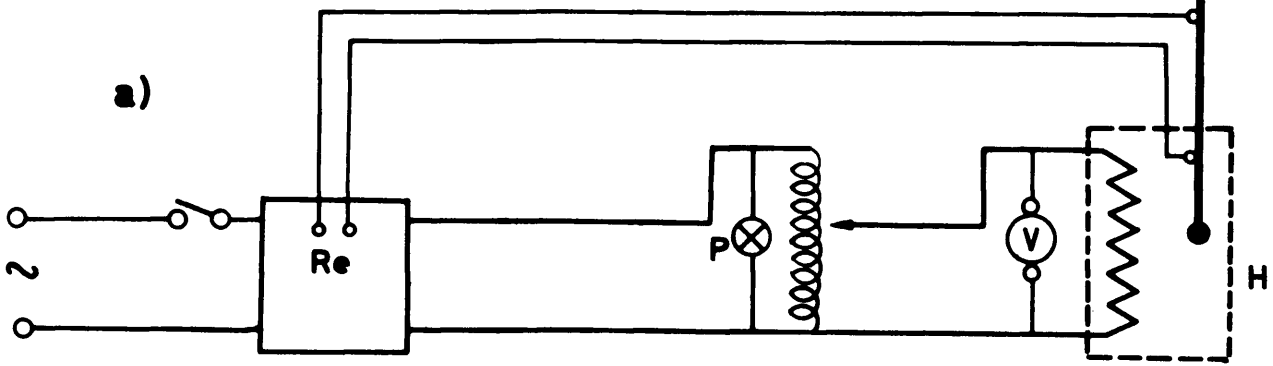
La regulación de la temperatura se lleva a cabo automáticamente mediante un termómetro de contacto asistido por un relé electrónico hasta 250°C y, por encima de esta temperatura, con ayuda de un regulador electromecánico mandado por un termopar de Níquel - Níquelcromo.

Los termopares utilizados se calibraron previamente por el método de los puntos de solidificación, tomando como puntos fijos los del estaño (231,9°C) y de la plata (960,8°C).

El esquema de los circuitos se representa en la figura 1.

El material de partida para estos tratamientos ha sido suministrado por B.D.H. "ANALAR", con las siguientes especificaciones:

<u>Nombre</u>	<u>Fórmula</u>	<u>Peso Molecular</u>	<u>Pureza</u>
Acido Telúrico	$H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$	229,64	99,5 %



- R_e = Relais electrónico
- T_c = Termómetro de contacto
- C = Contactor
- B = Bobina
- R = Regulador electrónico
- T = Termopar
- H = Horno
- P = Piloto
- V = Voltímetro
- F = Fusible

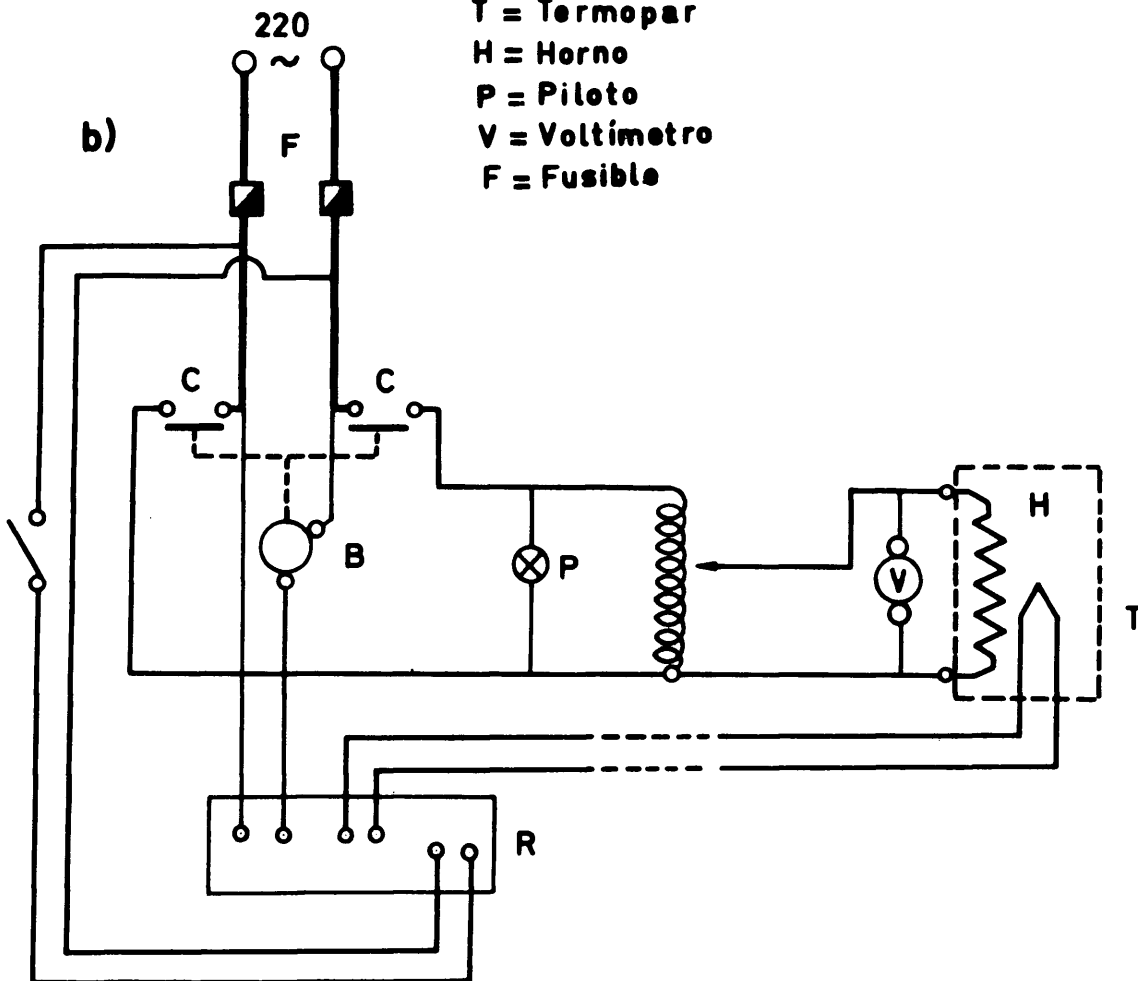


Figura 1.- Esquema general de la técnica experimental utilizada en el tratamiento de los productos.

2.- Preparación de teluratos alcalinos.

El método de obtención de óxidos mixtos probablemente más empleado y en muchos casos el más sencillo consiste en la reacción directa entre los óxidos. La mezcla íntima de cantidades estequiométricas de ambos permite, mediante la aplicación de las técnicas roentgenográficas, seguir el curso del proceso en función de la temperatura. De este modo, es posible el caracterizar las fases presentes y su estabilidad térmica, aunque los diagramas de polvo no permiten determinar de un modo inequívoco y completo la estructura de dichas fases. Solamente en el caso en que se obtienen monocristales de tamaño adecuado se pueden confirmar las fórmulas de las nuevas fases formadas.

Otro procedimiento general de preparación de este tipo de compuestos consiste en la reacción entre sustancias sólidas que por descomposición térmica originan los óxidos correspondientes, liberandose componentes gaseosos que no interfieren, por tanto, en el curso de la reacción. Así, se emplean comúnmente Carbonatos, oxalatos, nitratos, etc. cuya eliminación total del sistema reaccionante puede confirmarse de un modo sencillo.

No se ha encontrado en la bibliografía ningún método de preparación de óxidos mixtos de telurio con elementos metálicos, los denominados habitualmente ortoteluratos y metat teluratos cuando el estado de oxidación formal

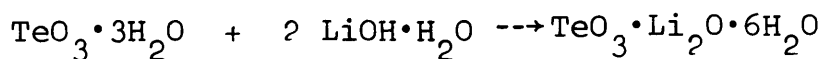
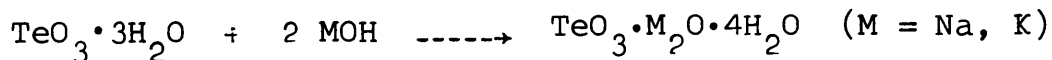
del átomo central es (VI) y teluritos para un estado de oxidación (IV), por reacción en estado sólido de los ácidos citados con los hidróxidos de los elementos metálicos.

La elección de este procedimiento parece adecuada por varias razones. Por una parte, la temperatura de transformación de la mezcla será notablemente inferior a la necesaria para la formación de los compuestos deseados por tratamiento térmico de los óxidos. Por otra parte, la única sustancia química volátil del conjunto es el agua, cuya presencia y naturaleza puede evidenciarse de un modo sencillo, así como su total desaparición. Asimismo, es posible interpretar las transformaciones que tienen lugar durante el tratamiento térmico y referirlas a las registradas en el ácido de partida.

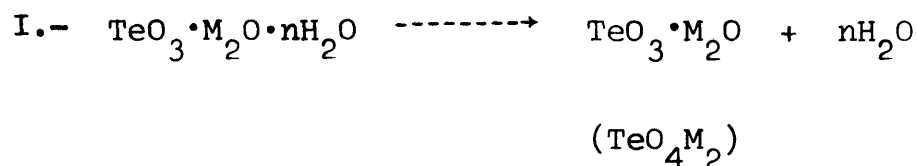
Para obtener teluratos alcalinos se han preparado mezclas homogéneas de los hidróxidos de litio, sodio y potasio con el ácido hexaoxotelúrico monoclínico comercial, finamente divididos, en atmósfera inerte y a temperatura ambiente. La relación molar fué de 2:1.

Se han empleado hidróxidos suministrados por SCHARLAU, calidad para análisis.

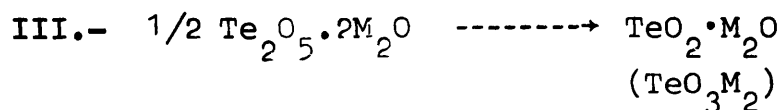
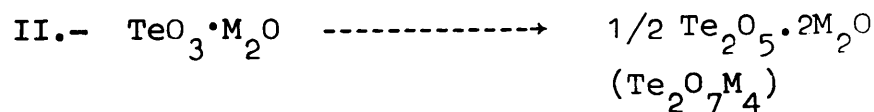
Puede esquematizarse la secuencia de transformaciones que tienen lugar, del modo siguiente:



En una primera etapa, se produciría la deshidratación del compuesto, aislándose la fase sólida correspondiente al telurato.



La pérdida progresiva de oxígeno, originaría óxidos mixtos en los cuales disminuiría el estado formal de oxidación del telurio:



Resultando, finalmente, el telurito, que puede describirse como óxido mixto de Te (IV) con el metal alcalino correspondiente. Esta última transformación, solo ha podido constatarse en el caso de la sal potásica en las condiciones experimentales empleadas.

3.- Análisis químico

En los productos de descomposición del $\text{Te}(\text{OH})_6$ obtenidos en las condiciones indicadas, se han realizado las siguientes determinaciones:

El telurio total contenido en las muestras se determinó gravimétricamente (59) mediante una reducción de Te (VI) y Te (IV) a telurio elemental, en medio ClH 3N, con una solución saturada de SO_2 en agua y otra de clorhidrato de hidrazina al 15% (60).

Para el análisis de telurio en algunos óxidos, no se ha podido seguir exactamente el método anterior por ser éstos insolubles en el medio clorhídrico y se realizó previamente un tratamiento térmico para solubilizarlos, consistente en su transformación a TeO_2 que es muy soluble en el medio citado (61).

Para calcular la proporción de Te (IV) presente en las muestras en las que existe mezcla de Te (VI) y Te (IV), se ha determinado previamente el contenido total de telurio por el método descrito y se ha procedido, en muestra independiente, a la oxidación de Te (IV) a Te (VI) con disolución ácida 0,5 N de permanganato potásico y valoración por retroceso con ácido oxálico (62).

El agua total contenida en las muestras se ha determinado como pérdida de peso por calefacción.

ción hacia 400 °C.

Las determinaciones analíticas referidas al telurio total contenido en la muestra y su estado de oxidación para los teluratos son las mismas que se han descrito anteriormente.

Para los elementos alcalinos se ha empleado la fotometría de llama (63)(64), en las condiciones apropiadas para cada elemento alcalino y seleccionando las longitudes de onda que se especifican a continuación:

Litio : 671 m μ (65)(66)

Sodio : 819 m μ (67)(68)

Potasio : 768 m μ (69)

4.- Difracción de rayos X

Se ha seguido la técnica de DEBYE - SCHERRER, utilizando dos aparatos PHILIPS, modelos PW 1310 y PW 1010, ambos de un kW, con radiación K_{α} de Cu, filtrado por Ni.

En algunos casos se emplearon cámaras cilíndricas, modelo PW 1024, de 114,6 mm de diámetro interior, con películas dispuestas según el método propuesto por STRAUMANIS y la muestra se colocó en tubos LINDEMAN de 0,3 mm de diámetro interior.

En otros casos, se realizaron difractogramas en donde la cámara de ionización se reemplaza por un contador GEIGER - MILLER. La muestra en polvo se dispone en forma de una placa plana de unos 10 x 20 mm de superficie, colocada a distancias iguales del foco, que se emplea generalmente como rendija colimadora, y de la rendija receptora del contador GEIGER. El brazo que soporta el contador GEIGER está acoplado con el soporte de la muestra de tal forma que el ángulo entre la superficie de ésta y el haz primario, θ , es siempre la mitad del que forma el eje del contador y dicho haz primario, 2θ .

El registro del difractómetro es un gráfico en el que la intensidad de la radiación medida en el contador se indica en función de su posición cuán

do se desplaza de manera continua entre los valores de
 $2 = 2^\circ$ y $2 = 160^\circ$.

El hecho de haber utilizado ambas técnicas y su elección en los distintos casos se debe a la mayor sensibilidad del método fotográfico para la identificación de líneas de difracción de débil intensidad, con un tiempo de exposición adecuado, detección a veces difícil en el difractómetro, y éste se empleó por la rapidez de realización y su mayor sensibilidad, en términos generales. (70)(71)(72).

5.- Análisis térmico

Las curvas de A.T.D. se han obtenido con un equipo DELTATHERM modelo D-2000 R, de la firma Technical Equipment Corporation (U.S.A.), equipado con hornos para trabajar hasta 1200°C, a diecisiete velocidades de calentamiento diferentes, desde 2° hasta 20°C por minuto. El bloque portamuestras utilizado es de INCONEL y está acondicionado para trabajar en atmósfera controlada y con cuatro muestras simultáneamente. Las temperaturas se han medido con termopares protegidos de CROMEL-ALUMEL y como sustancia de referencia se ha utilizado alúmina previamente calcinada a 1000°C y tamizada por tamiz nº 270 (ASTM).

La cantidad de muestra utilizada en cada determinación ha sido de unos 25 mg y la velocidad de calentamiento de 10°C por minuto (73) (74) (75).

Las curvas de A.T.G. han sido obtenidas en una termobalanza DELTATHERM, modelo D-4000, diseñada para trabajar en conjunción con la unidad básica D-2000R antes descrita (76) (77).

El equipo está dotado de una termobalanza ultrasensible tipo CAHN de torsión, de cero automático, equipada con horno vertical. El tubo colgador usado, de 9 mm de diámetro exterior, es de cuarzo fundido. Las cápsulas portamuestras utilizadas son de Platino (78).

Se pueden seleccionar dos márgenes de pesada A y B, de capacidades respectivas de 1g y 2,5g. La velocidad de calentamiento utilizada fué de 10°C por minuto, la cantidad de muestra de unos 25 mg y los márgenes de sensibilidad se seleccionaron de acuerdo con las características de la muestra (79)(80).

6.- Espectroscopía de absorción en el infrarrojo.

Se ha utilizado un espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo 325, registrándose el espectro entre 4000 y 200 cm^{-1} . Los espectros de las muestras, obtenidas en las condiciones anteriormente especificadas, se realizaron en fase sólida con bromuro potásico y diluidas en Nujol y Fluorolube (81)(82).

7.- Densidad

Se ha utilizado el método picnométrico para sólidos. El disolvente empleado ha sido tetracloruro de carbono y se han realizado las determinaciones a 25°C (83).

Asimismo, se ha empleado el método picnométrico por inmersión en tetracloruro de carbono (84).

8.- Microscopía electrónica

Se ha empleado un microscopio electrónico de alta resolución. SIEMENS, modelo ELMISKOP 102, operando a 60 y 80 Kw.

Las preparaciones de las muestras comprenden una fase inicial en la que las sustancias se dispersan en butanol, (85) en tubos de vidrio de los empleados para hemolisis, sometiendo a una agitación mecánica durante quince minutos. A continuación se recogen una o dos gotas de suspensión sobre la rejilla, con película de carbón, del portamuestras del microscopio.

III.- PRESENTACION E INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

III. a) PRODUCTOS DE LA DESCOMPOSICION TERMICA DEL $\text{Te}(\text{OH})_6$

III. a) 1.- Análisis químico

Los resultados del análisis químico cuantitativo figuran en las TABLAS VI, VII, VIII, IX y X.

TABLA VI

Composición de los productos de la serie A.

<u>Producto</u>	<u>% Te(VI)</u>	<u>% H_2O</u>
A - 1	57,0	22,5
A - 2	65,0	10,1
A - 3	66,9	8,2
A - 4	70,1	3,0
A - 5	72,0	1,5

TABLA VII

Composición de los productos de la serie B.

<u>Producto</u>	<u>% Te(VI)</u>	<u>% H_2O</u>
B - 1	55,6	23,4
B - 2	55,9	23,0
B - 3	57,2	21,1
B - 4	60,2	17,1
B - 5	65,7	9,4

TABLA VIII

Composición de los productos de la Serie C.

<u>Producto</u>	<u>% Te(VI)</u>	<u>% H₂O</u>
C - 1	57,1	21,2
C - 2	61,0	16,0
C - 3	64,1	11,6
C - 4	65,4	9,8
C - 5	65,9	9,2

TABLA IX

Composición de los productos de la Serie D.

<u>Producto</u>	<u>% Te(VI)</u>	<u>% H₂O</u>
D - 1	64,4	11,2
D - 2	65,3	10,0
D - 3	65,6	9,7
D - 4	66,1	8,9
D - 5	67,5	7,0

TABLA X

Composición de los productos de la Serie E

<u>Producto</u>	<u>% Te (VI)</u>	<u>% H₂O</u>
E - 1	55,5	23,5
E - 2	55,5	23,5
E - 3	56,0	22,8
E - 4	63,4	12,6
E - 5	66,0	9,0
E - 6	66,7	8,1

III. a) 2.- *Difracción de rayos X*

En las TABLAS XI, XII, XIII, XIV y XV figuran los espaciados interreticulares que corresponden a las reflexiones observadas en los diagramas de difracción del ácido hexaoxotelúrico y de los productos resultantes de su descomposición térmica, junto con la asignación de índices y las intensidades relativas, así como los encontrados en la bibliografía (14).

En la figura 2 se representan esquemáticamente las líneas de difracción de rayos X observadas en el ácido hexaoxotelúrico monoclinico, con sus intensidades relativas.

En la figura 3 se representan igualmente las líneas características del diagrama de difracción del producto A - 1. Los restantes productos de la serie A no dan ninguna línea nítida de difracción, por lo que la consideraremos amorfa a los rayos X.

TABLA XI

Espaciados reticulares del TeO_6H_6 monoclinico.

<u>d_{exp.}</u> (A)	<u>I_r</u>	<u>h k l</u>	<u>d_{Biblio.}</u> (A)	<u>I_r</u>
4,753	100	-1 1 2	4,749	vvs
4,663	78	0 2 0	4,660	vs
4,185	90	1 1 0	4,183	vvs
4,098	40	0 0 2	4,106	vs
3,479	15	-1 1 3	3,483	vw
3,079	16	0 0 2	3,081	s
2,759	14	-2 0 4	2,760	w
2,713	39	-1 3 2	2,707	m
2,637	65	-2 2 2	2,638	vs
2,592	56	1 3 0	2,589	vs
2,341	19	2 0 0	2,341	vw
2,328	27	0 4 0	2,330	vw
2,097	42	2 2 0	2,092	s
2,058	27	0 0 4	2,053	m
2,023	18	0 4 2	2,026	w
1,949	30	-3 1 2	1,942	s
1,877	36	0 2 4	1,879	s
1,779	25	-2 4 4	1,780	m
1,769	21	-3 3 4	1,771	m
1,740	20	-2 2 6	1,742	m
1,675	18	-3 3 2	1,673	m
1,653	20	2 4 0	1,651	m
1,634	22	-1 1 6	1,634	m
1,603	10	2 0 2	1,609	vvw
1,584	44	-3 3 6	1,583	m
1,553	15	0 6 0	1,553	vw

TABLA XII

Espaciados reticulares correspondientes al producto
A - 1, así como los del producto de referencia.

<u>d_{exp.} (A)</u>	<u>I_r</u>	<u>d_{p.ref.} (A)</u>	<u>I_r</u>
4,751	100	4,753	100
4,665	70	4,663	78
4,188	100	4,185	90
4,095	37	4,098	40
		3,479	15
3,079	16	3,079	16
2,755	16	2,759	14
2,713	36	2,713	39
2,637	56	2,637	65
2,588	52	2,592	56
		2,341	19
2,332	17	2,328	27
2,089	38	2,097	42
2,052	21	2,058	26
2,027	20	2,023	18
1,946	25	1,949	30
1,880	34	1,877	36
1,779	24	1,779	25
1,771	24	1,769	21
1,743	21	1,740	20
1,675	16	1,675	18
1,653	16	1,653	20
1,631	20	1,634	22
		1,603	10
1,583	41	1,584	44
1,553	17	1,553	15

TABLA XIV

Espaciados reticulares correspondientes a los productos C - 1, C - 2 y C - 3, así como los referentes al TeO_6H_6 .

C - 1		C - 2		C - 3		TeO_6H_6	
$\underline{d_{\text{exp.}}}$ (A)	$\underline{I_r}$	$\underline{d_{\text{exp.}}}$ (A)	$\underline{I_r}$	$\underline{d_{\text{exp.}}}$ (A)	$\underline{I_r}$	$\underline{d_{\text{ref.}}}$ (A)	$\underline{I_r}$
4,752	100	4,756	39	4,753	13	4,753	100
4,658	75	4,662	21	4,662	7	4,663	78
4,187	88	4,190	14	4,179	8	4,185	90
4,098	38	4,095	11			4,098	40
3,480	14					3,479	15
3,082	18	3,083	7			3,079	16
2,763	13	2,757	8			2,759	14
2,705	25	2,703	9			2,713	39
2,637	58	2,637	15			2,637	65
2,585	50	2,585	16			2,592	56
						2,341	19
2,327	24	2,327	9			2,328	27
2,089	38	2,094	7			2,097	42
2,049	24					2,058	27
2,023	16					2,023	18
1,937	27	1,941	6			1,949	30
1,877	33	1,877	12			1,877	36
1,778	22	1,781	6			1,779	25
1,767	18	1,771	7			1,769	21
1,740	19					1,740	20
1,675	15					1,675	18
1,650	16					1,653	20
1,632	19	1,630	5			1,634	22
						1,603	10
1,580	36	1,583	13			1,584	44
1,551	14					1,553	15

TABLA XV

Espaciados reticulares correspondientes a los productos E - 1, E - 2 y E - 3, así como los referentes al TeO_6H_6 .

E - 1		E - 2		E - 3		TeO_6H_6	
$\underline{d_{\text{exp.}}}$ (A)	$\underline{I_r}$	$\underline{d_{\text{exp.}}}$ (A)	$\underline{I_r}$	$\underline{d_{\text{exp.}}}$ (A)	$\underline{I_r}$	$\underline{d_{\text{ref.}}}$ (A)	$\underline{I_r}$
4,757	100	4,754	98			4,753	100
4,667	88	4,665	63			4,663	78
4,181	85	4,181	31			4,185	90
4,110	41	4,105	18			4,098	40
3,483	14	3,476	9			3,479	15
3,082	14	3,079	8			3,079	16
2,762	12	2,759	6	2,757	7	2,759	14
2,714	32	2,706	28	2,714	11	2,713	39
2,642	60	2,640	35			2,637	65
2,588	51	2,586	22			2,592	56
2,338	15	2,336	11			2,341	19
2,327	24	2,330	19			2,328	27
2,102	37	2,095	23			2,097	42
2,058	24	2,053	16			2,058	27
2,027	14	2,029	11			2,023	18
1,947	26	1,943	19			1,949	30
1,881	32	1,880	26			1,877	36
1,777	23	1,781	17			1,779	25
1,766	15	1,766	10			1,769	21
1,742	15	1,743	11			1,740	20
1,674	14	1,674	9			1,675	18
1,656	16	1,653	7			1,653	20
1,634	19					1,634	22
1,603	8					1,603	10
1,583	35	1,587	22			1,584	44
1,554	10					1,553	15

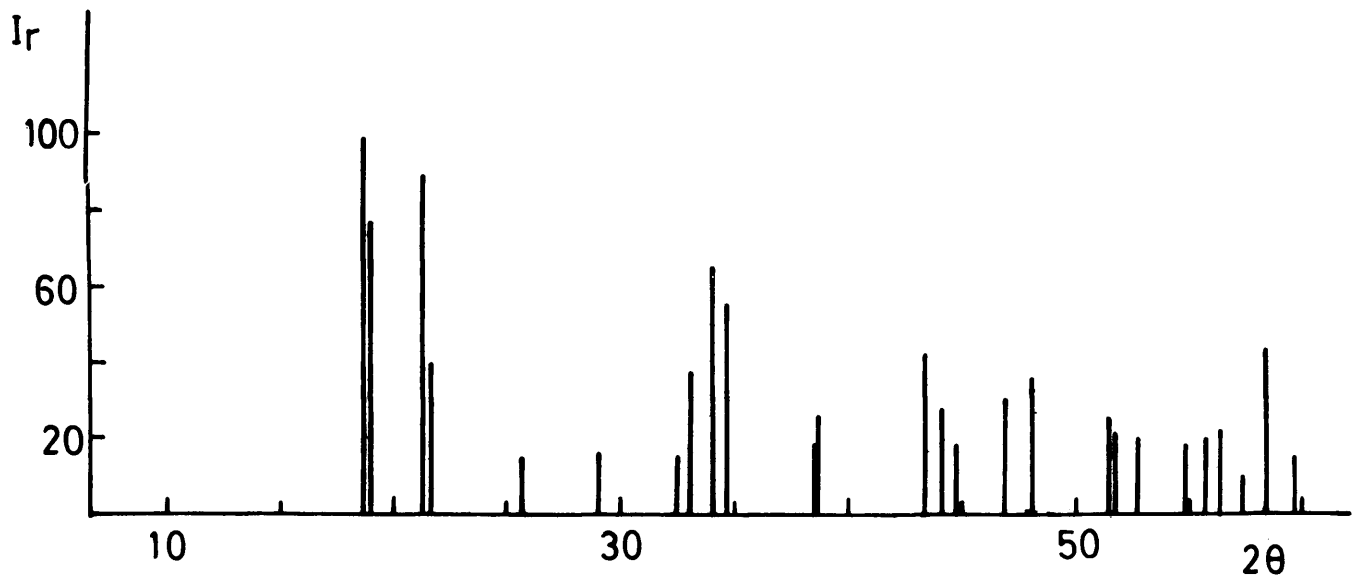


Figura 2.- Esquema de las líneas de difracción observadas en el ácido hexaoxotelúrico monoclinico.

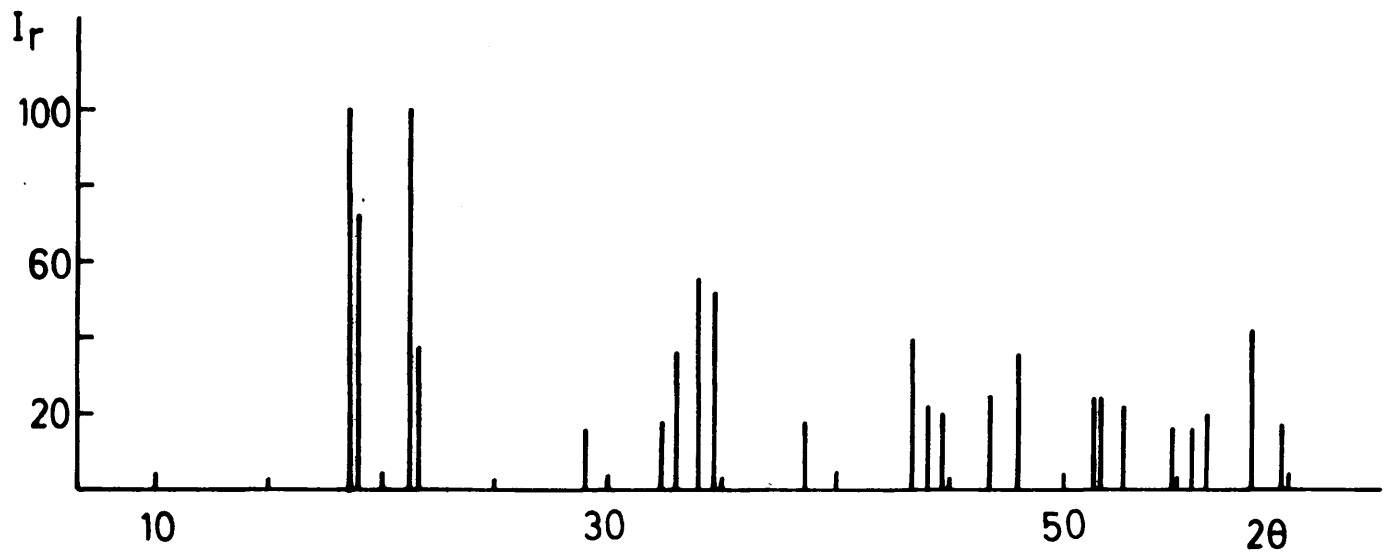


Figura 3.- Esquema de las líneas de difracción observadas en el producto A - 1.

Como se observa en la TABLA XIII, el único producto de esta serie que no produce líneas de difracción a los rayos X es el B - 5. Los datos recogidos en la bibliografía (17) señalan este hecho, aunque a temperatura ligeramente superior.

En las figuras 4 y 5 se representan los esquemas de los diagramas de difracción de rayos X de los productos B - 1 y B - 2, y B - 3 y B - 4, respectivamente, así como las intensidades relativas observadas, tomando como referencia de intensidades las máximas, iguales a 100, del ácido hexaoxotelúrico monoclinico (figura 2).

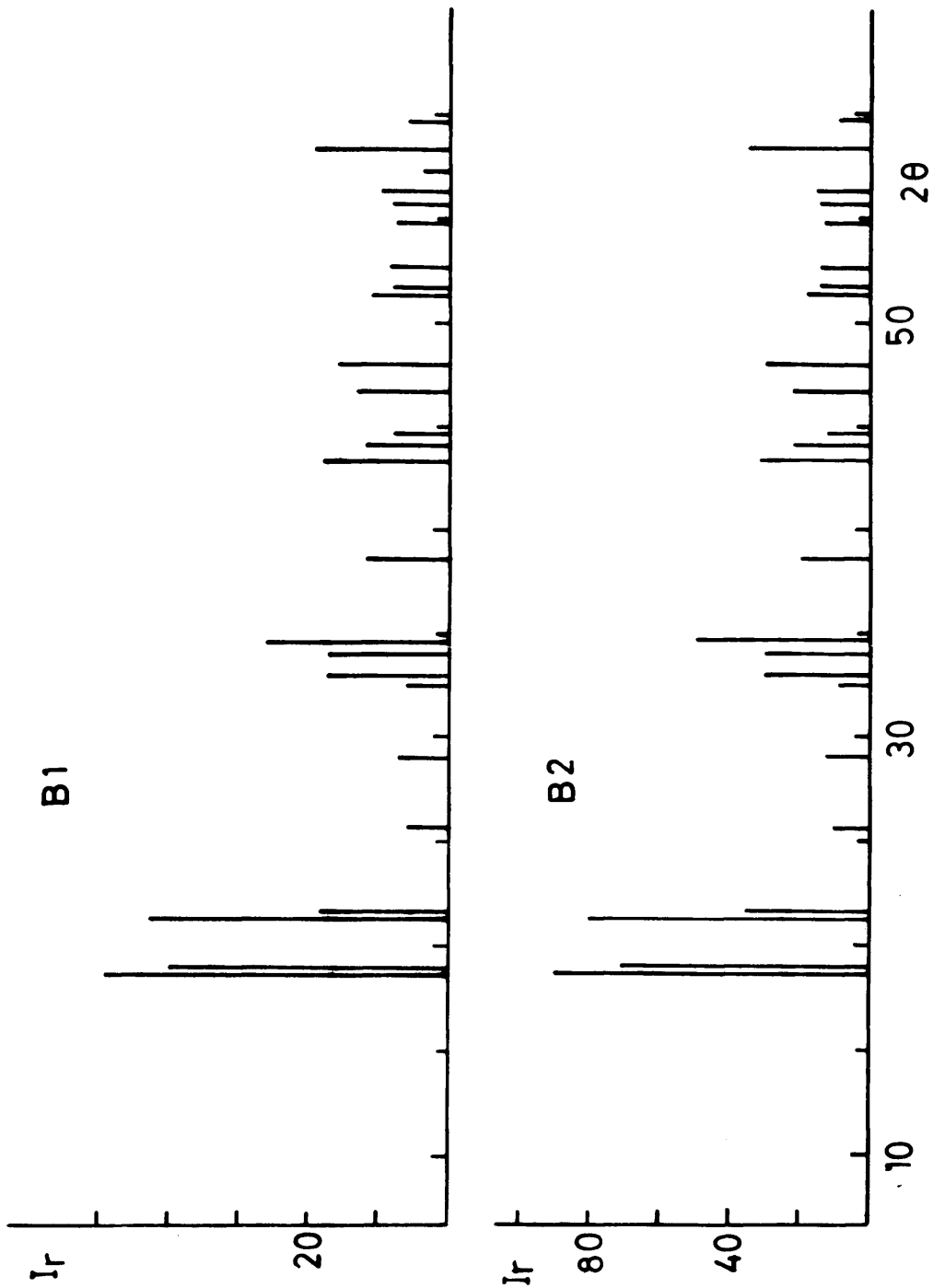


Figura 4.- Esquemas de las líneas de difracción observadas en los productos B - 1 y B - 2.

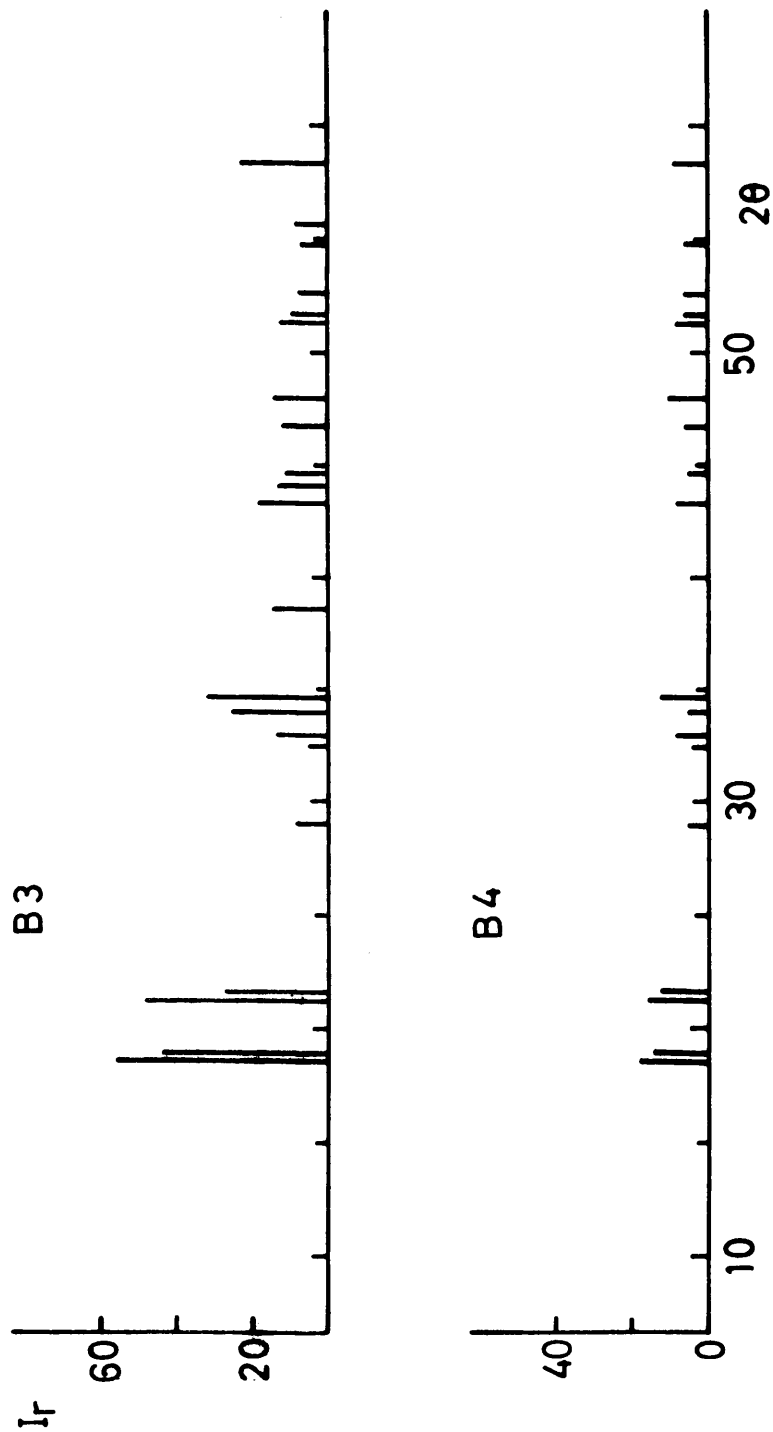


Figura 5.- Esquemas de las líneas de difracción observadas en los productos B - 3 y B - 4.

De los datos de la TABLA XIV se aprecia que los tres primeros productos de la serie C presentan líneas de difracción, aunque el número de reflexiones y la intensidad de las mismas disminuye progresivamente, manteniendo prácticamente inalterados los valores de los espaciados.

En la figura 6 se representan esquemáticamente los resultados de la difracción de estos productos tomando como referencia de intensidades, análogamente a lo indicado para las series anteriores, las más intensas del ácido de partida.

Los diagramas de difracción de rayos X ~~realizados~~ sobre los productos de la serie D no presentan ninguna línea nítida que pueda identificarse. Por tanto, la temperatura de tratamiento, 200°C, parece ser lo suficientemente elevada como para producir una rápida transformación en la estructura cristalina del ácido hexaoxotelúrico de referencia.

El hecho de que estas sustancias resulten amorfas mediante los rayos X, puede interpretarse, desde el punto de vista estructural, suponiendo que el compuesto predominante en las muestras de esta serie es el ácido tetraoxotelúrico, (vease más adelante).

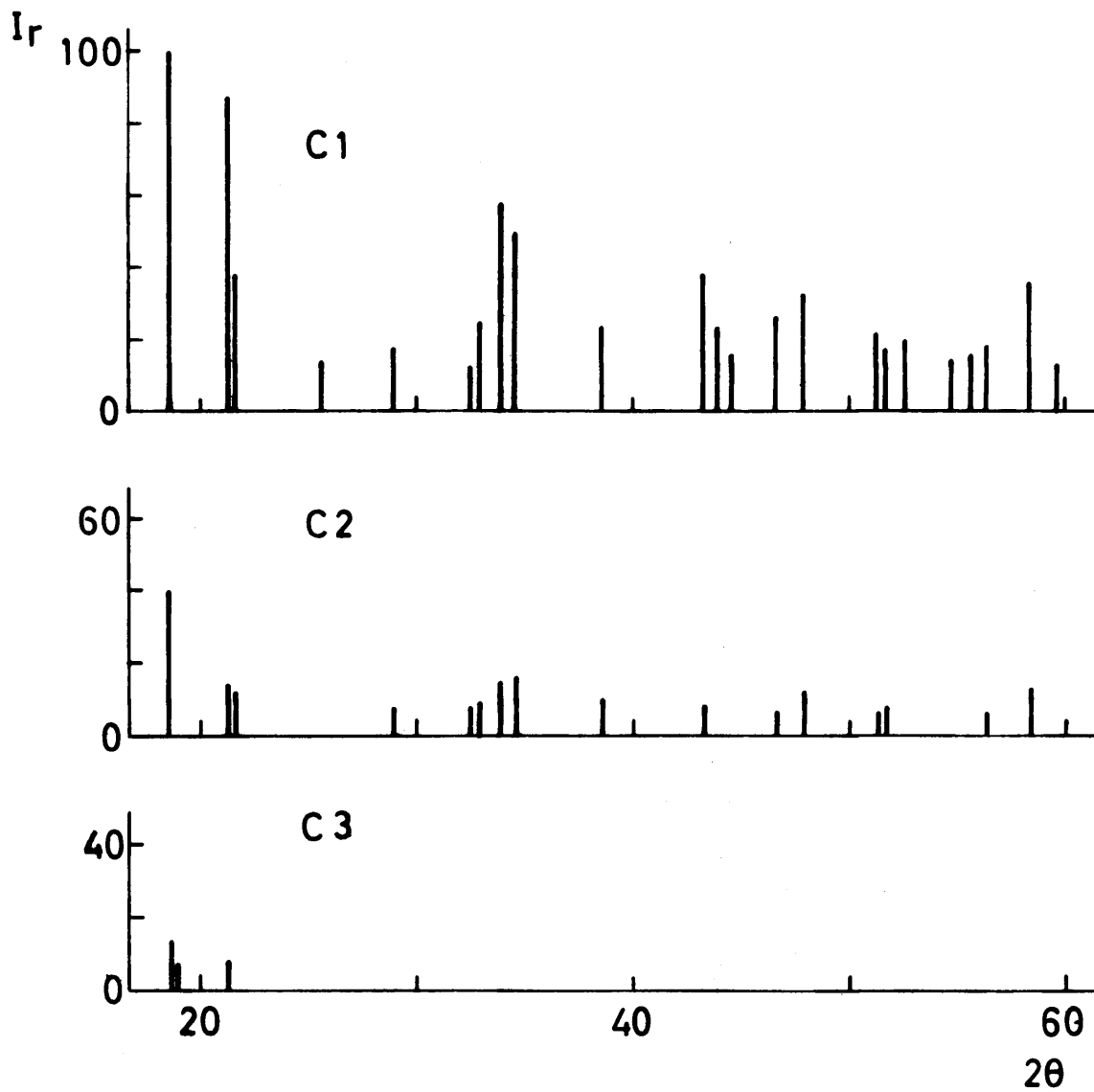


Figura 6.- Esquemas de las líneas de difracción observadas en los productos C - 1, C - 2 y C - 3.

En la figura 7 se representan los esquemas de los diagramas de difracción de rayos X de los productos E - 1, E - 2 y E - 3, respectivamente, así como las intensidades relativas observadas.

De los datos de la TABLA XV se aprecia que los tres primeros productos de la serie E presentan líneas de difracción, aunque el número de reflexiones y la intensidad de las mismas disminuye progresivamente, manteniéndose prácticamente inalterables los valores de los espaciados.

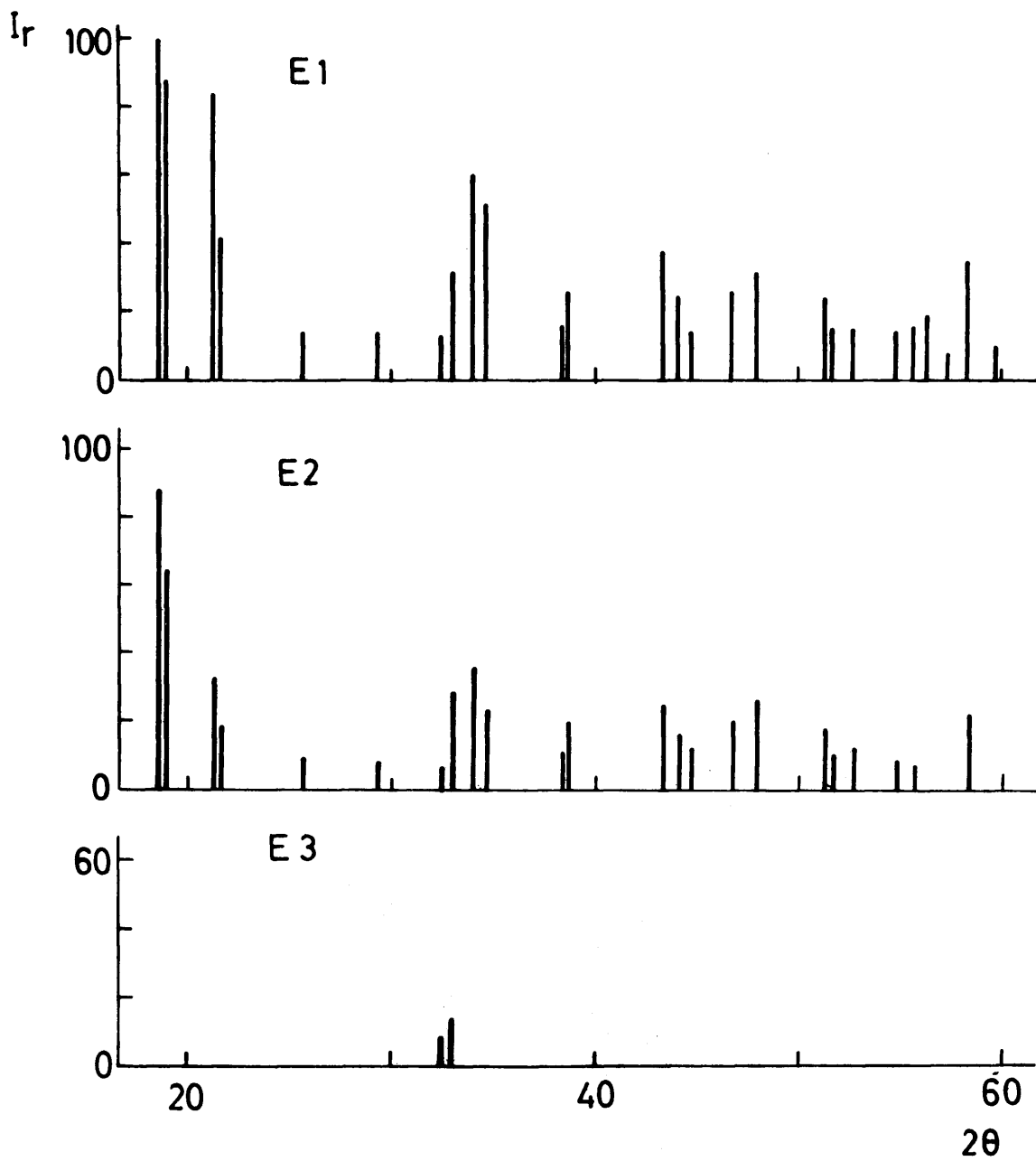


Figura 7.- Esquemas de las líneas de difracción observadas en los productos E - 1, E - 2 y E - 3.

III. a) 3.- Análisis Térmico

En la TABLA XVI se indican los resultados deducidos de las curvas de ATD y ATG del ácido hexaoxotelúrico, realizados en atmósfera de aire. En la figura 8 se representan las curvas de análisis térmico de este compuesto.

Las TABLAS XVII, XVIII, XIX, XX y XXI recogen los resultados de los termogramas obtenidos en productos de las series A, B, C, D y D, respectivamente.

Las representaciones gráficas de las curvas de A.T.G. (expresando la pérdida de peso como tanto por ciento) y A.T.D., se encuentran en las figuras 9 a 16, para los productos representativos de las distintas series.

TABLA XVI

Resultados del análisis termodiferencial y termogravimétrico del ácido hexaoxotelúrico.

<u>Efectos</u>	<u>Temperatura de transformación (°C)</u>
Endotérmico	130 - 215
Exotérmico	390 - 425
Endotérmico	425 - 460
Endotérmico	475 - 490
Exotérmico	495 - 515
Endotérmico	600 - 625
 <u>Escalones</u>	
1	148 - 215
2	215 - 450
3	450 - 485
4	485 - 500
5	500 - 600
6	600 - 650

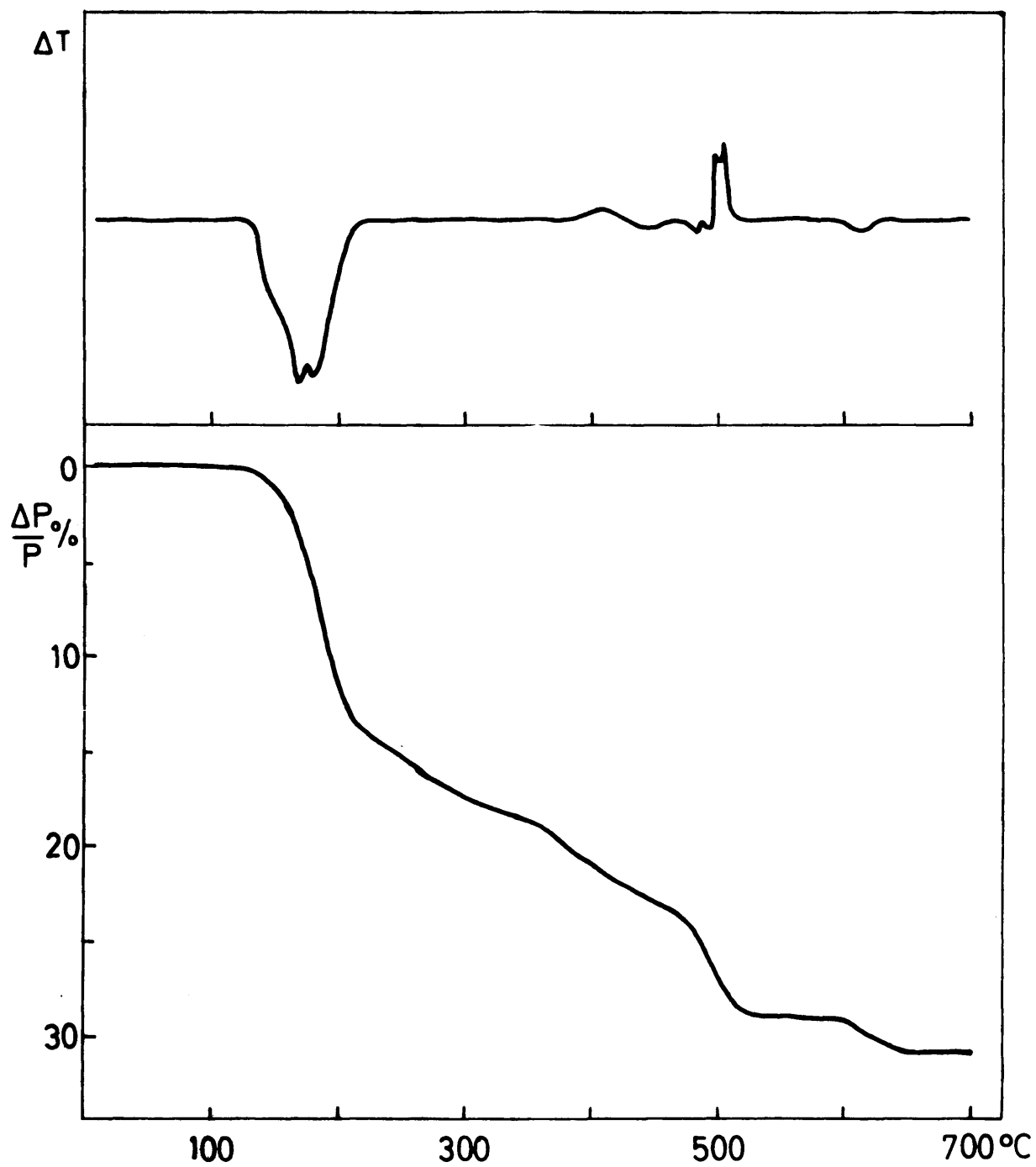


Figura 8.- Curvas de análisis térmico (A.T.D. y A.T.G.) del ácido hexaoxotelúrico.

TABLA XVII

Resultados del análisis térmico de los productos de la serie A

<u>Muestra</u>	<u>A - 1</u>	<u>A - 2</u>	<u>A - 3</u>	<u>A - 4</u>	<u>A - 5</u>
<u>Efectos</u>					
Endotér.	140 - 230	• • • • •	• • • • •	• • • • •	• • • • •
Exotér.	400 - 425	400 - 425	400 - 425	400 - 425	400 - 440
Endotér.	425 - 470	425 - 470	425 - 470	435 - 460	440 - 450
Endotér.	470 - 490	470 - 490	470 - 490	475 - 490	475 - 485
Exotér.	495 - 510	495 - 510	495 - 520	490 - 510	500 - 525
Endotér.	590 - 615	590 - 615	590 - 615	590 - 615	590 - 615
<u>Escalones</u>					
1	160 - 220	160 - 220	• • • • •	• • • • •	• • • • •
2	220 - 400	220 - 400	220 - 400	220 - 400	220 - 400
3	400 - 500	400 - 500	400 - 500	400 - 500	400 - 500
4	500 - 530	500 - 530	500 - 530	500 - 530	500 - 530
5	530 - 600	530 - 600	530 - 600	530 - 600	630 - 600
6	600 - 640	600 - 640	600 - 640	600 - 640	600 - 640

Temperatura de transformación (°C)

TABLA XVIII

Resultados del análisis térmico de los productos de la serie B

<u>Muestra</u>	<u>B - 1</u>	<u>B - 2</u>	<u>B - 3</u>	<u>B - 4</u>	<u>B - 5</u>
<u>Efectos</u>					
Endotér.	140 - 230	140 - 230	140 - 230	140 - 230	• • • • •
Exotér.	400 - 430	400 - 440	400 - 440	400 - 440	400 - 450
Endotér.	430 - 460	440 - 455	440 - 460	440 - 475	450 - 475
Endotér.	475 - 495	475 - 495	470 - 480	475 - 485	475 - 485
Exotér.	500 - 520	500 - 525	500 - 525	500 - 520	500 - 520
Endotér.	600 - 625	600 - 625	600 - 625	600 - 625	600 - 625
<u>Escalones</u>					
1	140 - 225	140 - 225	140 - 210	140 - 210	• • • • •
2	225 - 450	225 - 450	210 - 450	225 - 450	225 - 450
3	450 - 500	450 - 500	450 - 500	450 - 500	450 - 500
4	500 - 540	500 - 540	500 - 540	500 - 540	500 - 540
5	540 - 600	540 - 600	540 - 600	540 - 600	540 - 600
6	600 - 650	600 - 650	600 - 650	600 - 650	600 - 650

TABLA XIX

Resultados del análisis térmico de los productos de la serie C

<u>Muestra</u>	<u>C - 1</u>	<u>C - 2</u>	<u>C - 3</u>	<u>C - 4</u>	<u>C - 5</u>
<u>Efectos</u>					
Endotér.	150 - 225	150 - 225	150 - 180	• • • • •	• • • • •
Exotér.	400 - 440	400 - 430	400 - 425	400 - 425	410 - 425
Endotér.	440 - 460	430 - 475	425 - 475	425 - 470	425 - 470
Endotér.	475 - 490	475 - 490	475 - 490	470 - 480	475 - 490
Exotér	490 - 515	500 - 515	495 - 505	490 - 500	495 - 505
Endotér	600 - 625	600 - 625	600 - 625	600 - 625	600 - 625
<u>Escalones</u>					
1	160 - 210	160 - 210	160 - 210	• • • • •	• • • • •
2	210 - 450	210 - 450	210 - 450	210 - 450	210 - 450
3	450 - 500	450 - 500	450 - 500	450 - 500	450 - 500
4	500 - 550	500 - 550	500 - 550	500 - 550	500 - 550
5	550 - 600	550 - 600	550 - 600	550 - 600	550 - 600
6	600 - 650	600 - 650	600 - 650	600 - 650	600 - 650

TABLA XX

Resultados del análisis térmico de los productos de la serie D

<u>Muestra</u>	<u>D - 1</u>	<u>D - 2</u>	<u>D - 3</u>	<u>D - 4</u>	<u>D - 5</u>
<u>Efectos</u>	<u>Temperatura de transformación (°C).</u>				
Exotér.	400 - 430	400 - 430	400 - 430	400 - 430	400 - 430
Endotér.	430 - 450	430 - 450	430 - 450	430 - 450	430 - 450
Endotér.	475 - 490	475 - 490	475 - 490	475 - 490	475 - 490
Exotér.	500 - 520	500 - 520	500 - 520	500 - 520	500 - 520
Endotér.	600 - 620	600 - 620	600 - 620	600 - 620	600 - 620
<u>Escalones</u>					
1	200 - 425	200 - 425	200 - 425	200 - 425	200 - 425
2	425 - 500	425 - 500	425 - 500	425 - 500	425 - 500
3	500 - 540	500 - 540	500 - 540	500 - 540	500 - 540
4	540 - 600	540 - 600	540 - 600	540 - 600	540 - 600
5	600 - 650	600 - 650	600 - 650	600 - 650	600 - 650

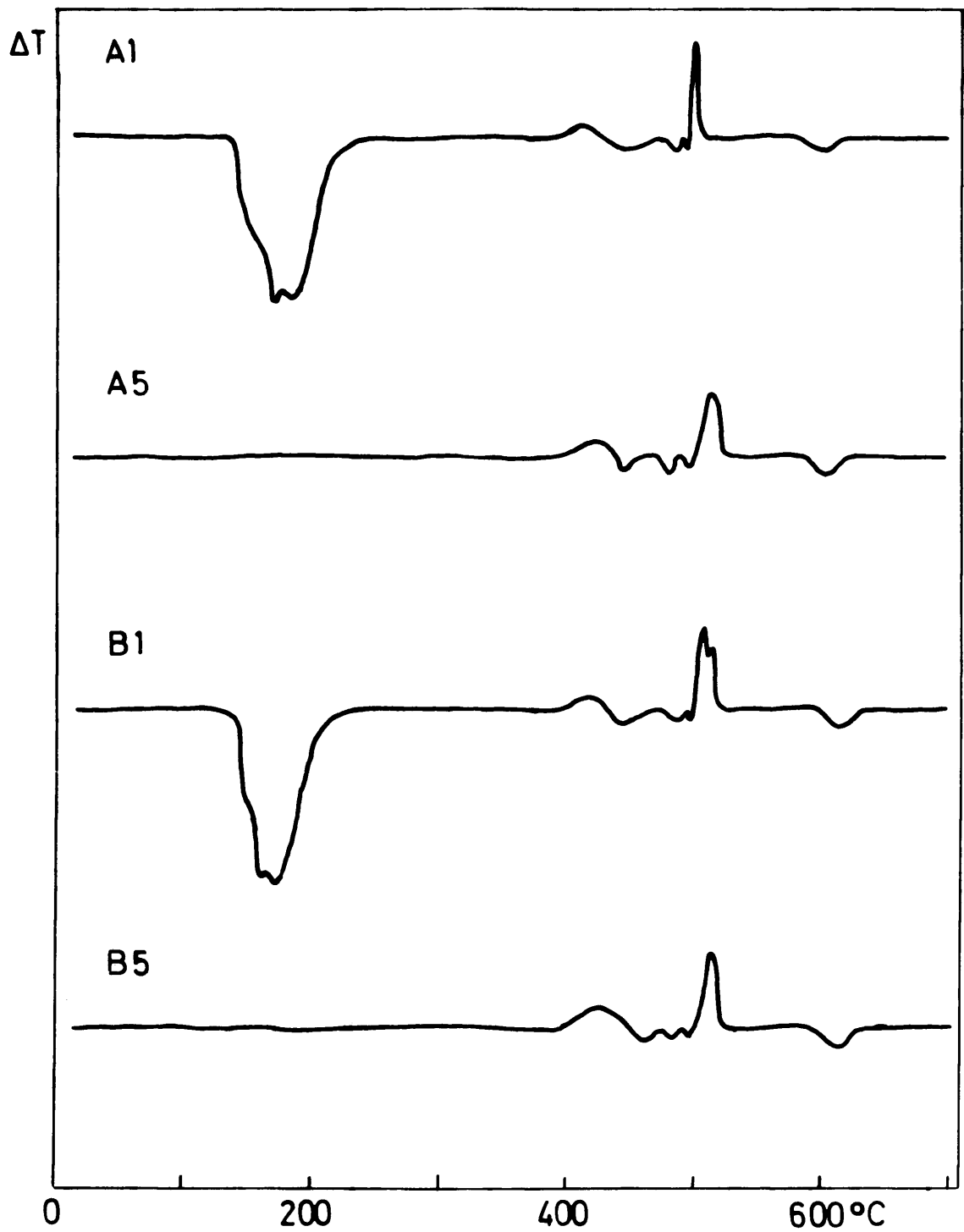


Figura 9.- Curvas de análisis térmico (A.T.D.) de los productos A - 1, A - 5, B - 1 y B - 5.

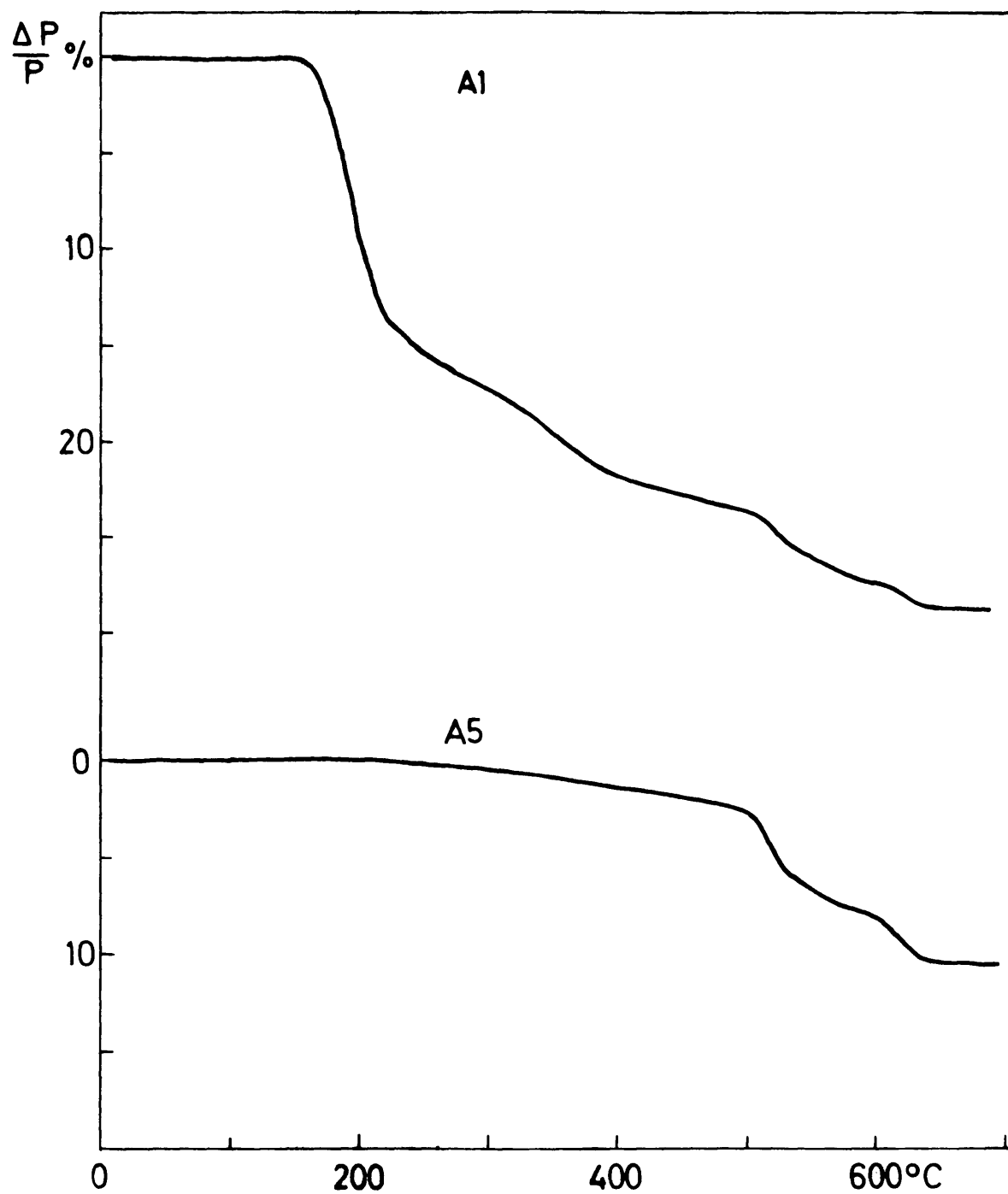


Figura 10.- Curvas de análisis térmico (A.T.G.) de los productos A - 1 y A - 5.

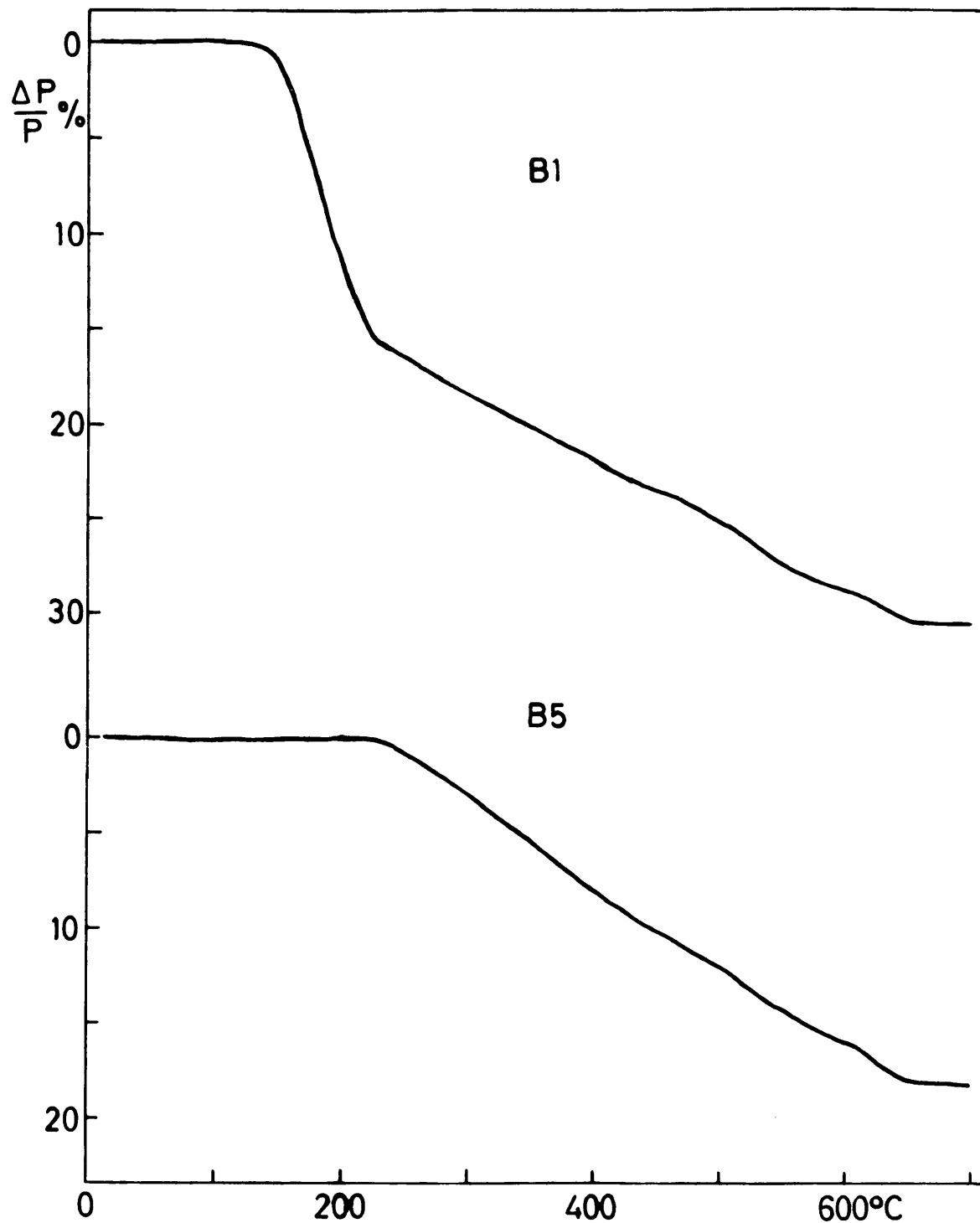


Figura 11.- Curvas de análisis térmico (A.T.G.) de los productos B - 1 y B - 5.

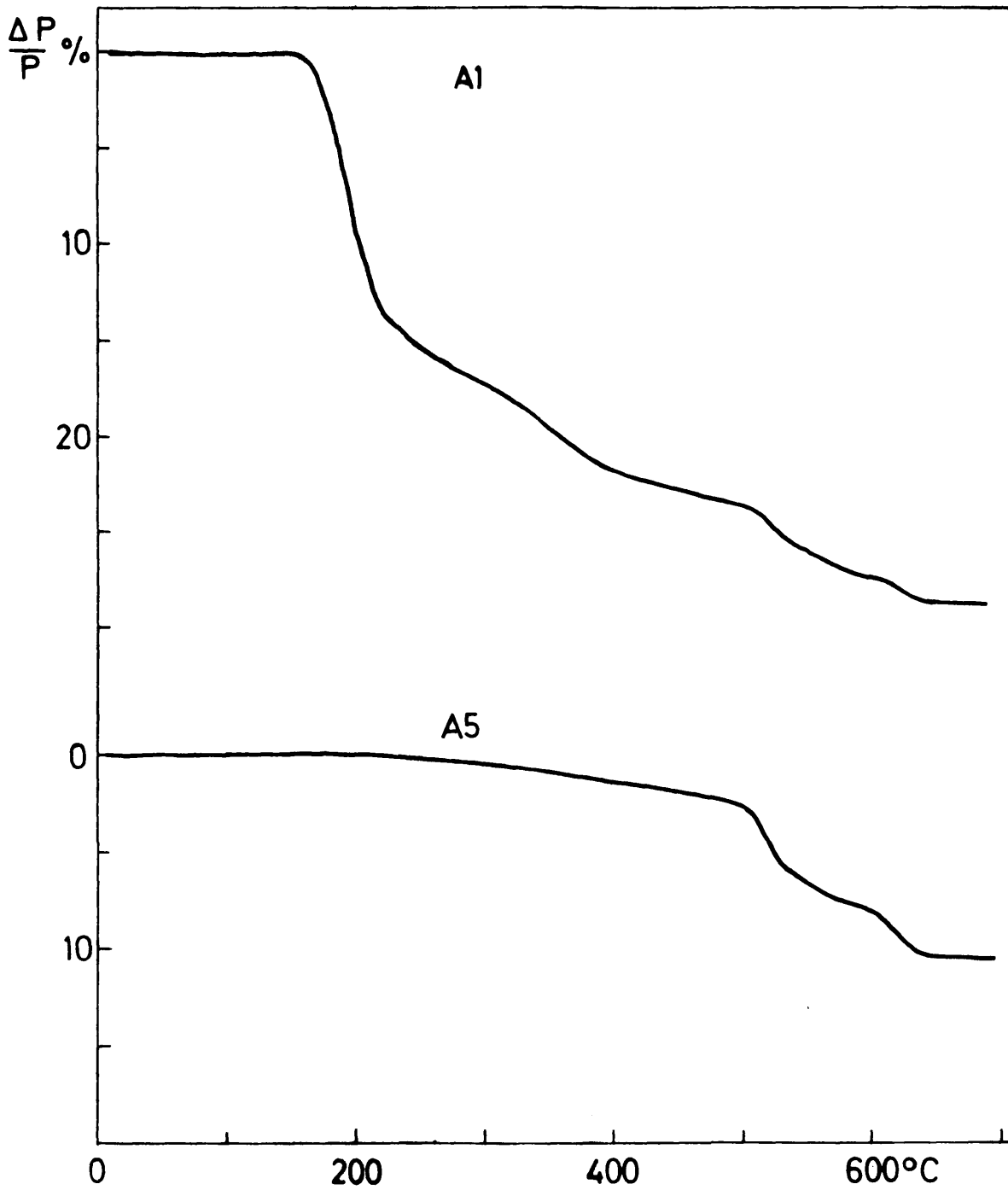


Figura 10.- Curvas de análisis térmico (A.T.G.) de los productos A - 1 y A - 5.

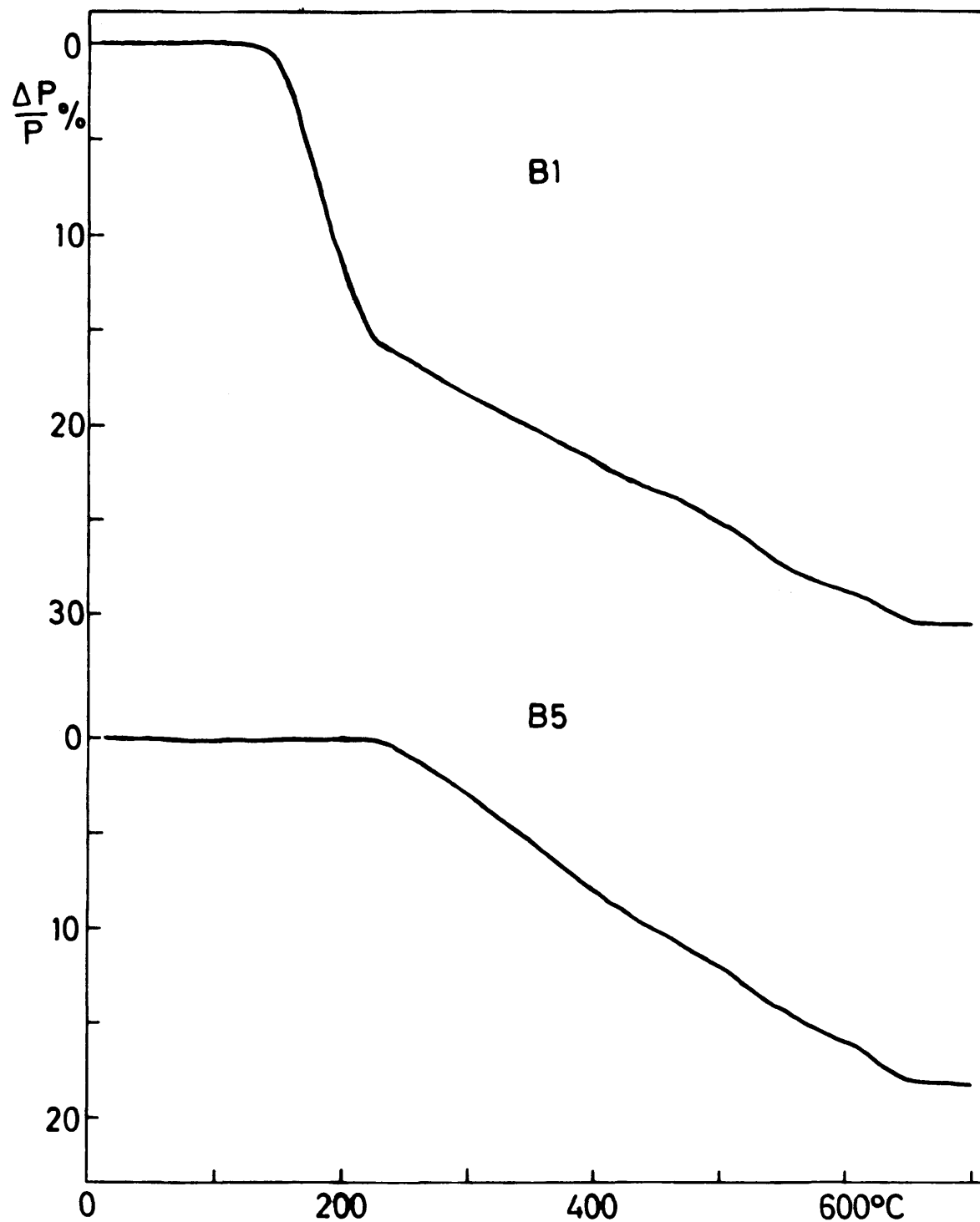


Figura 11.- Curvas de análisis térmico (A.T.G.) de los productos B - 1 y B - 5.

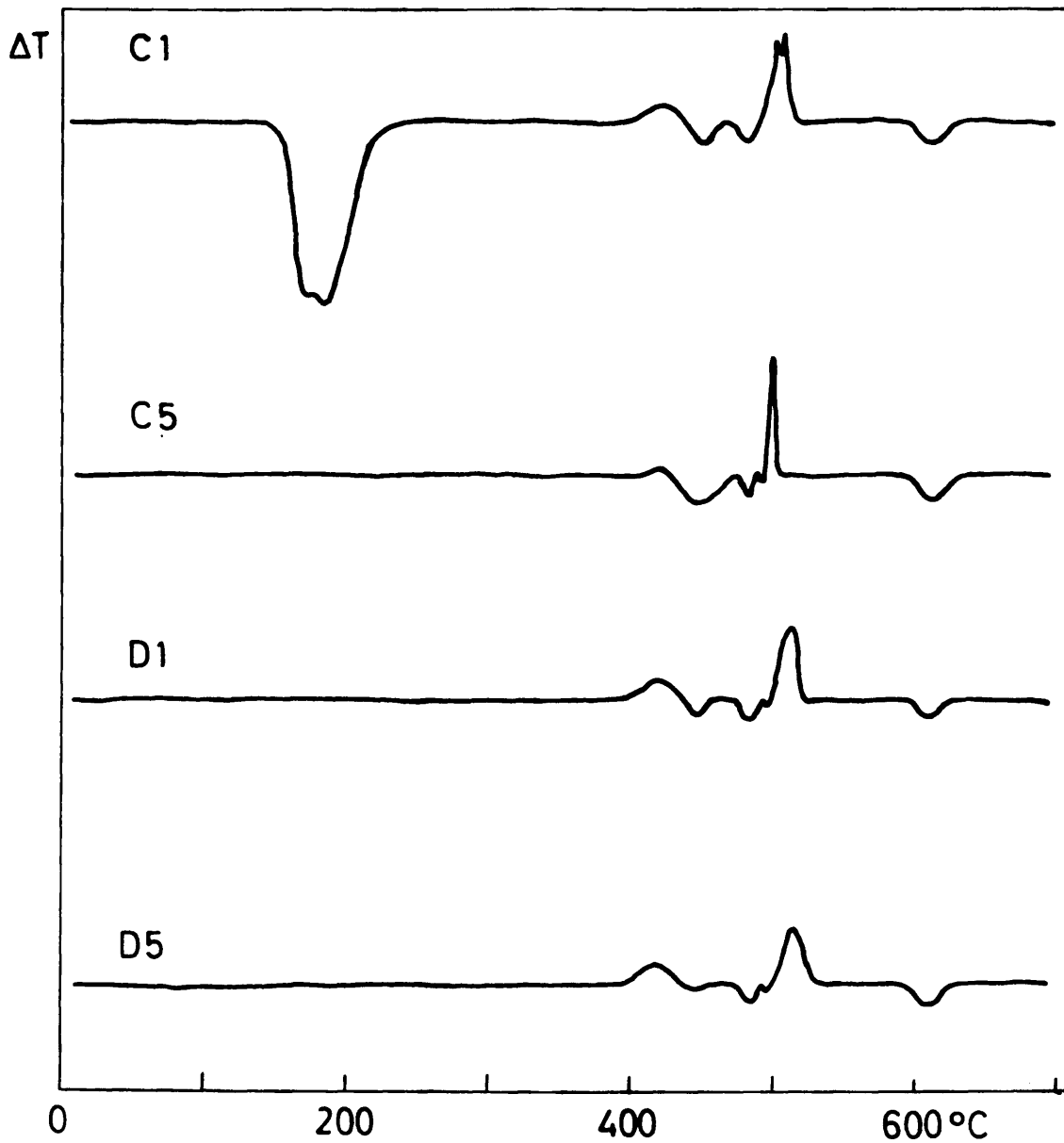


Figura 12.- Curvas de análisis térmico (A.T.D.) de los productos C - 1, C - 5, D - 1 y D - 5.

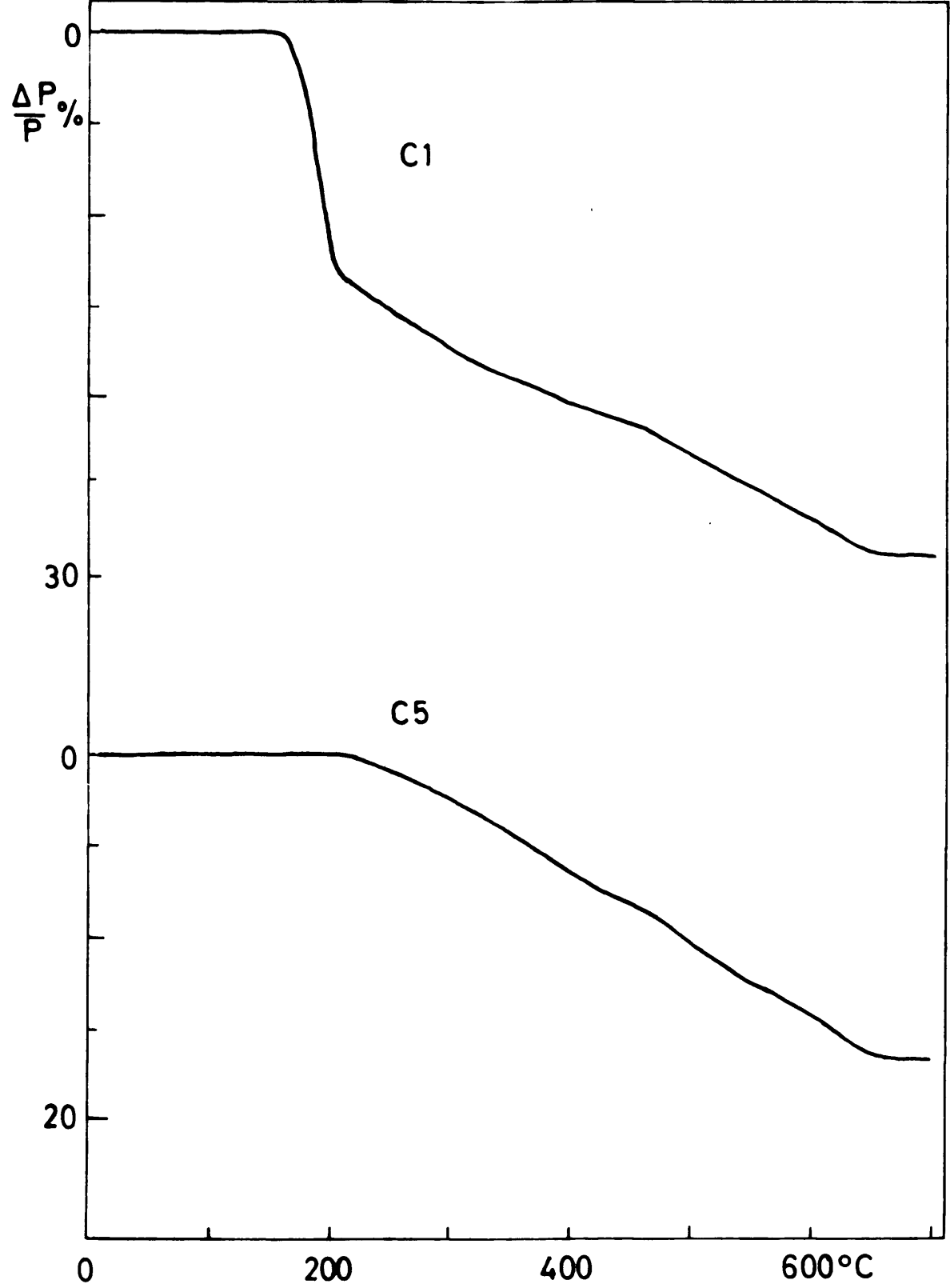


Figura 13.- Curvas de análisis térmico (A.T.G.) de los productos C - 1 y C - 5.

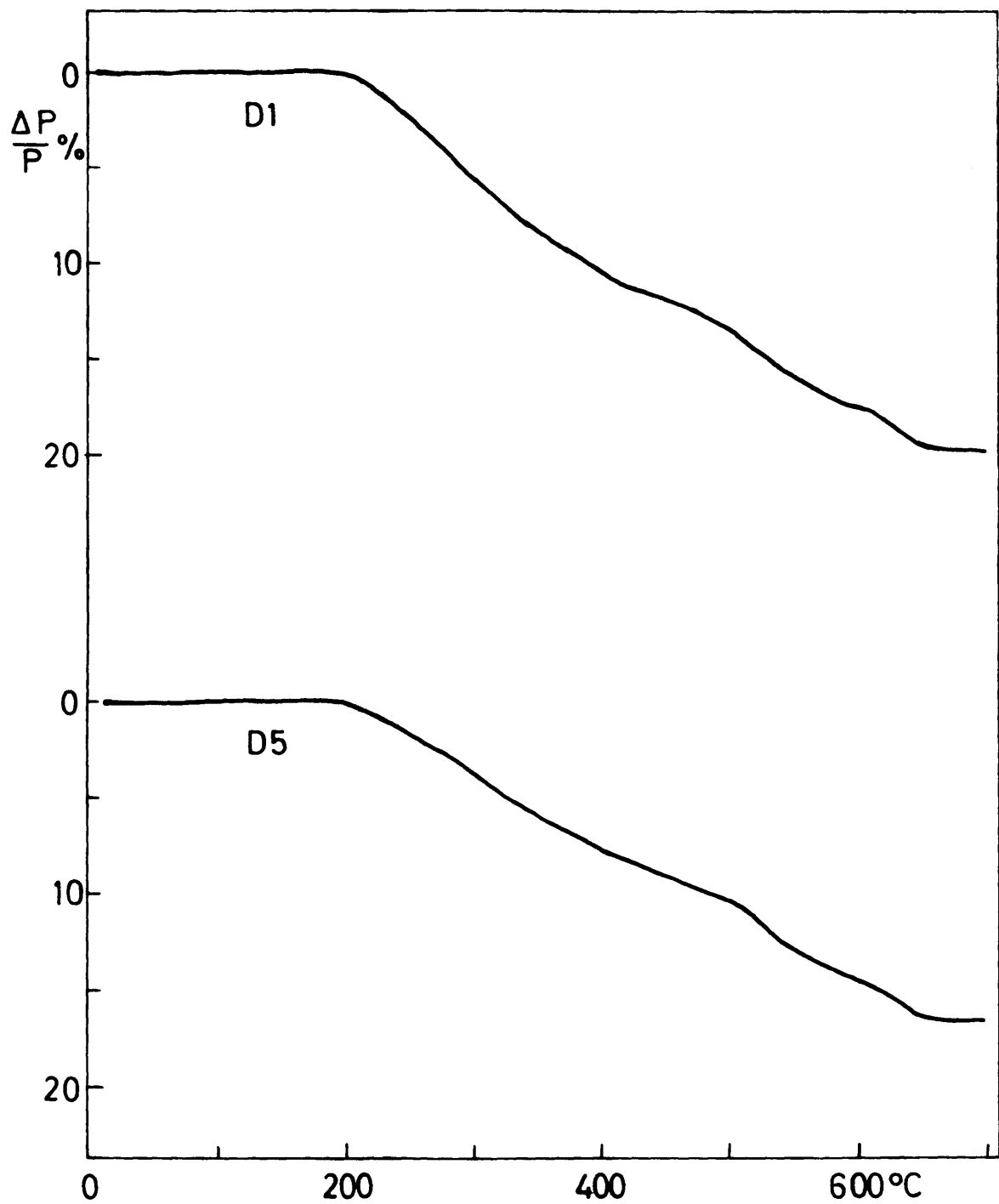


Figura 14.- Curvas de análisis térmico (A.T.G.) de los productos D - 1 y D - 5.

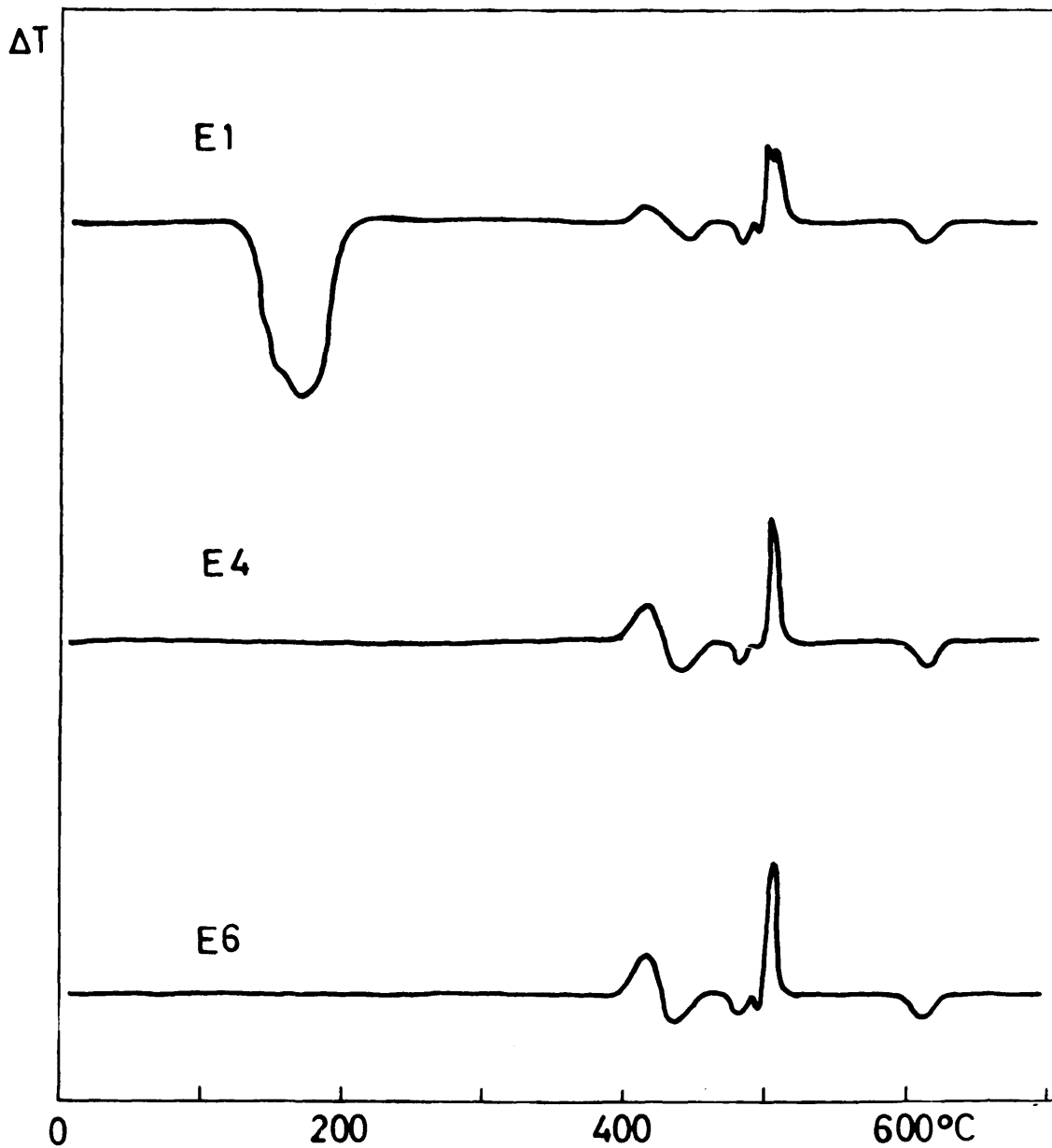


Figura 15.- Curvas de análisis térmico (A.T.D.) de los productos E - 1, E - 4 y E - 6.

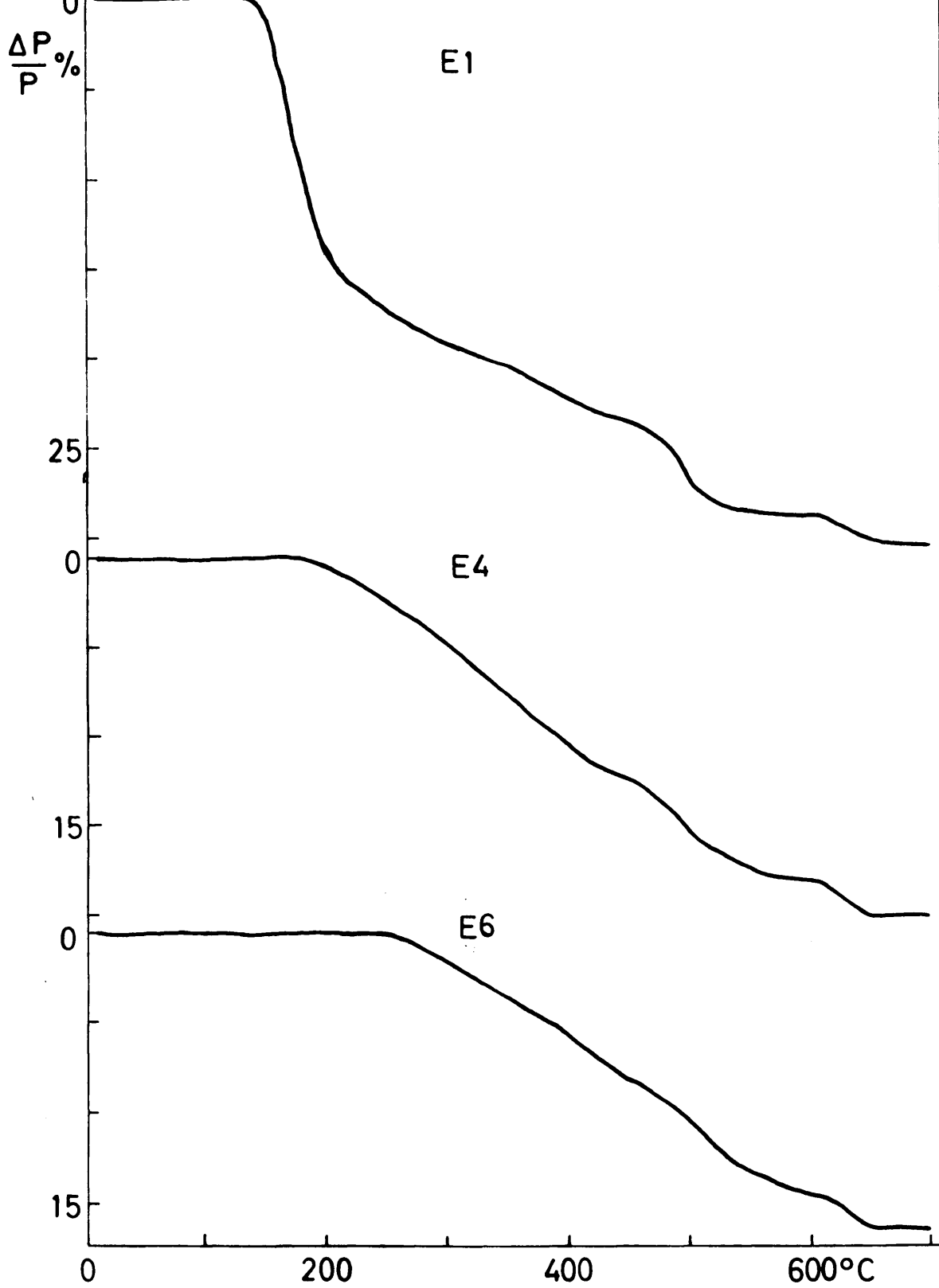


Figura 16.- Curvas de análisis térmico (A.T.G.) de los productos E - 1, E - 4 y E - 6.

III. a) 4.- *Espectroscopía en el infrarrojo.*

En las figuras 17, 18 y 19 se muestran los espectros de infrarrojo de los ácidos hexaoxotelúrico y tetraoxotelúrico y del trióxido de telurio.

En la TABLA XXII se reflejan los números de onda, la intensidad relativa y la asignación de las bandas de absorción de las citadas muestras.

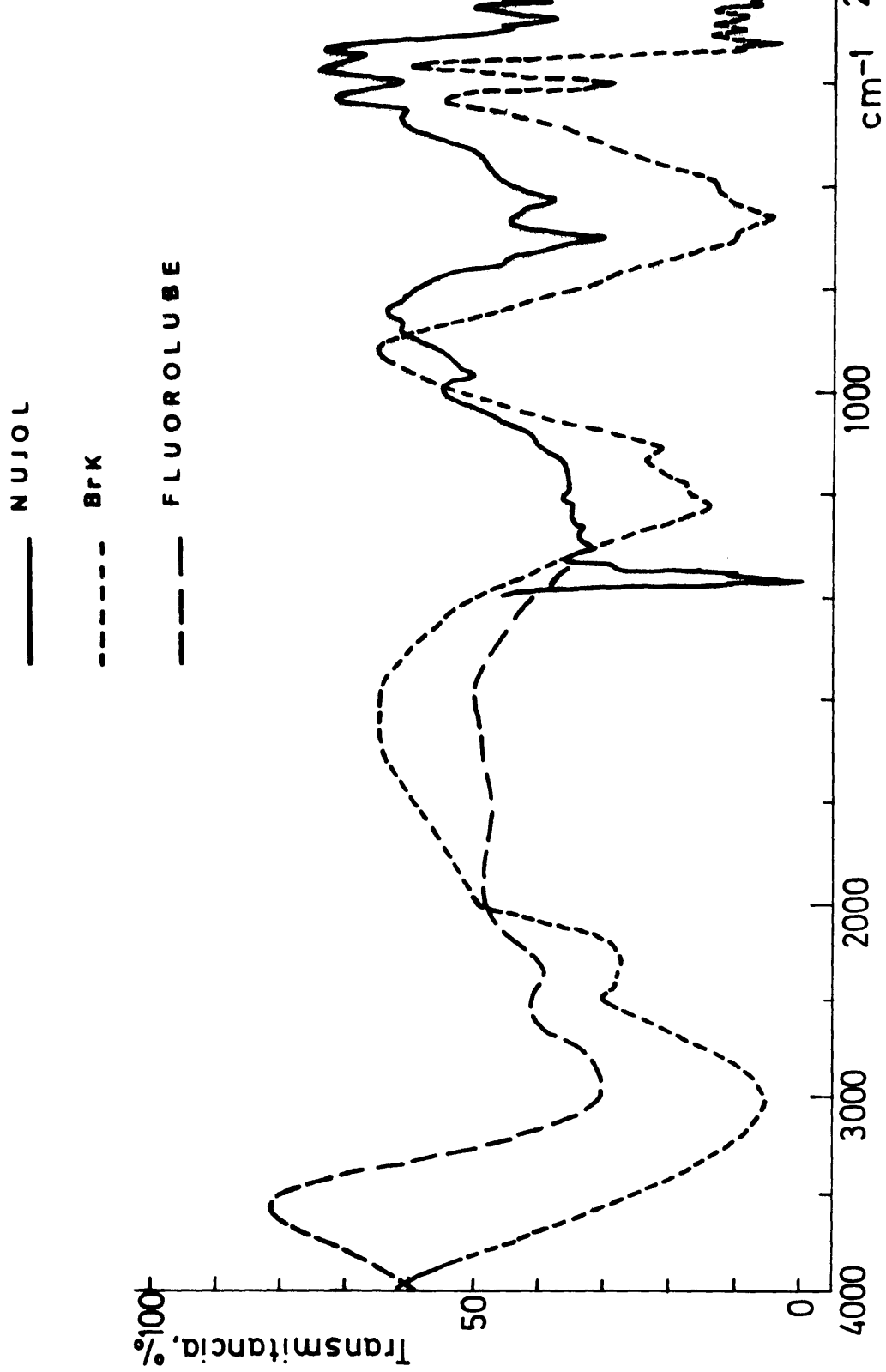


Figura 17.- Espectro de absorción en el infrarrojo de TeO_6H_6 .

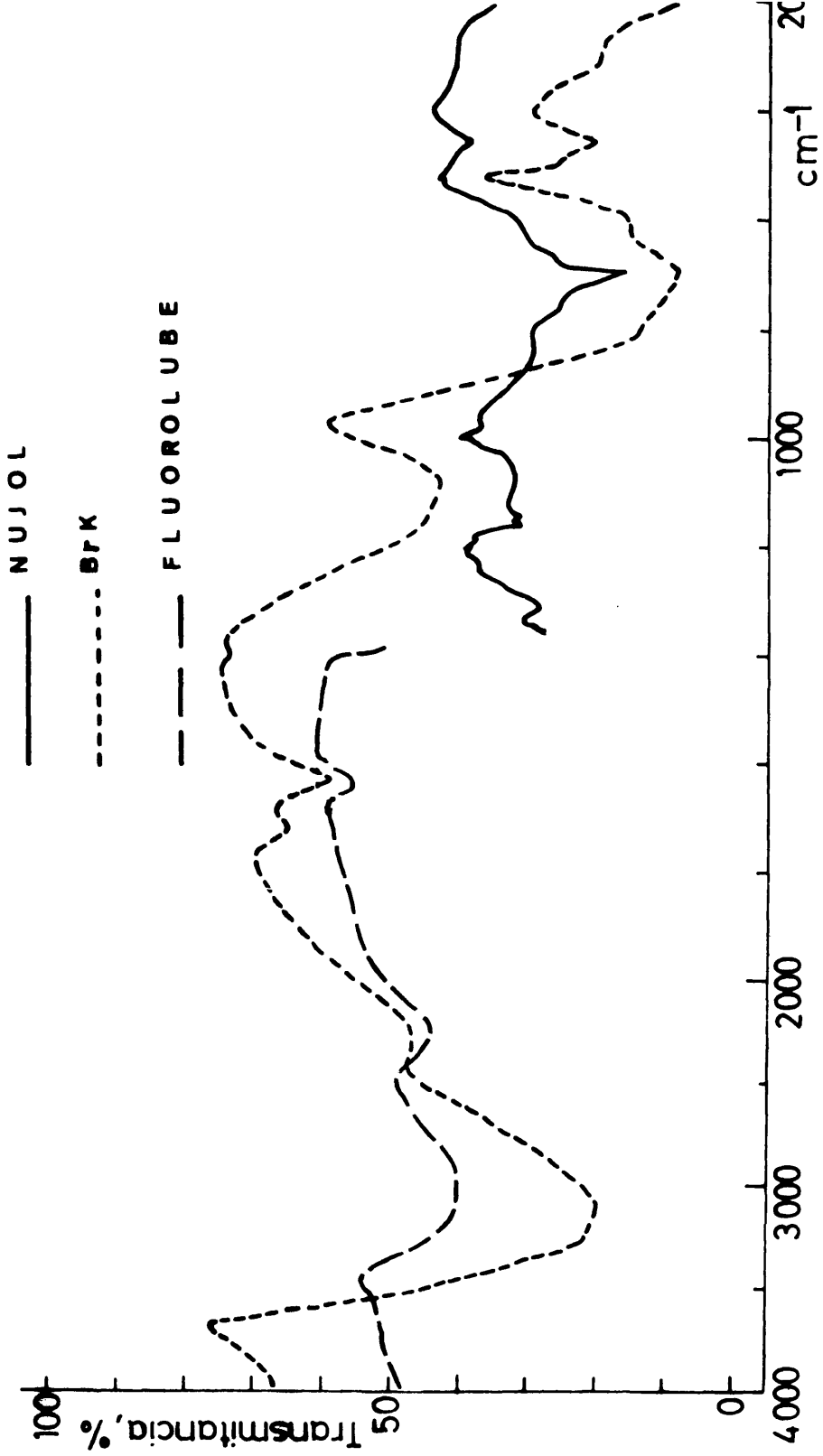


Figura 18.- Espectro de absorción en el infrarrojo del $\text{TeO}_4\text{H}_2 \cdot$

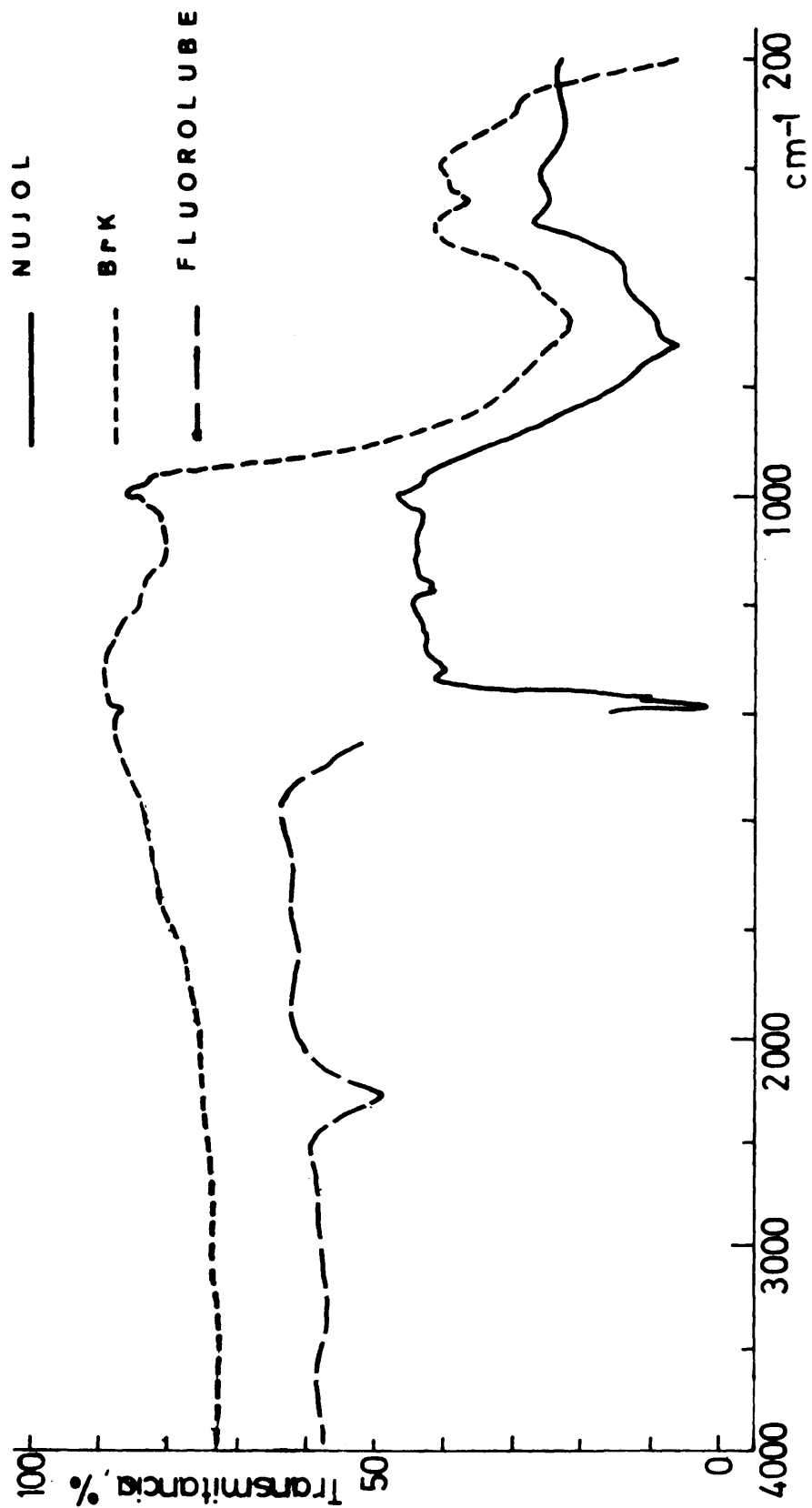


Figura 19.- Espectro de absorción en el infrarrojo del TeO_3 .

TABLA XXII

Números de onda, intensidad de las bandas de absorción y asignación.

TeO ₆ H ₆	TeO ₄ H ₂	TeO ₃	Asignación
3100 (s, b)	3370 (s, b)		$\nu_{\text{O-H}}(\text{H}_2\text{O})$
3100 (s, b)	3200 (s, b)		$\nu_{\text{TeO-H}}$
2360 (m, b) 2306 (sh, b) 2280 (m, b) 2172 (sh)	2360 (m, b)		$2 \epsilon_{\text{Te-O-H}}$
	1712 (w) 1620 (m)		$\delta_{\text{H-O-H}}(\text{H}_2\text{O})$
1222 (s) 1187 (m, sh) 1125 (m)	1190 (sh) 1085 (m, b)		$\delta_{\text{Te-O-H}}$
	875 (w) 830 (m)	885 (w) 835 (m)	$\nu_{\text{Te-O-Te}}$
745 (sh) 717 (s) 680 (sh) 640 (sh) 554 (sh)	830 (m) 690 (s, b) 600 (s, b)	835 (m) 800 (m) 695 (s) 600 (m)	$\nu_{\text{Te-O}}$
409 (m)	450 (m)	445 (m)	$\delta_{\text{O-Te-O}}$
	310 (s)	315 (s)	$\delta_{\text{Te-O-Te}}$

Nota.- vs - muy fuerte; s - fuerte; m - media; w - débil; b - ancha
sh - hombro.

III. a) 5.- *Discusión.*

Composición química y difracción de rayos X

La composición de las diferentes muestras figuran en las TABLAS VI a X expresadas en % Te y en % H₂O total. Para su estudio comparativo es preferible referir la composición a moles por ciento de TeO₃ y H₂O, como aparece en las TABLAS XXIII a XXVII, cuyos valores han sido calculados a partir de los datos extraídos del análisis químico.

TABLA XXIII

Composición molar de los productos de la serie A

<u>Producto</u>	<u>% TeO₃</u>	<u>% H₂O</u>	<u>mol H₂O/mol TeO₃</u>
A - 1	77,5	22,5	2,8
A - 2	89,9	10,1	1,1
A - 3	91,8	8,2	0,9
A - 4	97,0	3,0	0,3
A - 5	98,5	1,5	0,1

TABLA XXIV

Composición molar de los productos de la serie B.

<u>Producto</u>	<u>% TeO₃</u>	<u>% H₂O</u>	<u>mol H₂O/mol TeO₃</u>
B - 1	76,6	23,4	3,0
B - 2	76,9	23,0	2,9
B - 3	78,8	21,2	2,6
B - 4	82,8	17,1	2,0
B - 5	90,5	9,5	1,0

TABLA XXV

Composición molar de los productos de la serie C.

<u>Producto</u>	<u>% TeO₃</u>	<u>% H₂O</u>	<u>mol H₂O/mol TeO₃</u>
C - 1	76,6	21,3	2,6
C - 2	83,9	16,1	1,9
C - 3	88,3	11,7	1,3
C - 4	90,1	9,9	1,1
C - 5	90,7	9,3	1,0

TABLA XXVI

Composición molar de los productos de la serie D.

<u>Producto</u>	<u>% TeO₃</u>	<u>% H₂O</u>	<u>mol H₂O/mol TeO₃</u>
D - 1	88,7	11,3	1,2
D - 2	89,9	10,0	1,1
D - 3	90,3	9,7	1,0
D - 4	91,0	8,9	0,9
D - 5	92,9	7,0	0,7

TABLA XXVII

Composición molar de los productos de la serie E.

<u>Producto</u>	<u>% TeO₃</u>	<u>% H₂O</u>	<u>mol H₂O/mol TeO₃</u>
E - 1	76,5	23,5	3,0
E - 2	76,4	23,5	3,0
E - 3	77,1	22,8	2,9
E - 4	87,3	12,7	1,4
E - 5	90,9	9,0	1,0
E - 6	91,9	8,1	0,9

El examen de los datos de las TABLAS XXII a XXVI indica que la composición molar de los distintos productos varía de límites relativamente estrechos; en unos casos (productos B - 1, E - 1 y E - 2), el tratamiento térmico apenas afecta a la composición inicial, mientras que en otros (producto A - 5), se llega a sustancias prácticamente anhidras.

El ácido tetraoxotelúrico se aísla en todas las series en un intervalo de temperatura comprendido entre 125 y 200 °C (productos A - 2, B - 5, C - 4, C - 5, D - 3 y E - 5). De las distintas preparaciones llevadas a cabo, se deduce que este compuesto se obtiene en óptimas condiciones de estabilidad térmica en la serie C, no variando apenas su composición al aumentar el tiempo de tratamiento. En la serie D, el aumento de la temperatura de tratamiento determina una mayor velocidad en la transformación $\text{TeO}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{TeO}_4\text{H}_2$, obteniéndose este compuesto en un tiempo mínimo de una hora. Las muestras de la serie E varían ampliamente en su composición, resultando así este tratamiento especialmente significativo para estudiar la variación de la composición en la transformación citada y para el estudio de la estructura del ácido tetraoxotelúrico.

Los datos de difracción de rayos X de los distintos materiales permiten caracterizar la naturaleza de las fases presentes en muchos casos, si bien la ausencia de reflexiones en el ácido tetraoxotelúrico, por ejemplo, no puede interpretarse inequívocamente como

falta de cristalinidad, tal como se describe usualmente en la bibliografía. La justificación de este hecho puede encontrarse en el pequeño tamaño de los cristales, menor de 10^{-5} cm, -límite para la obtención de difracción por el método del polvo-, consecuencia derivada del proceso de demolición térmica por el cual se obtiene. También puede venir determinado este carácter amorfo a los rayos X por la historia térmica del sólido (temperatura y duración del tratamiento, velocidad de calentamiento y enfriamiento), -que tiene una gran influencia sobre la estructura y propiedades de la sustancia- originando una estructura desordenada.

Efectos térmicos y cambios de fase

En las TABLAS XXVIII a XXXII se indican los resultados de los termogramas para las distintas series de muestras. La deshidratación se registra de modo análogo en todas las series, de donde se deduce la invariabilidad del proceso con independencia del tratamiento térmico inicial al que han sido sometidas -aunque la pérdida de peso relativa resulte distinta en cada caso- y la forma de las curvas es, esencialmente, la misma. Dos moléculas de agua del ácido hexaoxotelúrico se pierden progresivamente en el tratamiento y en el transcurso del análisis térmico por debajo de 230°C ; entre esta temperatura y 470°C , se observa otro escalón en el termograma que corresponde a la pérdida de la tercera molécula de agua. A continuación, se registran nuevas pérdidas de masa en la muestra, consecuencia de la salida de oxígeno

pudiendo establecerse a partir de estos datos la composición de las distintas fases presentes (87).

En la tabla XXVIII se representan las transformaciones observadas en el producto A - 1, así como su interpretación. En los productos A - 2, A - 3, A - 4 y A - 5, debido al tratamiento térmico a que han sido sometidos, ya no se verifica la primera transformación y solo parcialmente la segunda, manteniéndose las restantes.

Las transformaciones teóricas de los productos de la serie B, son análogas a las descritas anteriormente. Las transformaciones calculadas en las muestras B - 1 y B - 2, son semejantes a las del producto A - 1. En los productos B - 3, B - 4 y B - 5, debido al aumento del tiempo de tratamiento, se parte del ácido metatelúrico mezclado con el ortotelúrico, disminuyendo la proporción de este último a medida que progresa el tratamiento. Solamente en el caso de la muestra B - 5, el producto de partida es ácido metatelúrico, siendo la transformación que se verifica la reseñada en la TABLA XXIX.

En los productos de la serie C no se aprecian variaciones significativas con respecto a los anteriores. En las muestras C - 4 y C - 5, debido al aumento del tiempo del tratamiento, se parte de ácido tetraoxotelúrico y, por tanto, las transformaciones que se verifican en estas dos últimas son semejantes a las de la muestra B - 5. Igualmente se pueden interpretar las transformaciones de las series D y E.

TABLA XXIX

Interpretación de los efectos térmicos observados en las curvas de análisis térmico del producto B - 1

<u>Temperatura de Transformación(°C)</u>	<u>ΔP/P(%)</u>	<u>Naturaleza</u>	<u>Transformación</u>	<u>Rayos X</u>
140 - 225	15,5	2 H ₂ O	TeO ₆ H ₆	Monoclínico, - amorfo
225 - 450	23,5	1 H ₂ O	TeO ₄ H ₂	amorfo
450 - 500	25,2	1/8 O ₂	α-TeO ₃	amorfo
500 - 540	27,0	1/8 O ₂	Te ₄ O ₁₁	Monoclínico
540 - 600	28,7	1/8 O ₂	Te ₂ O ₅	Monoclínico
600 - 650	30,4	1/8 O ₂	Te ₄ O ₉	Ortorrómico
			TeO ₂	Tetragonal

TeO ₄ H ₂	- H ₂ O	-1/8 O ₂	-1/8 O ₂	-1/8 O ₂	TeO _{2,25}	600-650°C
	225-450	450-500	500-540	540-600	TeO _{2,50}	
		TeO ₃	TeO _{2,75}	TeO _{2,50}	TeO _{2,25}	

TABLA XXX

Interpretación de los efectos térmicos observados en las curvas de análisis termico del producto C - 1

<u>Temperatura de Transformación(°C)</u>	<u>Δ P/P(%)</u>	<u>Naturaleza</u>	<u>Transformación</u>	<u>Rayos X</u>
160 - 210	13,5	1,7 H ₂ O	TeO ₆ H ₆ TeO ₄ H ₂	Monoclínico <i>amorfo</i>
210 - 450	21,5	1 H ₂ O	TeO ₄ H ₂ α-TeO ₃	<i>amorfo</i>
450 - 500	23,2	1/8 O ₂	-TeO ₃ Te ₄ O ₁₁	<i>amorfo</i>
500 - 550	25,0	1/8 O ₂	Te ₄ O ₁₁ Te ₂ O ₅	<i>amorfo</i> Monoclínico
550 - 600	26,9	1/8 O ₂	Te ₂ O ₅ Te ₄ O ₉	Monoclínico Ortorrómbico
600 - 650	28,6	1/8 O ₂	Te ₄ O ₉ TeO ₂	Ortorrómbico Tetragonal

TABLA XXXI

Interpretación de los efectos térmicos observados en las curvas de análisis térmico del producto D - 1

<u>Temperatura de Transformación(°C)</u>	<u>Δ P/P(%)</u>	<u>Naturaleza</u>	<u>Transformación</u>	<u>Rayos X</u>
200 - 425	11,3	1,24 H ₂ O	TeO ₄ H ₂	amorfo
425 - 500	13,4	1/8 O ₂	α-TeO ₃	amorfo
500 - 540	15,3	1/8 O ₂	TeO ₄ 11	amorfo
540 - 600	17,3	1/8 O ₂	TeO ₂ 5	Monoclínico
600 - 650	19,4	1/8 O ₂	TeO ₂	Ortorrómico
				Tetragonal

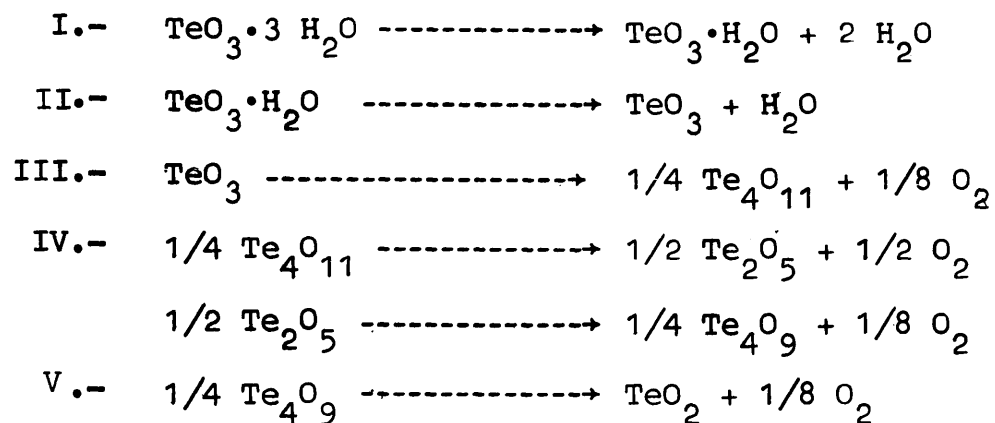
TABLA XXXII

Interpretación de los efectos térmicos observados en las curvas de análisis térmico del producto E - 1

<u>Temperatura de Transformación(°C)</u>	<u>Δ P/P(%)</u>	<u>Naturaleza</u>	<u>Transformación</u>	<u>Rayos X</u>
148 - 215	15,7	2 H ₂ O	TeO ₆ H ₆	Monoclínico amorfo
215 - 450	23,5	1 H ₂ O	TeO ₄ H ₂	amorfo
450 - 485	25,1	1/8 O ₂	α-TeO ₃	amorfo
485 - 500	27,0	1/8 O ₂	Te ₄ O ₁₁	amorfo
500 - 600	28,6	1/8 O ₂	Te ₂ O ₂	Monoclínico Ortorróm
600 - 650	30,3	1/8 O ₂	TeO ₂	Ortorrómico Tetragon.

Las pérdidas de peso que se observan en A.T.G. y los efectos registrados en A.T.D. pueden interpretarse de modo análogo en todas las series, por tanto, nos referimos al primero de los productos de la serie A, A - 1, ya que las variaciones anteriormente descritas no afectan a la naturaleza de las transformaciones, sino solamente a su intervalo de estabilidad.

Las transformaciones determinadas mediante el análisis térmico para el producto A - 1 pueden escribirse esquemáticamente del siguiente modo:



PROCESO I: En él se liberan dos moléculas de agua que corresponden a una pérdida de peso del 15,9%.

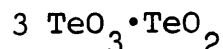
El cambio de pendiente brusco que se observa en el termograma correspondiente, hacia 160° C, caracteriza el comienzo de la reacción. Este hecho pone de manifiesto que el compuesto de partida pierde las dos moléculas de agua rápidamente, alcanzándose su total eliminación hacia 220°C.

En la curva de A.T.D. este primer proceso de deshidratación se visualiza mediante la aparición de un efecto endotérmico, intenso y ancho, entre 140 y 230 °C. Aunque la pérdida de estas moléculas de agua se verifica simultáneamente, como se demuestra en el correspondiente estudio cinético de la deshidratación, se puede observar un desdoblamiento en este efecto a 175°C. Realizando un A.T.D. hasta 230°C a una velocidad de calentamiento inferior (2°/min), se puede apreciar claramente la formación de este desdoblamiento. Calculada la superficie de cada uno de los efectos resulta ser prácticamente igual en ambos y se comprueba que corresponde cada uno a la eliminación de una molécula de agua. La acumulación de estos efectos en el termograma para velocidades más altas de calentamiento, determina que la salida de las dos moléculas de agua se registre mediante un único efecto endotérmico.

PROCESO II: En la curva termogravimétrica correspondiente a esta etapa se registra una variación apreciable de la pendiente entre 220 y 400°C. Este cambio se puede atribuir a la pérdida de la última molécula de agua del compuesto con una variación del peso de la muestra de un 7,9%.

Sin embargo, el escalón observado en A.T.G. es significativamente distinto al anterior, lo cual indica que no solamente se diferencian en su aspecto cinético ambos procesos sino que, además, esta último corresponde a una descomposición térmica no homogénea, al contrario del primero. Resulta claro este hecho por la

tado de oxidación formal de IV, característico del único óxido de telurio IV conocido, TeO_2 . El producto final de este proceso, que se ha formulado anteriormente como Te_4O_{11} , puede escribirse también, en función de los datos analíticos comentados, como una mezcla de óxidos en ambos estados de oxidación:



Conviene hacer constar, sin embargo, que esta fórmula empírica solo es útil a los efectos de representar su estequiometría, pero no representa su constitución, ya que los datos experimentales de que disponemos parecen confirmar que se trata de un compuesto químico definido y no de una mezcla de fases. Por otra parte, la naturaleza de los óxidos que se describen a continuación y cuya estructura ha podido determinarse con precisión, apoyan estas consideraciones.

PROCESO IV: La pérdida de peso global correspondiente a esta etapa de la descomposición es de 4,7% y se registra en un intervalo de temperaturas comprendido entre 500 y 530 °C. El termograma acusa una variación brusca en la pendiente que se atribuye a la eliminación de $1/8$ de mol de oxígeno, formándose un nuevo óxido que se formula como Te_2O_5 . Teniendo en cuenta las mismas observaciones hechas en el proceso anterior, relativas a la variación del estado de oxidación que se registra como consecuencia de la eliminación de oxígeno, podría igualmente escribirse este óxido como mezcla de fases:

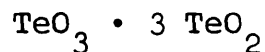


Que representaría únicamente que el 50% de los átomos de telurio se encuentran en el estado de oxidación VI y el 50 % restante de átomos poseerían el estado de oxidación IV. Como se ha mencionado anteriormente, el óxido Te_2O_5 es una especie química definida.

El acusado efecto exotérmico que se registra en A.T.D. debe corresponder a la reorganización de la fase amorfa, Te_4O_{11} , para transformarse en otra más estable, Te_2O_5 , de estructura monoclinica.

El desdoblamiento de este efecto exotérmico hacia el centro del mismo y el cálculo de la pérdida de peso, a partir de los datos aportados por el termograma, que resulta ser de un 2,3%, ha permitido aislar un nuevo óxido, que no se había identificado hasta el momento como producto de la descomposición térmica del ácido hexaoxotelúrico. La fórmula de este compuesto es Te_4O_9 .

El análisis químico y el radiocristalográfico de esta sustancia, confirma plenamente la composición y las características estructurales del mismo. Empleando los supuestos anteriores, con las salvedades mencionadas, se puede representar la fórmula del compuesto como mezcla de óxidos:



De lo anteriormente expuesto puede establecerse de modo inequívoco que la pérdida de peso global (4,7%) que se observa en este intervalo de temperaturas, resulta de la acumulación de dos procesos independientes, de variaciones de peso equivalentes resultado de pérdidas progresivas de 1/8 de mol de oxígeno en ambos casos: el primero de ellos conduce a la formación del Te_2O_5 y el segundo a la formación de Te_4O_9 .

El desdoblamiento del efecto exotérmico se puede asignar, por tanto, a la transformación $\text{Te}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Te}_4\text{O}_9$, teniendo en cuenta que la eliminación de oxígeno produciría un efecto endotérmico, y que éste inmediatamente solapa con la transformación de estructura cristalina, dando lugar a la formación de un compuesto con mayor simetría:

Monoclínico \rightarrow ortorrómbico

PROCESO V: Se verifica entre 600 y 640 °C, correspondiéndole una pérdida de peso de 2,3%.

Esta reacción se manifiesta en la gráfica de A.T.D. por la aparición de un efecto endotérmico que corresponde a la eliminación parcial de óxígeno; consecuentemente a esta eliminación se verifica la reducción total a telurio IV, formándose la fase estable TeO_2 , de estrutura cristalina tetragonal. El compuesto funde hacia

720 °C y, por encima de esta temperatura, se produce una volatilización progresiva del mismo sin que se haya podido caracterizar ningún otro óxido inferior de telurio.

Por lo que respecta a los espectros de absorción en el infrarrojo del ácido hexaoxotelúrico, como se refleja en la TABLA XXII, hacia 3100 cm^{-1} se encuentra el centro de una banda ancha correspondiente a las vibraciones de tensión Te-O-H. Asimismo, en zona de frecuencias inferior, se manifiestan las vibraciones correspondientes a las deformaciones de los enlaces Te-O-H en tres bandas, bastante intensas, situadas a 1222, 1187 y 1125 cm^{-1} . Este conjunto de datos es plenamente concordante con la formulación más generalmente aceptada para el ácido ortotelúrico de $\text{Te}(\text{OH})_6$ (91).

Por otra parte, se observan seis vibraciones de tensión Te-O comprendidas en una amplia zona entre 550 y 750 cm^{-1} .

Finalmente, a bajas frecuencias aparece una única banda de absorción, de intensidad media, a 409 cm^{-1} que puede asignarse a la vibración de deformación O-Te-O.

Las cuatro bandas que se registran a 2360, 2306, 2280 y 2172 cm^{-1} corresponden a los primeros sobretonos de las vibraciones de deformación de los enlaces Te-O-H, anteriormente señalados. Las dos primeras aparecen a frecuencias mucho más bajas de lo que cabía

suponer (dado que los valores esperados serían 2444 y 2374 cm^{-1} aproximadamente), hecho que podría atribuirse a la mayor influencia de los componenetes de bajas frecuencias de las vibraciones de deformación que las originan. La tercera se manifiesta ligeramente por encima de la zona esperada y la cuarta parece determinada por una banda que estaría situada hacia 1090 cm^{-1} , apenas perceptible en el espectro.

El el espectro infrarrojo del ácido tetraoxotelúrico se observa un ensanchamiento relativo en las bandas de absorción de este compuesto con relación a las análogas que aparecen en el ácido hexaóxotelúrico, respondiendo a una propiedad general de las sustancias *amorfas* los rayos X.

La posición de las bandas, tanto las correspondientes a las vibraciones de tensión del enlace Te-O como las de deformación Te-O-H, permite establecer que no hay variación en la simetría ni en la coordinación de los átomos de oxígeno unidos al telurio, manteniéndose, por tanto, una disposición octaédrica regular de aquéllos con respecto a éste tal y como ha quedado descrito anteriormente para el ácido hexaóxotelúrico.

En el aspecto del ácido metatélúrico se manifiesta una primera banda hacia 3370 cm^{-1} , que no tiene correlación con ninguna del ácido hexaóxotelúrico, determinada por la vibración del grupo O-H del agua que parece existir en el compuesto.

Solapada con la banda anterior, se aprecia otra, menos intensa y ancha que su homóloga del ácido hexaoxotelúrico, correspondiente a la vibración de tensión TeO-H, indicativa de uniones O-H en el compuesto pero más débiles, previsiblemente. Esta situación distinta en ambos compuestos podría explicarse admitiendo la existencia de un menor número de uniones Te-O-H en el sólido, semejantes a las mencionadas para Te (OH)₆, o también, suponiendo la existencia de enlaces de hidrógeno de fortaleza media entre los hidrógenos de la molécula de agua y los oxígenos directamente unidos al telurio, no totalmentelineales con el mismo. Los datos hasta ahora expuestos son compatibles con ambos supuestos y no excluyen que puedan darse ambos simultáneamente, aunque el sesundo parece tener base más sólida dada la diferencia de unos 100 cm⁻¹ en la posición de las bandas del ácido hexaoxotelúrico y tetraoxotelúrico, representativa de la menor fortaleza del enlace TeO-H.

En las zonas correspondientes a las vibraciones de deformación del agua se observan dos bandas poco intensas, características en este compuesto, una de intensidad media a 1620 cm⁻¹ y otra más débil a 1712 cm⁻¹; la primera de deformación H-O-H de moléculas de agua casi libres en la estructura y la segunda de idéntica asignación pero de moléculas que interaccionan fuertemente con los átomos de oxígeno de la estructura, por enlaces de hidrógeno, como quedó establecido anteriormente.

Asimismo, se manifiestan dos bandas asignables a la vibración de deformación Te-O-H, relativamente

débiles, en lugar de las tres más intensas del ácido ortotelúrico, a 1190 y 1085 cm^{-1} y un único sobretono correspondiente a la primera de ellas en la zona de frecuencias prevista, a 2360 cm^{-1} . Este hecho registrado por nosotros no concuerda con el descrito por SIEBERT (6) según el cual el sobretono aparece a frecuencias anormalmente altas.

Es significativa la débil intensidad relativa de las bandas ahora señaladas con respecto a las correspondientes del $\text{Te}(\text{OH})_6$. En contraposición a estos resultados, las vibraciones de tensión $\text{Te}-\text{O}$ que se registran en las zonas de menores frecuencias se ven notablemente reforzadas en el ácido tetraoxotelúrico, consecuencia razonable de la posible participación de doble enlace en esta unión. Dada la estructura bien conocida del ácido hexaoxotelúrico no es posible que en él puedan darse enlaces múltiples entre los átomos de telurio y el óxígeno. La aparición de una banda a 830 cm^{-1} es el dato más concluyente en este sentido.

No se observa variación apreciable en la banda de 445 cm^{-1} con relación a la del ácido hexaoxotelúrico, a 450 cm^{-1} , que continúa asignándose a la vibración de deformación $\text{O}-\text{Te}-\text{O}$. Como consecuencia, puede reafirmarse la exacoordinación octaédrica del teluro respecto de los oxígenos en ambos compuestos.

En el espectro del ácido tetraoxotelúrico aparecen bandas, que no han podido ponerse de manifiesto en el hexaoxotelúrico, y que aportan datos muy significativos sobre su supuesta estructura. Una

de ellas se registra a 875 cm^{-1} y puede atribuirse a las vibraciones de tensión TeO-Te y la segunda, en la zona de más bajas frecuencias del espectro, a 310 cm^{-1} , que de finiría las deformaciones de estos enlaces Te-O-Te.

La comparación de los datos espectra les en la región del infrarrojo permite establecer las analogías y las diferencias, ambas muy significativas desde el punto de vista del estudio estructural, existentes entre los dos oxoácidos del telurio conocidos. Por una parte, es posible confirmar la exacoordinación del telurio en ambos compuestos, pudiendo así descartarse una supuesta disposición tetraédrica de los oxígenos alrededor del elemento central, en el tetraoxotelúrico, como ocurre en los oxoácidos y trióxidos de los elementos pre cedentes del grupo, azufre y selenio, siendo, por tanto, más semejante en este aspecto a los elementos de características más acusadamente metálicas del subgrupo VI A, molibdeno y wolframio.

Por otro lado, se pone de manifiesto un fortalecimiento de los enlaces Te-O en el ácido te traoxotelúrico, a la vez que se aprecia una disminución de las bandas correspondientes a las vibraciones en las que están implicados los O-H y su debilitamiento, lo cual permite establecer que la naturaleza de estas uniones es notablemente diferente en ambos compuestos.

La presencia de moléculas de agua *libres*, que proceden de la deshidratación del ácido hexaoxotelúrico, unidas a los átomos de oxígeno de la es

estructura mediante enlaces de hidrógeno de fortaleza media, aportan un elemento de juicio importante para describir la estructura del ácido tetraoxotelúrico.

Finalmente, se pueden registrar las vibraciones representativas de la existencia de enlaces Te-O-Te en este último compuesto, consecuencia lógica de la deshidratación del compuesto de partida por el tratamiento térmico aplicado; los dos grupos OH que mantenían unidos a los átomos de telurio adyacentes por fuertes enlaces de hidrógeno desprenden una molécula de agua quedando un único átomo de oxígeno que actuaría de puente entre los teluros. La unión resultante sería, por tanto, lineal por intervención de orbitales híbridos sp del oxígeno, semioocupados con un electrón, quedando en este átomo otros cuatro electrones en los orbitales atómicos p que podrían cedarse a los orbitales atómicos d, de simetría adecuada, del telurio relativamente estables. Este modelo ratificaría el fortalecimiento de las uniones Te-O en el ácido tetraoxotelúrico. La estructura tridimensional del compuesto puede describirse a partir de estos supuestos plenamente concordantes con los datos experimentales de que disponemos.

El estudio del espectro de absorción del trióxido de telurio puede simplificarse notablemente teniendo en cuenta las deducciones anteriormente expuestas, por las analogías que presenta con el del ácido tetraoxotelúrico.

Se observa la inexistencia de bandas de absorción hasta 835 cm^{-1} , que demuestra la completa de-

saparición de grupos OH y moléculas de agua, presentes en los compuestos anteriores. Estos datos son representativos de que se ha alcanzado la deshidratación total durante el tratamiento térmico.

La posición y el número de bandas que aparecen en el trióxido de telurio son semejantes a las reñadas en el ácido tetraoxotelúrico, aunque la intensidad de las mismas es superior, en general.

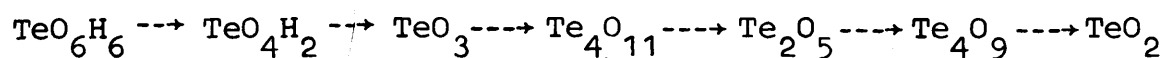
El conjunto de estos datos indica que la estructura de ambas sustancias es básicamente la misma. La diferencia fundamental radica en la existencia de moléculas de agua, en el ácido tetraoxotelúrico, que se situarán en los intersticios de la red tridimensional definida por los átomos de telurio y de oxígeno.

Podría establecerse, por tanto, un modelo estructural para el ácido tetraoxotelúrico y para el trióxido de telurio, compatible con los datos experimentales mencionados, según el cual el trióxido adoptaría una red tipo ScF_3 ó ReO_3 , análogamente a otros elementos metálicos con el mismo estado de oxidación (24). La estructura y la composición del ácido tetraoxotelúrico se describiría admitiendo que las moléculas de agua se encuentran en los intersticios de coordinación 12 con respecto a la red compacta, resultando: $\text{TeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

III. b) IDENTIFICACION DE LAS FASES SOLIDAS DE LA DESCOMPOSICION TERMICA DEL $\text{Te}(\text{OH})_6$

III. b) 1.- Aspecto fenomenológico

El esquema de la descomposición térmica realizada del ácido hexaoxotelúrico monoclinico es el siguiente:



Las pérdidas de peso relativas para cada una de estas etapas, así como los subproductos de la descomposición, se indican en la TABLA XXXIII.

TABLA XXXIII

Pérdidas de peso relativas en cada etapa.

<u>Proceso</u>	<u>Subproducto</u>	<u>$\Delta P/P(\%)$</u>
1	$2\text{H}_2\text{O}$	15,7
2	$1\text{H}_2\text{O}$	23,5
3	$1/8 \text{O}_2$	25,2
4	$1/8 \text{O}_2$	27,0
5	$1/8 \text{O}_2$	28,7
6	$1/8 \text{O}_2$	30,5

Se han caracterizado por análisis térmico las temperaturas de transformación y las pérdidas cuantitativas. Por difracción de rayos X se han identificado los productos obtenidos en la descomposición térmica del ácido ortotelúrico.

Los resultados obtenidos se indican en las TABLAS XXXIV, XXXV y XXXVI.

TABLA XXXIV

Resultados de las curvas de A.T.G.

<u>Pérdidas</u>	<u>Temperatura (°C)</u>	<u>Δ P/P (%)</u>
1	130 - 215	15,7
2	215 - 450	23,5
3	450 - 485	25,2
4	485 - 500	27,0
5	500 - 600	28,7
6	600 - 650	30,5

TABLA XXXVI

Resultados de difracción de rayos X en los productos de la descomposición térmica

<u>Compuesto</u>	<u>Temp. (°C)</u>	<u>d(A) obs</u>	<u>I/Io obs</u>	<u>d(A) bibl.</u>	<u>I/Io bibl.</u>
TeO ₆ H ₆	130	4, 70; 4, 20; 2, 57	3F; 3F; 2F	4, 74; 4, 18; 2, 58	VVS; VVS; VS
TeO ₆ H ₆ +TeO ₄ H ₂	175	4, 75; 4, 18; 2, 09	3F; 3F; F	4, 75; 4, 18; 2, 09	VVS; VVS; S
TeO ₄ H ₂	230	amorfó	amorfó
α-TeO ₃	450	amorfó	amorfó
Te ₄ O ₁₁	490	amorfó	no descrito
Te ₂ O ₅	500	2, 97; 2, 33; 1, 96	F; D; F	2, 98; 2, 34; 1, 97	S; m; m
Te ₄ O ₉	525	4, 20; 2, 97; 2, 38	F; F; D	4, 10; 2, 97; 2, 38	S; S; S
TeO ₂	625	4, 28; 3, 63; 2, 23	3F; 2F; F	4, 27; 3, 53; 2, 29	VW; W; WVS

TABLA XXXV

Interpretación de los resultados de las curvas de A.T.D.

<u>Efectos</u>	<u>Temperatura (°C)</u>	<u>Transformación</u>	<u>Pérdida</u>	<u>Rayos X</u>
Endotér.	130 - 215	$\text{TeO}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{TeO}_4\text{H}_2$	2 H_2O	Monoclínico \rightarrow amorfo
Exotér.	390 - 425	$\text{TeO}_4\text{H}_2 \rightarrow \text{TeO}_3\text{-}\alpha$	1 H_2O	amorfo \rightarrow amorfo
Endotér.	425 - 460			amorfo \rightarrow amorfo
Endotér.	465 - 490	$\alpha\text{-TeO}_3 \rightarrow \text{TeO}_{411}$	1/8 O_2	amorfo \rightarrow amorfo
Exotér.	495 - 515	$\text{TeO}_{411} \rightarrow \text{TeO}_{25}$ \downarrow TeO_{49}	1/8 O_2	amorfo \rightarrow Monoclínico Ortorrómico
Endotér	600 - 625			$\text{TeO}_9 \rightarrow \text{TeO}_2$

Igualmente, se han determinado cuantitativamente las pérdidas de peso preparando muestras en crisoles independientes y realizando el tratamiento térmico en hornos -como se ha descrito anteriormente-, a la misma velocidad de calentamiento que el análisis térmico.

Los resultados obtenidos se expresan en la TABLA XXXVII.

TABLA XXXVII

Resultados de la descomposición térmica en muestras independientes

<u>Compuesto</u>	<u>Temperatura de transformación (°C)</u>	<u>$\Delta P/P$ exp. (%)</u>	<u>$\Delta P/P$ teor. (%)</u>	<u>Fases Presentes</u>	<u>Formula Asignada</u>
TeO_6H_6	130	0,5	...	TeO_6H_6	...
$\text{TeO}_6\text{H}_6 + \text{TeO}_4\text{H}_2$	175	2,0	...	$\text{TeO}_6\text{H}_6 + \text{TeO}_4\text{H}_2$...
TeO_4H_2	230	16,0	15,7	TeO_4H_2	...
α - TeO_3	450	23,9	23,5	α - TeO_3	...
$\text{TeO}_{2,75}$	490	25,4	25,2	$3\text{TeO}_3 \cdot \text{TeO}_2$	$\text{TeO}_{4,11}$
$\text{TeO}_{2,50}$	500	27,0	27,0	$\text{TeO}_3 \cdot \text{TeO}_2$	$\text{TeO}_{2,5}$
$\text{TeO}_{2,25}$	525	29,0	28,7	$\text{TeO}_3 \cdot 3\text{TeO}_2$	$\text{TeO}_{4,9}$
TeO_2	625	30,6	30,5	TeO_2	...

III. b) 2.- Caracterización de las fases presentes.

a) TeO_4H_2

Análisis químico:

	<u>Teórico</u>	<u>Obtenido</u>
% Te	65,92	65,80
% O	33,05	32,10 (por descomposición térmica)

Densidad:

Se ha utilizado el método picnométrico para sólidos. El disolvente empleado ha sido tetracloruro de carbono y se han realizado las medidas a 25°C (83).

Asimismo, se ha empleado el método picnométrico por inmersión en tetracloruro de carbono.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

	<u>Picnómetro de sólidos</u>	<u>Picnómetro de inmersión</u>
D (g/cm ³)	5,2	5,3

A.T.D.:

La pérdida de la molécula de agua del ácido metatelúrico se verifica a partir de 215°C, si bien en

el A.T.D. no se refleja este efecto endotérmico. Este hecho podría deberse a que la salida de los grupos OH se solapa con la transformación $\text{meta} \rightarrow \alpha \text{-TeO}_3$, como se aprecia al término de este proceso con la aparición de un efecto exotérmico, acompañado de otro endotérmico, entre 390 y 460°C.

Efecto exotérmico : 390 - 425 Transformación $\text{meta} \rightarrow \alpha \text{-TeO}_3$
Efecto endotérmico: 425 - 460 Pérdida de grupos OH iniciándose la pérdida de Oxígeno.
Efecto endotérmico: 475 - 490 Pérdida de Oxígeno y formación Te_4O_{11}
Efecto exotérmico : 495 - 515 Formación de Te_2O_5 y Te_4O_9
Efecto endotérmico: Pérdida de Oxígeno y formación de TeO_2
Efecto endotérmico: Fusión de TeO_2

A.T.G.:

Escalón 1: 215 - 450°C Pérdida de Agua
Escalón 2: 450 - 485°C Pérdida de Oxígeno
Escalón 3: 485 - 500°C Pérdida de Oxígeno
Escalón 4: 500 - 600°C Pérdida de Oxígeno
Escalón 5: 600 - 650°C Pérdida de Oxígeno

Estos resultados se representan en la figura 20.

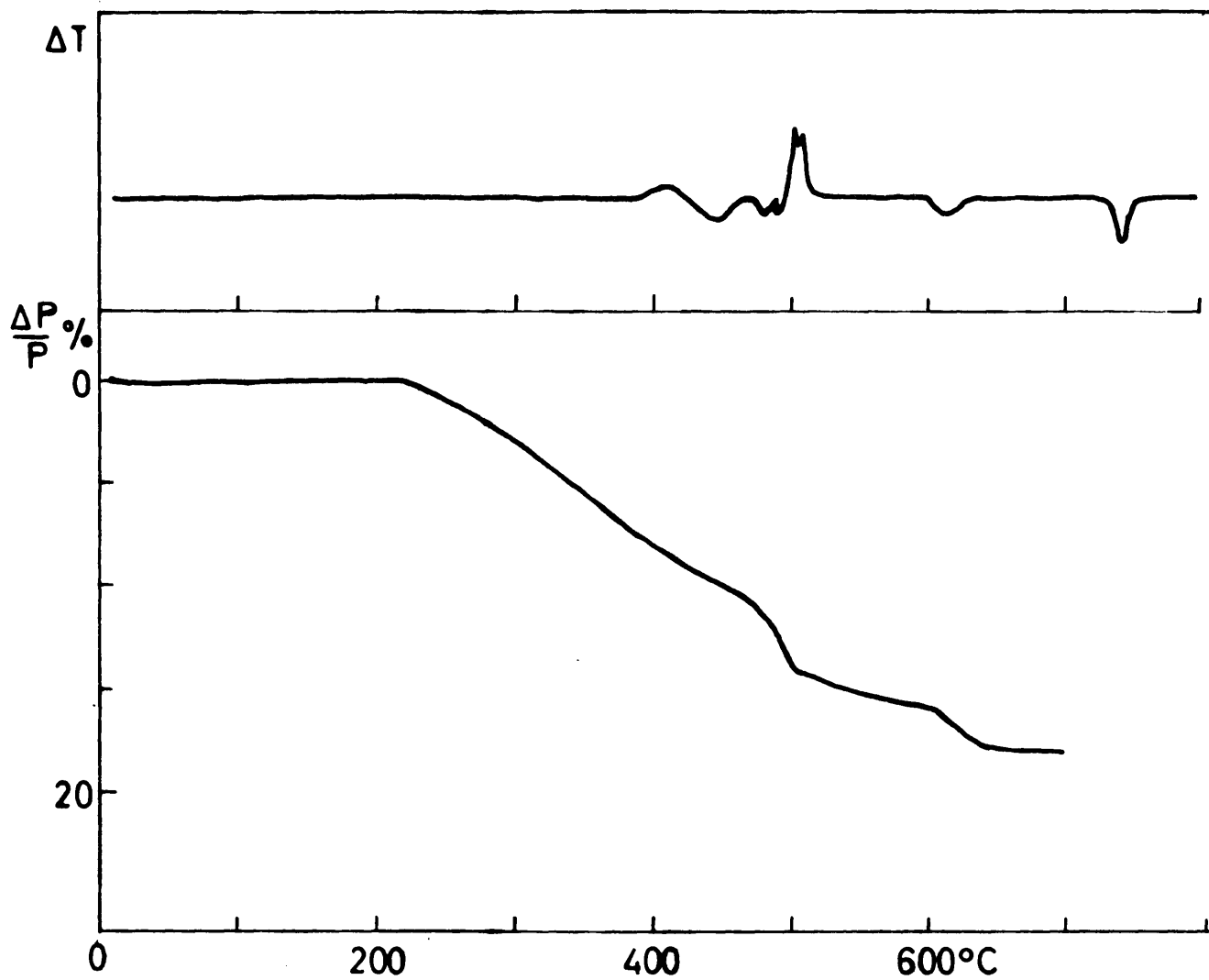


Figura 20.- Curvas de análisis térmico (A.T.D. y A.T.G.) del ácido tetraoxotelúrico.

El producto de partida que corresponde al ácido metatelúrico es blanco, *amorfo* y estable hasta los 230°C. A partir de esta temperatura se transforma en un sólido amarillo, también *amorfo*, estable hasta los 400°C que se identifica como $\text{TeO}_3 - \alpha$. A 480°C este óxido se transforma en un sólido *amorfo*, también amarillo, estable hasta los 490°C que corresponde al Te_4O_{11} . A 490°C se obtiene un sólido amarillo, cristalino, Te_2O_5 , estable hasta 500°C en que origina un nuevo compuesto, Te_4O_9 , cristalino, blanco ligeramente amarillento que a temperatura superior a 600°C se transforma en TeO_2 , blanco, cristalino y estable hasta 730°C en que se alcanza su temperatura de fusión.

Difracción de rayos X:

No se observa ninguna línea visible en el diagrama de polvo. Por tanto, corresponde a una estructura *amorfa* a los rayos X.

Espectroscopía en el I.R.:

Las principales bandas de absorción se encuentran reflejadas en la TABLA XXII.

Microscopía Electrónica:

Los resultados de difracción de rayos X para el ácido tetraoxotelúrico nos indica que se trata de una sustancia *amorfa*; sin embargo, la difracción de electrones pone de manifiesto una estructura cristalina. Este

hecho, puede atribuirse a que los microcristales del ácido tetraoxotelúrico tengan un tamaño inferior al límite que se considera mínimo, en el método del polvo, para la aplicación de dicha técnica.

Con objeto de obtener una información global sobre la morfología de los agregados cristalinos, la muestra se observó en campos diversos, seleccionando varias áreas representativas que fueron fotografiadas a gran aumento. Con el fin de conseguir los datos necesarios sobre la estructura de los microcristales se realizaron una serie de diagramas de difracción de electrones.

Se presentan una serie de fotografías representativas de los aspectos característicos de las muestras, especialmente referidos a la influencia de la historia térmica sobre la morfología.

Los diagramas correspondientes a las muestras preparadas por tratamiento acumulativo son sensiblemente más nítidos que los determinados para las muestras de otras series, en los que generalmente aparecen agregados microcristalinos. Es frecuente en estos últimos la formación de microcristales de gran espesor sobre los cuales no es posible realizar la difracción de electrones.

La constante de cámara, K , del microscopio utilizado en la difracción de electrones se ha determinado empleando como patrón un diagrama de MoO_3 . Con

los valores de $r_{(\text{mm})} = D/2$ (mm), medidos sobre el diagrama del MoO_3 y los de d (Å) tomados de las fichas de A.S.T.M., se ha calculado K . El valor, para las condiciones experimentales utilizadas, ha resultado ser de 23,6.

En las figuras A, B, C, D y F se representan las microfotografías y la difracción de electrones de un conjunto de muestras.

En la figura G está representada la red recíproca a partir del diagrama de difracción, de la figura E, sobre la base de una simetría hexagonal, correspondiendo al plano a^*b^* , supuesto que el haz de electrones incidiría en la dirección del eje c .

109

A continuación se indican los datos de difracción de electrones de la muestra estudiada:

<u>Nº</u>	<u>D (mm)</u>	<u>D/2 = r (mm)</u>	<u>d (Å)</u>	<u>h k l</u>
1	8,20	4,10	3,57	100,010 1 $\bar{1}$ 0,1 $\bar{1}$ 0
2	14,34	7,18	2,27	110,2 $\bar{1}$ 0
3	16,50	8,25	1,97	020,2 $\bar{2}$ 0 200
4	21,80	10,90	1,49	120,2 $\bar{3}$ 0 3 $\bar{1}$ 0,1 $\bar{3}$ 0
5	24,85	12,43	1,31	030,3 $\bar{3}$ 0 300
6	28,30	14,15	1,15	220,4 $\bar{2}$ 0 2 $\bar{4}$ 0
7	29,40	14,70	1,10	130,1 $\bar{3}$ 0 4 $\bar{1}$ 0

Los parametros a y b tienen el siguiente valor:

$$a = b = 4,54 \text{ Å}$$



Figura A.- Microfotografía de una muestra de TeO_4H_2 de la serie C (10.000 aumentos).

Se observa la morfología de gruesos microcristales que, como consecuencia de su espesor, no producen difracción.

00598



Figura B.- Microfotografía de una muestra de TeO_4H_2 de la serie E.
(40.000 aumentos).

Este agregado cristalino presenta una morfología laminar característica.

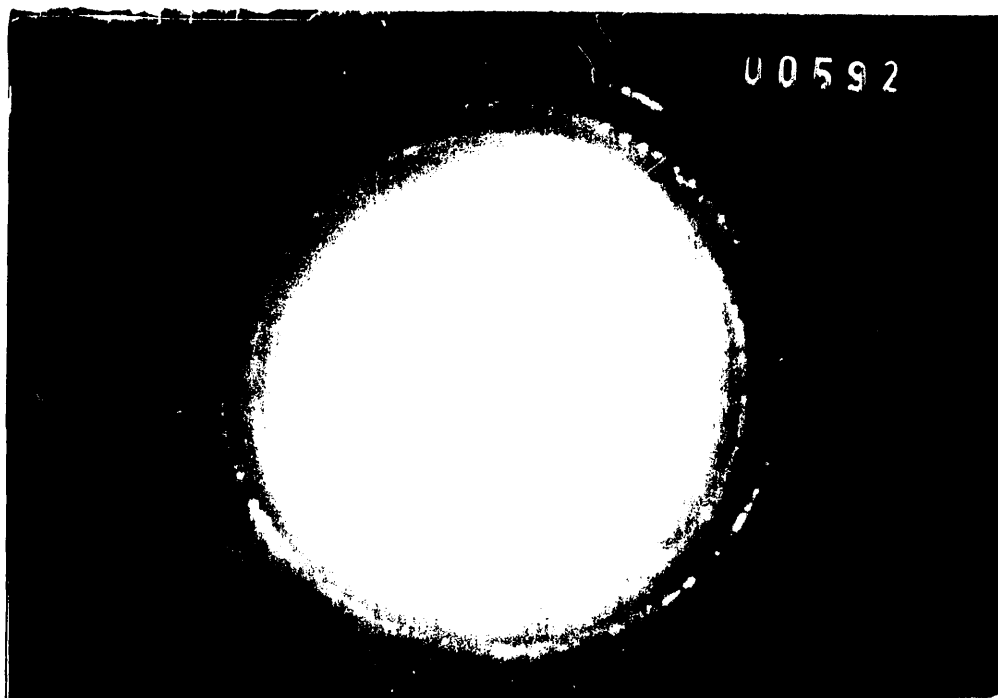


Figura C.- Diagrama de difracción de electrones de la muestra de la fi
gura B.

La difracción hacia el centro del cristal origina anillos caraterísti-
cos de materiales policristalinos, sobre los cuales se pueden realizar
medidas de los espaciados interreticulares.

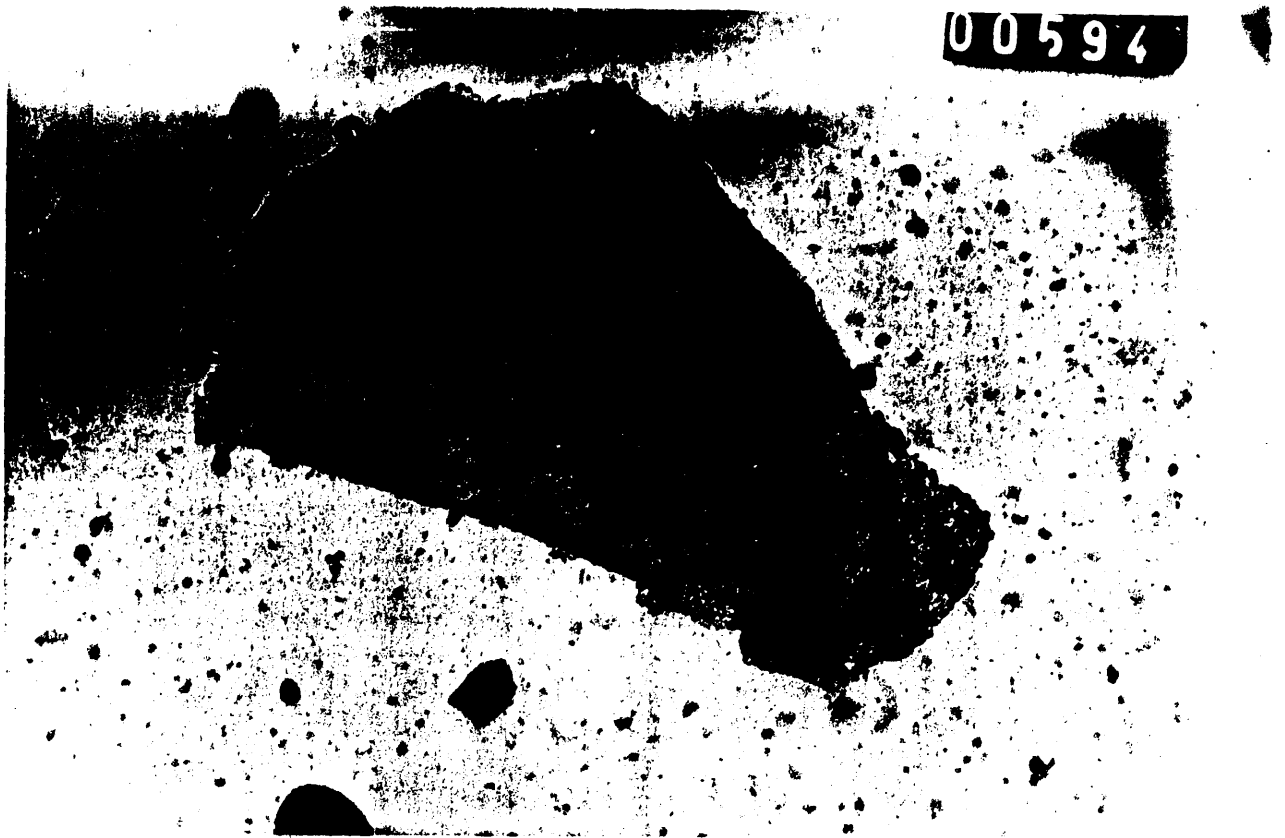


Figura D.- Microfotografía de una muestra de la serie E (40.000 aumentos).

Este cristal de apariencia laminar produce diagramas nítidos de los que se pueden deducir los parámetros reticulares.

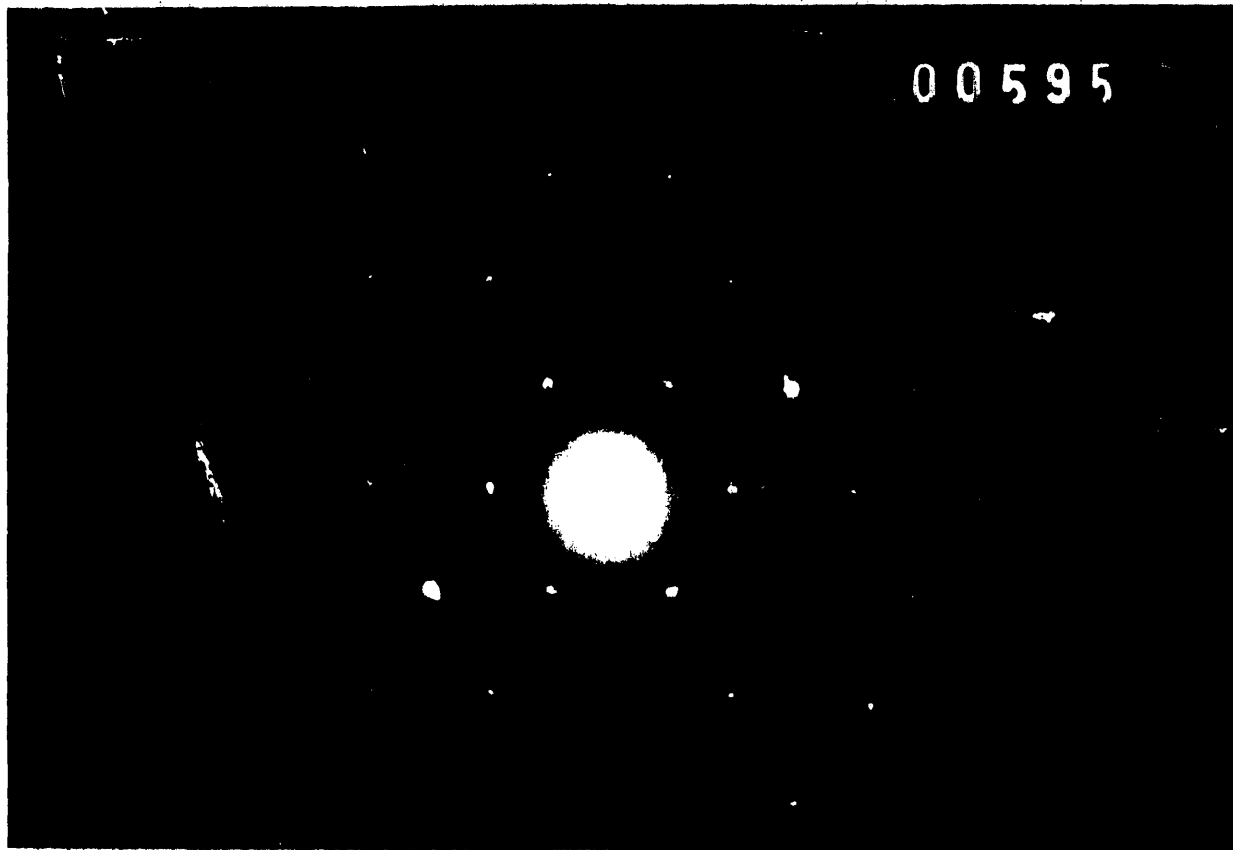


Figura E.- Diagrama de difracción de electrones de la muestra de la fi
gura D.

Sobre la placa original han podido medirse 45 puntos de difracción.

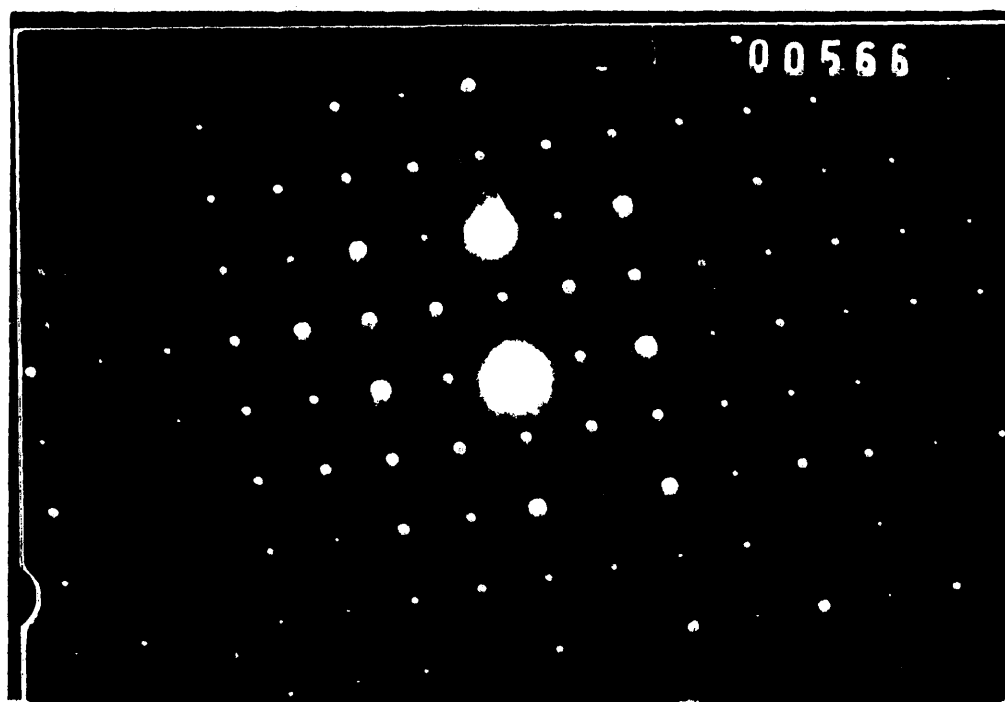


Figura F.- Diagrama de difracción de electrones del MoO_3 .

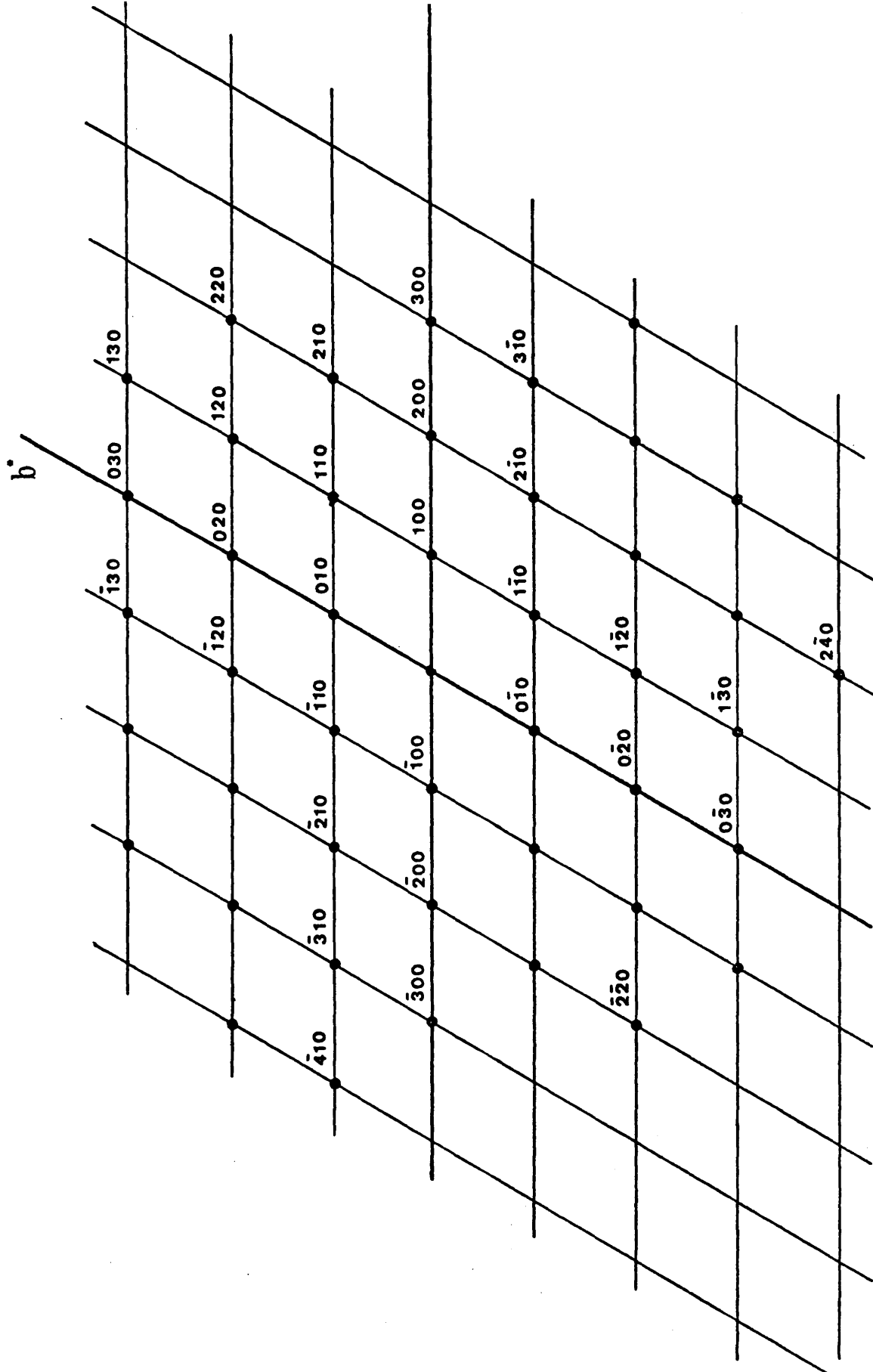


Figura G.- Red recíproca correspondiente al diagrama de difracción de la figura E.

b) $\alpha\text{-TeO}_3$

Análisis químico:

	<u>Teórico</u>	<u>Obtenido</u>
% Te	72,64	72,00
% O	27,32	27,60 (Por descomposi ción térmica)

Densidad:

	<u>Picnómetro de sólidos</u>	<u>Picnómetro de Inmersión</u>
D (g/cm^3)	5,0	5,1

A.T.D.:

Efecto Endotérmico: 465 - 490°C Corresponde a pérdi
da de Oxígeno. Formación del
 Te_4O_{11}

Efecto Exotérmico : 495 - 515°C Formación de Te_2O_5
y Te_4O_9 .

Efecto Endotérmico: 600 - 625°C Pérdida de Oxígeno
y formación del TeO_2 .

Estos resultados se representan en la
figura 21.

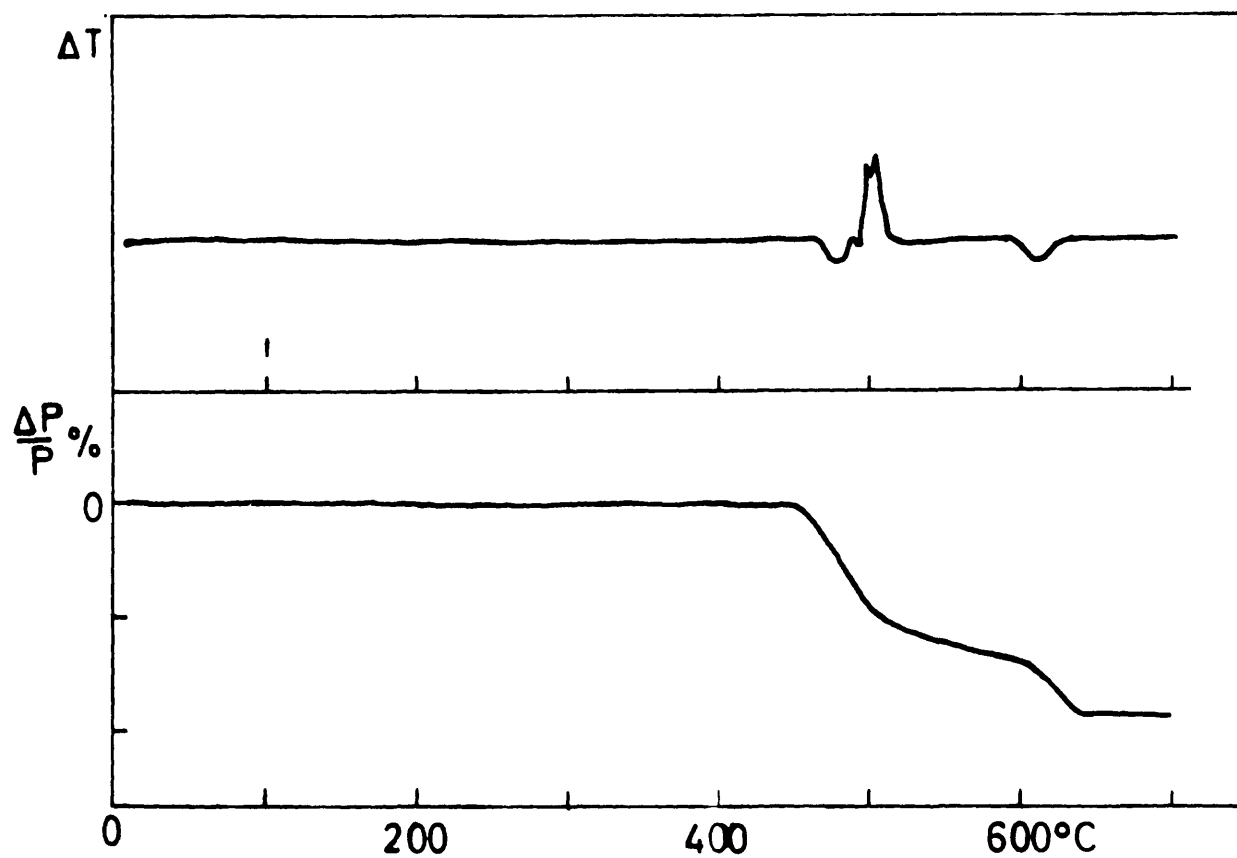


Figura 21.- Curvas de análisis térmico (A.T.D. y A.T.G.) del trióxido de telurio (α).

A.T.G.:

- Escalón 1 : 450 - 480 °C Pérdida de Oxígeno
- Escalón 2 : 480 - 500 °C Pérdida de Oxígeno
- Escalón 3 : 500 - 600 °C Pérdida de Oxígeno
- Escalón 4 : 600 - 640 °C Pérdida de Oxígeno

El producto inicial, que corresponde al TeO_3 , es amarillo, *amorfo* y estable hasta 400°C. Por calefacción se identifican los mismos productos que en la descomposición térmica del ácido metatelúrico.

Difracción de Rayos X:

No se aprecia ninguna línea visible en el diagrama de polvo y, por tanto, corresponde a una sustancia *amorfa*

Espectroscopía de el I.R.:

Las principales bandas de absorción se encuentran reflejadas en la TABLA XXII.

c) Te_4O_{11}

La existencia de una irregularidad en las curvas de A.T.G. hacia los 490°C, hace pensar en la posible existencia de una fase intermedia a las descritas en la bibliografía. Para confirmar tal suposición, se ha realizado la descomposición térmica de una muestra de ácido hexaoxotelúrico en un aparato de mayor sensibilidad, equipado con una balanza CAHN, modelo RG, y dotado de un horno regulador contruido por CONTROLES DIGITALES. La sensibilidad utilizada fue de 2mg/pulgada y la velocidad de calentamiento de 20°C/minuto, observandose las siguientes transformaciones: (TABLA XXXVIII).

TABLA XXXVIII

Transformaciones registradas hasta 480°C

<u>Temperatura (°C)</u>	<u>Transformación</u>
140 - 260	$\text{TeO}_6\text{H}_6 \dashrightarrow \text{TeO}_4\text{H}_2$
260 - 440	$\text{TeO}_4\text{H}_2 \dashrightarrow \text{TeO}_3^{-\alpha}$
440 - 480	$\text{TeO}_3^{-\alpha} \dashrightarrow \text{Te}_4\text{O}_{11}$

A fin de confirmar tales resultados se ha realizado la descomposición auxoterma del TeO_6H_6 a 400°C hasta peso constante, encontrandose una pérdida de peso que corresponde a la formación del Te_4O_{11} . El análisis químico, la densidad y la difracción de rayos X permiten caracterizar dicho óxido.

Análisis químico:

	<u>Teórico</u>	<u>Obtenido</u>
% Te	72,3	71,9
% O	27,7	28,1 (Por descomposición térmica)

Densidad:

	<u>Picnómetro de Sólidos</u>	<u>Picnómetro de Inmersión</u>
D (g/cm ³)	5,5	5,6

A.T.D.:

Efecto Exotérmico : 490 - 520°C Forma-
ción Te_2O_5 y Te_4O_9

Efecto Endotérmico: 600 - 625°C Forma-
ción TeO_2

Efecto Endotérmico: 730 - 750°C Fusión
 TeO_2

A.T.G.:

Escalón 1: 480 - 520°C Pérdida de Oxígeno

Escalón 2: 520 - 600°C Pérdida de Oxígeno

Escalón 3: 600 - 640°C Pérdida de Oxígeno

Estos resultados se representan en la
figura 22.

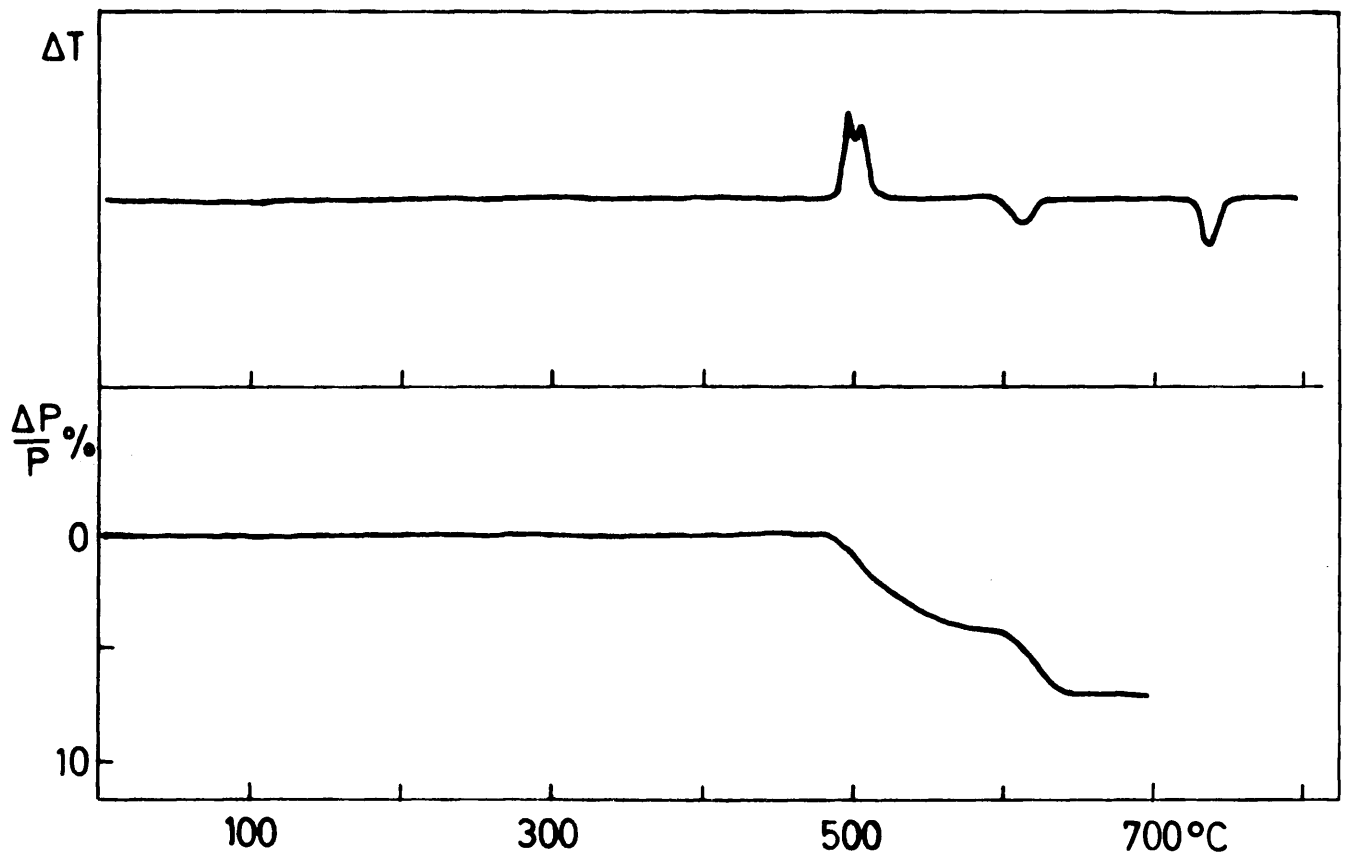


Figura 22.- Curvas de análisis térmico (A.T.D. y A.T.G.)
del Te_4O_{11} .

Rayos X:

No se aprecia ninguna línea visible en el diagrama de polvo, y por tanto corresponde a una sustancia amorfa .

d) Te_2O_5

Análisis químico:

	<u>Teórico</u>	<u>Obtenido</u>
% Te	76,10	75,8
% O	23,90	23,7 (Por descompo- sición tér- mica)

Densidad:

	<u>Picnómetro de Sólidos</u>	<u>Picnómetro de Inmersión</u>
D (g/cm^3)	5,6	5,7

A.T.D.:

Efecto Endotérmico: 500 - 530°C Corresponde a la pérdida de oxígeno. Formación Te_4O_9

Efecto Endotérmico: 600 - 630°C Formación del TeO_2

Efecto Endotérmico: 730 - 750°C Fusión del TeO_2

A.T.G.:

Escalón 1: 500 - 530°C Pérdida de Oxígeno

Escalón 2: 530 - 600°C Pérdida de Oxígeno

El producto de partida, que corresponde a un compuesto de fórmula Te_2O_5 , amarillo y cristalino, es estable hasta los 480°C . A partir de 525°C se transforma en un nuevo óxido de fórmula Te_4O_9 , estable hasta 625°C en que se transforma en TeO_2 .

Estos resultados se representan en la figura 23.

Difracción de Rayos X:

En la TABLA XXXI, se encuentran los espaciados interplanares, junto con la asignación de índices y los encontrados en la bibliografía (89) (40).

Las dimensiones de la celdilla unidad son:

Monoclínico: $a = 5,368 \text{ (A)}$; $b = 4,696 \text{ (A)}$; $c = 7,955 \text{ A}$;
 $\beta = 104,82^\circ$; $V = 193,85 \text{ A}^3$; $N = 2$

Grupo espacial: $P2_1$

Como los resultados de difracción son concordantes con los encontrados en la bibliografía, se confirma la naturaleza del óxido obtenido por descomposición térmica del ácido ortotelúrico y como se había previsto en el estudio del A.T.D. del ácido, el efecto exotérmico hacia 500°C corresponde a un cambio de estructura ya que se realiza la transformación de Te_4O_{11} , amorfo, a Te_2O_5 de estructura monoclínica.

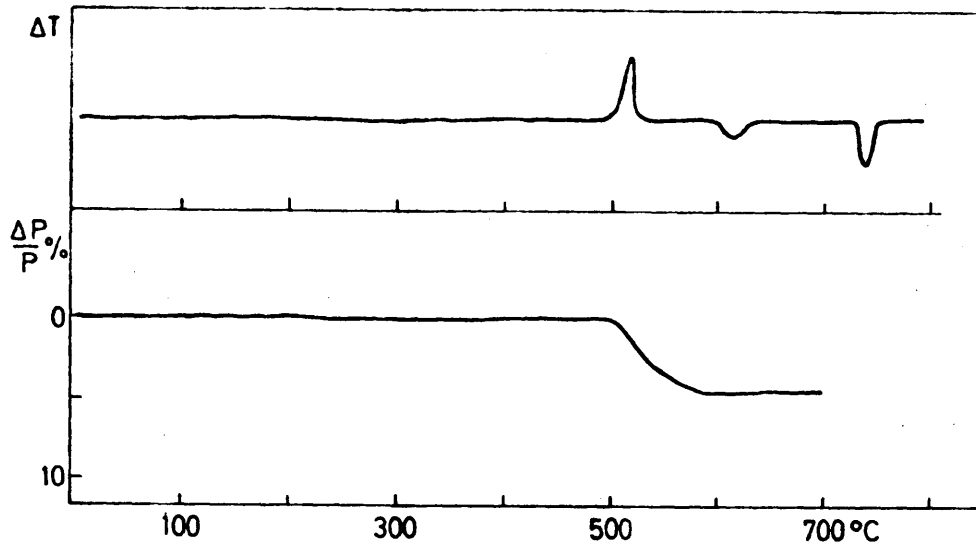


Figura 23.- Curvas de A.T.D. y A.T.G. del Te_2O_5

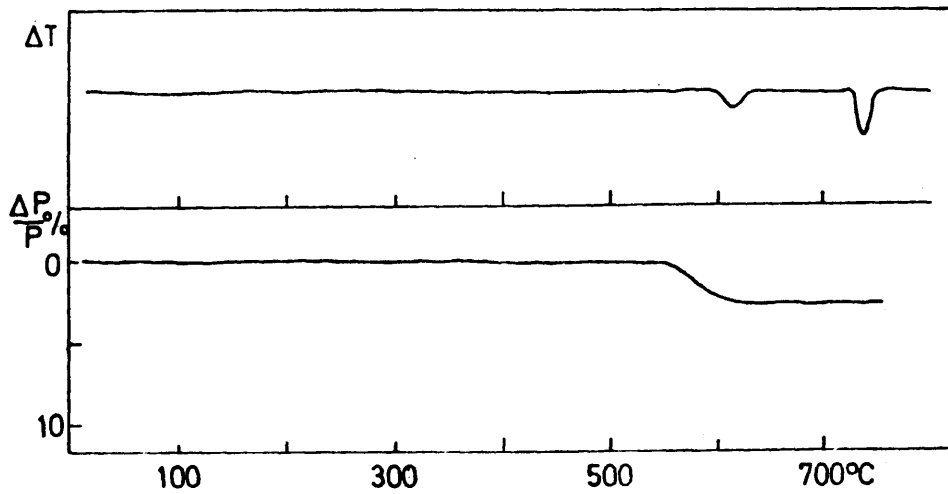


Figura 24.- Curvas de A.T.D. y A.T.G. del Te_4O_9

TABLA XXXIX

Espaciados reticulares y asignación de índices del Te_2O_5

<u>d_{exp.} (A)</u>	<u>I_r</u>	<u>h k l</u>	<u>d_{Bibl.} (A)</u>	<u>I_r</u>
4,016	F	0 1 1	4,008	s
3,862	F	1 0 1	3,868	s
3,556	D	$\bar{1}$ 0 2	3,555	w
3,393	FF	$\bar{1}$ 1 1	3,399	vs
2,974	F	0 1 2	2,975	s
2,457	M	$\bar{2}$ 0 2	2,463	s
2,379	M	1 1 2	2,385	s
2,320	M	$\bar{2}$ 1 1	2,324	w
2,241	D	0 2 1	2,245	m
2,049	M	2 1 1	2,057	m
2,001	M	0 2 2	2,004	m
1,969	M	$\bar{1}$ 0 4	1,975	m
1,957	M	$\bar{1}$ 2 2	1,959	w
1,907	M	1 1 3	1,914	m
1,821	D	$\bar{1}$ 1 4	1,820	w
1,741	M	2 2 0	1,741	m
1,702	D	$\bar{2}$ 2 2	1,699	m
1,663	M	$\bar{2}$ 1 4	1,662	m
1,531	D	0 0 5	1,538	m

e) Te_4O_9

Por razones análogas a las indicadas en el Te_4O_{11} se ha realizado la descomposición térmica en las mismas condiciones.

TABLA XL

Transformaciones registradas hasta 600°C

<u>Temperatura (°C)</u>	<u>Transformación</u>
450 - 500	$Te_4O_{11} \rightarrow Te_2O_5$
500 - 550	$Te_2O_5 \rightarrow Te_4O_9$
550 - 600	$Te_4O_9 \rightarrow TeO_2$

No se han encontrado en la bibliografía antecedentes sobre la formación del Te_4O_9 en la descomposición térmica del ácido ortotelúrico. Únicamente aparece descrito recientemente (90) siendo obtenido por síntesis hidrotermal.

Análisis químico:

	<u>Teórico</u>	<u>Obtenido</u>
% Te	77,90	77,80
% O	22,10	22,20 (Por descomposición térmica)

Densidad:

	Picnómetro <u>de Sólidos</u>	Picnómetro <u>de Inmersión</u>
D (g/cm ³)	5,8	5,9

Difracción de Rayos X:

En la TABLA XLI se encuentran las distancias interreticulares experimentales, asignación de indice e intensidades relativas junto con los correspondientes datos que aparecen en la bibliografía (90).

Este compuesto obtenido por síntesis hidrotermal por MORET (1972) en forma de monocristales de simetría hexagonal posee los siguientes parámetros cristalográficos:

$$a = 9,320 \text{ \AA} \quad c = 14,486 \text{ \AA}$$

$$\text{Grupo espacial: } P3_1, P3_2; N = 6$$

Los datos encontrados por nosotros para el producto aislado de la descomposición térmica coinciden plenamente con los descritos por los autores indicados.

TABLA XLI

Espaciados reticulares y asignación de índices del Te_4O_9

<u>d_{exp} (A)</u>	<u>I_r</u>	<u>h k l</u>	<u>d_{Bibl.} (A)</u>	<u>I_r</u>
4,821	F	0 0 3	4,828	TF
3,530	M	2 0 2	3,525	F
3,361	FF	1 1 3	3,353	TF
2,985	M	2 1 1	2,986	f
2,688	M	3 0 0	2,688	M
2,417	D	0 0 6	2,415	F
2,393	D	3 0 3	2,388	f
2,212	D	3 1 1	2,211	f
2,130	M	1 1 6	2,144	F
2,090	D	2 2 3	2,097	f
1,998	D	4 0 1	1,998	f
1,843	F	3 2 1	1,837	f
1,805	M	3 2 2	1,793	f
1,707	M	2 1 7	1,711	f
1,668	M	2 2 6	1,676	f
1,559	D	2 1 8	1,557	f
1,517	F	1 1 9	1,522	F

6) TeO_2

Análisis químico:

	<u>Teórico</u>	<u>Obtenido</u>
% Te	79,95	79,90
% O	20,04	20,10 (Por diferencia).

Densidad:

	<u>Picnómetro de Sólidos</u>	<u>Picnómetro de Inmersión</u>
D (g/cm^3)	6,0	6,1

A.T.D.:

A partir de $850^{\circ}C$ se observa una pérdida progresiva de peso correspondiente a la vaporización.

Difracción de Rayos X:

En la TABLA XLII, se encuentran los espaciados interplanares junto con los índices de Miller y las intensidades relativas del compuesto obtenido, así como los valores encontrados en la bibliografía (44).

TABLA XLII

Espaciados reticulares y asignación de índices del TeO_2

<u>d_{exp.} (A)</u>	<u>I_r</u>	<u>h k l</u>	<u>d_{Bibl.} (A)</u>	<u>I_r</u>
4,072	DD	1 0 1	4,073	vw
3,407	M	1 1 0	3,406	s
2,995	F	1 0 2	2,989	vs
2,412	F	2 0 0	2,409	m
2,076	D	2 1 1	2,073	w
1,901	F	0 0 4	1,905	m
1,879	FF	2 1 2	1,874	vs
1,702	M	2 2 0	1,702	m
1,660	M	1 1 4	1,662	s
1,648	D	2 1 3	1,643	w
1,523	D	3 1 0	1,522	m
1,494	M	2 0 4	1,494	s
1,473	M	3 0 2	1,479	m

Las dimensiones de la celdilla unidad tetragonal son:

$$a = 4,812 \text{ \AA}$$

$$N = 4$$

$$V = 176,6 \text{ \AA}^3$$

$$c = 7,616 \text{ \AA}$$

$$D_x(\text{g/cm}^3) = 6,07$$

De las extinciones sistemáticas observadas en el diagrama de difracción se deduce que el grupo espacial es $P4_12_12$

III. c) 1.- Deshidratación del $\text{TeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

a) Proceso de descomposición auxotermo.

Para realizar el estudio de la cinética de descomposición del ácido hexaoxotelúrico, se han obtenido las curvas de A.T.G. del material en cuestión a la presión atmosférica.

Una vez determinadas mediante A.T.G. las zonas de temperaturas más adecuadas para la descomposición térmica, se han realizado las isotermas de descomposición correspondientes. Con ellas, se obtiene un método más preciso que el auxotérmico e incluso permite la formulación de un modelo cinético que describa el comportamiento del sólido en las condiciones estudiadas.

i) Estudio fenomenológico

En el método auxotermo, la cinética de una reacción puede seguirse mediante la medida continua del cambio que experimenta una propiedad física tal como peso, volumen, capacidad calorífica, etc., de la muestra en estudio a medida que se aumenta la temperatura. En nuestro caso, nos referiremos a la pérdida de peso del ácido ortotelúrico que se registra durante la transformación.

En la figura 25 se ha representado la curva de A.T.G. del $\text{TeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ obtenida a la presión ordinaria. Como se puede observar, esta reacción de descom-

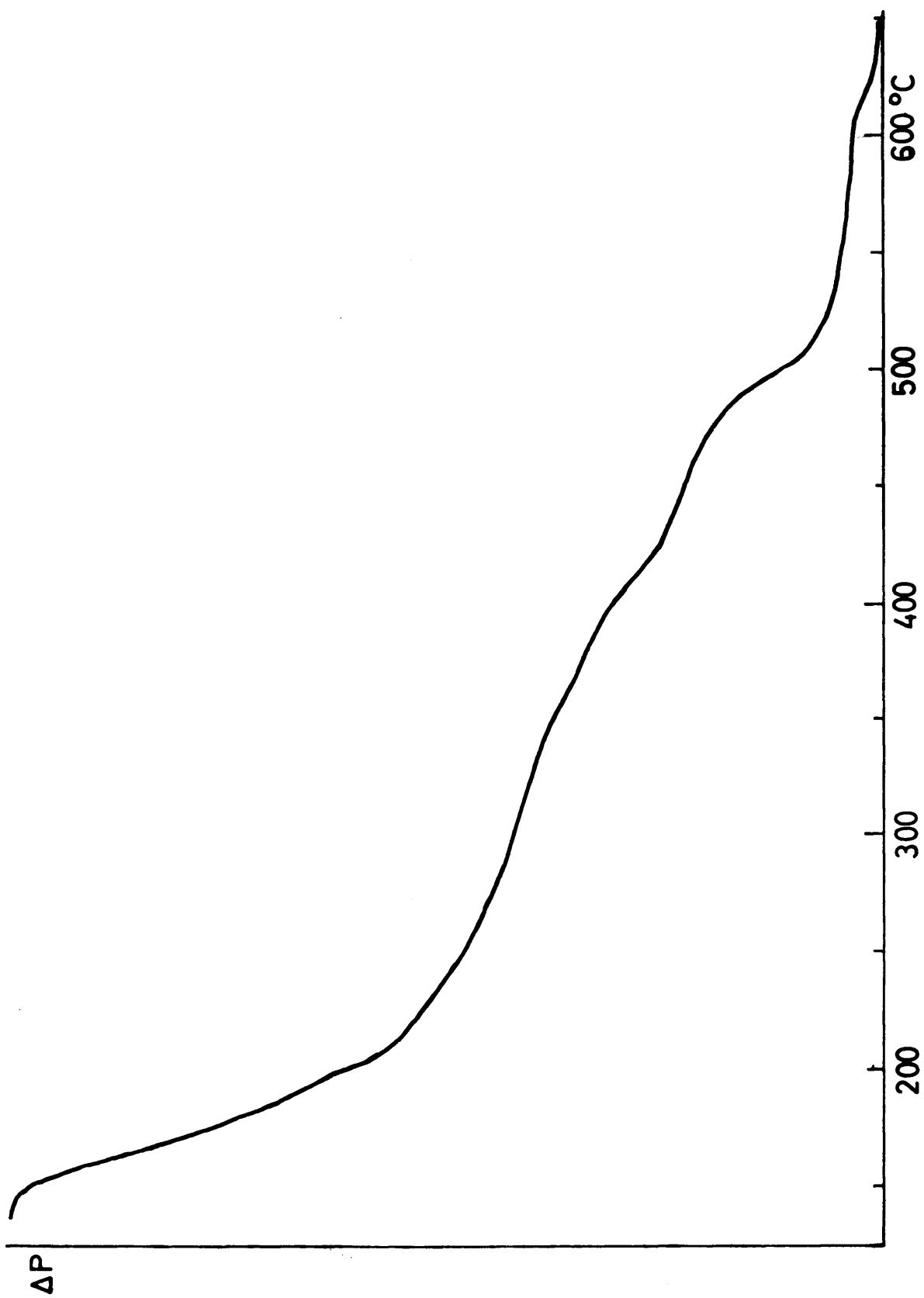


Figura 25.- Curva de A.T.G., a la presión ordinaria, del $\text{TeO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

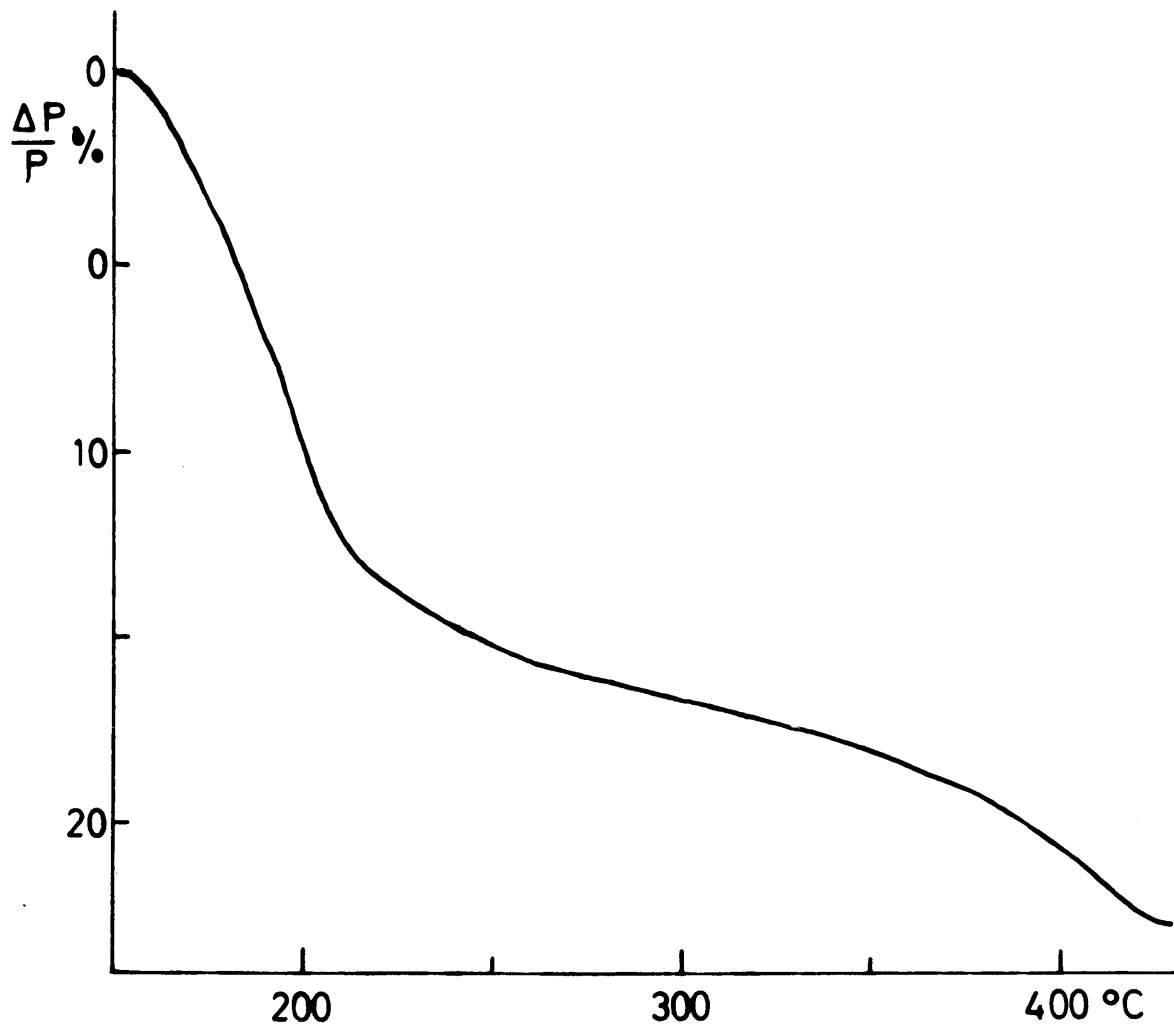
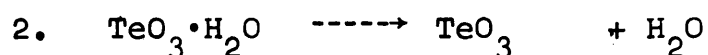
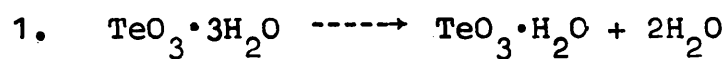


Figura 26.- Curva de A.T.G., a la presión ordinaria, del proceso de deshidratación del $\text{TeO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

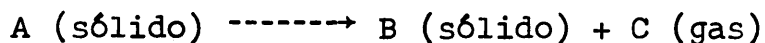
posición transcurre en seis etapas sucesivas a temperaturas bien determinadas. Sin embargo, nos referiremos, en primer lugar, a la deshidratación del ácido ortotelúrico que constituye las dos primeras etapas, como se refleja en la figura 26.

ii) Cálculo de la energía de activación

En la figura 27 se representa la pérdida de peso de la muestra al aire en función de la temperatura. De estos datos, se puede deducir que el proceso de descomposición transcurre según las reacciones:



donde el proceso 1 estaría constituido por dos etapas, que se verifican simultáneamente y son indiferenciables, en cada una de las cuales se perdería una molécula de agua. En las condiciones de trabajo utilizadas, se pueden considerar irreversibles (92). Para estas reacciones, el $\text{TeO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (donde "n" tiene los valores 3 y 1), constituye la fase sólida que desaparece; el agua que se pierde en forma de vapor, representa la fase gaseosa del sistema de transformación, según el esquema:



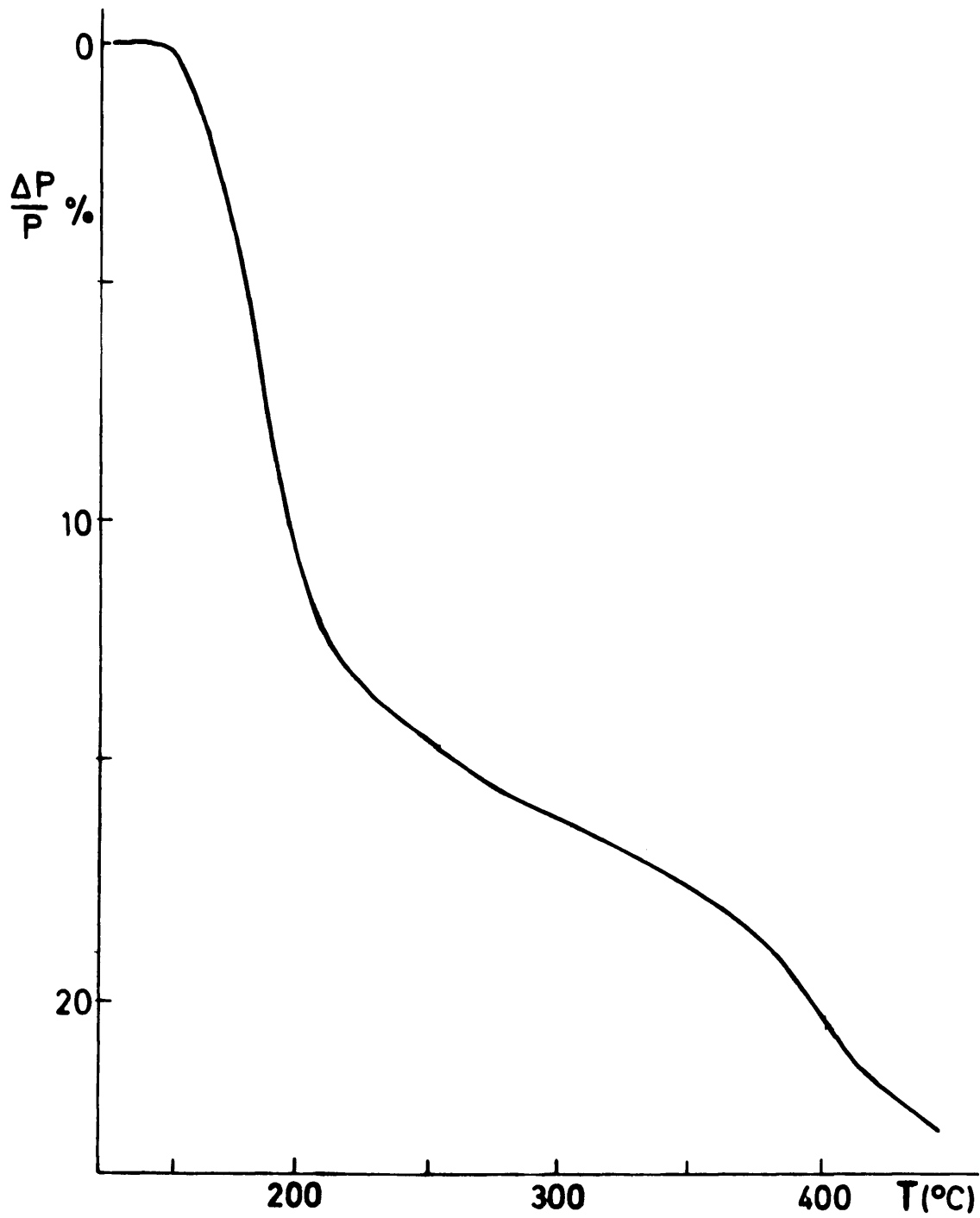


Figura 27.- Variación del peso, durante el proceso de deshidratación, del $\text{TeO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

De las diferentes interpretaciones cinéticas (93)(94)(95)(96), existentes en la bibliografía que se pueden dar a los datos de A.T.G., la que ha encontrado mayor difusión es la de FREEMAN y CAROLL (97).

La hipótesis de partida consiste en suponer que la velocidad de desaparición de las sustancias que reaccionan es proporcional a la concentración, fracción molar o cantidad de reactivo A que queda sin descomponer.

$$- \frac{dx}{dt} = k \cdot x^n \quad (1)$$

De acuerdo con la ecuación de ARRHENIUS (98):

$$k = z \cdot e^{-E^*/RT} \quad (2)$$

Relacionando las ecuaciones anteriores (1) y (2), se deduce:

$$z \cdot e^{E^*/RT} = \frac{-dx/dt}{x^n} \quad (3)$$

Tomando logaritmos y diferenciando:

$$\frac{E^*}{RT^2} dT = d \ln \left(-\frac{dx}{dt} \right) - n d \ln x \quad (4)$$

Integrando esta expresión entre valores próximos de temperatura, T_1 y T_2 :

$$-\frac{E^*}{R} \left\{ \frac{1}{T} \right\}_1^2 = \ln \left\{ \left(-\frac{dx}{dt} \right) \right\}_1^2 - n \left\{ \ln x \right\}_1^2 \quad (5)$$

Es decir:

$$-\frac{E^*}{R} \Delta T^{-1} = \Delta \ln \left(-\frac{dx}{dt} \right) - n \Delta \ln x \quad (6)$$

Dividiendo por $\Delta \ln x$:

$$\frac{-\frac{E^*}{R} (\Delta T)^{-1}}{\Delta \ln x} = \frac{\Delta \ln \left(-\frac{dx}{dt} \right)}{\Delta \ln x} - n \quad (7)$$

Pasando a logaritmos decimales:

$$\frac{-\frac{E^*}{R} (\Delta T)^{-1}}{\Delta \log x} = \frac{\Delta \log \left(-\frac{dx}{dt} \right)}{\Delta \log x} - n \quad (8)$$

La representación de $\frac{\Delta \log \left(-\frac{dx}{dt} \right)}{\Delta \log x}$ frente a $\frac{(\Delta T)^{-1}}{\Delta \log x}$ origina una recta de pendiente $-\frac{E^*}{2,3 R}$ y

cuya ordenada en el origen es n . De esta forma se puede obtener gráficamente la energía de activación y el orden de la reacción cinética.

La ecuación final adopta formas diferentes según la manera de expresar x . En nuestro caso, x representará la cantidad de sustancia reaccionante descompuesta. Por tanto, se puede escribir en función de la pérdida de peso total, W_c , y la pérdida correspondiente a un momento t .

$$n_t = n_o - x \quad (9)$$

n_o = Número inicial de moles de $\text{TeO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

x = Número de moles del mismo compuesto transformados.

n_t = Número de moles que quedan en el instante t .

$$W = 2xM = 36x \quad (10)$$

$$W_c = 2n_o M = 36n_o \quad (11)$$

W = Pérdida de peso en el tiempo t .

W_c = Pérdida de peso al término de la reacción.

$M = 18$, peso molecular del H_2O .

Dividiendo (10) por (11) :

$$n_t = n_o - n_o \frac{W}{W_c} \quad (12)$$

Diferenciando esta expresión respecto

a t:

$$\frac{dn_t}{dt} = - \frac{n_o}{W_c} \cdot \frac{dW}{dt} \quad (13)$$

La ecuación (8) puede expresarse en términos de la cantidad de reactivo descompuesto, suponiendo $n_t = x$:

$$\frac{- \frac{E^*}{2,3 R} (\Delta T^{-1})}{\Delta \log n_t} = - n + \frac{\Delta \log \left(- \frac{dn_t}{dt} \right)}{\Delta \log n_t} \quad (14)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (13) :

$$\frac{- \frac{E^*}{2,3 R} (\Delta T^{-1})}{\Delta \log n_t} = - n + \frac{\Delta \log \left\{ \frac{n_o}{W_c} \cdot \frac{dW}{dt} \right\}}{\Delta \log n_t} \quad (15)$$

Restando la ecuación (10) de la (12) :

$$W_c - W = 2 M (n_o - x) \quad (16)$$

$W_c - W$ = Cantidad de sustancia que queda sin reaccionar.

La ecuación (15) puede expresarse en función de magnitudes que puedan determinarse experimentalmente; teniendo en cuenta la ecuación (9) :

$$n_t = \frac{1}{2M} (W_C - W) \quad (17)$$

Denominando $W_R = W_C - W$, queda:

$$n_t = \frac{1}{2M} \cdot W_R = \frac{W_R}{2M} \quad (18)$$

Sustituyendo en la ecuación (15) el valor de n_t dado por (18), podemos escribir:

$$\frac{-\frac{E^*}{2,3 R} (\Delta T^{-1})}{\Delta \log W_R} = -n + \frac{\Delta \log \left(\frac{dW}{dt}\right)}{\Delta \log W_R} \quad (19)$$

Se utilizará esta ecuación para analizar los resultados experimentales.

Método de cálculo

La representación de la ecuación (19) exige determinar gráficamente, sobre el termograma, los valores de dW/dt y de ΔP para cada temperatura. A partir de ellos se calcula $\Delta \log (dW/dt)$ y $\Delta \log W_R$ que corresponde a cada intervalo ΔT^{-1} .

Las pendientes de los distintos puntos de la curva se han obtenido dividiendo ésta en intervalos de un minuto, por un sistema de rectas paralelas al eje vertical, y trazando por los extremos de los distintos intervalos paralelas al eje de los tiempos, tal como se indica en la figura 28.

La velocidad de descomposición en cada punto, B, en el termograma, expresada en mg/2 min, viene medida por la distancia vertical A'C entre las intersecciones de las rectas verticales que pasan a la distancia de un minuto a uno y otro lado del punto B, con la curva.

En las TABLAS XLIII y XLIV se reflejan los datos correspondientes a las diferentes experiencias.

Debido al laborioso cálculo numérico que exige este método, se ha desarrollado el programa en lenguaje FORTRAN IV, cuyo organigrama se indica a continuación (99).

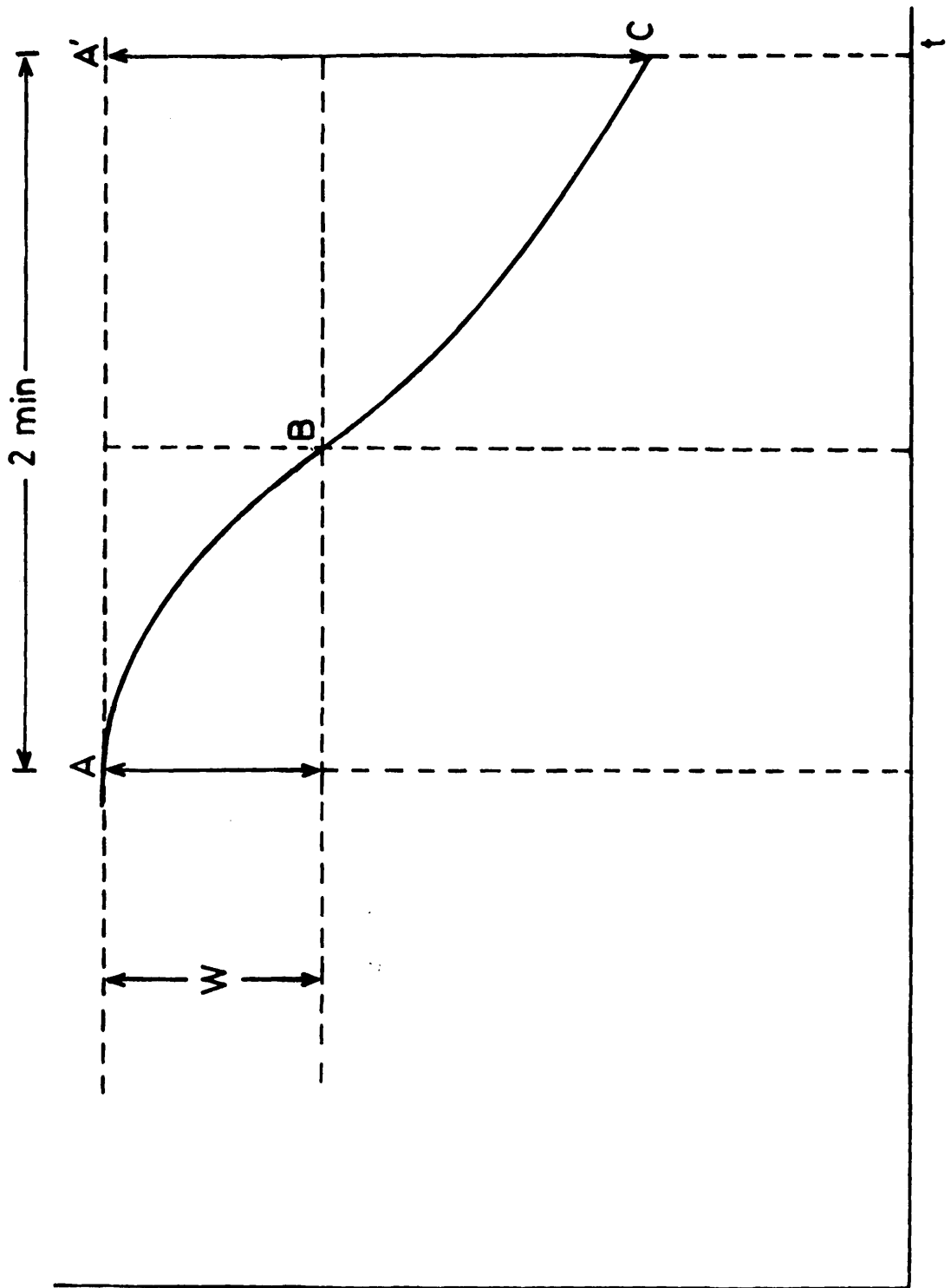
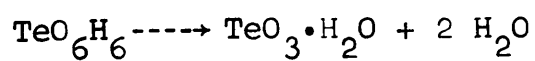


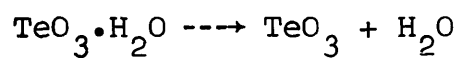
Figura 28.- Determinación de la pendiente de la curva A.T.G. según el método de FREEMAN y CAROLL.

TABLA XLIII

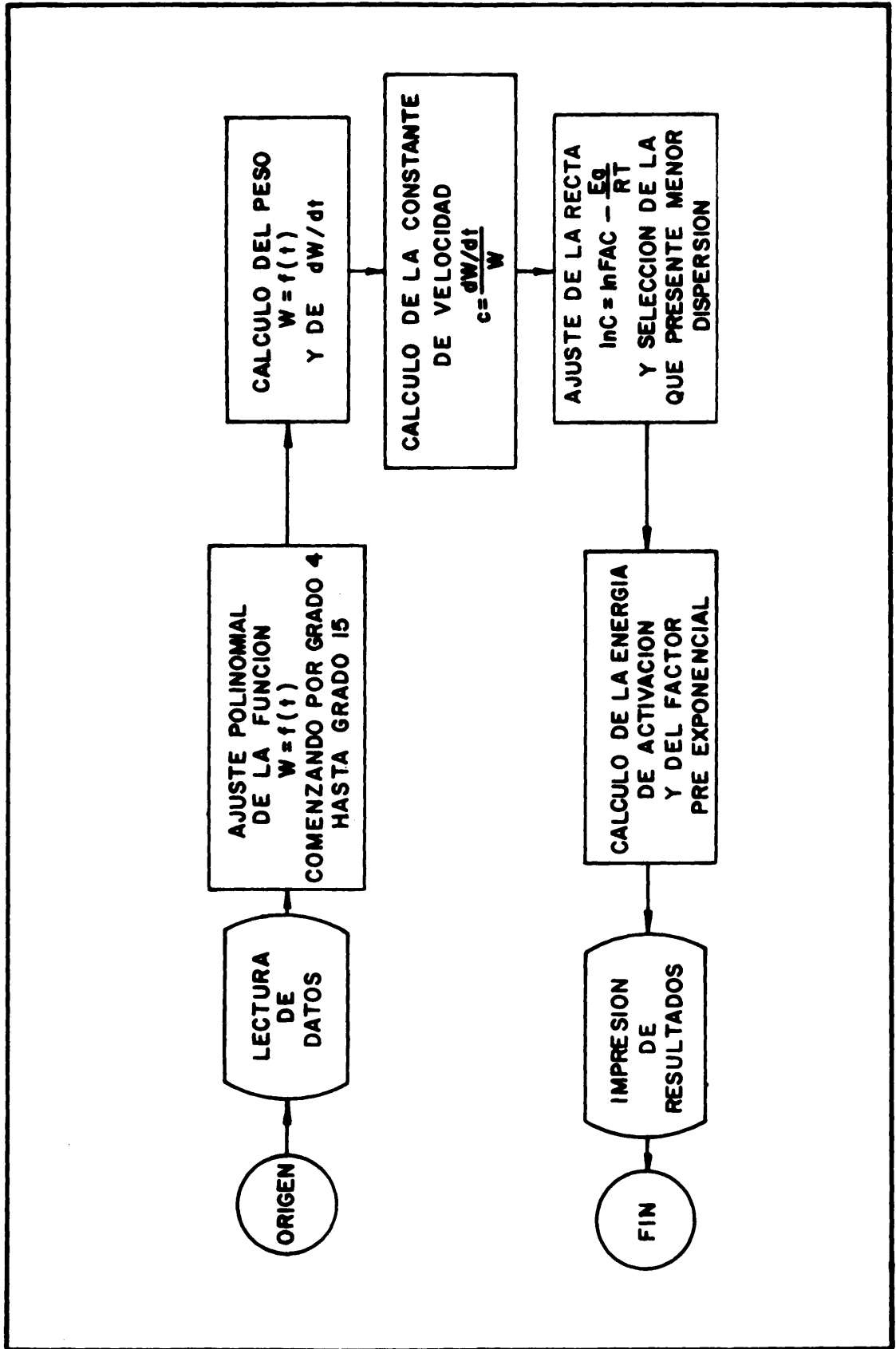


<u>t</u>	<u>dw/dt</u>	<u>W</u>
1	11,0	3,0
2	24,8	11,6
3	36,4	27,8
4	48,1	48,0
5	56,2	75,9
6	44,6	104,2
7	26,0	120,5
8	15,1	130,2
9	10,3	135,6
10	9,4	140,5
11	7,6	145,0
12	6,0	148,1
13	5,9	151,0
14	5,4	154,0

TABLA XLIV



<u>t</u>	<u>dw/dt</u>	<u>W</u>
1	5,1	2,4
2	5,3	5,3
3	4,6	7,5
4	5,4	9,9
5	6,3	12,9
6	6,7	16,2
7	7,0	19,6
8	7,9	23,2
9	9,8	27,5
10	12,6	33,0



En las figuras 29 y 30 se representan los valores obtenidos. Como se aprecia, los puntos se si tuan sobre sendas rectas, a partir de cuyas pendientes se pueden calcular las energías de activación de los pro cesos respectivos.

Proceso 1 al aire

$$\left. \begin{array}{l} Y = 12,4 \\ X = 13,5 \end{array} \right\} \frac{Y}{X} = \frac{12,4}{13,5} = 0,92$$

$$E^* = 0,92 \cdot 2,3 \cdot 1,98$$

$$E^* = 4,19 \text{ kcal/mol}$$

Proceso 2 al aire

$$\left. \begin{array}{l} Y = 12,9 \\ X = 6,6 \end{array} \right\} \frac{Y}{X} = 1,95$$

$$E^* = 1,95 \cdot 2,3 \cdot 1,98$$

$$E^* = 8,87 \text{ kcal/mol}$$

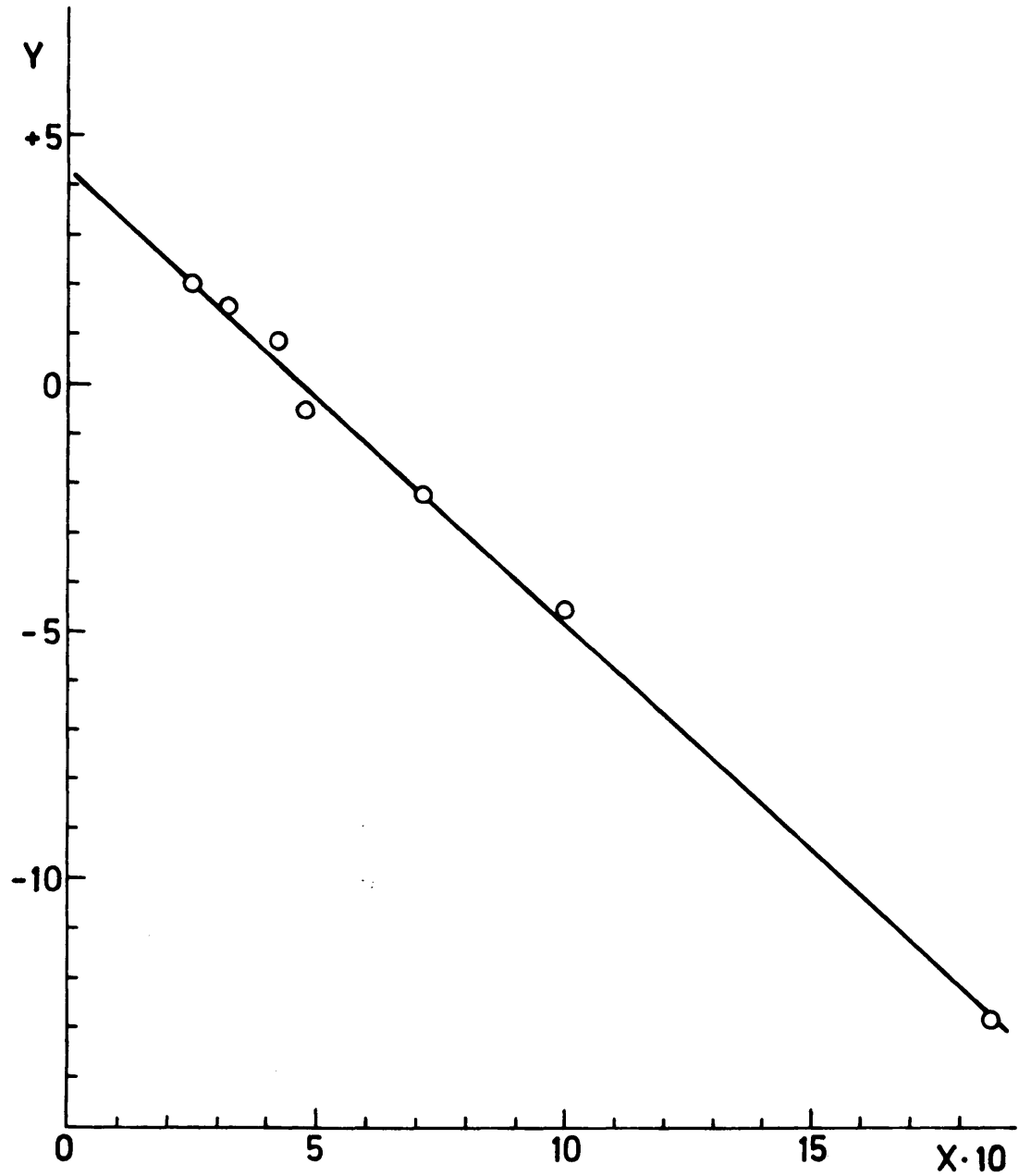


Figura 29.- Representación de los datos de velocidad de deshidratación del proceso $\text{TeO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ según la ecuación de FREEMAN Y CAROLL.

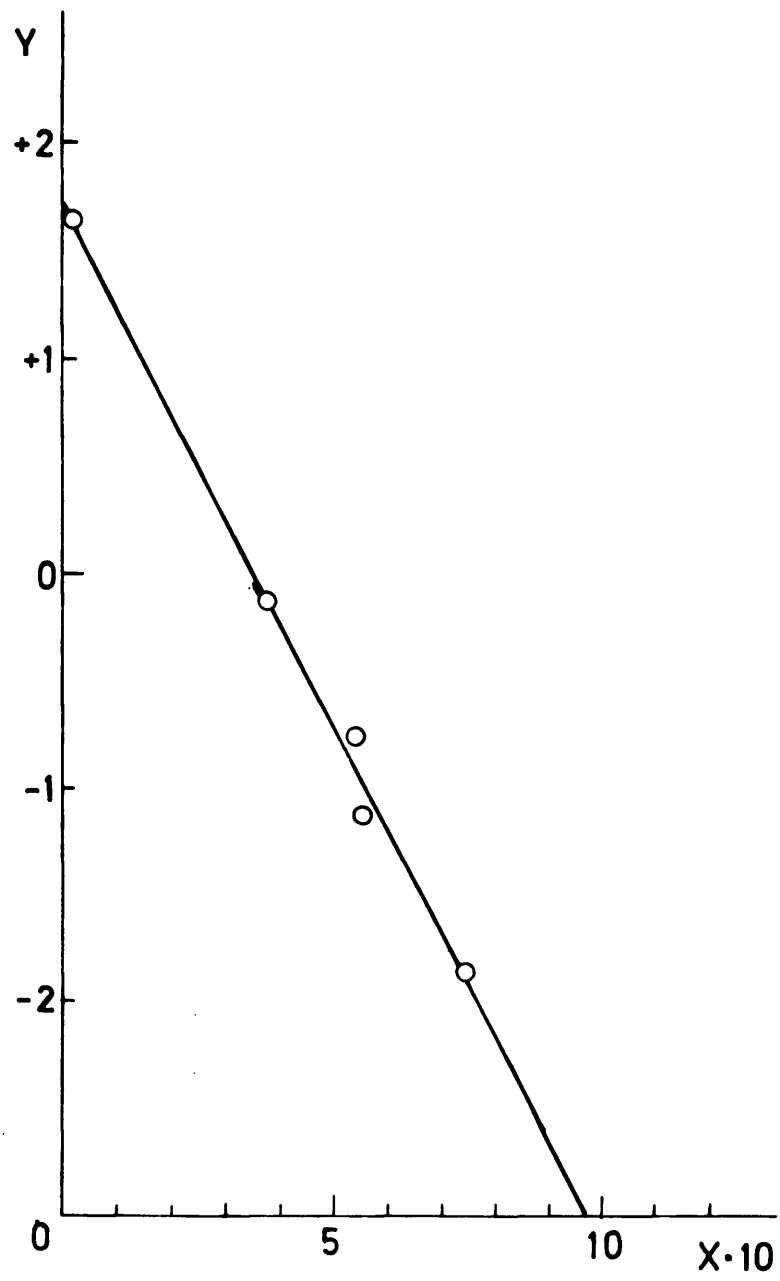


Figura 30.- Representación de los datos de velocidad de deshidratación del proceso $\text{TeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TeO}_3$ según la ecuación de FREEMAN y CAROLL.

TABLA XLV

Valores de la energía de activación y del orden de la ecuación cinética de los procesos que se indican.

<u>Reacción química</u>	<u>E*</u> <u>(kcal/mol)</u>	<u>n</u>
1. $\text{TeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} (\text{s}) \rightarrow \text{TeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{g})$	4,19	4,2
2. $\text{TeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{s}) \rightarrow \text{TeO}_3 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$	8,87	1,7

b) *Proceso de descomposición isoterma.*

En el método de descomposición isoterma, la temperatura se mantiene constante durante la realización de la experiencia y el dato experimental directo lo constituye la pérdida de peso que registra la sustancia en función del tiempo.

Las reacciones entre sólidos (100) (101) transcurre a través de la interfase reaccional que, en el caso de la descomposición térmica de una sustancia, es tá formada por la superficie de contacto de ésta con los productos de la descomposición. La velocidad de reacción dependerá del área de la interfase en cada momento y de su velocidad de propagación a través del sólido.

El área de la interfase varía general mente como consecuencia de la creación de nuevas áreas de contacto (102) entre el sólido y sus productos de descomposición en puntos donde el proceso no se había iniciado aún. Este fenómeno que recibe el nombre de *nucleación* es de gran importancia en el estudio de la cinética de reacciones entre sólidos. El fenómeno de la nuclea ción suele iniciarse en puntos determinados (103) del cris tal en donde la energía reticular es mínima.

En una reacción en la que interviene un sólo sólido, la nucleación puede transcurrir muy rápidamente sobre toda la superficie del cristal o en puntos determinados de la misma, donde las condiciones energéti cas sean favorables (104). Una vez que se ha formado un

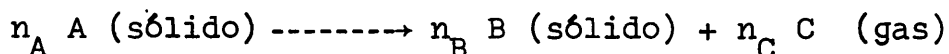
pequeño cristal del producto dentro del sólido (reactivo), el proceso químico de descomposición puede proseguir con más facilidad en la interfase reactivo-producto, cuya geometría se modifica durante el transcurso del mismo.

Este fenómeno denominado de *crecimiento de núcleos*, junto con el de nucleación, determina la cinética global del proceso de descomposición.

i) Estudio fenomenológico

La base experimental para el estudio de la cinética de los procesos de descomposición a temperatura constante la constituyen las curvas representativas del grado de descomposición, α , frente al tiempo, t .

Para una reacción general del tipo:



en la cual n_A representa el número de moles de sustancia de partida y n_B y n_C los de los productos de descomposición, puede obtenerse el grado de descomposición establecido un balance entre el peso del producto descompuesto, el peso del reactivo sin descomponer y el del que se pierde en forma gaseosa, para un mismo grado de descomposición. Si se parte de 1 gramo de sustancia A, de peso molecular M_A y al cabo de cierto tiempo se descompone en una fracción α , quedarán sin alterar $(1 - \alpha)$ gramos de A y se habrán formado simultáneamente:

$$\alpha = \frac{n_B \cdot M_B}{n_A \cdot M_A}$$

gramos del producto sólido B, de peso molecular M_B .

La pérdida de peso que ha experimentado la muestra se puede expresar, en general, por

$$\frac{W_o - W_t}{W_o}$$

W_o = peso inicial

W_t = peso en el tiempo t

que valdrá:

$$\frac{W_o - W_t}{W_o} = 1 - \left\{ (1-\alpha) + \alpha \frac{n_B M_B}{n_A M_A} \right\}$$

y, despejando α ,

$$\alpha = r \left(\frac{W_o - W_t}{W_o} \right)$$

donde

$$r = \left\{ 1 - \frac{n_B M_B}{n_A M_A} \right\}^{-1}$$

que es un coeficiente característico de la reacción

$$\frac{W_o - W_t}{W_o} = \frac{\Delta P}{P}$$

obteniéndose esta relación directamente del termograma.

A partir de los datos experimentales de pérdida de peso, se han calculado los valores de α en función del tiempo t para cada isoterma y los resultados numéricos se han representado en las figuras 31 y 32.

La variación de α en función de t parece indicar que se trata de una reacción con un período inicial de aceleración, muy corto, seguido de otro de deceleración, durante el cual disminuye la velocidad de reacción.

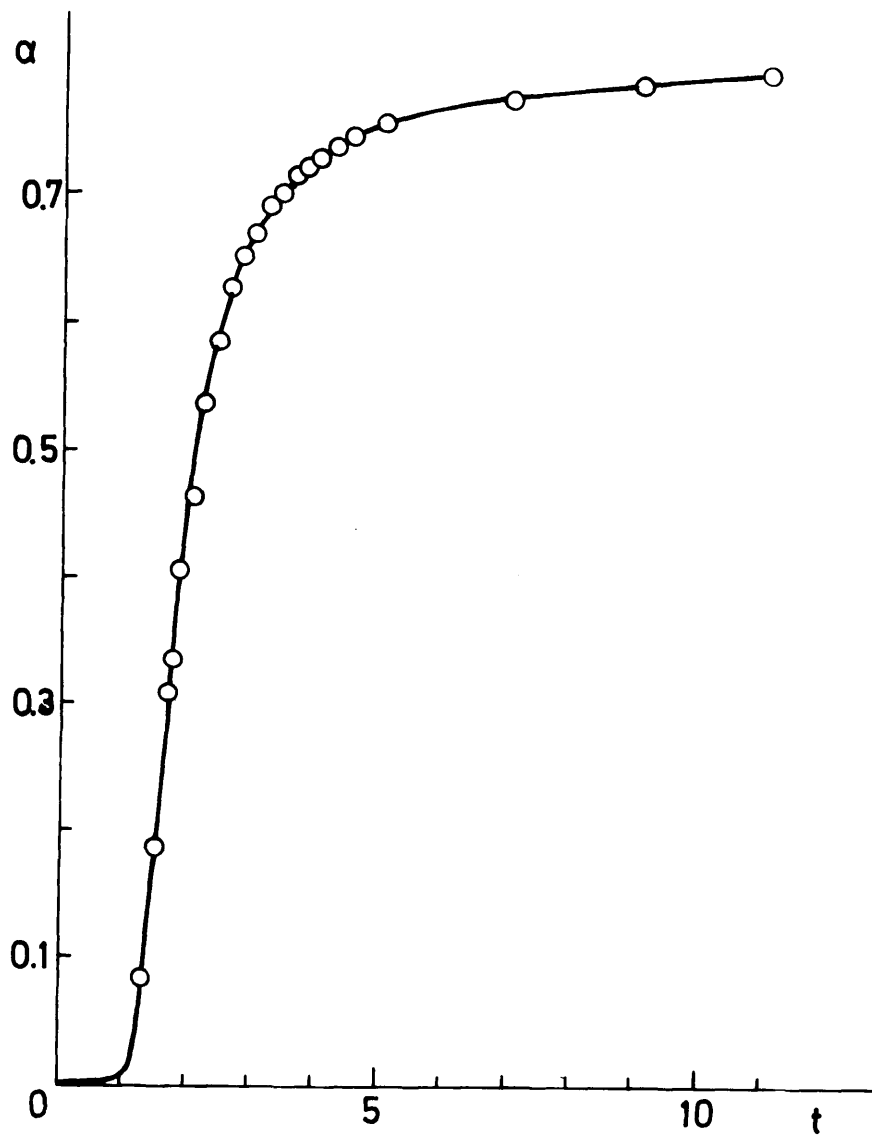


Figura 31.- Variación de α frente a t para la descomposición isoterma del $\text{TeO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, a 270°C .

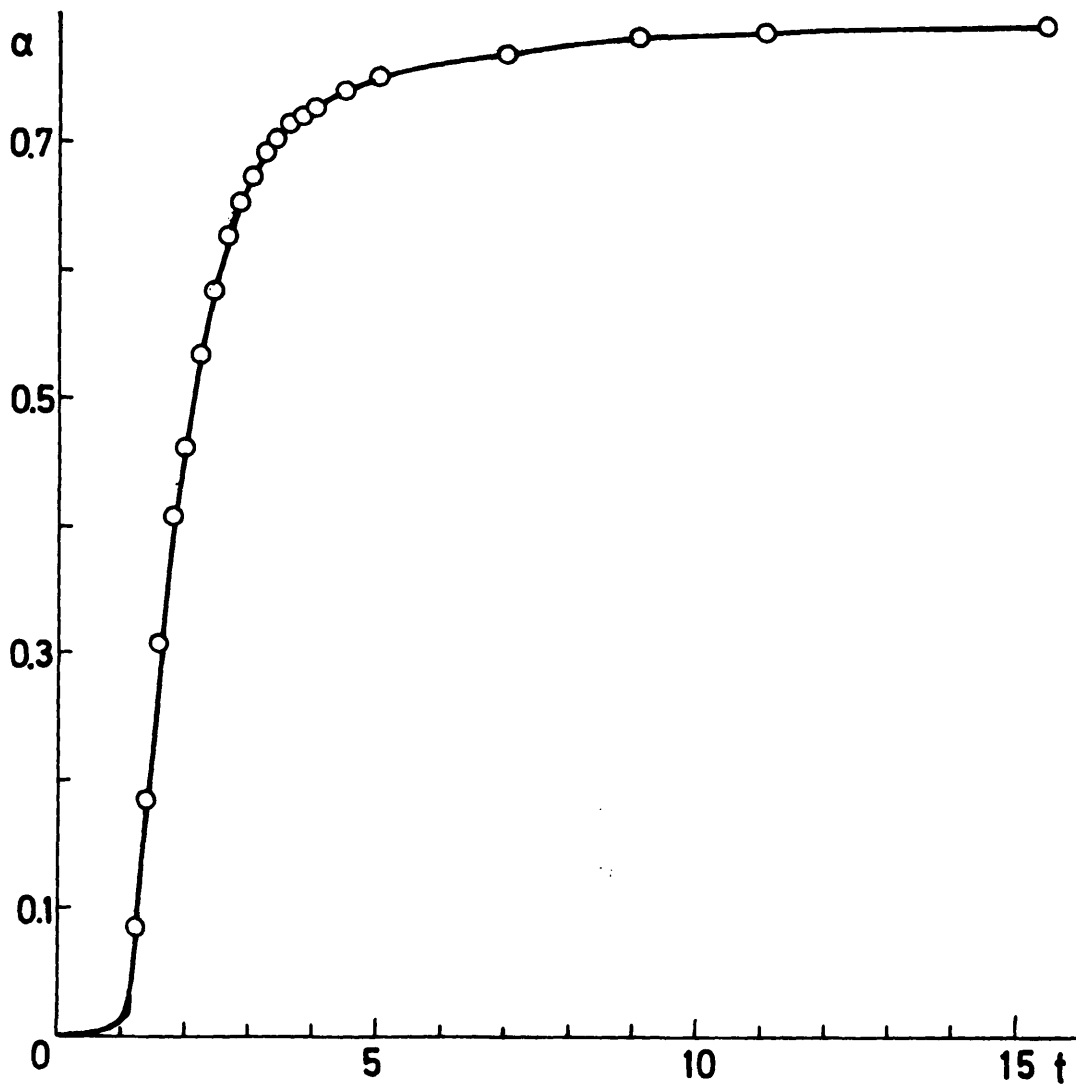


Figura 32.- Variación de α frente a t para la descomposición isoterma del $\text{TeO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, a 300°C .

ii) Cinética de los procesos de nucleación y crecimiento de núcleos.

A pesar de que las curvas de descomposición pueden justificarse cualitativamente en términos de los procesos de nucleación y crecimiento de núcleos, la formulación cuantitativa de la cinética de descomposición exige, en general, la elaboración de un modelo reaccional (105) (106) basado en ciertas hipótesis iniciales acerca de la evolución con el tiempo de cada uno de los procesos por separado.

La concordancia entre ambos tipos de resultados es una condición necesaria, pero no suficiente, para aceptar un modelo de reacción, permitiendo llegar a una ecuación cinética que describa la variación del grado de descomposición, α , como una función del tiempo, t , relacionándolo formalmente con las constantes de velocidad características de los procesos de nucleación y crecimiento de núcleos y con los parámetros que definen la geometría del sistema.

Experimentalmente se observa que, dentro de ciertos límites, el crecimiento de los núcleos se produce con una velocidad prácticamente constante (107). Por el contrario, los procesos de nucleación que dan lugar a la aparición de la interfase, son de naturaleza más compleja y suponen la intervención de no sólo un proceso químico, sino la de un conjunto de fenómenos físicos que permiten la formación de una nueva fase por la aglomeración de las especies químicas liberadas en la reacción química de superficie.

El transcurso de este fenómeno depende de la variación de energía libre que corresponde a la creación de superficie externa de gérmenes y a la formación de la interfase que les separa del reactivo. La cinética del proceso de nucleación se puede describir mediante ecuaciones adecuadas que tienen en cuenta el efecto de los diferentes parámetros que la condicionan, así como el mecanismo según el cual se supone que se forma el núcleo. Dos casos que representan gran importancia son:

1) Que la probabilidad de aparición de un germen en un punto de la superficie del sólido es constante, independientemente del punto considerado: nucleación de probabilidad constante.

2) El caso en el que la formación de gérmenes se produce con preferencia, o exclusivamente, en ciertos puntos privilegiados de la red, llamados "nucleos potenciales", que, mediante una cierta energía de activación pueden transformarse en núcleos activos: nucleación de probabilidad no constante.

En ambos casos, la producción de gérmenes puede producirse sobre la superficie del sólido o sobre la masa del mismo, dependiendo de la naturaleza de la transformación.

iii) Evolución de la interfase reaccional.

El problema de deducir la forma y la extensión de la interfase, en un momento determinado, es bastante complejo ya que no solamente depende del grado de transformación del sólido en ese instante, sino, también, de las condiciones experimentales bajo las que se ha formado y desarrollado. Además, la velocidad de germinación es función del número de gérmenes potenciales y, éstos, están fuertemente influidos por el tratamiento térmico previo a que se ha sometido el material en estudio.

Para analizar los resultados experimentales obtenidos en la descomposición térmica del $\text{TeO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, basándonos en las ideas expuestas, trataremos, en primer lugar, de deducir una ecuación que exprese la cantidad de muestra descompuesta, a temperatura constante, en función del tiempo. Obtenida esta función, la variación de la interfase puede calcularse observando que es proporcional, en cada instante, a la velocidad de transformación a que, a su vez, es la derivada de la cantidad de reactivo transformado con respecto al tiempo.

Si representamos por \underline{r} una dimensión lineal de un núcleo que comienza a crecer en el instante θ (tiempo que puede ser diferente del tomado como origen de la reacción, ya que los núcleos potenciales pueden transformarse en núcleos activos en cualquier instante), el valor de dicho parámetro en el

tiempo \underline{t} , si $b(x)$ representa la ley de crecimiento del mismo, será una función $r(t, \theta)$, y \underline{t} y de θ , cuyo valor en el instante \underline{t} , será:

$$r(t, \theta) = \int_{\theta}^t b(x) dt \quad (20)$$

y el volumen, en el caso más general, vendrá dado por:

$$V(t, \theta) = \sigma \{ r(t, \theta) \}^{\lambda} \quad (21)$$

donde σ es un factor de forma y λ un parámetro que toma los valores enteros de 1, 2, 3 según que el crecimiento se propague en una, dos o tres dimensiones.

Si se llama dN al número de núcleos que se forman en el tiempo dt , el número de núcleos aparecidos entre θ y $\theta + d\theta$ será:

$$\left(\frac{dN}{dt} \right)_{t = \theta} d\theta$$

y el volumen total, de acuerdo con (21) valdrá: (22)

$$V(t, \theta) \left(\frac{dN}{dt} \right)_{t = \theta} d\theta = \sigma \{ r(t, \theta) \}^{\lambda} \left(\frac{dN}{dt} \right)_{t = \theta} d\theta$$

El volumen total de todos los núcleos aparecidos desde que se inició la descomposición, será una función $V(t)$, del tiempo que podrá obtenerse integrando entre los valores $\theta = 0$ y $\theta = t$.

Si se conoce la velocidad de nucleación dN/dt como función del tiempo y la ley de crecimiento de los núcleos, $b(x)$, se puede calcular $V(t)$ y, por tanto, el grado de avance de la reacción. Es importante destacar, sin embargo, que, si bien es relativamente sencillo calcular el efecto de la suposición de los procesos de germinación y crecimiento de núcleos cuando se conocen las constantes características de cada uno de los fenómenos, es, por el contrario, imposible deducir dichas constantes de una medida de volumen transformado en función del tiempo. El estudio aislado del fenómeno global resultante de la superposición de los procesos de formación y avance de la interfase reaccional no permite, en ningún caso, una medida precisa de las constantes características de las reacciones individuales. Esta circunstancia limita seriamente las posibilidades de la investigación cinética de los procesos heterogéneos.

Para superarla, es necesario completar la información que proporcionan las curvas de α frente a t con el estudio de la cinética de la reacción de la interfase. El problema se complica, aún más, cuando la muestra en estudio, en lugar de estar formada por cristales de forma y dimensiones bien determinadas, está constituida por partículas de tamaño diferente, como ocurre en nuestro caso.

Un factor que también hay que tener en cuenta en la derivación de la ecuación cinética, es el hecho de que, durante el crecimiento de los núcleos, parte de los gérmenes potenciales son ingeridos por los

núcleos en crecimiento antes de que se desarrollen, a la vez que otros se interfieren en sus zonas de expansión.

La ecuación cinética que describe el caso más general de descomposición de un sólido es, sin duda, la propuesta por MAMPEL (108), en cuya deducción se han tenido en cuenta las circunstancias mencionadas anteriormente, así como el efecto del tamaño del cristal. Para su aplicación práctica es preciso, sin embargo, fijar ciertas condiciones que simplifiquen las ecuaciones finales, conduciendo a varias leyes particulares de la variación de α con respecto a t , en las que aparecen como parámetros las constantes de velocidad de los procesos de nucleación y crecimiento de núcleos. Es necesaria, además, una información complementaria ya que estas ecuaciones, por sí solas, no permiten obtener el cálculo de la energía de activación del proceso de nucleación, representado mediante la ecuación de ARRHENIUS, a partir de los datos procedentes de las isoterms realizadas a temperaturas próximas entre sí.

Seguidamente, vamos, pues, a estudiar las curvas de α frente a t correspondientes a las diferentes experiencias realizadas para tratar de encontrar, de acuerdo con las ideas expuestas, una ecuación cinética a la que puedan ajustarse y, mediante la cual, podamos determinar las energías de activación de los procesos de formación y crecimiento de la interfase, datos de gran interés para la interpretación del mecanismo del proceso de descomposición del $\text{TeO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

iv) Estudio de las curvas α/t y elección de un modelo cinético.

En las figuras 31 y 32 se han representado los datos de α frente a t , observándose una curva de forma sigmoide, característica de un proceso de interfase. Esta se establece, inicialmente, en un número limitado de puntos de la superficie de la partícula reaccionante (núcleos) en forma de pequeños núcleos de átomos del producto de la reacción. A continuación la reacción progresa en las zonas de contacto de la interfase producto-sustancia reaccionante; ésto se debe a que las zonas de contacto están sujetas a tensión por la diferencia de volumen específico de las sustancias (109). En la etapa inicial de formación de los núcleos, el área de la interfase es pequeña de modo que la velocidad de avance de la reacción es muy pequeña en el período que sigue inmediatamente al calentamiento de la muestra (110), tal como se observa en las figuras 33 y 34 y se representa en la figura 35(a).

Cuando se han formado los núcleos, se produce una progresión constante de la fase reaccional a través del sólido, que se traduce en un aumento de la superficie de contacto entre los núcleos de producto y la sustancia que se descompone. La velocidad de reacción aumenta bruscamente en este período, haciéndose aquella acelerada, como se esquematiza en la figura 35 (b). En el proceso de crecimiento de los núcleos, se alcanza rápidamente una situación en la que las áreas de expansión de los núcleos vecinos comienzan a solapar. A partir de es-

te momento, el crecimiento de la interfase queda frenado en las zonas de contacto y la aceleración de la reacción disminuye, anulándose y cambiando de signo, al tiempo que la velocidad pasa por un máximo, figura 35 (c). Esta circunstancia viene señalada en el punto de inflexión de la curva α frente a t , a partir del cual la velocidad se hace retardada.

Fenomenológicamente, esta última etapa del proceso se inicia cuando la capa superficial del sólido, donde se producen preferentemente los fenómenos de nucleación, se ha descompuesto completamente y la interfase progresa hacia el interior del cristal, según estratos concéntricos de superficie progresivamente menor. La ausencia de núcleos en la masa de la partícula, que son los que podrían generar nuevas áreas de contacto, figuras 33 y 34, es la responsable de que la velocidad del proceso disminuya constantemente hasta anularse al completarse la descomposición.

El intervalo de tiempo que transcurre entre el momento en que la muestra alcanza la temperatura de reacción y aquél en que se puede detectar el comienzo de la descomposición es el llamado *periodo de inducción*, y durante el mismo se produce el fenómeno de la germinación.

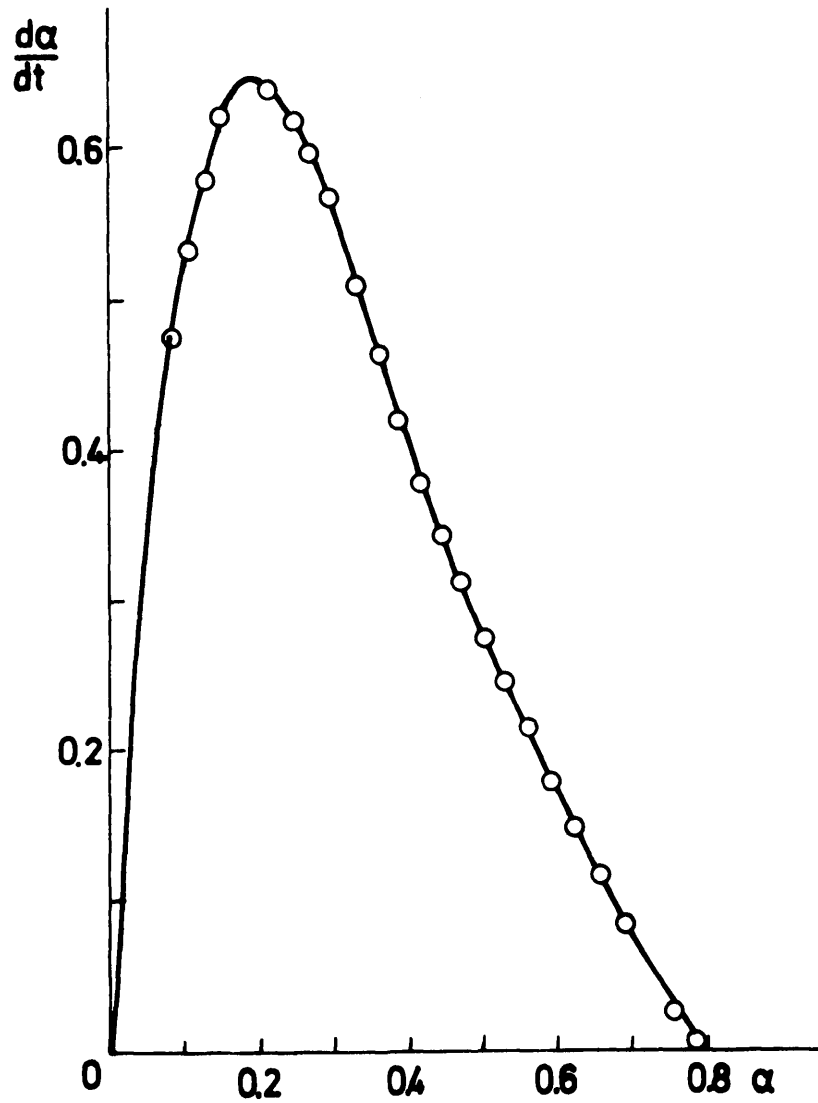


Figura 33.- Representación de la velocidad de la reacción frente al tiempo para la descomposición isoterma del $\text{TeO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, a 270°C .

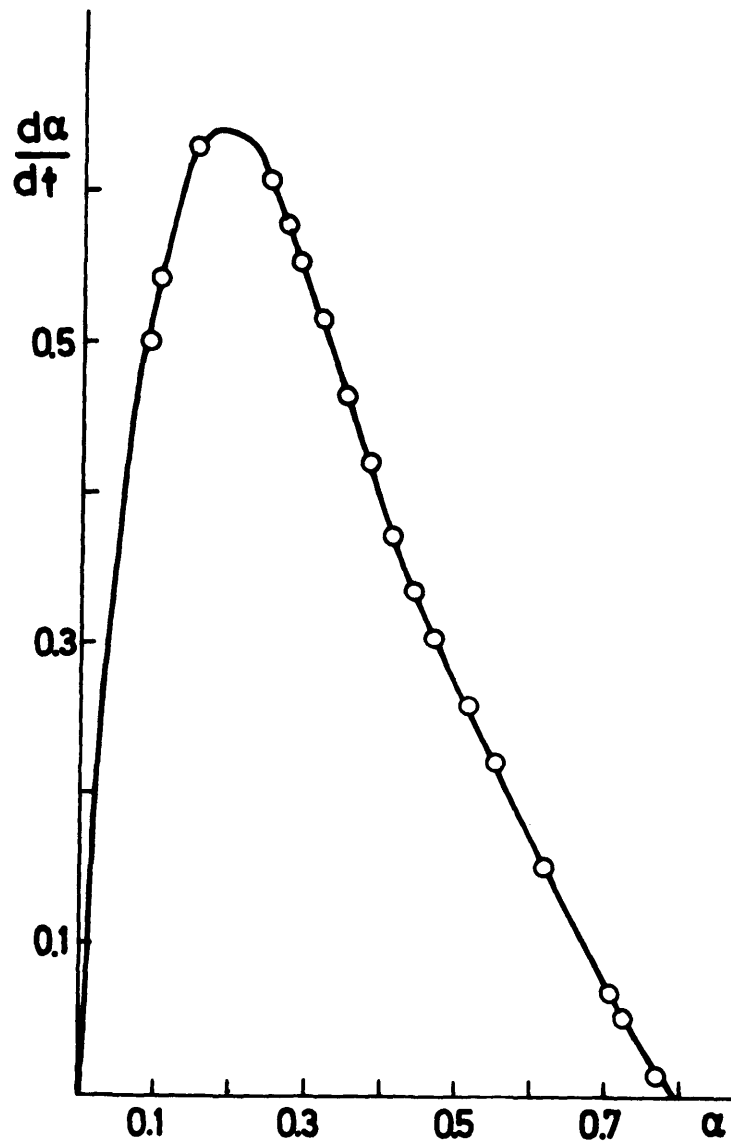


Figura 34.- Representación de la velocidad de la reacción frente al tiempo para la descomposición isoterma del $\text{TeO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, a 300°C .

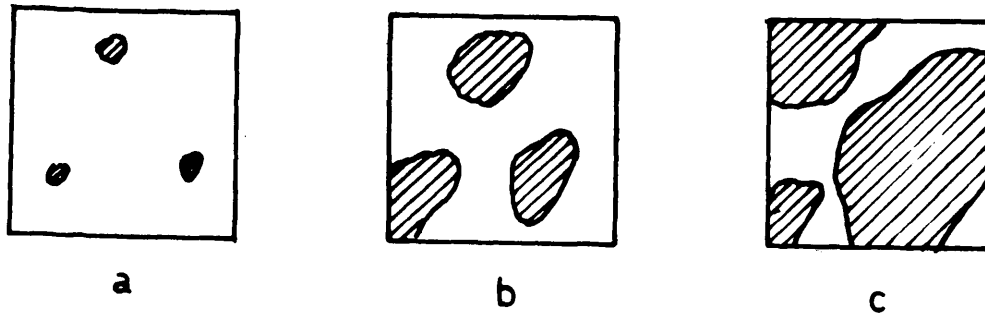


Figura 35

En nuestro caso, la muestra está formada por cristales muy pequeños con lo que la descomposición transcurre en un tiempo muy breve una vez que ha comenzado la nucleación. La velocidad de descomposición de la sustancia obedece a una ecuación de primer orden, del tipo:

$$- \frac{dN}{dt} = k N$$

que se puede escribir

$$- \frac{dN}{N} = k dt$$

e integrar entre los límites $t_0 = 0$ y t , N_0 y N :

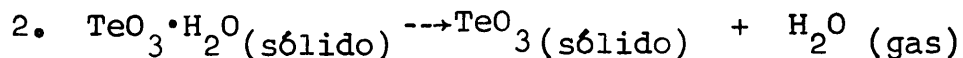
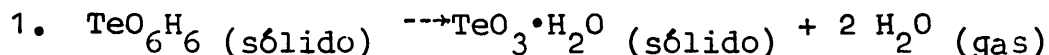
$$- \int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = k \int_{t_0}^t dt$$

y, puesto que en todo instante, $n = N_0 (1 - \alpha)$

$$\ln \frac{1}{1 - \alpha} = kt$$

ley de descomposición que corresponde a un proceso en que la interfase se propaga a velocidad constante.

Por tanto, la representación de $-\log (1 - \alpha)$ frente a t debe ser una recta de cuya pendiente podemos obtener el valor de k . Puesto que estamos en presencia de dos procesos



es preciso realizar la representación antes mencionada para cada uno de los procesos, asignándoles variaciones de α comprendidas entre cero y uno. Los datos correspondientes figuran en las TABLAS XLVI y XLVII representados en las gráficas 36 y 37. El ajuste de los puntos se ha realizado por el método de mínimos cuadrados, resultando los siguientes valores para las constantes:

Proceso 1:

$$k_{270} = 0,420 \text{ min}^{-1} ; k_{300} = 0,539 \text{ min}^{-1}$$

Proceso 2:

$$k_{270} = 0,359 \text{ min}^{-1} ; k_{300} = 0,538 \text{ min}^{-1}$$

Estos valores nos permiten calcular las correspondientes energías de activación utilizando la ecuación de ARRHENIUS. En efecto, si son k_A y k_B los valores de las constantes a dos temperaturas próximas T_A y T_B , tendremos

$$k_A = z e^{-E^*/RT_A}$$

$$k_B = z e^{-E^*/RT_B}$$

y por tanto

$$\frac{k_A}{k_B} = \frac{e^{-E^*/RT_A}}{e^{-E^*/RT_B}} = e^{\frac{E^*}{R} \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right)}$$

TABLA XLVI

Descomposición isoterma del TeO_6H_6 a 270°C

Proceso 1

<u>t</u>	<u>α</u>	<u>$1 - \alpha$</u>	<u>$-\log(1 - \alpha)$</u>
0,2	0,080	0,920	0,0364
0,4	0,154	0,846	0,0728
0,6	0,222	0,778	0,1092
0,8	0,285	0,715	0,1456
1,0	0,342	0,658	0,1820
1,5	0,467	0,533	0,2736
2,0	0,567	0,433	0,3640
2,5	0,650	0,350	0,4560
3,0	0,716	0,284	0,5473
3,5	0,769	0,201	0,6374
4,0	0,821	0,179	0,7453
4,5	0,849	0,151	0,8208

Proceso 2

<u>t</u>	<u>α</u>	<u>$1 - \alpha$</u>	<u>$-\log(1 - \alpha)$</u>
0,5	0,163	0,837	0,0780
1,0	0,302	0,698	0,1560
2,0	0,512	0,488	0,3120
3,0	0,659	0,341	0,4677
4,0	0,762	0,238	0,6236

TABLA XLVII

Descomposición isoterma del TeO_6H_6 a 300°C

Proceso 1

<u>t</u>	<u>α</u>	<u>$1 - \alpha$</u>	<u>$-\log(1 - \alpha)$</u>
0,2	0,074	0,926	0,0332
0,4	0,191	0,809	0,0920
0,6	0,277	0,723	0,1407
0,8	0,345	0,655	0,2840
1,0	0,412	0,588	0,2303
1,5	0,553	0,447	0,3493
2,0	0,658	0,342	0,4661
2,5	0,737	0,263	0,5807
3,0	0,800	0,200	0,6993
3,5	0,849	0,151	0,8203
4,0	0,883	0,117	0,9327

Proceso 2

<u>t</u>	<u>α</u>	<u>$1 - \alpha$</u>	<u>$-\log(1 - \alpha)$</u>
0,5	0,236	0,764	0,1167
1,0	0,411	0,589	0,2300
1,5	0,551	0,449	0,3473
2,0	0,656	0,344	0,4640
2,5	0,738	0,262	0,5820
3,0	0,799	0,201	0,6999

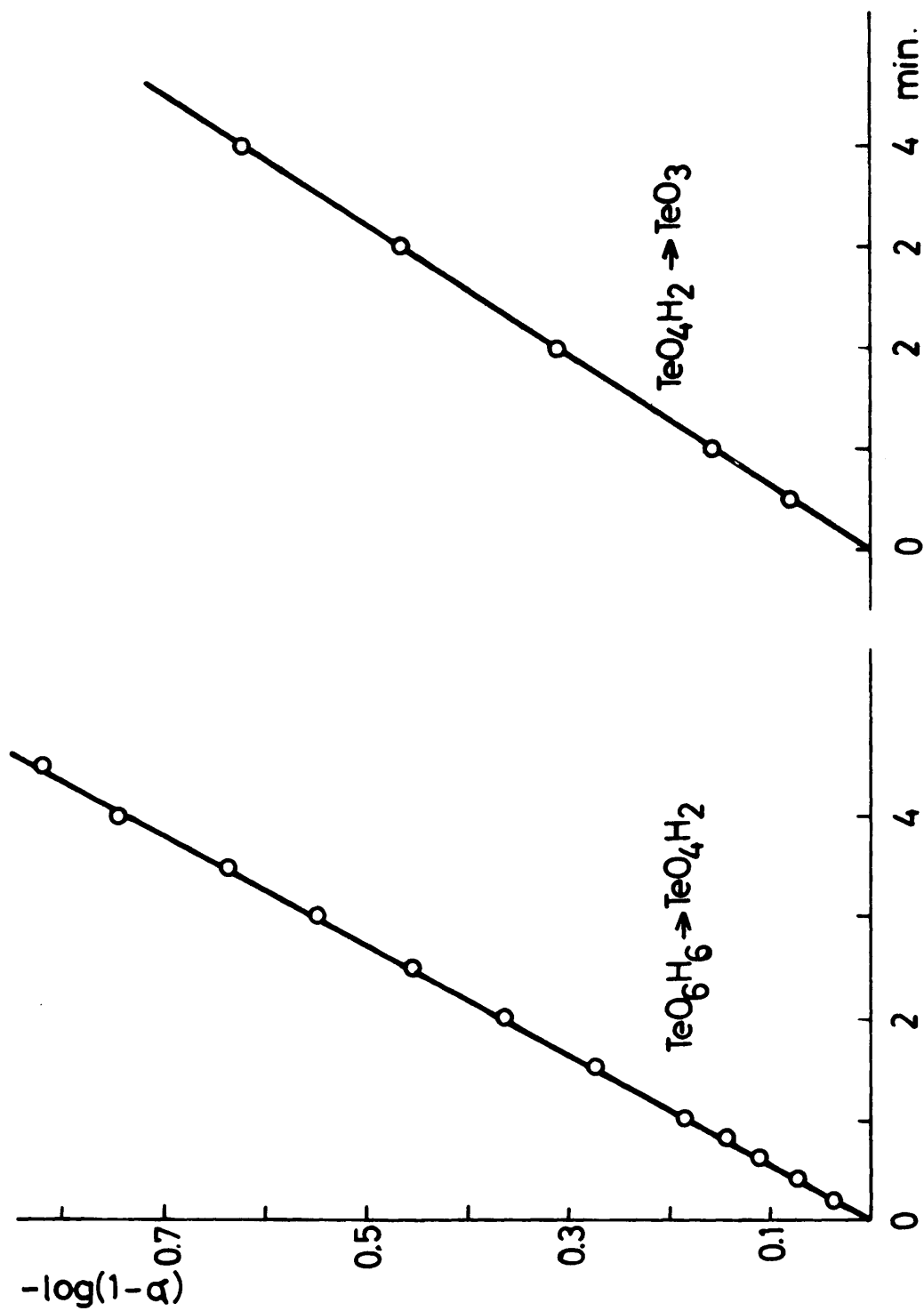


Figura 36.- Representación de $-\log(1-\alpha)$ frente a t , correspondientes a la descomposición isoterma del $\text{TeO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, a 270°C .

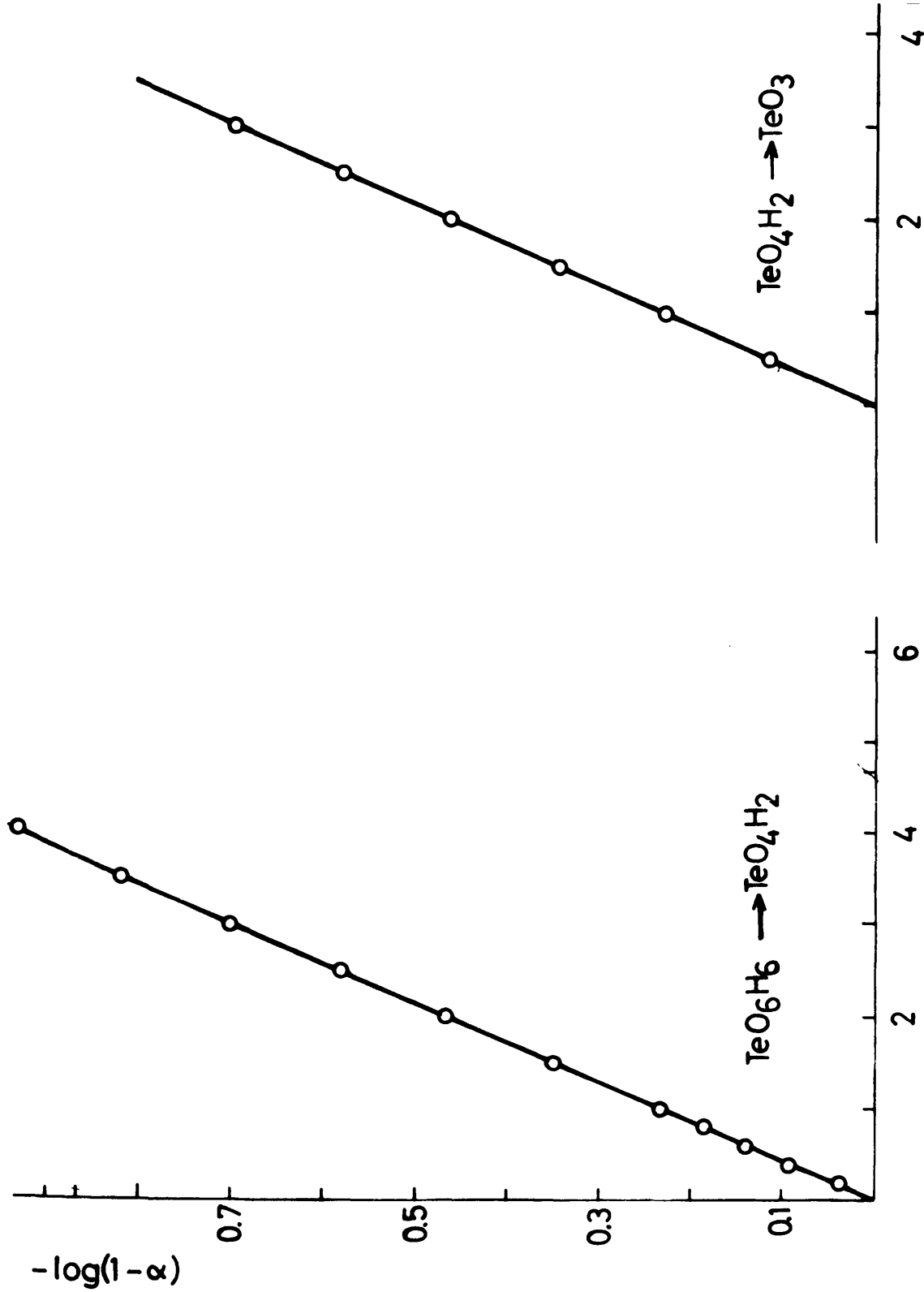


Figura 37.- Representación de $-\log(1-\alpha)$ frente a t , correspondiente a la descomposición isoterma del $\text{TeO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, a 300°C .

En nuestro caso, $T_B = 543^\circ \text{K}$ y
 $T_A = 573^\circ \text{K}$, de donde

$$\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} = 0,0000964^\circ \text{ }^{-1}$$

y por tanto

$$\log \frac{k_A}{k_B} = \frac{0,0000964}{2,303 R} E^* = 0,0000211 E^*$$

resultando así los valores de la energía de activación que figuran en la TABLA XLVIII.

TABLA XLVIII

Valores de las energías de activación correspondientes a las dos etapas de la deshidratación del ácido hexaoxotelúrico (método isoterma).

Proceso 1

<u>k_A (min⁻¹)</u>	<u>k_B (min⁻¹)</u>	<u>$\log k_A/k_B$</u>	<u>E^* (kcal/mol)</u>
0,539	0,420	0,1082	5,15

Proceso 2

<u>k_A (min⁻¹)</u>	<u>k_B (min⁻¹)</u>	<u>$\log k_A/k_B$</u>	<u>E^* (kcal/mol)</u>
0,538	0,359	0,1756	8,36

III. c) 2.- Descomposición térmica del TeO_3

Se ha llevado a cabo en el mismo aparato descrito en el estudio de la cinética de la deshidratación, mediante un proceso isotermo a 500°C .

En la figura 38 se ha representado el avance de la reacción, tomando $\alpha = 1$ para la descomposición total del trióxido de telurio, compuestos límites de la transformación.

En la figura 39 se representa la variación de la velocidad del proceso frente al tiempo.

La inflexión que presenta la curva $\alpha(t)$ para un valor de α aproximado de 0,25 parece confirmar la existencia de la fase sólida Te_4O_{11} , como producto intermedio en la descomposición. Este supuesto ya había sido establecido a la vista de la curva de A.T.G. y del pequeño efecto endotérmico observable en el termograma hacia 475°C .

La determinación de la cinética de la reacción y el cálculo de la energía de activación no ha sido posible, debido a que en el proceso isotermo las dos etapas de la descomposición $\text{TeO}_3 \rightarrow \text{Te}_4\text{O}_{11}$ y $\text{Te}_4\text{O}_{11} \rightarrow \text{Te}_2\text{O}_5$ se presentan de forma prácticamente simultánea, resultando entonces una ecuación global de velocidad cuya interpretación es forzosamente arriesgada y probablemente errónea.

Por otra parte, el análisis por el método de FREEMAN y CAROLL de los datos obtenidos en la descomposición auxoterma suministra una serie de puntos en los que el ajuste por el método de mínimos cuadrados indica una correlación $\sigma = 0,75$, valor evidentemente de masiado bajo para obtener conclusiones fiables.

A la vista de lo expuesto hemos de sistido de realizar el análisis cinético de este proceso.

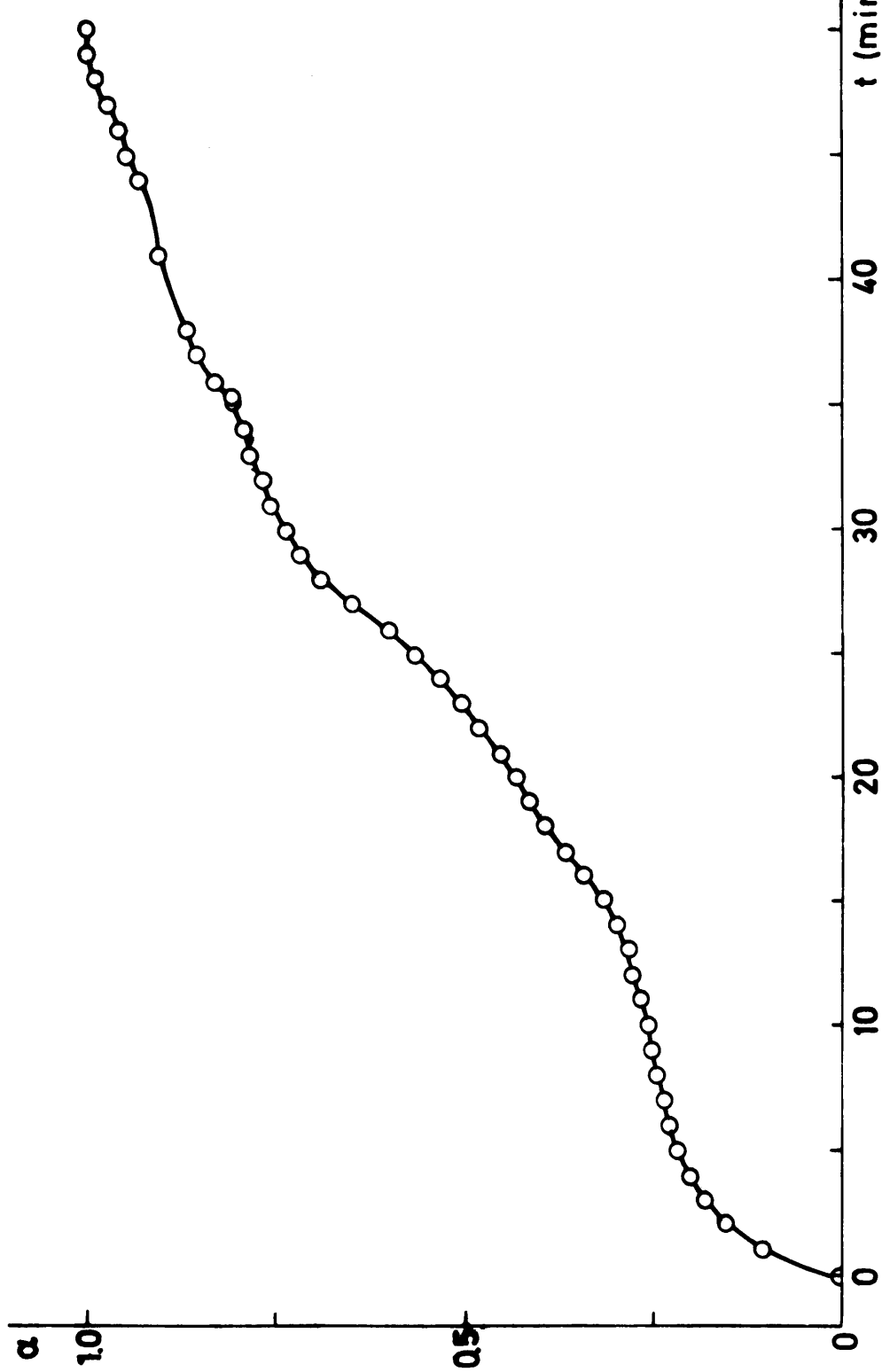


Figura 38.- Representación del avance de la reacción frente al tiempo para la transformación isoterma, a 500°C , $\text{TeO}_3 \rightarrow \text{TeO}_2$

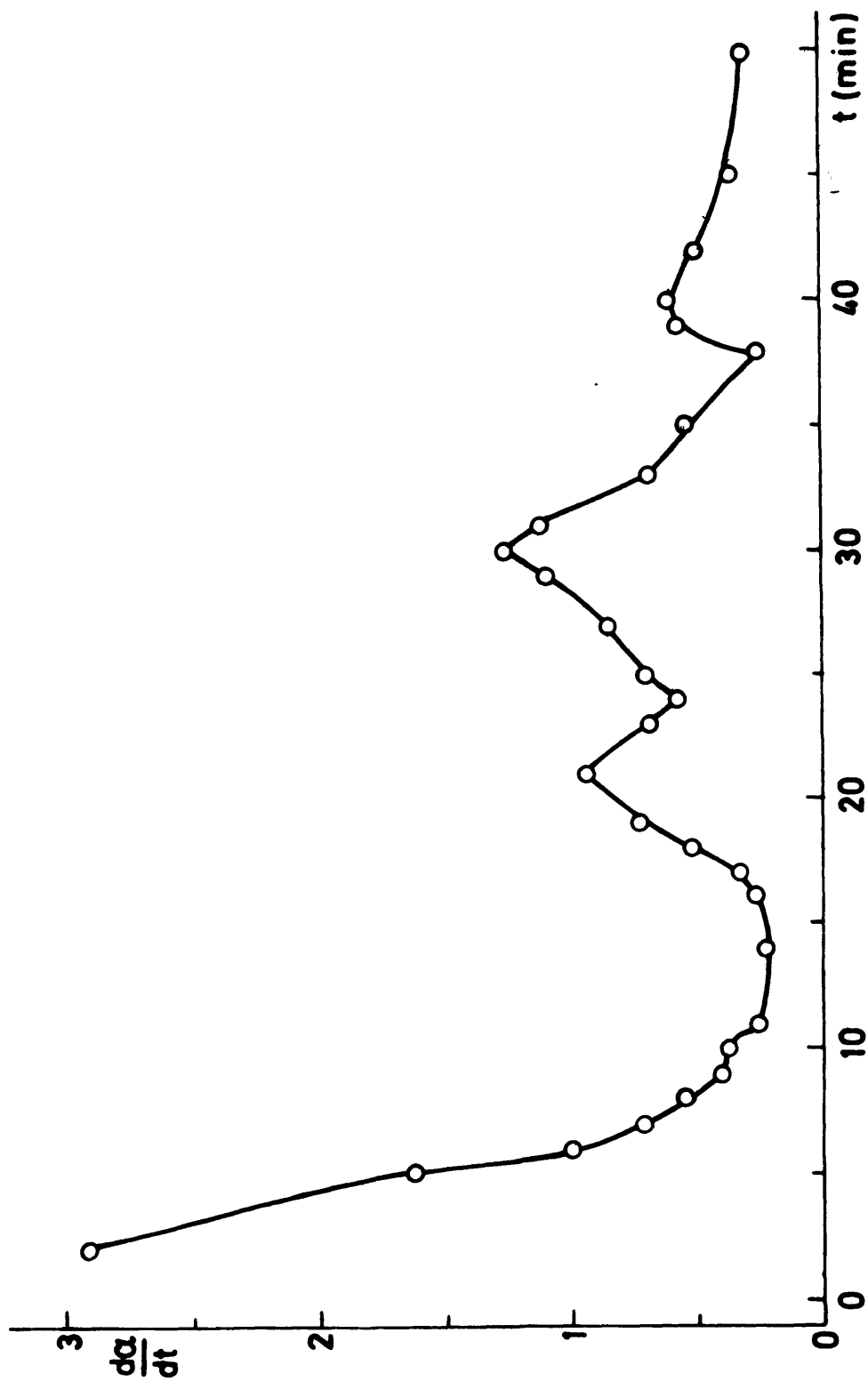


Figura 39.- Representación de la velocidad de la reacción frente al tiempo para la transformación, a 500°C, $\text{TeO}_3 \rightarrow \text{TeO}_2$

III. c) 3. *Discusión.*

De los resultados que se expresan en la TABLA XLIX se deduce que los procesos de deshidratación del ácido hexaoxotelúrico responden a dos cinéticas diferentes, y no es posible, desde el punto de vista experimental, diferenciar el primero de ellos en dos etapas. Este hecho sugiere que dos de las moléculas de agua ocupan posiciones de igual energía en la red cristalina del ácido citado y, la tercera, ocupa una posición energéticamente distinta.

La variación de α frente a t , que se representa en las figuras 31 y 32, parece indicar que se trata de una reacción con un período inicial de aceleración, muy corto, seguido de otro de deceleración, durante el cual disminuye la velocidad de la reacción.

Los valores correspondientes a las energías de activación de los procesos de deshidratación del ácido hexaoxotelúrico, mediante los métodos isoterma y auxoterma, que se resumen en la TABLA LV, son de un orden de aproximación suficientemente aceptables, e incluso superior a los encontrados en la bibliografía (111) (112), para procesos similares (113).

En la descomposición isoterma del trióxido de telurio, la representación de α frente a t presenta una inflexión significativa para un valor de α igual a 0,25, que parece confirmar la existencia de la fase sólida Te_4O_{11} como producto intermedio de la descomposición. Las otras dos inflexiones de la curva que

aparecen a valores aproximados de α igual a 0,50 y 0,75, pueden atribuirse igualmente a la formación de las fases cristalinas Te_2O_5 y Te_4O_9 , que ya han sido identificadas en el curso de la descomposición térmica del ácido hexaoxotelúrico.

TABLA XLIX

Energías de activación (kcal/mol)

<u>Proceso</u>	<u>Auxotermo</u>	<u>Isotermo</u>
1	4,19	5,15
2	8,87	8,36

III. d) TELURATOS ALCALINOS

III. d) 1.- *Productos de la descomposición térmica*

Las técnicas de análisis termogravimétrico y termodiferencial, junto con la difracción de rayos X, son especialmente útiles para establecer cierto número de propiedades en los compuestos estudiados, particularmente las que se refieren a los cambios de fase que experimentan por efecto de la temperatura.

Los resultados encontrados en el comportamiento térmico de los productos denominados L, N y K se indican en las TABLAS L, LI y LII y en las figuras 40, 41 y 42, respectivamente.

TABLA L

Productos de la descomposición térmica de la muestra L

A.T.D.:

<u>Efectos</u>	<u>Temperatura (°C)</u>	<u>Fases identificadas</u>
Endotér.	105 - 225	TeO ₆ H ₆ ; LiOH; LiOH·H ₂ O (120°C)
Endotér.	395 - 475	TeO ₄ Li ₂ (475°C)
Exotér.	490 - 525	TeO ₄ Li ₂ (tetragonal) (500°C)
Endotér.	600 - 650	Te ₂ O ₇ Li ₄ (tetragonal) (700°C)

A.T.G.:

<u>Escalón</u>	<u>Temperatura (°C)</u>	<u>Δ P/P (%)</u>
1	100 - 150	11,5
2	150 - 250	23,0
3	250 - 475	34,4
4	575 - 605	36,9

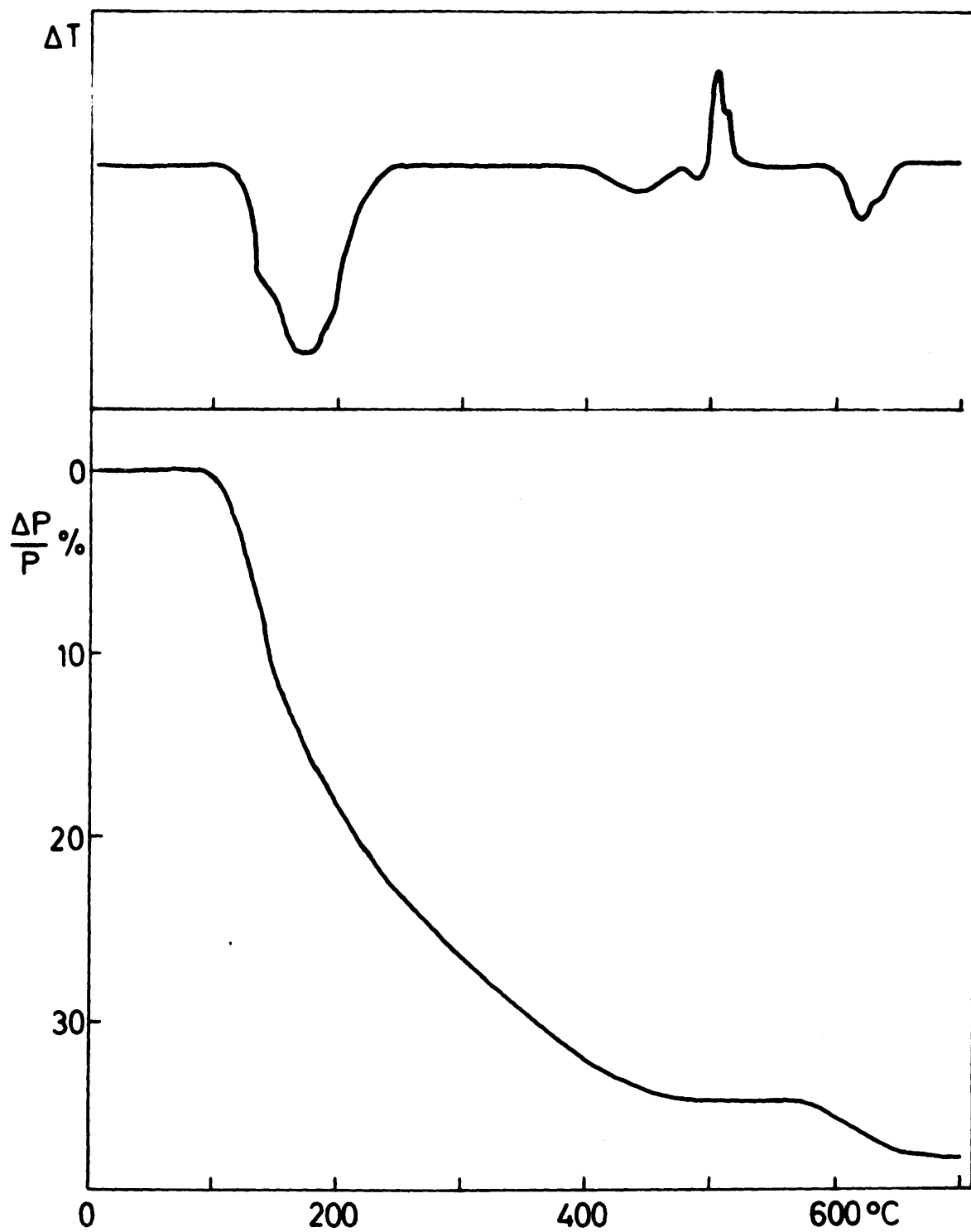


Figura 4C.- Curvas de análisis termogravimétrico y termodiferencial de la muestra L.

TABLA LI

Productos de la descomposición térmica de la muestra N

A.T.D.:

<u>Efectos</u>	<u>Temperatura (°C)</u>	<u>Fases identificadas</u>
Endotér.	105 - 160	N ₁ ; TeO ₆ H ₆ (160°C)
Endotér.	205 - 290	N ₁ ; TeO ₄ Na ₂ (250°C)
Exotér.	450 - 500	TeO ₄ Na ₂ (500°C)
Endotér.	615 - 675	Te ₂ O ₇ Na ₄ (700°C)

A.T.G.:

<u>Escalones</u>	<u>Temperatura (°C)</u>	<u>Δ P/P (%)</u>
1	110 - 165	14,5
2	165 - 290	23,2
3	500 - 660	25,7

TABLA LII

Productos de la descomposición térmica de la muestra K

A.T.D.:

<u>Efectos</u>	<u>Temperatura (°C)</u>	<u>Fases identificadas</u>
Endotér.	115 - 225	TeO_6H_6 ; KOH; TeO_4K_2 (200°C)
Endotér	230 - 290	TeO_4K_2 (300°C)
Endotér.	450 - 490	$\text{Te}_2\text{O}_7\text{K}_4$ (500°C)
Endotér	600 - 660	TeO_3K_2 (700°C)

A.T.G.:

<u>Escalones</u>	<u>Temperatura (°C)</u>	<u>$\Delta P/P$ (%)</u>
1	105 - 250	13,2
2	250 - 300	20,9
3	300 - 480	23,3
4	600 - 680	25,6

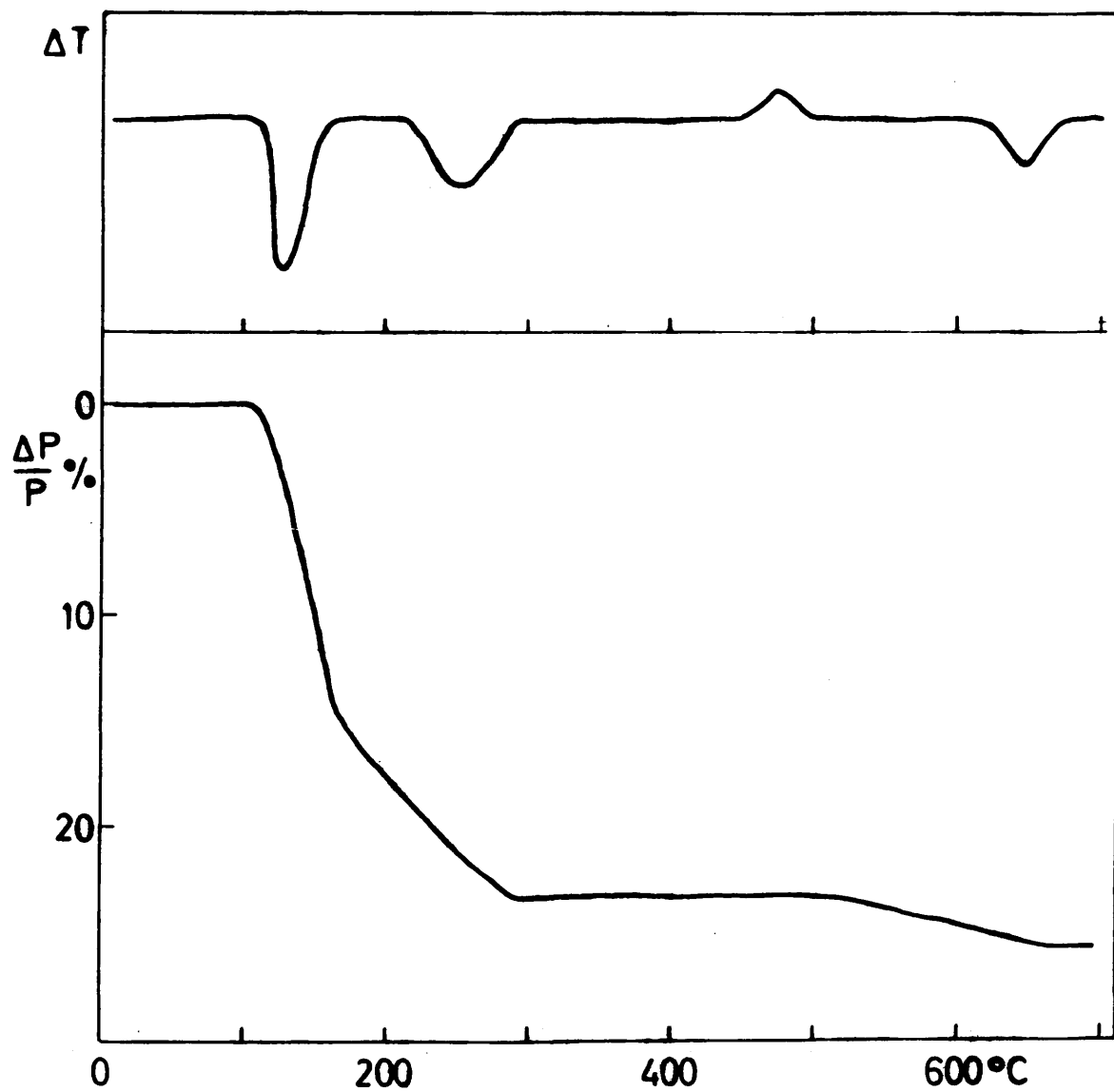


Figura 41.- Curvas de análisis termicogravimétrico y termicodiferencial de la muestra N.

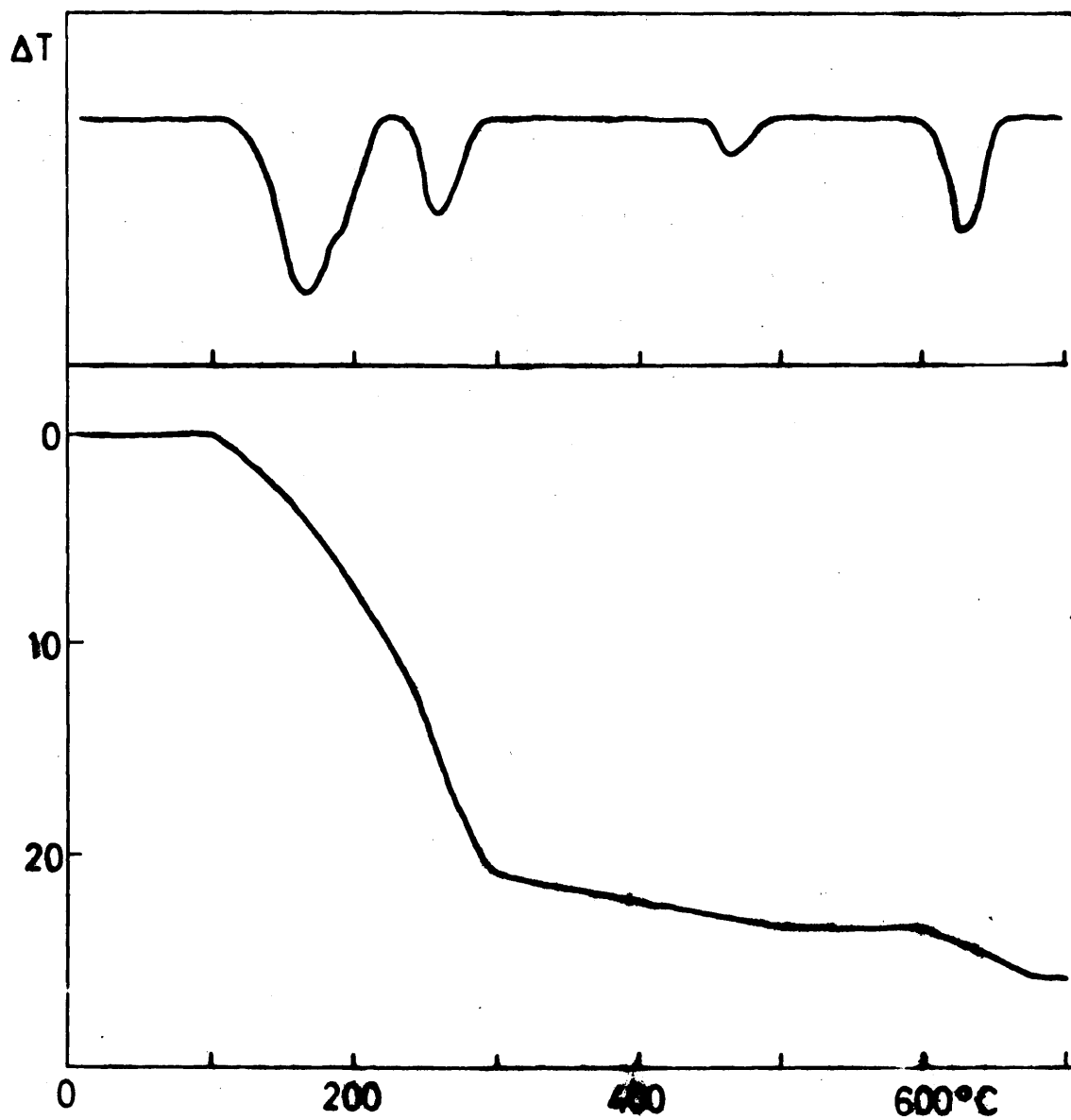


Figura 42.- Curvas de análisis termicogravimétrico y termi-
codiferencial de la muestra K.

III. d) 2.- *Análisis químico*

En la TABLA LIII se indican los resulta
dos obtenidos en el análisis químico cuantitativo de las fa
ses sólidas identificadas en el curso de la descomposición
térmica.

TABLA LIII

Resultados de los análisis químicos de las fases sólidas identificadas

<u>Compuestos</u>	<u>% TeO₃</u>		<u>% M₂O</u>		<u>% TeO₂</u>	
	<u>Calc.</u>	<u>Exper.</u>	<u>Calc.</u>	<u>Exper.</u>	<u>Calc.</u>	<u>Exper.</u>
TeO ₄ Li ₂	85,5	85,1	14,5	14,4	-	-
Te ₂ O ₇ Li ₄	44,5	44,3	15,1	15,0	40,4	40,5
TeO ₄ Na ₂	73,9	73,6	26,1	26,2	-	-
Te ₂ O ₇ Na ₄	38,2	37,9	27,0	27,3	34,8	35,0
TeO ₄ K ₂	65,1	64,8	34,9	34,7	-	-
Te ₂ O ₇ K ₄	33,5	33,2	36,0	35,8	30,5	30,2
TeO ₃ K ₂	-	-	37,1	37,2	62,9	62,8

III. d) 3.- Difracción de rayos X

Se ha realizado la difracción de rayos X sobre los productos formados a temperaturas anteriores y posteriores a los efectos térmicos, con objeto de identificar las fases únicas. La radiación empleada en todos los casos fué Cu K_α (filtro Ni).

Las ausencias sistemáticas de las reflexiones observadas en los diagramas de difracción nos han permitido determinar los grupos espaciales.

Es interesante el conocimiento del número de átomos o de moléculas contenidas en la celdilla unidad, por esta razón determinaremos la densidad y el número de fórmulas por celdilla.

La masa de la celdilla unidad (en unidades atómicas de masa) viene dada por la expresión:

$$M = \frac{V_c \cdot \rho \cdot 10^{-24}}{1,660 \cdot 10^{-24}} = 0,6022 \cdot V_c$$

en la que, como vemos, es función del volumen de la celdilla y de la densidad del compuesto.

El número de fórmulas contenidas en la celdilla unidad viene dado por el cociente entre la masa de la celdilla y la masa molecular o masa fórmula

(117)

$$N = \frac{M}{M_{\text{mol}}}$$

La densidad de las muestras se determi
nó por el método picnométrico usando CCl_4 como líquido
dispersante a una temperatura de 20°C . Esta densidad se
presenta en buen acuerdo con la calculada a partir de los
datos de rayos X, siendo la densidad cristalográfica liger
amente superior a la obtenida experimentalmente, como es
frecuente en este tipo de compuestos.

Los resultados obtenidos se encuentran
en las TABLAS LIV a LVII para los compuestos de litio,
en las TABLAS LVIII a LXIII para los de sodio y en las TAB
LAS LXIV a LXIX para los correspondientes de potasio.

TABLA LIV

Espaciados reticulares de la muestra L a 100°C (L-100), así como los de las sustancias de referencia.

L - 100		TeO ₆ H ₆ (monoclínico) (14)		LiOH·H ₂ O (15)		LiOH (12)	
<u>d</u>	<u>I_r</u>	<u>d</u>	<u>I_r</u>	<u>d</u>	<u>I_r</u>	<u>d</u>	<u>I_r</u>
4,732	100	4,739	VVS				
4,654	45	4,660	VS			4,37	90
4,374	52						
4,178	30	4,183	VVS				
4,096	20	4,106	VS				
3,801	25						
3,079	10	3,080	S				
2,754	10	2,759	W				
2,707	13	2,707	M	2,67	100		
2,671	13						
2,632	14	2,638	VS				
2,581	20	2,580	VS				
2,343	11	2,340	VW				
2,300	13	2,302	W				
2,188	9			2,18	6		
2,089	8	2,091	S				
2,047	8	2,053	M				
2,025	8	2,031	W				
1,878	13	1,878	S				
1,804	11					1,79	75
1,781	10			1,79	6	1,78	75
1,768	9	1,766	M				
1,735	11						
1,672	7	1,673	M				
1,632	7	1,633	M				
1,582	9	1,583	M				
1,552	9	1,553	VW				

TABLA LV

Espaciados reticulares de la muestra L a 175°C (L-175), así como los de las sustancias de referencia.

L - 175		TeO ₆ H ₆ (monoclinico)		LiOH (127)	
<u>d (A)</u>	<u>I_r</u>	<u>d(A)</u>	<u>I_r</u>	<u>d(A)</u>	<u>I_r</u>
4,732	100	4,739	VVS		
4,654	40	4,660	VS		
4,374	45			4,37	90
4,178	25	4,183	VVS		
3,801	15				
2,632	8	2,638	VS		
2,343	7	2,340	VW		
1,781	7			1,78	75
1,672	5	1,673	m		
1,582	7	1,583	m		
1,552	7	1,553	VW		

TABLA LVI

Espaciados reticulares y asignación de índices del TeO_4Li_2

<u>h k l</u>	<u>d_{calc.} (Å)</u>	<u>d_{obs.} (Å)</u>	<u>I_r</u>
1 0 0	6,039	6,036	49
1 0 1	4,879	4,875	100
1 1 0	4,269	4,270	10
1 1 1	3,795	3,796	89
2 1 0	2,700	2,705	27
2 1 1	2,567	2,562	43
1 0 3	2,511	2,517	30
2 0 2	2,439	2,435	27
1 1 3	2,318	2,312	24
2 1 2	2,262	2,267	22
2 2 0	2,135	2,136	40
0 0 4	2,070	2,075	24
2 0 3	2,037	2,035	10
3 0 0	2,096	2,085	10
1 0 4	1,958	1,950	16
2 1 3	1,930	1,930	19
3 1 2	1,909	1,902	10
3 1 1	1,860	1,861	10
3 0 2	1,810	1,813	10
3 2 1	1,641	1,639	10
3 0 3	1,625	1,623	10
1 0 5	1,597	1,591	10
3 1 3	1,570	1,570	16
3 2 2	1,552	1,556	10
4 0 0	1,509	1,509	20
2 2 4	1,486	1,483	10

λ : Cu, K_α

TABLA LVII

Espaciados reticulares y asignación de índices del $\text{Te}_2\text{O}_7\text{Li}_4$

<u>d_{obs.}(A)</u>	<u>I_r</u>	<u>h k l</u>	<u>d_{bibl.}(A)(114)</u>	<u>I_r(bibl)</u>
7,098	22	0 1 0	7,097	20
4,829	100	1 1 0	4,822	100
4,653	44	0 1 $\bar{1}$	4,647	50
4,000	26	1 0 $\bar{1}$	3,997	30
3,583	24	1 $\bar{1}$ $\bar{1}$	3,579	30
3,550	50	0 2 0	3,554	40
3,412	44	1 1 0	3,411	30
3,398	56	1 1 $\bar{1}$	3,392	8
2,939	18	1 $\bar{2}$ 1	2,935	20
2,576	32	1 2 $\bar{1}$	2,570	25
2,519	26	0 2 1	2,523	20
2,508	24	0 1 $\bar{2}$	2,502	28
2,445	20	1 2 0	2,445	8
2,415	20	2 $\bar{2}$ 0	2,411	20
2,364	18	0 3 0	2,363	15
2,146	20	2 1 $\bar{1}$	2,146	30
2,096	18	1 $\bar{3}$ $\bar{1}$	2,093	10
2,072	18	2 $\bar{2}$ 1	2,074	10
2,053	18	1 $\bar{2}$ 2	2,050	20
1,964	16	2 $\bar{1}$ $\bar{2}$	1,954	7
1,936	16	1 0 2	1,927	8
1,865	20	1 3 0	1,863	5
1,646	16	0 2 $\bar{3}$	1,647	10
1,573	14	2 $\bar{3}$ 2	1,577	10
1,490	18	1 3 $\bar{3}$	1,490	15

λ : Cu, K_{α}

TABLA LVIII

Espaciados reticulares correspondientes a la muestra A a temperatura ambiente (N-25).

	<u>d (A)</u>	<u>I_r</u>
	5,039	100
	4,506	86
	2,926	10
(*)	2,112	27
(*)	2,640	32
(**)	2,348	30
	2,495	36
(**)	1,914	10

(*) - Líneas que corresponden al ácido ortotelúrico
(monoclínico)

(**) - Líneas que corresponden al hidróxido sódico (α)
(128).

TABLA LIX

Espaciados reticulares correspondientes a la muestra N a 160°C (N-160).

<u>d (Å)</u>	<u>I_r</u>
5,039	100
4,506	86
2,926	10
2,822	32
(*) 2,712	27
(*) 2,640	32
2,595	36

(*) Estas líneas corresponden al ácido ortotelúrico (Monoclínico).

TABLA LX

Espaciados reticulares correspondientes a la muestra N a 250°C (N-250).

<u>d (Å)</u>	<u>I_r</u>
(*) 5,185	11
5,039	100
4,495	65
4,374	39
2,926	39
2,814	35
(*) 2,776	39
2,495	30

(*) Estas líneas corresponden al TeO_4Na_2 (Ortorrómico: TABLA LXII).

TABLA LX I

Espaciados reticulares correspondientes a la muestra N a 300°C (N-300).

<u>d (Å)</u>	<u>I_r</u>
5,985	45
(*) 5,185	100
5,039	65
4,484	50
3,926	45
(*) 3,592	40
2,792	90
(*) 2,667	35
2,634	35
2,309	45
1,937	40
(*) 1,925	35
1,541	25

(*) Estas líneas corresponden al TeO_4Na_2 (Ortorrómico: TABLA LXII).

TABLA LXII

Espaciados reticulares y asignación de índices del TeO_4Na_2

<u>h k l</u>	<u>d_{cal.} (Å)</u>	<u>d_{obs.} (Å)</u>	<u>I_r</u>
0 1 0	6,232	6,228	21
0 0 1	6,067	6,067	22
1 0 0	5,194	5,188	100
1 1 0	3,990	3,986	28
1 0 1	3,918	3,920	34
1 1 1	3,318	3,320	13
0 2 0	3,116	3,117	17
0 0 2	2,986	2,991	25
0 2 1	2,763	2,767	68
1 2 0	2,672	2,667	21
2 0 0	2,597	2,596	28
1 0 2	2,588	2,585	26
2 1 0	2,397	2,398	14
1 1 2	2,389	2,385	30
2 0 1	2,382	2,383	13
1 3 0	1,921	1,924	19
2 2 1	1,892	1,893	15
3 1 0	1,667	1,669	14
2 2 2	1,656	1,656	13
2 3 0	1,622	1,627	19

λ : Cu K_α

TABLA LXIII

Espaciados reticulares y asignación de índices del $\text{Te}_2\text{O}_7\text{Na}_4$

<u>h k l</u>	<u>d_{calc.} (Å)</u>	<u>d_{obs.} (Å)</u>	<u>I_r</u>
0 0 1	6,164	6,168	20
0 1 0	5,502	5,495	100
1 1 0	4,410	4,415	28
0 1 1	4,105	4,100	22
2 0 0	3,688	3,687	22
1 1 1	3,587	3,586	10
0 0 2	3,082	3,084	8
2 1 0	3,063	3,063	8
1 0 2	2,843	2,842	86
0 1 2	2,688	2,687	20
1 2 0	2,578	2,576	26
2 0 2	2,365	2,359	8
3 1 0	2,245	2,245	22
0 0 3	2,053	2,057	8
0 2 2	2,052	2,052	6
1 0 3	1,979	1,973	30
1 1 3	1,862	1,867	6
3 2 0	1,833	1,837	6
3 1 2	1,814	1,818	10
2 1 3	1,706	1,702	18
0 0 4	1,541	1,542	16

λ : Cu K_{α}

TABLA LXIV

Espaciados reticulares de la muestra K a 150°C (K-150), así como los de las sustancias de referencia.

K - 150		TeO ₆ H ₆ (monoclinico)		KOH (129)		TeO ₄ K ₂ (monoclinico)	
<u>d (A)</u>	<u>I_r</u>	<u>d (A)</u>	<u>I_r</u>	<u>d (A)</u>	<u>I_r</u>	<u>d (A)</u>	<u>I_r</u>
5,571	70					5,575	82
4,855	90					4,858	100
4,750	100	4,749	vvs	4,00	17	4,610	95
4,608	56			3,71	13	3,796	78
3,989	36						
3,790	72						
3,715	32						
3,476	56	3,483	vvw				
3,085	48	3,081	s				
2,934	68			2,93	67		
2,712	44	2,707	vs				
2,591	64	2,588	vs	2,58	14		
2,576	40			2,30	23		
2,335	32	2,330	vw				
2,305	32						
2,294	36	2,302	vvw				
2,245	24	2,242	vvw				
1,878	36	1,878	s				
1,557	20	1,553	m	1,55	7		
1,548	24						

TABELA LXV

Espaciados reticulares de la muestra K a 225°C (K-225), así como los de las sustancias de referencia.

K - 225		TeO ₆ H ₆ (monoclinico)		KOH		TeO ₄ K ₂ (monoclinico)	
<u>d (A)</u>	<u>I_r</u>	<u>d (A)</u>	<u>I_r</u>	<u>d (A)</u>	<u>I_r</u>	<u>d (A)</u>	<u>I_r</u>
5,582	36					5,575	82
5,281	28					5,270	64
4,852	90					4,858	100
4,756	100	4,749	vvs				
3,971	32			4,00	17		
3,802	64					3,796	78
3,724	28			3,71	13		
3,573	52					3,579	56
3,379	28					3,386	64
3,097	56	3,080	s				
3,132	48			3,13	23		
2,945	60			2,94	67		
2,730	44					2,732	72
2,590	56	2,588	vs				
2,576	32	2,581	vs				
2,415	24						
2,332	32	2,330	vW			2,423	48
2,309	28			2,30	23		
2,231	32	2,235	vW				
1,999	24			1,98	83		
1,947	24	1,942	s				
1,881	36	1,884	s				
1,839	28			1,83	17		
1,612	24	1,709	vW				
1,565	20			1,55	7		

TABLA LXVI

Espaciados reticulares de la muestra K a 625°C (K-625), así como los de las sustancias de referencia.

K - 625		TeO ₂ K ₂ / 4		TeO ₃ K ₂	
<u>d (Å)</u>	<u>I_r</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I_r</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I_r</u>
5,418	25			5,415	34+
4,454	43			4,464	68
3,942	27			3,946	37
3,456	1	3,462	45		
3,213	30	3,209	100		
3,177	100			3,181	100
3,053	37	3,057	43		
2,787	20	2,792	19		
2,358	15			2,364	21
2,245	25	2,246	45		
1,861	15	1,848	16	1,865	18
1,845	15				
1,814	15	1,788	14	1,814	21
1,783	18				

TABLA LXVII

Espaciados reticulares y asignación de índices del TeO_4K_2

<u>h k l</u>	<u>d_{calc.} (A)</u>	<u>d_{obs} (A)</u>	<u>I_r</u>
1 0 0	5,464	5,476	88
0 2 0	5,276	5,270	64
1 2 2	5,265	5,270	64
1 1 0	4,852	4,858	100
0 1 0	4,619	4,613	95
0 1 1	4,224	4,224	100
1 2 0	3,795	3,796	78
0 2 1	3,471	3,475	56
1 0 1	3,412	3,414	64
1 1 1	2,791	2,800	72
2 0 0	2,731	2,732	72
0 2 1	3,471	3,475	56
2 2 0	2,426	2,424	48
0 0 2	2,304	2,310	20
2 0 1	2,284	2,287	20
0 1 2	2,252	2,259	10
2 1 1	2,232	2,232	10
0 2 2	2,112	2,117	40
2 2 1	2,096	2,098	10
1 0 2	2,074	2,075	10
1 1 2	2,035	2,035	10
0 0 3	1,536	1,535	10
0 2 3	1,475	1,475	10
1 0 3	1,454	1,458	10

λ : Cu, K_α

TABLA LXVIII

Espaciados reticulares y asignación de índices del $\text{Te}_2\text{O}_7\text{K}_4$

<u>h k l</u>	<u>d_{calc.} (Å)</u>	<u>d_{obs.} (Å)</u>	<u>I_r</u>
0 1 0	5,721	5,717	40
1 1 0	4,486	4,489	55
0 1 1	4,409	4,403	36
1 1 1	3,765	3,765	28
0 0 2	3,460	3,462	45
2 0 1	3,204	3,209	100
1 0 2	3,121	3,126	48
2 1 0	3,056	3,057	43
2 1 1	2,795	2,792	19
3 0 0	2,409	2,404	19
0 0 3	2,307	2,308	19
2 1 2	2,290	2,286	14
2 2 0	2,243	2,246	45
0 2 2	2,204	2,209	24
3 1 2	1,979	1,979	16
2 1 3	1,841	1,848	16
3 2 1	1,781	1,788	14

λ : Cu, K_α

TABLA LXIX

Espaciados reticulares y asignación de índices del TeO_3K_2

<u>h k l</u>	<u>d_{calc.} (Å)</u>	<u>d_{obs} (Å)</u>	<u>I_r</u>
1 0 1	5,415	5,415	34
1 1 1	4,463	4,464	68
2 0 0	3,944	3,946	37
2 2 0	3,525	3,531	34
2 1 1	3,187	3,181	100
1 1 2	3,107	3,109	58
0 0 3	2,484	2,492	23
1 0 3	2,369	2,364	21
1 1 3	2,269	2,266	31
3 2 2	1,886	1,876	16
0 0 4	1,865	1,865	18
1 0 4	1,813	1,814	21
3 1 3	1,759	1,758	18

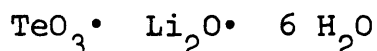
λ : Cu K_α

III. d) 4.- *Discusión.*

a) *Muestra I*

Como se ha indicado anteriormente, se realizó la preparación de la muestra por mezcla homogénea de los componentes, ácido ortotelúrico e hidróxido de litio monohidratado, a temperatura ambiente y en atmósfera inerte. El diagrama de Rayos X de esta mezcla pone de manifiesto que no hay variación apreciable en las características cristalográficas con relación a las de los compuestos de partida, es decir, que no ha tenido lugar reacción en estado sólido.

La composición de esta mezcla inicial, dos moles de hidróxido por mol de ácido, podríamos representarla como una supuesta mezcla de los óxidos correspondientes del siguiente modo:



La descomposición térmica de las sustancias de reacción indica que se produce una primera eliminación de dos moléculas de agua entre 100° y 145°C, que se solapa con la pérdida de otras dos moléculas hasta 250°C. Esta primera etapa en la que aparecen implicadas un total de cuatro moléculas de agua de las sustancias iniciales se registra en A.T.D. con la aparición de un primer efecto endotérmico entre 100° y 250°C. Este resultado global se deduce cuantitativamente del estudio de la curva de A.T.G.

A la temperatura del comienzo de esta transformación, 100°C, la difracción de rayos X permite afirmar que no ha tenido lugar reacción alguna, dado que las líneas observadas en el diagrama de polvo (TABLA LIV, muestra L-100) corresponden a las encontradas en la bibliografía para el ácido ortotelúrico y los hidróxidos de Litio, tanto el anhidro como el monohidrato. De modo análogo, a la temperatura de 175°C se observa que las líneas de difracción registradas siguen correspondiendo a los componentes iniciales, aunque, tanto el número como la intensidad de las mismas disminuyen considerablemente (TABLA LV, - muestra L-175).

Esta evolución en la cristalinidad del sólido sugiere que debe comenzar una reacción entre las sustancias de partida; esta suposición se confirma con el hecho de que el difractograma realizado a 250°C (final del efecto endotérmico) es el característico de una sustancia *amorfa*.

Entre 250° y 475°C se origina la pérdida de las dos últimas moléculas de agua. Una de ellas puede atribuirse a agua de tipo zeolítico, mientras que la segunda procedería de la eliminación de los dos grupos OH del hidróxido de Litio.

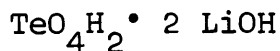
La espectroscopía en el I.R. permite confirmar estas suposiciones. Las bandas de absorción determinadas por las vibraciones características de estos grupos observadas son las siguientes:

$\delta(\text{H}_2\text{O}) = 1600 \text{ cm}^{-1} \text{ (m)}$.Corresponde a agua libre.

$\delta'(\text{H}_2\text{O}) = 1740 \text{ cm}^{-1} \text{ (m)}$.Agua que interacciona por enlaces de hidrógeno.

$\nu(\text{O-H}) = 3680 \text{ cm}^{-1} \text{ (m)}$.Característica del LiOH.

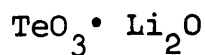
Por tanto, estos datos permiten asignar una fórmula representativa de la composición y de las características de la sustancia a esta temperatura de 250°C



La interpretación del efecto endotérmico que se manifiesta en la gráfica de A.T.D., se atribuye, por tanto, a la terminación del proceso de eliminación, de un modo análogo al estudiado para el ácido puro. Este proceso se registra en A.T.G. por un escalón entre 250° y 480°C, que indica la pérdida cuantitativa de las dos moléculas de agua.

El diagrama de rayos X de la sustancia a esta temperatura de 475°C, que se presenta como un polvo de color blanco, indica que se trata de una sustancia amorfa, dada la ausencia de todo tipo de líneas definidas.

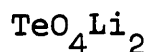
La fórmula que representa la composición sería:



El espectro I.R. de esta sustancia demuestra la desaparición de las frecuencias características anteriormente observadas de moléculas de agua y de grupos OH, lo cual pone de manifiesto que se ha producido, en este intervalo de temperaturas, una variación sustancial en las características de las sustancias iniciales.

De este modo, el tratamiento térmico aplicado a las sustancias de partida produce defectos en las redes cristalinas; en un principio, estos defectos pueden estar desordenados dando lugar a sólidos amorfos ($\text{TeO}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$) y, a medida que se aumenta la temperatura de tratamiento, los defectos pueden interaccionar y ordenarse originando, en esta ordenación, su conversión en elementos de la estructura, cambiando la simetría y obteniéndose compuestos distintos de los de partida. Esta nueva estructura es lo que se conoce con el nombre de superestructura.

El efecto exotérmico que aparece en A.T. D. entre 500° y 525°C se puede atribuir, en función de lo expuesto, a la formación de una superestructura que origina un nuevo compuesto, de color gris claro, cuya fórmula podría representarse como:



Caracterizado este sólido por difracción de rayos X, la relación de espaciados reticulares y la asignación de índices de Miller se encuentran en la TABLA LVI. Las características cristalográficas son:

Parámetros de la celda unidad:

$$\begin{aligned} a &= 6,038 \text{ \AA} \\ c &= 8,281 \text{ \AA} \\ c/a &= 1,371 \\ V &= 301,90 \text{ \AA}^3 \end{aligned} \qquad \begin{aligned} Z &= 4 \\ D_x &= 4,66 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

Simetría tetragonal: $P4/mmm_4$

TARTE y PREUDHOMME (118) obtienen a partir de mezclas de carbonato de litio con trióxido o bióxido de telurio, un compuesto semejante al que asimismo le asignan la fórmula de TeO_4Li_2 , cuyos parámetros cristalográficos son:

$$\begin{aligned} a &= 6,098 \text{ \AA} \\ c &= 8,427 \text{ \AA} \\ c/a &= 1,382 \end{aligned}$$

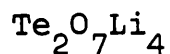
Le atribuyen una estructura de espinela tetragonal inversa, $\text{Li} | \text{LiTe} | \text{O}_4$, por semejanza con la espinela, asimismo inversa, $\text{Zn} | \text{LiNb} | \text{O}_4$.

La determinación de la densidad en nuestro compuesto por el método picnométrico dio como resultado: $4,01 \text{ g/cm}^3$

Este compuesto es estable hasta 600°C . A partir de esta temperatura, el diagrama de A.T.D. registra un efecto endotérmico con una ligera inflexión que se atribuye a pérdida de oxígeno y fusión simultáneas. A

650°C el compuesto formado, de color blanco, presenta el aspecto de una sustancia vítrea.

La última pérdida observada en A.T.G. corresponde a la pérdida de 1/4 mol de oxígeno y la fórmula del compuesto resultante de esta transformación será:



El diagrama de rayos X a 700°C se recoge en la TABLA LVII. Los espaciados interreticulares observados coinciden exactamente con los descritos por CAU-HERREILLAT (114), como se indica en la misma TABLA, junto con las asignaciones de índices, describiéndose la estructura como triclinica, cuyas características son las siguientes:

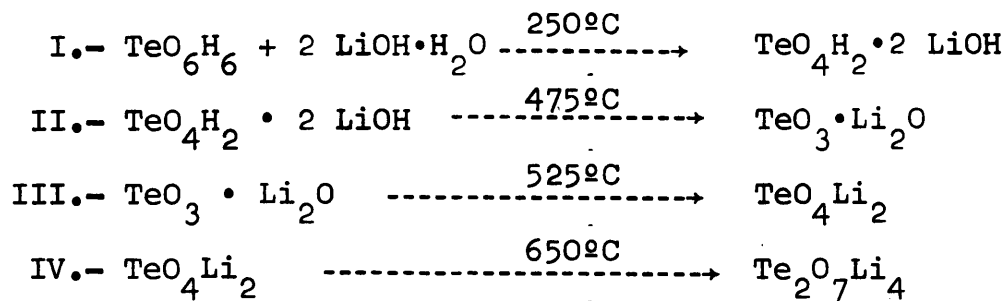
$$\begin{aligned} a &= 5,186 \text{ \AA} & ; & & b &= 7,766 \text{ \AA} & ; & & c &= 5,122 \text{ \AA} \\ \alpha &= 101,95^\circ & & & \beta &= 101,88^\circ & ; & & \gamma &= 107,60^\circ \end{aligned}$$

Grupo espacial ; PI ; P I

$$Z = 1 & ; & V = 188,24 \text{ \AA}^3 & ; & D_x = 3,56 \text{ g/cm}^3$$

La densidad experimental determinada por nosotros con el método picnométrico resulta ser: 3,50 g/cm³.

Las transformaciones determinadas en la descomposición térmica, al aire, de los compuestos de partida (TeO_6H_6 monoclinico y $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$), puede resumirse en el siguiente cuadro:



Los datos cristalográficos calculados para los óxidos mixtos de telurio y litio se resumen en las TABLAS LXX y LXXI .

TABLA LXX

Datos cristalográficos calculados para los óxidos mixtos de telurio y litio

<u>Compuesto</u>	<u>Sistema</u>	<u>Parámetros cristalinicos</u>	<u>Vol. celda unidad</u>	<u>Grupo espacial</u>
TeO_4Li_2	Tetragonal	a = 6,038 ± 0,001 A c = 8,281 ± 0,001 A	301,90 ± 0,09 A ³	P4/mmm
$\text{Te}_2\text{O}_7\text{Li}_4$	Triclínico	a = 5,186 ± 0,001 A; α = 101,95º b = 7,766 ± 0,002 A; β = 101,88º c = 5,122 ± 0,001 A; γ = 107,60º	188,23 ± 0,1 A ³	PI ; Pī

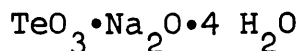
TABLA LXXI

<u>Compuesto</u>	<u>D_{exp.} (g/cm³)</u>	<u>V (A³)</u>	<u>M (u.a.m.)</u>	<u>M_{mol} (u.a.m.)</u>	<u>N</u>	<u>D_x (g/cm³)</u>
TeO_4Li_2	4,01	301,90 ± 0,09	821,76	205,44	4	4,66
$\text{Te}_2\text{O}_7\text{Li}_4$	3,50	188,23 ± 0,1	403,53	394,89	1	3,56

b) Muestra N

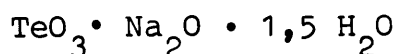
La preparación se ha llevado a cabo de un modo análogo al señalado para la muestra L, realizando la mezcla del ácido ortotelúrico monoclinico y del hidróxido sódico finamente divididos y en atmósfera inerte. En el diagrama de rayos X se observan líneas de débil intensidad que no corresponden a los compuestos de partida, juntamente con otras que pueden atribuirse a los mismos, como se expresa en la TABLA LVIII, muestra N-25. Este hecho parece indicar que, en esta muestra, la reacción en estado sólido se ha iniciado a temperatura ambiente comenzando a producirse un compuesto todavía débilmente cristalino.

Se puede representar la composición de la sustancia inicial en función de una hipotética mezcla de óxidos con las moléculas de agua que se eliminarán progresivamente durante el tratamiento térmico:



La primera etapa de la descomposición térmica se registra en A.T.D. mediante la aparición de un primer efecto endotérmico entre 105° y 160°C. El cálculo cuantitativo de esta transformación, realizado sobre la pérdida registrada en A.T.G., indica una eliminación correspondiente a 2,5 moléculas de agua.

A esta temperatura del final de la transformación, 160°C, la fórmula de la mezcla podría escribirse como:



El diagrama de rayos X de esta muestra indica la persistencia de una fase nueva, que denominaremos N₁, y de líneas características del ácido monoclínico (TABLA LIX, - muestra N-160).

Los resultados de la espectroscopía en el I.R. para esta muestra indican la presencia en la misma de grupos OH y de moléculas de agua; las bandas de absorción observadas que lo demuestran son las siguientes:

2 δ	Te-O-H	:	2340	cm ⁻¹	(m)
2 δ	Te-O-H	:	2260	cm ⁻¹	(m)
δ	H-O-H	:	1655	cm ⁻¹	(w)
δ	Te-O-H	:	1200	cm ⁻¹	(m)
δ	Te-O-H	:	1148	cm ⁻¹	(s)
δ	Te-O-h	:	1068	cm ⁻¹	(w)

Entre 205° y 290°C, se realiza la seguda etapa de la pérdida de moléculas de agua para dar lugar a la formación de un compuesto anhidro. A partir de los cálculos efectuado sobre el termograma se comprueba

la cuantitatividad de la eliminación del mol y medio restante de agua, así como a través del estudio del espectro de absorción en el I.R., dada la ausencia de las bandas anteriormente descritas, tanto las asignadas a moléculas de agua como a los grupos OH presentes.

Esta transformación se manifiesta también en la curva de A.T.D. por un segundo efecto endotérmico menos intenso que el primero aunque más ensanchado lo cual indicaría que esta molécula de agua eliminada proceden, en su mayor parte al menos, de grupos OH, fuertemente unidos a la estructura. En el centro del efecto, hacia 250°C, se repiten en el diagrama de rayos X las líneas que se asignaban a la fase N₁, apareciendo otras dos de relativamente débil intensidad, características del compuesto que estudiaremos a continuación, de fórmula TeO₄Na₂. Aunque la composición a esta temperatura sería la misma, en su aspecto estequiométrico, que la que acabamos de citar, sin embargo, la difracción de rayos X indica que las líneas características de este compuesto no aparecen; solamente se registran cuatro de ellas si bien una es la más intensa. De todo lo expuesto, puede representarse la constitución de esta fase cristalina como la mezcla de óxidos que venimos empleando, en estado anhidro:



Entre esta temperatura de 290°C y los 500°C, el diagrama de A.T.G. pone de manifiesto que no hay variación en la composición. Pero en A.T.D. se pre

senta un efecto exotérmico que puede atribuirse a una transformación de la estructura cristalina del sólido. Además de las determinaciones analíticas realizadas sobre esta muestra, se comprueba la naturaleza del compuesto y su estructura al registrar los resultados de la difracción de rayos X por el método del polvo. La fórmula que se asigna a esta nueva fase cristalina es TeO_4Na_2 (TABLA LXII).

Los parámetros cristalinos deducidos para la celdilla unidad son:

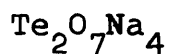
$$\begin{array}{ll} a = 5,194 \text{ \AA} & V = 196,1 \text{ \AA}^3 \\ b = 6,322 \text{ \AA} & Z = 3 \\ c = 5,972 \text{ \AA} & D_x = 5,00 \text{ g/cm}^3 \end{array}$$

Grupo de simetría: P222 ; Pmmm

La densidad experimental, determinada por el método picnométrico, ha resultado ser de: $4,98 \text{ g/cm}^3$.

Estos datos se reseñan en las TABLAS LXXII y LXXIII.

Continuando el proceso de descomposición térmica de la mezcla inicial, se observa en el diagrama de A.T.G. un escalón entre 500 y 660°C que puede atribuirse a la pérdida de 1/4 mol de oxígeno, con lo cual, la fórmula del compuesto al término del proceso sería:



Esta transformación se manifiesta en A.T.D. mediante un último efecto endotérmico entre 615 y 675 °C, representativo de la terminación de la eliminación de oxígeno. El compuesto formado es estable a la temperatura de 700 °C, límite del estudio de la descomposición térmica realizado.

El diagrama de rayos X del compuesto permite caracterizar su estructura y determinar los parámetros cristalográficos. En la TABLA LXIII figuran asimismo la asignación de índices a los diagramas DEBYE, siguiendo el método analítico propuesto por ITO (120).

$$\begin{array}{ll} a = 7,376 \text{ \AA} & V = 228,2 \text{ \AA}^3 \\ b = 5,502 \text{ \AA} & Z = 2 \\ c = 6,163 \text{ \AA} & D_x(\text{g/cm}^3) = 3,22 \end{array}$$

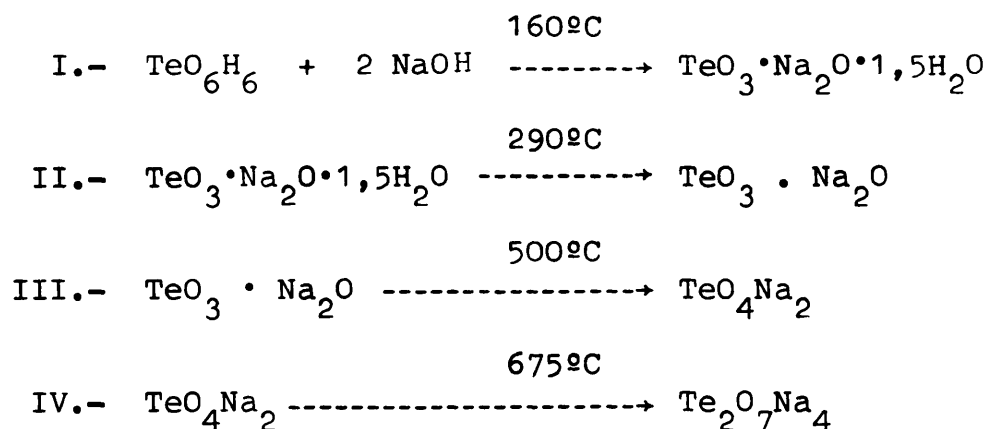
La ausencia de extinciones sistemáticas, observadas en el diagrama correspondiente, conducen a los siguientes grupos espaciales:

$$P222 ; Pnmm$$

La densidad del compuesto determinada por el método del picnómetro es de 3,00 g/cm³. Esta densidad se presenta en buen acuerdo con la calculada a partir de los datos de rayos X, siendo la densidad cris

talográfica ligeramente superior a la obtenida experimentalmente como es frecuente en este tipo de compuestos.

Las transformaciones que tienen lugar durante el proceso de la descomposición térmica de los compuestos de partida (TeO_6H_6 monoclinico y NaOH), pueden escribirse esquemáticamente de la siguiente forma:



Los datos cristalográficos calculados para los óxidos mixtos de telurio y sodio se indican en las TABLAS LXXII y LXXIII.

TABLA LXXII

Datos cristalográficos calculados para los óxidos mixtos de Teluro y Sodio

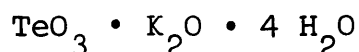
<u>Compuesto</u>	<u>Sistema</u>	<u>Parámetros cristalinios</u>	<u>Vol. celda unidad</u>	<u>Grupo espacial</u>
TeO ₄ Na ₂	Ortorrómico	a = 5,194 ± 0,001 A	196,1 ± 0,1 A ³	P222; Pnmm
		b = 6,322 ± 0,001 A		
		c = 5,972 ± 0,002 A		
Te ₂ O ₇ Na ₄	Ortorrómico	a = 7,376 ± 0,001 A	228,2 ± 0,1 A ³	P222; Pnmm
		b = 5,502 ± 0,001 A		
		c = 6,163 ± 0,001 A		

TABLA LXXIII

<u>Compuesto</u>	<u>D_{exp.} (g/cm³)</u>	<u>V (A³)</u>	<u>M (u.a.m.)</u>	<u>M_{mól} (u.a.m.)</u>	<u>N</u>	<u>D_x (g/cm³)</u>
TeO ₄ Na ₂	4,98	196 ± 0,1	590,46	237,46	3	5,00
Te ₂ O ₇ Na ₄	3,01	228 ± 0,1	442,49	429,06	1	3,22

c) Muestra K

Para su preparación se ha partido de una mezcla homogénea de ácido ortotelúrico monoclinico y de hidróxido potásico finamente divididos y en atmósfera inerte, de modo análogo al indicado en las muestras precedentes de litio y sodio. Por tanto, la composición inicial puede representarse, a efectos de su descomposición térmica, del siguiente modo:



En el proceso de descomposición térmica, mediante un tratamiento linealmente creciente, de la muestra de partida indica una primera eliminación de 2,5 moléculas de agua, registrándose en el diagrama de A.T.D. un primer efecto endotérmico en un margen de temperaturas comprendido entre 115° y 225°C. El cálculo cuantitativo de esta eliminación puede deducirse de la variación de peso en el primer escalón del termograma.

La difracción de rayos X realizada sobre una muestra a 150°C, que corresponde aproximadamente al centro del efecto endotérmico (TABLA LXIV, Muestra K-150), pone de manifiesto la existencia, en estas condiciones, de los productos de partida, identificables por sus líneas de difracción características, junto con el primero de los productos de reacción lo cual indica que la reacción está en curso.

El diagrama de rayos X del producto formado después del efecto citado, K-225, que se registra en la TABLA LXV, confirma esta suposición sobre el avance del proceso de formación de un compuesto definido, ya que se observa un aumento notable, tanto en número como en intensidad, de las líneas de difracción anteriormente observadas, y consecuentemente, disminuyen ambas características en las asignadas a los compuestos de partida.

De los resultados anteriores se deduce que la composición a esta temperatura es:

ν Te-O-H)	3160 cm^{-1}	(s, b)
ν H ₂ O		
2 δ Te-O-H:	2295 cm^{-1}	(s)
2 δ Te-O-H:	2200 cm^{-1}	(s)
δ H-O-H:	1620 cm^{-1}	(s)
δ Te-O-H:	1150 cm^{-1}	(m)
δ Te-O-H:	1070 cm^{-1}	(w)

De estos datos, se deduce la presencia en el sólido de moléculas de agua, previsiblemente de naturaleza zeolítica y de grupos OH unidos a los átomos de telurio.

El segundo efecto endotérmico se registra entre 230° y 290°C y se atribuye a la total eliminación de las moléculas de agua para originar el compuesto

anhidro. Un dato concluyente en este sentido deriva de los cálculos efectuados sobre el termograma que indica una pérdida equivalente a 1,5 moles de agua. Por otra parte, la naturaleza de la sustancia eliminada se confirma por el espectro I.R. en el cual han desaparecido las bandas características anteriormente asignadas.

El diagrama de la muestra a 300°C indica la formación de un nuevo compuesto, blanco y pulverulento, de fórmula TeO_4K_2 . Los datos correspondientes a su diagrama de polvo aparecen reseñados en la TABLA LXVII. Los parámetros de la celda unidad deducidos del mismo son los siguientes:

$$\begin{aligned} a &= 5,475 \text{ \AA} & V &= 266,97 \text{ \AA}^3 \\ b &= 10,552 \text{ \AA} & Z &= 4 \\ c &= 4,620 \text{ \AA} & D_x (\text{g/cm}^3) &= 5,04 \\ & & &= 93,6\% \end{aligned}$$

Grupo espacial: $P2/m$

La densidad determinada por el método picnométrico es de $4,98 \text{ g/cm}^3$.

Este compuesto presenta un margen de estabilidad térmica muy pequeño, ya que comienza una pérdida progresiva de oxígeno inmediatamente después de formarse, hasta una temperatura de 480°C. La determinación cuantitativa de dicha pérdida, a partir del termograma, indica la eliminación de $1/4$ mol de oxígeno, formándose un nuevo compuesto, relativamente más estable, al que se

atribuye la fórmula $\text{Te}_{27}\text{O}_{74}\text{K}_4$. El final de esta transformación se registra en la curva de A.T.D. por un pequeño efecto endotérmico entre 450° y 490°C.

Las características cristalográficas de este compuesto, blanco y microcristalino, deducidas del diagrama de rayos X que aparece en la TABLA LXVIII, son las siguientes:

$$\begin{array}{ll} a = 7,23 \text{ \AA} & V = 286,18 \text{ \AA}^3 \\ b = 5,72 \text{ \AA} & Z = 1 \\ c = 6,92 \text{ \AA} & D_x (\text{g/cm}^3) = 3,04 \end{array}$$

Grupo espacial: P222; Pmm2; Pmmm

La densidad picnométrica es de 3,00 g/cm³.

El último efecto endotérmico que aparece en el diagrama de A.T.D. entre 600 y 660°C, corresponde a la pérdida de oxígeno, equivalente a la anterior de 1/4 mol de oxígeno, como se desprende del cálculo efectuado a partir de la gráfica de A.T.G.

Se ha realizado un difractograma sobre una muestra aislada a una temperatura de 625°C, que corresponde aproximadamente al centro del efecto endotérmico representativo de la transformación, con objeto de comprobar la posible variación en la estructura cristalina de la sustancia anteriormente identificada. Efectivamente, dicha transformación tiene lugar apreciablemente,

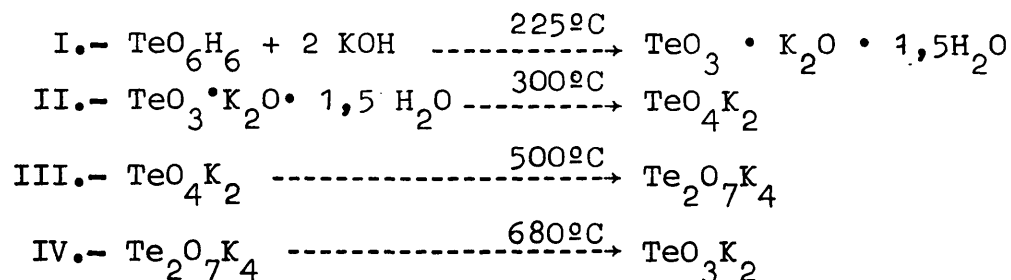
pudiendo distinguirse dos fases distintas en estas condiciones; aparecen líneas características del compuesto $\text{Te}_2\text{O}_7\text{K}_4$ y otras que se atribuyen a un nuevo compuesto de fórmula TeO_3K_2 , como se indica en la TABLA LXVI.

Al final de la transformación, a 680°C , existe una única fase, correspondiente al compuesto TeO_3K_2 . El diagrama de difracción realizado sobre el sólido a 700°C se resume en la TABLA LXIX, con lo datos cristalográficos correspondientes. Los parámetros deducidos para la celda unidad son los siguientes:

$$\begin{array}{ll} a = 7,88 \text{ \AA} & V = 462,60 \text{ \AA}^3 \\ b = 7,45 \text{ \AA} & Z = 4 \\ c/a = 0,945 & D_x (\text{g/cm}^3) = 3,64 \end{array}$$

Grupo espacial: $\overline{\text{P4m2}}$

El conjunto de transformaciones observadas a lo largo del proceso de descomposición térmica realizado al aire se esquematiza en el cuadro siguiente:



Los datos cristalográficos calculados para los óxidos mixtos de telurio y potasio se resumen en las TABLAS LXXIV y LXXV.

TABLA LXXIV

Datos cristalográficos calculados para los óxidos mixtos de telurio y potasio.

<u>Compuesto</u>	<u>Sistema</u>	<u>Parámetros cristalinicos</u>	<u>Vol. celda unidad</u>	<u>Grupo espacial</u>
TeO ₄ K ₂	Monoclínico	a = 5,475 ± 0,001 A	266,37 ± 0,1 A ³	P2/m
		b = 10,552 ± 0,002 A		
		c = 4,620 ± 0,001 A = 93,6º		
Te ₂ O ₇ K ₄	Ortorrómico	a = 7,232 ± 0,002 A	286,18 ± 0,2 A ³	P222; Pmm2; Pmmn
		b = 5,721 ± 0,002 A		
		c = 6,920 ± 0,001 A		
TeO ₃ K ₂	Tetragonal	a = 7,882 ± 0,003 A	462,60 ± 0,2 A ³	P4m2
		c = 7,451 ± 0,001 A		

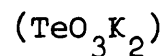
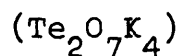
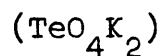
TABLA LXXV

<u>Compuesto</u>	<u>D_{exp.} (g/cm³)</u>	<u>V (A³)</u>	<u>M (u.a.m.o.)</u>	<u>M_{mol} (u.a.m.o.)</u>	<u>N</u>	<u>D_x (g/cm³)</u>
TeO ₄ K ₂	4,99	266,37 ± 0,1	809,28	269,76	3	5,04
Te ₂ O ₇ K ₄	3,00	286,18 ± 0,2	523,90	523,54	1	3,04
TeO ₃ K ₂	3,16	462,60 ± 0,2	1015,08	253,77	4	3,64

La descomposición térmica realizada a vacío, confirma los resultados anteriores al obtenerse compuestos análogos a los descritos.

Del conjunto de datos experimentales realizados y de las interpretaciones dadas a los mismos, se puede afirmar que se produce un aumento progresivo en la simetría cristalina de los compuestos obtenidos, a medida que aumenta la temperatura a la cual se aislan durante el proceso de demolición térmica de las sustancias iniciales. Las transformaciones que se producen en la simetría cristalina en el curso del citado proceso, pueden esquematizarse del siguiente modo:

Monoclínico \rightarrow Ortorrómbico \rightarrow Tetragonal



IV. CONCLUSIONES Y RESUMEN

C O N C L U S I O N E S

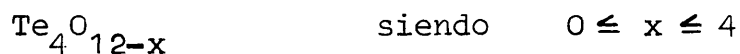
La observación del conjunto de resultados obtenidos nos ha llevado a establecer las siguientes conclusiones:

1.- Se han preparado cinco series de productos, mediante distintos tratamientos térmicos, a partir del ácido hexaoxotelúrico (TeO_6H_6 , ácido ortotelúrico) comercial variando la temperatura y el tiempo de tratamiento, con objeto de determinar la influencia que la historia térmica (temperatura y duración del tratamiento, velocidad de calentamiento y enfriamiento) tiene sobre la estructura y la descomposición térmica de los sólidos obtenidos.

2.- El ácido tetraoxotelúrico (TeO_4H_2 , ácido metatelúrico) se aísla en todas las series en un intervalo de temperatura comprendido entre 125 y 200°C. De las preparaciones llevadas a cabo se deduce que este compuesto se obtiene en excelentes condiciones de estabilidad en la serie C, a 150°C, no variando su composición al aumentar el tiempo de tratamiento; en la serie D se prepara en un tiempo mínimo de una hora, a 200°C; en la serie E se reúne la acumulación de tiempo y temperatura de tratamiento, resultando la más significativa para el estudio de la estructura mediante la difracción de electrones, al proporcionar diagramas sensiblemente más nítidos que las restantes series.

3.- Los análisis termodiferencial y termogravimétrico y la difracción de rayos X de las muestras obtenidas, ponen de manifiesto la influencia del tratamiento inicial en su demolición térmica. En las muestras de las series A y E se aislan cinco fases sólidas en un margen relativamente amplio de temperaturas, mientras que en las restantes dicho margen de estabilidad es menor.

4.- La descomposición térmica del ácido hexaoxotelúrico comercial realizada al aire y a vacío, permite aislar el ácido tetraoxotelúrico como primer producto estable y una serie de cinco óxidos que responden a la fórmula general



El segundo de ellos, de fórmula Te_4O_{11} , no se encuentra descrito en la bibliografía y el cuarto de la serie, de fórmula Te_4O_9 , no había sido aislado hasta el momento en el proceso de descomposición térmica de estos compuestos.

5.- El estudio cinético del proceso de deshidratación del ácido hexaoxotelúrico sugiere que se realiza en dos etapas claramente diferenciadas e irreversibles. La primera de ellas corresponde a la eliminación de dos moléculas de agua, cuya energía de activación, calculada por los métodos isoterma y auxoterma, resulta ser de 5,15 y 4,19 kcal/mol, respectivamente. La segunda etapa se atribuye a la pérdida de la tercera molécula de agua, y la

determinación de la energía de activación suministra valores de 8,36 y 8,87 kcal/mol para los procesos isotermo y auxotermo, respectivamente. Estos resultados indican que las dos primeras moléculas de agua ocupan posiciones de igual energía en el sólido, mientras que la tercera posee una energía sensiblemente mayor.

6.- El análisis de los datos espectrales en la región del infrarrojo permite, por una parte, confirmar la hexacoordinación del telurio en los ácidos hexaoxotelúrico y tetraoxotelúrico, pudiendo así descartarse una supuesta disposición tetraédrica de los oxígenos respecto al telurio en el segundo de ellos, como sucede en los oxiácidos y trióxidos de los elementos precedentes del grupo VI B. Por otra parte, se pone de manifiesto un fortalecimiento de los enlaces telurio-oxígeno en el TeO_4H_2 respecto al TeO_6H_6 , a la vez que se aprecia una disminución de las bandas de absorción correspondientes a las vibraciones en que están implicados los grupos O-H y su debilitamiento, lo cual permite establecer que la naturaleza de estas uniones es notablemente diferente en ambos compuestos.

7.- En el espectro de infrarrojo del ácido tetraoxotelúrico se observan dos bandas características, poco intensas, en las zonas correspondientes a las vibraciones de deformación del H_2O . La primera de intensidad media a 1620 cm^{-1} , que se asigna a la deformación H-O-H de moléculas de agua casi libres en la estructura, y la segunda, más débil que la anterior, a 1712 cm^{-1} , de

idéntica asignación, pero de moléculas que interaccionan fuertemente con los átomos de oxígeno de la estructura por enlaces de hidrógeno.

8.- El estudio del espectro de absorción en el infrarrojo del trióxido de telurio (α), denominado *amorfo* habitualmente, es análogo al del ácido tetraoxotelúrico exceptuando la inexistencia, en el primero, de las bandas de absorción hasta 835 cm^{-1} representativas de la completa desaparición de grupos OH y moléculas de agua. Estos datos son significativos para afirmar que se ha alcanzado la deshidratación total durante el tratamiento térmico.

9.- El conjunto de datos obtenidos del ácido tetraoxotelúrico y del trióxido de telurio (α) nos permite concluir que la estructura de ambas sustancias es básicamente la misma. La diferencia fundamental radica en la existencia de moléculas de agua en la primera que se situarán en los intersticios de la red tridimensional definida por los átomos de telurio y de oxígeno.

10.- Se ha puesto de manifiesto la estructura cristalina del ácido tetraoxotelúrico por difracción de electrones, determinándose la simetría hexagonal de la celdilla unidad y dos de los parámetros reticulares: $a = b = 4,54\text{ A}$. El haz de electrones incidiría en dirección paralela al eje cristalográfico c . El trióxido de telurio (α), asimismo amorfo a los rayos X, proporciona diagramas de difracción de electrones sin que se hayan po

dido establecer sus parámetros cristalográficos.

11.- Se han preparado tres series de teluratos con los metales alcalinos litio, sodio y potasio por reacción en estado sólido del ácido hexaoxotelúrico con los hidróxidos de los elementos citados. La elección de este procedimiento, no descrito en la bibliografía, resulta adecuada, ya que se pueden interpretar las transformaciones estructurales que se verifican de modo análogo a las anteriormente descritas para el ácido puro y el rendimiento del proceso es prácticamente cuantitativo, lo cual presenta especial interés económico con respecto a los métodos de obtención en disolución.

12.- La composición de la mezcla inicial, en el caso de la muestra L, se puede representar como una supuesta mezcla de óxidos: $\text{TeO}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. El estudio de la descomposición térmica de la sustancia inicial nos permite afirmar que la deshidratación transcurre en dos etapas bien diferenciadas. En la primera de ellas se eliminan cuatro moléculas de agua y en la segunda las dos moléculas de agua restantes; una de ellas puede atribuirse a agua de tipo zeolítico, mientras que la otra procedería de la eliminación de los dos grupos OH del hidróxido de litio.

13.- Por demolición térmica del compuesto anhidro ($\text{TeO}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$) pueden aislarse dos fases cristalinas estables de fórmula: TeO_4Li_2 y $\text{Te}_2\text{O}_7\text{Li}_4$.

El estudio por difracción de rayos X de ambos compuestos nos permite establecer que cristalizan en el sistema tetragonal y triclínico, respectivamente, habiéndose confirmado los resultados encontrados en la bibliografía sobre las dimensiones de la celdilla unidad.

Del estudio de las extinciones sistemáticas existentes se deduce que los grupos espaciales respectivos son: $P4/mmm$ y PI ó $P\bar{I}$.

14.- La composición inicial de la muestra N puede representarse asimismo en función de una hipotética mezcla de óxidos del siguiente modo: $TeO_3 \cdot Na_2O \cdot 4H_2O$
La aparición de reflexiones en el diagrama de difracción de rayos X que no pueden asignarse a los componentes iniciales se atribuye a la iniciación de una reacción en estado sólido a temperatura ambiente originando una nueva fase débilmente cristalina que no ha podido identificarse.

La demolición térmica de la muestra de partida indica que el proceso de deshidratación se verifica en dos etapas sucesivas en las que se eliminan 2,5 y 1,5 moléculas de agua. La espectroscopía de absorción en el infrarrojo del compuesto resultante de la primera pérdida pone de manifiesto la existencia de moléculas de agua libres y de grupos Te-OH.

15.- El sólido anhidro de composición $TeO_3 \cdot Na_2O$ experimenta una primera transformación cristalina, sin pérdida de materia, dando lugar al compuesto

TeO_4Na_2 y por pérdida gradual de oxígeno se transforma en el compuesto $\text{Te}_{2,7}\text{O}_7\text{Na}_4$, estable hasta 700°C , ninguno de los cuales se encuentra descrito en la bibliografía.

Del análisis morfológico realizado a partir de los datos de difracción de rayos X han podido determinarse los parámetros de la celdilla unidad y su constitución, siendo ambos sistemas cristalinos ortorrómicos.

Del estudio de las extinciones sistemáticas existentes se deducen los grupos espaciales posibles para estas sustancias: P222 y Pmmm, respectivamente.

16.- Se puede asignar una supuesta composición a la muestra K, semejante a la N, como mezcla de óxidos de sus componentes: $\text{TeO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Las analogías entre ambos compuestos se manifiestan asimismo en el transcurso de la deshidratación, tanto en los intervalos de temperatura en que se registran las dos etapas, como en su cuantitatividad, perdiéndose 2,5 y 1,5 moléculas de agua hasta llegar al compuesto anhidro.

17.- El sólido anhidro de composición $\text{TeO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ experimenta una primera transformación cristalina, sin pérdida de material, dando lugar al compuesto TeO_4K_2 ; por pérdida progresiva de oxígeno, inmediatamente después de formarse, se transforma en un nuevo compuesto,

relativamente más estable, al que se le atribuye la fórmula $\text{Te}_2\text{O}_7\text{K}_4$. Por pérdida gradual de oxígeno este compuesto se transforma en una nueva fase cristalina, TeO_3K_2 , a diferencia de lo que ocurría en el caso de los óxidos mixtos de litio y sodio. Ninguno de estos compuestos ha sido encontrado descrito en la bibliografía.

Del análisis morfológico realizado a partir de los datos de difracción de rayos X se ha podido determinar los parámetros de las celdillas unidad y su constitución, siendo los sistemas cristalinos respectivos monoclinico, ortorrómbico y tetragonal.

El estudio de las extinciones sistemáticas que presentan los diagramas de difracción permiten deducir los grupos espaciales posibles para estas sustancias, los cuales son $P2/m$, $P222$ ó $Pmm2$ ó $Pmmm$ y $P\bar{4}m2$, respectivamente.

18.- Del conjunto de datos experimentales y de la interpretación de los mismos, se puede afirmar que, en el caso de los óxidos mixtos de telurio y potasio, se produce un aumento progresivo en la simetría cristalina de los compuestos obtenidos, a medida que aumenta la temperatura a la cual se aislan en el transcurso del proceso de demolición térmica de las sustancias iniciales.

Mediante el estudio de los productos formados por descomposición térmica del ácido hexaoxotelúrico comercial, TeO_6H_6 , de estructura monoclinica, se han podido establecer los intervalos de estabilidad térmica de las fases sólidas formadas. Se han identificado dos óxidos mixtos de telurio no descritos en la bibliografía: Te_4O_{11} y Te_4O_9 . Con ello queda establecida para el telurio la serie completa de óxidos análoga a la conocida en los elementos metálicos del grupo VI B.

La espectroscopía absorción en el infrarrojo permite establecer un modelo estructural del ácido tetraoxotelúrico, por comparación de su espectro con los del ácido hexaoxotelúrico y del trióxido de telurio (α), según el cual se conserva la hexacoordinación del Te(VI) en una estructura desordenada básicamente análoga a la forma cristalina del TeO_3 . La banda característica del compuesto, hacia 1.600 cm^{-1} , se atribuye a la presencia de moléculas de agua relativamente libres que se suponen situadas en los intersticios de coordinación doce. Lo que explicaría la estequiometría, $\text{TeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, y la relativa estabilidad del compuesto, a pesar de la existencia de moléculas de agua prácticamente libres.

Por difracción de electrones se ha observado, por primera vez que el ácido tetraoxotelúrico es una substancia microcristalina, hexagonal, de parámetro de la celdilla unidad $a = b = 4.54 \text{ \AA}$. El orden cristalino aumenta, como era de esperar, al prolongar los tratamientos térmicos dentro del intervalo de estabilidad.

Se ha realizado también el estudio cinético de la descomposición térmica (isoterma y auxoterma) del ácido hexaoxotelúrico, estableciéndose el número de fases estables. Se han determinado los valores de las energías de activación y los órdenes de las ecuacio-

nes cinéticas correspondientes para los procesos de deshidratación. Se descarta la posible existencia de una fase intermedia TeO_5H_4 .

Al llevar a cabo la descomposición térmica del ácido hexaoxotelúrico en presencia de hidróxidos de litio, sodio y potasio, se han determinado las tres series de óxidos mixtos de telurio y metales alcalinos, aislándose los productos estables de descomposición TeO_4M_2 , $\text{Te}_2\text{O}_7\text{M}_4$ y TeO_3M_2 (este último sólo para el potasio), entre los márgenes de temperatura semejantes a los estudiados en el ácido de partida. El análisis roentgenográfico ha permitido establecer el sistema cristalino de los citados óxidos mixtos, varios de los cuales se describen por primera vez, estableciéndose un método de síntesis con rendimientos cuantitativos.

V. BIBLIOGRAFIA

- (1962).
- (2) FOUASSON, F., *Compt. Rend.* 222, 958 (1946).
 - (3) MYA THA, M., *Dissertation, Univ. Göttingen* (1965).
 - (4) KARVE, D.D., *J. Indian Chem. Soc.*, 12, 128 (1925).
 - (5) GUPTA, J., *Ind. J. Phys.*, 12, 223 (1938).
 - (6) SIEBERT, H., *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 301, 161 (1959).
 - (7) KIRKPATRICK, M. y PAULING, L., *Z. Krist.*, 63, 502 (1926).
 - (8) GOSSNER, O. y KRAUS, O., *Z. Krist.*, 88, 298 (134).
 - (9) PAULING, L., *Z. Krist.*, 91, 367 (1935).
 - (10) BAYER, G., *J. Less-Common Metals*, 4, 149 (1962).
 - (11) AVINENS, Ch. y PETIT, H., *Compt. Rend.*, 266, 981 (1968).
 - (12) LINDQUIST, O., *Acta Chem. Scand.* 24, 3178 (1970).
 - (13) COHEN-ADDAD, C., *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, 94, 172 (1971).
 - (14) LINDQUIST, O., *Acta Chem. Scand.*, 27, 85 (1973).
 - (15) MYLIUS, F., *Chem. Ber.*, 34, 2208 (1901).
 - (16) ROSENHEIM, A. y JANDET, G., *J. Chem. Soc.*, 114, 194 (1918).
 - (17) ROSICKY, J. y PAVEL, J., *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 334, 312 (1965).
 - (18) LECIEJEVICZ, J., *Z. Krist.*, 116, 345 (1961).
 - (19) MIZAYAWA, S. e IWASAKI, H., *Japan J. App. Phys.*, 9, (5), 441 (1970).
 - (20) CROISSANT, M. J. y GARNAUD, G., *J. Thermal Anal.*, 5, 577 (1973).
 - (21) PATRY, M., *Compt. Rend.*, 201, 71 (1935).
 - (22) PASSERINI, L. y ROLLIER, R., *Atti Acad. Lincei*, 21, 364 (1935).
 - (23) GATE, S.H., y RICHARDSON, E., *J. Less-Common Metals*, 4, 149 (1975).
 - (24) WELLS, A.F., "Structural Inorganic Chemistry", Oxford (1975).
 - (25) BAYER, G., *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 39(11), 535 (1962).
 - (26) FRIT, B., *Compt. Rend.*, C-277, 1227 (1973).
 - (27) GLEMSER, O., MYZ THA, M. y SCHWARZMANN, E., *Naturwiss.*, 53(17) 431 (1966).
 - (28) MAURIN, M. y MORET, J., *Compt. Rend.*, C-266, 22 (1968).
 - (29) GLEMSER, O., HAESLER, R.V. y MULLER, A., *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 329, 51 (1964).

- (30) GLEMSER, O., MULLER, A. y SCHWARZKOPF, H., *Naturwiss.*, 52, 129 (1965).
- (31) LINDQVIST, O. y MORET, J., *Acta Cryst.*, B-29, 956 (1973).
- (32) MONTIGNIE, E., *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 252, 111 (1944).
- (33) MORET, J. y MAURIN, M., *Compt. Rend.*, C-266, 708 (1968).
- (34) MONTIGNIE, E., *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 253, 90 (1945).
- (35) MONTIGNIE, E., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 14, 564 (1947).
- (36) DUMORA, D. y HAGENMULLER, P., *Compt. Rend.*, C-266, 276 (1968).
- (37) BREUSOV, O. N., VOROBVA, O. N., DRUZ, N.A., RENVZINA, T. V. y SOBOLEV, B.P., *Izvest. Akad. Nauk SSSR.*, 2, 308 (1966).
- (38) BAYER, G., *Fortschr. Miner.*, 46 (1), 42 (1969).
- (39) LINDQVIST, O. y MORET, J., *Acta Chem. Scand.*, 26 (2), 829 (1972).
- (40) LINDQVIST, O. y MORET, J., *Acta Cryst.*, B-29, 643 (1973).
- (41) BEYER, H., SAHL, K. y ZEMANN, J., *Naturwiss.*, 52, 155 (1965).
- (42) BEYER, H., *Z. Krist.*, 124, 228 (1967).
- (43) STEHLIK, B. y BALAK, L., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 14, 595 (1949).
- (44) LINDQVIST, O., *Acta Chem. Scand.*, 22, 977 (1968).
- (45) WALSH, A.D., *J. Chem. Soc.*, 2266 (1953).
- (46) CHEREMISINOV, V.P. y ZLOMANOV, V.P., *Opt. Spectry.*, 12, 110 (1962).
- (47) ZEMANN, J., *Monat. Chem.*, 102, 1209 (1971).
- (48) FRIT, B., *Compt. Rend.*, C-277, 1227 (1973).
- (49) THOMSON, J., *Inorg. Chem.*, 11, 1157 (1972).
- (50) MORET, J., DEMAZEAU, G., PHILLIPOT, E. y MAURIN, M., *Compt. Rend.*, C-280, 1463 (1975).
- (51) GALY, J., *Nat. Bur. Stand., Spec. Publ.*, 364 (1972).
- (52) BRAHM, D. y JAIN, B.D., *J. Sci. Ind. Res.*, B-19, 408 (1960).
- (53) DEVYATYKH, G.G. y YUSHIN, A.S., *Russ. J. Phys. Chem.*, 38, 517 (1964).
- (54) PRASAD, S. y KHANDELWAL, B.L., *J. Ind. Chem. Soc.*, 39, 84 (1962).
- (55) ANDREEVA, L.L. y KARAPET'YANS, M. Kh., *Russ. J. Phys. Chem.*, 40 (2) 253 (1966).
- (56) JENSOVSKY, L., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 35, 3335 (1970).

- (57) MORET, J. y LINDQVIST, O., *Compt. Rend.*, C-275, 207 (1972).
- (58) MIZAYAWA, S. y KONDO, S., *Mat. Res. Bull.*, 8, 1215 (1973).
- (59) KODAMA, K., "Methods of Quantitative Inorganic Analysis", Interscience Publ., (1963).
- (60) KOLTHOFF, I.M. y SANDELL, E.B., "Textbook of Quant. Inorganic Analysis", Mc Millan, 3 ed., (1952).
- (61) CHARLOT, G., "Les Méthodes de la Chimie Analytique. Analyse Quantitative Minérale", Masson et Cie., (1961).
- (62) SCHWARZMANN, E. y GLEMSER, O., *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 312, 45 (1961).
- (63) RANN, C.S., *Spectrochim. Acta*, B-23, 827 (1968).
- (64) MC EWAN, M.H. y PHILLIPS, L.C., *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1717 (1966).
- (65) ELDESTAD, R.B. y HORSTMAN, E.L., *Anl. Chem.*, 27, 1229 (1955).
- (66) SYKES, P.W., *Analyst.*, 81, 283 (1956).
- (67) BRUMBAUCH, R.J. y FANUS, W.F., *Anal. Chem.*, 26, 463 (1954).
- (68) BIFFEN, F.M., *Anal. Chem.*, 22, 1014 (1950).
- (69) MEHLICK, A., *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 39, 330 (1956).
- (70) VAN MEERSSCHE, M. y FENEAU-DUPONT, J., "Introduction à la Cristallographie et à la Chimie Structurales", Vander., (1973).
- (71) BUNN, C.W., "Chemical Crystallography", Oxford, (1967).
- (72) WYCKOFF, R.N.G., "Crystal Structures", Interscience, (1963).
- (73) DUVAL, C., "Inorganic Thermogravimetric Analysis", Elsevier, London (1963).
- (74) WENDLANDT, W., "Thermal Methods of Analysis", Interscience, London (1963).
- (75) SMOTHERS, W.J., "Differential Thermal Analysis, Theory and Practice", Chemical Publ. Co., New York (1958).
- (76) CHARLES, C., *Anal. Chim.*, 27, 474 (1962).
- (77) WENDHANDT, W. y HORTON, M., *Anal. Chem.*, 34, 1098 (1962).
- (78) MONTAMAT, A., *L'Industrie Chim.*, 613, 325 (1968).
- (79) MATA ARJONA, A., *Química e Industria*, 5, 3 (1970).
- (80) HARMELIN, M., *Chim. Anal. France*, 51(7), 321 (1969).
- (81) HERZBERG, G., "Molecular Spectra and Molecular Structure", New Jersey (1945).
- (82) WILSON, A.J.C., Editor, "Structure Reports", vol.12, Oostoeck, Utrecht (1952).

- (83) SALZBERG, MORROW, COHEN y GREEN, "Physical Chemistry", Acad. Press (1969).
- (84) SPRINGS, R.M., BRISSETTE, L.A. y VISILDS, T., J. Amer. Ceram. Soc., 46(10), 493 (1963).
- (85) ANDREWS y coll., "Electron Diffraction", Butterworths (1967).
- (86) LINDQVIST, O., Acta Chem. Scand. 24, 3178 (1970).
- (87) MACKENZIE, R.C. y BEERGREEN, G., "Oxides and Hydroxides of Higher-valency Elements", Ed. Mackenzie, Mineralogical Society (1957).
- (88) PATRY, M., Bull. Soc. Chim., 3, 845 (1936).
- (89) LINDQVIST, O. y MORET, J., Acta Chem. Scand., 26, 829 (1972).
- (90) MORET, J. y LINDQVIST, O., Compt. Rend., C-275, 207 (1972).
- (91) STEHLIK, B., Collect. Czrch. Chem. Commun., 14, 241 (1949).
- (92) TRAMBOUZE, M.T. e IMELIK, B., J. Chim. Phys., 656 (1960).
- (93) CAMPBELL, C.S. y WEINGARTEN, G., Trans. Faraday Soc., 55, 2221 (1959).
- (94) BERLIN, A. y ROBINSON, R.J., Anal. Chim. Acta, 27, 50 (1962).
- (95) HOROWITZ, H. y METZGER, G., Anal. Chem., 35 (8), 1064 (1963).
- (96) FARRE-RIUS, F. y GUIOCHON, G., Bull. Soc. Chim. France, 455 (1965).
- (97) FREEMAN, E.S. y CAROLL, B., J. Phys. Chem., 62, 394 (1958).
- (98) BINDLEY, G.W., SHARP, J.H. y ACHAR, B.N.N., Proc. First Internat. Thermal Anal. Conf., 180 (1965).
- (99) VEIGA BLANCO, M.L., Tesis Doctoral, Univ. Complutense, Madrid (1973).
- (100) GARNER, W.G., Editor, "Chemistry of the Solid State", London (1955).
- (101) HANNAY, N.B., "Solid State Chemistry", Prentice Hall Englewood Cliffs (1967).
- (102) DELMON, B., Rev. Inst. Fr. Petrole et Ann. Combust. liquides, XVIII, 3 (1963); Ibid. XX, 4 (1965); Ibid. XXII, 4 (1967).
- (103) PANNETIER, G. y SOUCHAY, P., "Cinetique Chimique", Masson et Cie., Paris (1964).
- (104) TRAMBOUZE, M.T., Thèse, Paris (1962).
- (105) GREGG, S.J. y RAZOUK, R.I., J. Chem. Soc., 39, 336 (1949).
- (106) GARNER, W.E. y GOMM, A.S., J. Chem. Soc., 21, 23 (1931).

- (107) RAO, C.N., "Solid State Chemistry", M. Dekker, New York (1974).
- (108) MAMPEL, K.L., *Z. Phys. Chem. A-187*, 43, 235 (1940).
- (109) DELMON, B., "Introduction à la cinétique hétérogène, Paris (1969).
- (110) GALVEY, A.K., "Chemistry of Solids", Chapman and Hall (1967).
- (111) BRITTON, H.T.S., GREGG, S.J. y WINSOR, G.W., *Trans. Faraday Soc.*, 48, 63 (1952).
- (112) PADMANABHAN, V.N., SARAIYA, S.L. y SOONDARAM, A.K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 12, 356 (1960).
- (113) AGARWALA, R.P' y NAIK, M.C., *Anal. Chim. Acta.*, 24, 128 (1961).
- (114) CACHAU-HERREILLAT, D., Thèse, Univ. Sciences et Techniques du Languedoc (1972).
- (115) BORCHARDT, H. J. y THOMSON, B.A., *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 355 (1960).
- (116) MACKENZIE, R.P., "The Differential Thermal Investigation of Clays", Mackenzie Ed., Mineralogical Society, London (1957).
- (117) INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRISTALLOGRAPHY (1974).
- (118) TARTE, P. y PREUDHOMME, J., *Compt. Rend.*, C-272, 212 (1971).
- (119) DUTTON, W.A. y COOPER, W. Ch., *Chem. Revs.*, 66, 657 (1966).
- (120) ITO, T., *Nature*, 164, 755 (1950).
- (121) WALRAFEN, G.E., *J. Chem. Phys.*, 39(6), 1479 (1963).
- (122) DAVIES, M. Editor, "Infra-Red Spectroscopy and Molecular Structure", Elsevier (1963).
- (123) GREENWOOD, N.N., ROSS, E.J.F., STRANGHAN, B.P.: "Index of vibrational spectra of Inorganic and Organometallic compounds". vol. 1. London, Butterworths (1972).
- (124) KRIMM, S.: "Infra-Red Spectroscopy and Molecular Structure", Elsevier, Amsterdam (1963).
- (125) LINDQVIST, O., *Acta Chem. Scand.*, 22, 977 (1968).
- (126) LAUDISE, R.A. y NIELSEN, J.W. "Solid State Physicz", 12, 149 (1961).
- (127) ROLLET, A.P. y COHEN-ADDAD, R., *Rev. Chim. Min.*, 1, 451 (1964).
- (128) STEHR, M, *Z. Kristallogr.*, 125, 332 (1967).
- (129) FICHA A.S.T.M.
- (130) ROLLET, A.P., COHEN-ADDAD, R. y CHOUCROUN, J., *Bull. Soc. Chim.* 146 (1959).