

## Tesis de Posgrado

# Aplicación de algunos ioduros de alcoholo a la separación de selenio y telurio

D'Agostino, Aída

1949

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

D'Agostino, Aída. (1949). Aplicación de algunos ioduros de alcoholo a la separación de selenio y telurio. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0591\\_DAgostino.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0591_DAgostino.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

D'Agostino, Aída. "Aplicación de algunos ioduros de alcoholo a la separación de selenio y telurio". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1949.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0591\\_DAgostino.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0591_DAgostino.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

Universidad Nacional de Buenos Aires  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

-----

APLICACION DE ALGUNOS IODUROS  
DE ALCOHILO A LA SEPARACION  
DE  
SELENIO Y TELURO

Tesis presentada por  
Aida D'Agostino y Zulema M. Massani  
para optar al título de Doctora en Química

- 1949 -

*Tesis:* 591

## PLAN DE TESIS

Separación de selenio y telurio, mediante la acción de los radicales de metilo, etilo e isopropilo.

Aspecto cualitativo y cuantitativo del problema. Estudio químico y cristalográfico de los cristales obtenidos.

Conclusiones.

Bibliografía

-----00-----

**Señores Profesores:**

**Sometemos a vuestra consideración el presente trabajo, para optar al título de Doctora en Química, según lo estatuyen las disposiciones reglamentarias de la Facultad.**

**Al abandonar las aulas sentimos palpitar las emociones del momento, y al iniciarnos en una nueva vida, queremos dejar consignada nuestra profunda gratitud hacia quien allanó nuestro camino, el Dr Angel Bombelli, que apadrinó y dirigió nuestra Tesis.**

**A la Dra. Edelmira Mórtola y a los Sres. G.H.Klobassa y J.E.Jossa, nuestro sincero agradecimiento por la valiosísima colaboración prestada.**

---

Primera Parte

SEPARACION DE SELENIO Y TELURO MEDIANTE LA ACCION DE LOS IODUROS  
DE METILO, ETILO E ISOPROPILO

Capítulo Primero

INTRODUCCION

1) Notas históricas

a) Descubrimiento del teluro.

El descubrimiento del teluro, se debe a Francisco José Müller, quien extrajo de un mineral de oro de los Alpes de Transylvania, de color blanco azulado, llamado "aurum problematicum", o "aurum paradoxum", o "aurum album", un metal, del cual A. von Rupprecht sospechó que fuese antimonio (1).

En 1782, Müller anunció su descubrimiento en un trabajo titulado "Un experimento con el régulo, supuesto antimonio metálico, encontrado en la mina Mariabílf, en el monte Fazebay, cerca de Salatna".

El importante hallazgo de Müller, fué relegado durante dieciséis años, hasta que el 25 de enero de 1798, Klaproth leyó el citado artículo sobre los minerales de oro de Transylvania, ante la Academia de Ciencias de Berlín. En esta conferencia recordó así, el elemento olvidado y sugirió para él, el nombre de Teluro (tierra).

Es difícil entender porqué tantos historiadores de la ciencia le adjudicaron a Klaproth el descubrimiento del telurio, y fué él, quien estableció que el descubridor del elemento era Müller von Reichenstein.

b) Descubrimiento del selenio.

En 1817, Juan Jacobo Berzelius descubrió, trabajando con minerales de piritita de la mina de Fahlun, una sustancia de propiedades análogas a las del telurio, a la que dió el nombre de Selenio (2).

Junto con el químico Gahn, Berzelius poseía una planta de fabricación de ácido sulfúrico.

Ambos observaron que durante el proceso de obtención del dióxido de azufre, se producía en el fondo de la cámara de plomo, el depósito de una masa roja pulverulenta. Este hecho no tenía lugar cuando se usaba azufre extraído de otras minas.

Ya que Klaproth había llamado tierra al telurio, Berzelius pensó que el nombre más apropiado para el elemento hermano de éste, fuera el del satélite de la Tierra, y así basándose en este hecho, lo denominó Selenio, término que deriva del griego "selenion" y que significa "resplandor de la luna".

2) Minerales más importantes:

a) de selenio (3)

El selenio se encuentra generalmente asociado al azufre nativo y acompaña también a varios sulfuros metálicos; lo contienen algunas galenas, y sobretodo algunas piritas de hierro y de cobre, siendo notable las de Fahlun, en Suecia, las de Kraslitz y Sukawith en Bohemia, y las de Theux y Oraux, en Bélgica, y algunas españolas, sobretodo, las de Huelva, que son muy seleníferas.

Los minerales de selenio no son muy numerosos, pero pueden citarse los siguientes:

Claustalita y telquerodita, que son seleniuros de plomo ( $\text{SePb}$ ) la zorgita, seleniuro de plomo con seleniuro de cobre, la lerbachita y cacheutesita, minerales de fórmula más complicada y a la que sirve de base el mismo seleniuro de plomo; la guanajuantita, seleniuro de bismuto, la berzelina, seleniuro de cobre  $\text{Cu}(\text{SeCu}_2)$ , y la croquesita que es seleniuro de cobre, talio y plata  $(\text{Se}(\text{Cu}, \text{Tl}, \text{Ag})_2)$ ; la tumanita, que es seleniuro de mercurio  $\text{Hg}(\text{SeHg})$ , con su variedad, la onofrita; la naumanita, seleniuro de plata y plomo  $(\text{Se}(\text{Pb}, \text{Ag})_2)$ ; la crisieterita, que es seleniuro de cobre y plata, y la chalcomenita selenito hidratado de cobre,  $\text{SeO}_3\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , de color azul y sumamente raro; ha sido hallado nativo en Culebras, Méjico.

b) de telurio (4)

El telurio se presenta nativo en pequeñas cantidades asociado a la plata y al oro; pero se encuentra con mas frecuencia al estado

de telururos metálicos, siendo los más importantes los siguientes:

La tetradimita, telururo de bismuto ( $\text{Te}_3\text{Bi}_2$ ), la altaíta, telururo de plomo ( $\text{TePb}$ ), la coloradoíta, telururo de mercurio ( $\text{TeHg}$ ), la calaverita, telururo de oro ( $\text{Te}_2\text{Au}$ ), la silvanita, telururo de oro y plata  $\text{Te}(\text{Ag}, \text{Au})$ , la nagyagita, telururo complejo ( $\text{AuPb}_3$ ) ( $\text{Te}, \text{S}, \text{Sb}_3$ ), la pilasmita, telururo de bismuto ( $\text{TeBi}_3$ ), la ornetita, telururo de bismuto y sulfuro de bismuto  $\text{TeBi}_2 \cdot \text{S}_3\text{Bi}_2$ , la joseíta ( $\text{TeSbBi}_3$ ) y la rickardita, telururo de cobre ( $\text{CuTe}_3$ ).

e) minerales argentinos.

La presencia de minerales de selenio en nuestro país data de mediados del siglo pasado, a raíz de los interesantes depósitos de Cacheuta (Mendoza), trabajados por minerales de plata (5). Más tarde y en busca de minerales de cobre y plata, se hallaron vetas con seleniuros en la misma siena de Umango, provincia de la Rioja.

Si bien nuestros yacimientos de minerales de selenio - algunos ya agotados - carecen de importancia económica, debido a su pequeña capacidad, son, a pesar de ello, muy dignos de tenerse en cuenta, desde el punto de vista mineralógico, por su variedad en especies.

Los seleniuros señalados en el país en sus distintos depósitos son: Umangita ( $\text{Se}_2\text{Cu}_3$ ), berzelianita ( $\text{SeCu}_2$ ), klockmannita ( $\text{SeCu}$ ), eukairita ( $\text{AgSe}, \text{CuSe}$ ), claustralita ( $\text{PbSe}$ ), la naumanita ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ), la tie-manita ( $\text{HgSe}$ ), achavalita ( $\text{FeSe}$ ) y otros más, aún no bien definidos.

según comunicaciones del Dr. J. Olsacher, el mejor conocedor de nuestros seleniuros a quien se le debe el hallazgo del citado en último término.

Entre los minerales de alteración directa de los seleniuros tenemos: calcomenita ( $\text{CuSeO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ ) molybdomenita (selenito de plomo) y la cobaltomenita ( $\text{SeO}_3\text{Co}$ ), estos dos últimos hallados en Cacheuta.

Todos nuestros seleniuros se encuentran en forma de guías irregulares delgadas, en ganga de calcita y son de edad post-gondwánica según Olsacher.-

#### Catamarca:

Al poniente de Tinogasta, dentro de estratos arcillosos pérmicos, se presentan masas sílico-calcíticas, de perfecta estratificación, en las que se encuentran delgadas capas de umangita, eukairita microscópica y algunos seleniuros desconocidos; además de cloruro de cobre, malaquita y mineral de plata.

#### La Rioja:

En la falda oriental del cerro Cacho, ubicado al oeste de la localidad de Umango, departamento de Lamadrid, existen varios depósitos de minerales de selenio, a una altura comprendida entre 2.800 y 3.000 metros sobre el nivel del mar. Dichos minerales se presentan intercalados en esquistos cristalinos, representados especialmente por ígneas de rumbo N-S, inclinados al este.

Las vetas, de posición generalmente concordante con los esquistos son a veces muy ramificadas y de corto afloramiento. Su potencia es muy variable y oscila desde pocos centímetros a 0,50m. La ganga está constituida por calcita espática o comúnmente manchada por hidró -

xidos de hierro y malaquita con escaso cuarzo.

Dentro de este relleno se presentan los seleniuros en nódulos y guías irregulares, por lo general muy delgadas. El seleniuro principal es la umangita (perteneciente probablemente al sistema hexagonal), que se manifiesta con un color rojo violáceo en los agregados granuloso y finos de los cortes frescos.

Dicho seleniuro se altera con facilidad en malaquita y calcoemita (cristales azul celeste). Encontramos también klockmanita que es más azulado; en mayores cantidades se presenta la eukaifrita, que en estos depósitos tiene la particularidad de no ser cúbico, (Olsacher la supone rómbica), como también la clausthalita y la tiemannita que se presentan generalmente en forma microscópica pareciendo pertenecer esta última al sistema hexagonal. En otras muestras de este yacimiento se determinó la presencia de calcosina.

Todos estos depósitos, que comprendían las antiguas minas "Protro-Vigo", "Alianza", "Agua Fría", etc., fueron trabajados a cielo abierto practicándoseles diversos pozos, algunos de los cuales fueron profundizados, hasta 5 metros, evidenciándose en la mayoría de los casos, un empobrecimiento de los minerales a medida que se trabajan o a un sofocamiento de las vetas.

Cuesta de los Llantenes.

Durante 50 km aproximadamente al oeste del pueblo de Jagüel, departamento de Lamadrid, a una altura superior a 4000 metros sobre

el nivel del mar, se encuentra el yacimiento representado por vetas más o menos paralelas, de corto afloramiento, intercaladas con conglomerados pérmicos.

Su potencia oscila alrededor de un metro, siendo la ganga calcita. En ésta se hallan los seleniuros en forma de guías irregulares constituidas por umangita (mineral principal), clausthalita y eukairita.

Sañogasta.

Cerca del camino que une Chilecito con Villa Unión existen seleniuros con calcita como relleno de grietas dentro de un granito. La clausthalita se presenta asociada a la umangita y otros cuatro seleniuros desconocidos.

Mendoza.

En el año 1856 o 1857, se descubrió en el cerro de Cacheuta, situado al SudOeste de la ciudad de Mendoza, departamento de Luján un mineral raro en aquel entonces por su contenido en selenio.

Las dos vetas principales que afloran en una roca porfirica de rumbo NSO° o' N50° e inclinación 40-45° S.O., tenían un espesor de 3-4 cm.

En profundidad el contenido en plata de los minerales, por el cual se explotó, disminuía con rapidez, encontrándose únicamente a los 12 metros seleniuro de plomo (clausthalita)

Holkold cita algunos análisis del mineral de este yacimiento efec-

tuados por Domeyko, entre ellos los siguientes:

	I	II
Ag	21,00%	20,85%
Pb	43,50%	6,80%
Cu	1,80%	12,91%
Se	30,00%	22,40%
Fl	2,20%	3,10%
Co	0,70%	1,26%

Este mineral se lo denominó "cacheutita", siendo en realidad una mezcla mecánica de clausthalita y naumannita, según el estudio calorífico, efectuado por el Dr. Olsacher al respecto, y quien estableció, además, la presencia de berzelianita, klockmannita y del seleniuro de telurio, denominado después por él, achavalita. Todos estos minerales se presentan en ganga de calcita con algo de cuarzo. En cuanto a los minerales de telurio, no se ha comprobado su existencia hasta el momento, en la República Argentina.

3) Generalidades sobre azufre, selenio, telurio y sus compuestos.

a) Elementos.

La subdivisión B del sexto grupo de la tabla periódica, contiene cinco elementos; oxígeno, azufre, selenio, telurio y polonio. De ellos, el azufre, el selenio y el telurio presentan considerables semejanzas en su comportamiento químico. (6).

Los caracteres metaloídicos del selenio y del telurio son más marcados que los del arsénico y del antimonio, pero no alcanzan a los del bromo e iodo y, menos aún, a los del oxígeno, nitrógeno y fluor.

Cuando actúan con valencia positiva poseen carácter metálico; en su tetravalencia, el selenio es casi tan noble o metálico como la plata y el telurio, e intermedio entre el cobre y la plata.

De estos tres elementos, el telurio posee características interesantes que lo diferencian de los otros dos, azufre y selenio, como se infiere de las propiedades que más adelante se enuncia.

El azufre, selenio y telurio, presentan el fenómeno de la alotropía, y en algunas de sus formas cristalinas, los elementos son isomorfos. (7).

De acuerdo con el carácter electro-positivo creciente, la alotropía del telurio es la más definida.

En estado líquido, los tres elementos son miscibles y forman cristales mixtos.

En el sistema ternario azufre-selenio-teluro, no se forman compuestos ni eutécticos ternarios, pero existen dos zonas de miscibilidad completa, las cuales corresponden a cristales mixtos de selenio y teluro con azufre, y de azufre y teluro con selenio.

Los átomos de los tres elementos muestran una tendencia notable a polimerizarse, tanto en el estado de vapor como en sus soluciones de varios disolventes. En el estado vapor, el azufre parece existir como  $S_8$ ,  $S_8S_2$  y átomos de azufre libre en variadas proporciones, según las condiciones. El selenio se comporta de manera similar; pero el vapor de teluro parece estar formado fundamentalmente de moléculas de  $Te_2$  y átomos de teluro libres.

Los tres elementos se asemejan al oxígeno en cuanto forman compuestos binarios con metales, muchos de los cuales se encuentran en la naturaleza.

b) Compuestos:

Hidruros.

De los compuestos binarios de estos elementos con metales, por acción de los ácidos, se pueden obtener las siguientes series bien conocidas de hidruros:  $H_2O$ ,  $SH_2$ ,  $SeH_2$  y  $TeH_2$ .

La estabilidad de estos compuestos decrece a medida que aumenta el peso molecular y se descomponen por acción del calor; el agua con dificultad alrededor de  $2.000^\circ C$ , el ácido sulfhídrico a

400°-600°C, el ácido selenhídrico a 350°C, mientras que el hidruro de telurio se descompone rápidamente a la temperatura ordinaria.

Estos hidruros presentan, en agua, propiedades físicas anómalas debidas probablemente a la asociación molecular.

Los hidruros son débilmente ácidos, aumentando el carácter ácido al acrecer el peso molecular. Reaccionan con sales metálicas en solución dando sulfuros, seleniuros y telururos, respectivamente. El azufre puede desplazar selenio del ácido selenhídrico.

Compuestos oxigenados.

Oxidos.

Se conocen los siguientes:

TIPO		OXIDOS	
XO	•	-	TeO
X <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-
XO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	SeO <sub>2</sub>	TeO <sub>2</sub>
XO <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	-	TeO <sub>3</sub>

Además han sido descriptos compuestos más altamente oxigenados de azufre, de composición incierta, así como un óxido intermedio de telurio: Te<sub>3</sub>O<sub>7</sub>.

Se conocen también sesquióxidos mixtos, tales como: SSeO<sub>3</sub>, STeO<sub>3</sub>, SeTeO<sub>3</sub>.

Los dióxidos que se forman por unión directa de los elementos son los más característicos.

Del estudio de los calores de formación de los compuestos con oxígeno se deduce que la afinidad del selenio con el oxígeno es mucho menor que la del azufre, y la del telurio casi equivalente a la del azufre.

Los ácidos y sales derivados de los trióxidos son definidos, si bien el  $\text{SeO}_3$  no ha sido aislado; y el  $\text{TeO}_3$ , a diferencia del  $\text{SO}_3$ , no es alterado por el agua.

#### Acidos.

Los óxidos tienen carácter ácido; con agua producen compuestos del tipo  $\text{OX}(\text{OH})_2$ . A diferencia del  $\text{SO}_2$ , los dióxidos de selenio y telurio son sólidos a la temperatura ordinaria. Los ácidos correspondientes también son sólidos, pero mientras el  $\text{SeO}_3\text{H}_2$  es fácilmente soluble, el  $\text{TeO}_3\text{H}_2$  se disuelve con dificultad.

Los calores de formación de las soluciones acuosas de estos ácidos demuestran que el efecto térmico es mínimo en el caso del selenio.

El  $\text{TeO}_4\text{H}_2$ , difiere mucho en sus caracteres del  $\text{SeO}_4\text{H}_2$  y  $\text{SO}_4\text{H}_2$ .

Estos últimos son líquidos, poseen una gran afinidad por el agua, mientras que el  $\text{TeO}_4\text{H}_2$  es un sólido cristalino no deliquescente, que no presenta afinidad por el agua y si bien es soluble se comporta como un ácido débil.

Los tres ácidos se reducen por acción del sulfúrico, pero la facilidad con que la reducción se realiza aumenta en el siguiente orden:  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ,  $\text{TeO}_4\text{H}_2$ ,  $\text{SeO}_4\text{H}_2$ . Este orden se halla en desacuerdo con la posición de los elementos, y se establece por mediciones termoquímicas.

El azufre forma un número considerable de oxiaácidos mixtos. El selenio y el telurio no producen los correspondientes ácidos, si bien se conocen el ácido seleno-sulfúrico,  $\text{SeSO}_3\text{H}_2$ , y el ácido seleno-ditiónico,  $\text{SeS}_2\text{O}_3\text{H}_2$ , correspondiente a los ácidos tiosulfúrico y tritiónico, respectivamente.

El selenio y el telurio no forman los perácidos correspondientes al ácido persulfúrico.

La tendencia a formar complejos crece con el peso atómico del elemento.

El telurio se asemeja al iodo por entrar en la formación de los iso- y hétéro-poliácidos derivados de la fórmula básica  $\text{Te}(\text{OH})_6$ .

#### Compuestos halogenados.

Los tres elementos se unen directamente con los halógenos, obteniéndose variados productos de acuerdo con las condiciones experimentales y las proporciones relativas de los elementos presentes.

Se han obtenido los siguientes compuestos:

TIPO		COMPUESTOS	
$XR_6$	$SF_6$	$SeF_6$	$TeF_6$
$XR_4$	$SF_4$	$SeF_4$	$TeF_4$
-	$SCl_4$	$SeCl_4$	$TeCl_4$
-	-	$SeCl_4$	$TeBr_4$
-	-	-	$TeI_4$
$XR_2$	$SOCl_2$	-	$TeCl_2$
-	-	-	$TeBr_2$
$X_2R_2$	$S_2F_2$	$Se_2Cl_2$	-
-	$S_2Cl_2$	$Se_2Br_2$	-
-	$S_2Br_2$	-	-

Combinaciones con el iodo.

En lo que se refiere al comportamiento de los tres elementos con el iodo, existen diversas opiniones respecto a la posibilidad de formación de compuestos.

Iodo y Azufre: (8)

Hay dudas referentes a la formación de un único compuesto químico entre el azufre y el iodo pues, según los trabajos de Gay Lussac, el calor desprendido al poner en contacto los dos elementos es escaso, y el pequeño desprendimiento de calor que se observa es debido probablemente a la formación de una

solución de un elemento en el otro y no a una verdadera combinación entre ellos.

A análogas conclusiones llegaron Henry y Rose mediante las siguientes experiencias: El primero describe la preparación del presunto " Ioduro de azufre " fundiendo una mezcla de los dos elementos, la cual tratada con alcohol en el transcurso de varios meses cedió a éste todo el iodo.

Rose, sublimando una mezcla de los elementos, observó el predominio en el sublimado, lo que demuestra que no se formaría un compuesto puro.

Rose y Rath y J.L.Snape establecieron que los cristales del aludido monoiduro, tienen todas las características de cristales mixtos.

Investigando el punto de fusión de mezclas de iodo y azufre, se concluyó que el compuesto obtenido por fusión o de la solución en un disolvente común tiene las características de una aleación de metales y no la de un compuesto definido.

Determinando las curvas del punto de fusión de mezclas de iodo y azufre, se obtuvo un máximo correspondiente casi a la composición siguiente:  $I_2S_2$ .

A su vez, J.Mori, examinando el equilibrio de iodo y azufre, en soluciones de sulfuro de carbono de  $10^{\circ}C$  a  $18^{\circ}C$ , llegó a la conclusión de que se trataba de soluciones sólidas.

De la composición constante del  $I_2S_2$ , nonioduro de azufre, obtenido de una solución de ioduro de etilo y nonocloruro de azufre, ( $Cl_2S_2$ ), no puede inferirse que los dos elementos se hallen químicamente combinados.

### Iodo y selenio ( 9 )

El comportamiento del selenio frente al iodo, es semejante al del azufre, pero existe una mayor seguridad respecto a la formación de compuestos definidos, tales como  $I_2Se_2$  nonioduro de selenio, obtenido por la interacción entre monobromuro de selenio e ioduro de etilo. Este compuesto, que funde entre los  $68^{\circ}C$  y  $70^{\circ}C$  con emisión de vapores de iodo, se descompone fácilmente, a temperatura ordinaria, desprendiendo vapores de iodo. A los  $100^{\circ}C$  desprende todo el iodo.

También se ha podido obtener tetraioduro de selenio, ( $I_4Se$ ), mediante el tratamiento del ácido selenioso con ácido iodhídrico.

Funde a  $75^{\circ}C-80^{\circ}C$ , libera iodo cuando se lo calienta o se lo extrae con disolventes.

Del estudio de los puntos de congelación de mezclas de selenio e iodo, F. Olivari obtuvo pesos moleculares para el selenio en exceso del requerido para  $Se_2$ , y del punto de fusión y del punto de ebullición de la solución, R. Hanslian obtuvo valores más bien menores que los correspondientes a  $Se_2$ .

Hanslian dedujo de sus observaciones que el verdadero monoduro se había formado y pensó que las curvas de Pellini y Pedrina requerían una revisión.

A pesar de todas estas comprobaciones, los estudios de R. Wright y de E. Beckman y de C. Platzman, sobre la presión de vapor y fusión de mechas de los elementos, permiten poner en duda que se forme un verdadero compuesto químico.

#### Iodo y telurio (10).

El telurio forma con el iodo compuestos definidos.

J. J. Berzelius encontró que cuando un átomo-gramo de telurio se calienta con más de un átomo-gramo de iodo, el exceso de éste no reacciona. El diioduro de telurio formado, sublima produciendo escamas cristalinas negras o lustre metálico.

Este compuesto,  $I_2Te$ , fué también preparado por Gutbier.

El estudio realizado por Jager y Menke sobre las curvas del punto de congelación revela a los  $165^{\circ}C$ , un eutéctico en el que el telurio se encuentra en la proporción de 41%, requerida para el diioduro de telurio. No se forman soluciones sólidas en una apreciable extensión ni tampoco perioduro de telurio ( $I_3Te$ ). Este, según Berzelius, se forma cuando un trozo de telurio se deja caer dentro de iodo fundido.

Berzelius preparó también  $I_4Te$ , dirigiendo polvo de telurio

con iodo y agua, durante un tiempo considerable. Evaporando luego el líquido claro, se saca el exceso de iodo y queda una pequeña proporción de tetraioduro como residuo.

El tetraioduro se obtiene como polvo gris oscuro o cristales prismáticos de color gris acero, cuyo punto de fusión según Jager y Menke es de 259°C, y según Damiens, 260°C.

### C) Empleos principales del selenio y del telurio. (11).

Alrededor del año 1922 comenzó la demanda de este elemento para aplicaciones industriales.

En años anteriores el selenio era una curiosidad científica: prácticamente sólo se conocía su cambio de conductividad eléctrica cuando era expuesto a la luz. Prácticamente todo el selenio es hoy un subproducto de la industria del cobre y por ello ambas industrias están ligadas estrechamente. Son importantes, técnica y científicamente el ojo eléctrico o célula eléctrica de selenio y rectificador de selenio.

Las células eléctricas según su fabricación presentan distinta sensibilidad a la luz, para convertir al selenio en cuerpo buen conductor de la electricidad, así como su inercia en aparecer y desaparecer esta propiedad.

Otra de sus aplicaciones se halla en la industria del vidrio, al cual comunica hermosos colores que varían del rosa al ana-

ranjado o rojo.

También se utiliza bajo la forma de selenito para la decoloración del vidrio teñido por el contenido del hierro, reemplazando en esta propiedad al bióxido de manganeso.

Se usan mezclas de selenio y de sulfuro de cadmio y con ella se obtienen todos los tonos entre el amarillo y el rojo.

Los vidrios coloreados se dividen en dos grupos: los que tienen la sustancia colorante verdaderamente disuelta y los que la poseen en solución coloidal.

En cerámica se usa: seleniuro de bario, selenito de sodio y selenio en forma de polvo.

El selenio se emplea para vulcanizar goma, mezclado con azufre. Pequeñas cantidades de selenio le comunican a la goma propiedades interesantes. También se usa conjuntamente con el teluro. Las mejores vulcanizaciones se obtienen cuando se emplea selenio y teluro conjuntamente, reemplazando en todo con parte el azufre.

El selenio y el teluro se emplean para aleaciones de cobre: también en pequeña cantidad, modifican la resistencia a la corrosión de los aceros, produciendo en ellos superficies muy duras.

Los rectificadores de selenio se emplean para las comunicaciones telefónicas y en la industria en general.

El  $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  se usa en las gasolinas como agente antideto-

nante. También como fungicida al estado coloidal, en reemplazo del azufre.

También proviene el telurio de la industria del cobre. Lo mismo que el selenio, su demanda depende de la industria del acero.

Se usa una aleación de plomo y telurio que contiene de 0,02 a 0,085% de telurio; esta pequeña cantidad comunica dureza y resistencia a la corrosión al plomo. Se conocen aleaciones de telurio con estaño, plata, hierro, cobre, etc.,.

Aumenta la resistencia de la goma a la abrasión. Se emplea para aisladores eléctricos. En las plantas de Zn<sup>2+</sup> electrolítico se emplea para separar cobalto por el método de Tainton.

Existe una lámpara de vapores de telurio similar a la de vapores de mercurio.

Algunos compuestos de telurio tienen propiedades antidetonantes. El telurio coloidal es fungicida. Además se usa en odontología aleado a la plata y al oro.

El TeO<sub>2</sub> comunica a los vidrios una opacidad blanca. Existen colorantes que contienen telurio.

## Capítulo Segundo

### MÉTODOS DE SEPARACION DE SELENIO Y TELURO

#### 1°) Método fundado en el empleo de cianuro de potasio (12).

Fundiendo en un crisol de Rose o mejor aún en un balón de cuello largo y en corriente de seleniuro o telururo de hidrógeno, anhídrido selenioso o teluroso o sus sulfuros, con cianuro de potasio, se obtiene la transformación del telururo en telururo de potasio, y del selenio, en selenocianuro de potasio.

La masa fundida se echa en agua hirviendo. De la solución se precipita el telururo, por oxidación del telururo, mediante una corriente de aire.

El selenio queda en solución y se separa calentando el líquido filtrado, previa acidulación con ácido clorhídrico. Este método es bastante deficiente, a causa de que una parte del telururo queda en solución como cianuro de telururo y de potasio, y luego precipita con el selenio.

#### 2°) Método de Gonch y Pierce.

La separación se basa en la diferente volatilidad de los tetra bromuros de los dos elementos, que se obtienen tratándolos con bromo y ácido bromhídrico.

El método debido a su complejidad, resulta poco práctico.

3°) Método de Norris y Kingman.

A una solución de anhídrido selenioso y teluroso, en ácido clorhídrico de mediana concentración, se agrega solución de ioduro de potasio en gran exceso. El selenio precipita y el teluro se transforma en tetraioduro. Se filtra; el selenio reducido se lava con ioduro de potasio, luego con agua y se pesa.

Como observan los mismos autores el método de separación no ofrece seguridad suficiente y no es cuantitativo.

4°) Método de Iannash y Müller.

De una solución clorhídrica de anhídrido selenioso y anhídrido teluroso se precipita el selenio por reducción con clorhidrato de hidroxilamina, quedando en solución el teluro.

La separación no es completa si no se cuida que la solución sea fuertemente ácida y muy concentrada.

Se hierve, se filtra y se evapora el filtrado para eliminar el exceso de ácido.

La separación del teluro se realiza agregando gran exceso de amoníaco y luego la sal de hidroxilamina; se requiere una gran cantidad de esta última.

5°) Método de Giovanni Pellini.

Si a una solución de anhídrido selenioso y teluroso débilmen-

te acidificada por ácido clorhídrico, se agrega una solución saturada en frío, de tartrato ácido de amonio, y una solución de ácido tartárico seguida de sulfato de hidrazina. Se reduce el selenio, que precipita, y queda en solución el telurio.

La proporción de solución saturada de tartrato amónico que debe agregarse, varía de 50 cc a 100 cc, para una cantidad de anhídrido selenioso o anhídrido telurioso correspondiente a 0,1 gr a 0,5 gr.

Es preferible el empleo de tartrato amónico a una solución de ácido tartárico.

Los resultados son buenos en ambos casos, pero más seguros en el primero.

No debe emplearse una gran cantidad de sulfato de hidrazina para la reducción completa del selenio. Esta, se obtiene en mejores condiciones, calentando alrededor de dos horas, a una temperatura de 50 a 60°C.

El líquido sobrenadante debe ser límpido e incoloro; luego se agrega una pequeña cantidad de hidrazina para asegurarse que la separación es completa.

Se recoge el selenio sobre un filtro tarado, se lava con agua caliente, luego con alcohol absoluto, se seca a 105°C y se pesa.

Se debe emplear el sulfato de hidrazina y no el clorhidrato porque éste separa también al telurio.

Del líquido filtrado se precipita el telurio, con una corriente de ácido sulfhídrico. Se recoge el precipitado sobre un filtro y se lava con agua. El filtro y el precipitado se ponen en un crisol y se tratan con ácido nítrico fumante de densidad 1,52. Se elimina el exceso de ácido nítrico fumante a baño de maría. Luego se recoge y se disuelve en ácido clorhídrico. Después con solución de cloruro de bario se precipita el ácido sulfúrico formado por oxidación del sulfuro.

Se filtra y en la solución clorhídrica que pasa, se precipita el telurio con clorhidrato de hidrazina.

Se debe evitar el empleo de sulfato de hidrazina, porque el telurio del precipitado fresco, es un poco soluble en ácido sulfúrico aún diluido.

El telurio se recoge en un filtro, se lava con agua y luego con alcohol, se seca a 105°C y se pesa.

### 3°) Método de Keller (13).

Se funda en la propiedad del telurio de no precipitar de sus soluciones fuertemente clorhídricas, de densidad 1,175, con anhídrido sulfuroso, mientras que el selenio se separa cuantitativamente.

Una vez obtenido el precipitado de selenio y telurio juntos, se disuelven en ácido nítrico, y la solución es evaporada hasta sequedad a baño de maría.

El residuo se disuelve en 200 ml de ácido clorhídrico, de densi-

dad 1,175 y la solución se calienta hasta expulsión de todo el ácido nítrico.

La solución se satura con anhídrido sulfuroso de 15° a 22°C.

El selenio depositado se lava primeramente por decantación con ácido clorhídrico de densidad 1,175, luego con agua fría para eliminar el ácido y finalmente se trata en el mismo vaso, con agua hirviendo, la cual transforma el selenio rojo en la variedad granular.

El selenio se pasa a un crisol de placa filtrante donde se lava con alcohol, se seca a 105°c y se pesa,

El telurio contenido en el filtrado se precipita así: se agrega 15 ml de solución de ácido sulfuroso y 10 ml de clorhidrato de hidrazina al 15 % añadiendo luego 25 ml de la misma solución de sulfuroso.

Se mantiene a la ebullición hasta que el precipitado sea fácil de lavar y la misma debe durar aproximadamente 5 minutos.

El telurio precipitado se pasa a un crisol de placa filtrante donde se lava con agua caliente hasta reacción negativa de cloruros, y luego con alcohol. El crisol y su contenido se secan a 105° y finalmente se pesa.

Este método fué usado varias veces en el curso del presente trabajo.

#### 7°) Método fundado en el empleo del ácido cítrico (14).

El ácido cítrico, como también el tartárico, posee la propiedad

de disolver grandes cantidades de anhídrido teluroso ( $TeO_2$ ).

El selenio y el teluro se precipitan con ácido sulfuroso e hidrazina; luego, se los oxida con ácido nítrico de densidad 1,25. El exceso de ácido se lo elimina por evaporación, y los óxidos se disuelven en la menor cantidad posible de solución de hidróxido de sodio.

Esta solución se adiciona con suficiente cantidad de otra de ácido cítrico de 3 a 5 % de concentración, y 10 ml de solución al 25 % de clorhidrato de hidroxilamina. La solución se calienta a  $90^{\circ}C$  y se la mantiene a esta temperatura, durante cuatro horas.

El selenio precipita completamente. Se filtra, usando un crisol de placa filtrante; se lava sucesivamente con agua caliente y alcohol, se seca a  $105^{\circ}C$  y se pesa.

El filtrado se evapora hasta tener un volumen de 50 ml y se precipita el teluro de acuerdo al procedimiento que emplea ácido sulfuroso y clorhidrato de hidrazina, detallado en el método de Keller.

#### 8°) Método fundado en el empleo de ácido oxálico.

La solución que contiene al selenio y teluro oxidados, se neutraliza con hidróxido de sodio; se agrega suficiente cantidad de ácido oxálico frío para redissolver el anhídrido teluroso del primer precipitado. Se diluye la solución a 100 ml, se calienta a  $90^{\circ}C$  y se le agrega 10 ml de clorhidrato de hidrazina al 25 %. Se mantiene la solución a  $90^{\circ}C$  durante cuatro horas.

Se filtra el selenio precipitado y se seca a  $105^{\circ}C$ .

Los líquidos filtrados y las aguas de lavado se reúnen y evaporan hasta reducir el volumen a 50 ml.

En esta solución se precipita el telurio mediante ácido sulfuroso y clorhidrato de hidrazina.

9°) Método de Divers y Schimesé (15).

Para separar selenio de telurio, se calienta la solución de ácido selenioso y telurioso en ácido sulfúrico concentrado, con cuatro veces su volumen de una solución acuosa de ácido sulfuroso, moderadamente concentrada.

Después de calentar durante algunos minutos, se filtra para separar el selenio precipitado.

Luego se precipita el telurio, calentando el líquido filtrado con ácido clorhídrico y ácido sulfuroso.

10°) Método de Berzelius, perfeccionado por Rose (16).

Se transforma el selenio y el telurio respectivamente, en seleniuro y telururo de potasio, los cuales se disuelven en agua y haciendo pasar una corriente de aire se deposita solamente el telurio.

11°) Método fundado en el empleo de sulfhidrato de amonio.

La solución que contiene el selenio y telurio se trata con sulfhidrato de amonio y luego con ácido clorhídrico, precipitando así los sulfuros de selenio y telurio.

Se disuelven los sulfuros con potasa y cloro, y la solución obte-

nido se acidifica poco a poco con ácido nítrico. Se calienta suavemente y se adiciona nitrato de bario.

Se forma así un precipitado de sulfato y seleniato de bario, que lleva un poco de telurato. El sulfato se deposita muy mal en este medio nítrico, pero se evita así el empleo de ácido clorhídrico que podría determinar una reducción parcial, formándose telurito no soluble y selenito muy soluble.

Se recoge el precipitado sobre un filtro, se pesa, se porfiriza, y se trata con ácido nítrico diluido, a fin de disolver el telurato

Para evitar la disolución de un poco de seleniato, no deben prolongarse los lavados.

En el líquido se dosa teluro tratando con amoníaco, sulfhidrato de amonio y ácido clorhídrico, disolviendo luego el precipitado o por lo menos el teluro contenido en él, con agua regia muy poco nítrica, eliminando enteramente el ácido nítrico y reduciendo con ácido sulfuroso o sulfite de amonio.

El precipitado de sulfato y seleniato de bario se descompone por ebullición con carbonato de sodio, se filtra, se acidifica por ácido clorhídrico y se precipita con amoníaco, sulfhidrato de amonio y ácido clorhídrico. Se redisuelve en agua regia muy clorhídrica, se elimina el ácido nítrico y se precipita con ácido sulfuroso, el selenio.

En este método los dosajes son aproximados.

12) Método de destilación (17).

Está basado en la volatilidad del cloruro de selenio, de una solución en ácido sulfúrico, cuando se la trata con corriente de gas clorhídrico, mientras que en las mismas condiciones el cloruro de telurio no es volátil.

Los aparatos usados son simples. Consisten en un frasco de destilación Pyrex de 150 cc, con un tubo de vidrio cerrado en la cabeza del cuello y extendido interiormente 7 mm de la base del frasco.

El tubo de condensación se sella directamente en el cuello del frasco cerrado en la parte superior.

Los recipientes son tres frascos lavadores Drexel, cerrados y conectados al final del condensador por medio de una junta esmerilada de vidrio. Dichas botellas se llenan al principio de la determinación con agua destilada.

La muestra de selenio y telurio, se introduce en el frasco por medio del tubo cerrado. Se lava la muestra con bastante sulfúrico de peso específico 1,84 y se lleva el volumen de la solución alrededor de 60 ml.

El ácido clorhídrico proviene de un generador y mediante un tubo de vidrio se introduce en la solución sulfúrica. El generador está formado por un frasco de tres litros, dentro del cual por medio de un embudo gotero, se introduce sulfúrico concentrado.

El segundo y tercer frasco contienen sulfúrico concentrado.

El otro frasco es una botella vacía.

El balón de destilación se calienta por medio de un mechero Bunsen. La temperatura se controla observando el sulfúrico. Cuando se desprenden humos sulfúricos (300 a 330° C) se reduce la llama.

La destilación continúa hasta que haya pasado todo el selenio lo que requiere ordinariamente de tres a cuatro horas. El selenio destilado se recoge en un recipiente y se determina después de transferirlo a un vaso, pasando anhídrido sulfuroso por la solución a una temperatura de 15 a 22°C. De este modo precipita el selenio de la solución fuertemente clorhídrica. Se lo deja asentar, se lo lava por decantación con agua caliente, para transformarlo en la variedad gris y granular. Luego se lo pasa a un crisol, se lo lava con alcohol, se seca a 105°C y se pesa.

A la solución de telurio sobrante en el balón de destilación se le agrega agua, de modo que la concentración de sulfúrico sea menos del 25%. Luego, se agrega ácido clorhídrico en una proporción tal que quede una solución al 7%.

En esta solución se precipita el telurio, agregando sulfuroso y clorhidrato de hidrazina, de acuerdo al método de Kehner y Hamburger ( J.A .Chem.Soc. 30, 387(1908) ).

Resultados: el método es bueno tanto para grandes como pequeñas cantidades de selenio y telurio.

#### Comentario

Cualitativamente el selenio y el telurio presentan el siguiente

problema: no se posee, en general, métodos que presenten una buena, rápida y fácil separación de los mismos.

Los métodos conocidos ofrecen las siguientes características:

- 1°) Son buenos, pero separan ambos elementos conjuntamente.
- 2°) No existen métodos que permitan una separación cuantitativa del selenio y el telurio en sus mezclas.
- 3°) Tampoco existen métodos que, sin separar cuantitativamente el selenio del telurio de sus mezclas, permitan la separación parcial de cualquiera de los dos al estado puro.

-----000-----

## Segunda Parte

### ASPECTO CUALITATIVO Y CUANTITATIVO DEL PROBLEMA

#### ESTUDIO QUÍMICO Y CRISTALOGRAFICO DE LOS CRISTALES OBTENIDOS

##### Capítulo primero

###### PREPARACIONES Y OPERACIONES PREVIAS.

Se estudió la acción de cada uno de los siguientes ioduros: de metilo, etilo e isopropilo, sobre el selenio y el telurio, aislados y en mezclas, por dos procedimientos distintos:

- 1°) Acción del ioduro de metilo sobre los citados elementos aplicando la técnica empleada según Gattermann-Wieland para la obtención del ioduro de fenil magnesio.
- 2°) Acción directa de cada uno de los citados ioduros de alcohol sobre:
  - a) los mencionados elementos, aisladamente, y
  - b) sobre sus mezclas, de composición conocida.

Se procedió primeramente, a la preparación de los siguientes compuestos:

Ioduro de metilo.

Ioduro de etilo

Ioduro de isopropilo

y a la deshidratación de:

alcohol metílico

éster etílico

1°) Preparación del yoduro de metilo (18)

En un balón de 500 cc, provisto de un condensador vertical, se colocan 36 gr (exceso) de alcohol metílico, alrededor de 10 gr (exceso) de fósforo rojo y 100 gr de iodo pulverizado, el cual se adiciona poco a poco, en el intervalo de una hora, mientras se agita.

El condensador es momentáneamente separado del balón durante la adición del iodo.

El balón se enfría externamente con agua fría, si es necesario.

Se deja una noche. Se hierve en un baño de maría, con un condensador a reflujo, durante una hora. El contenido del frasco debe ser destilado a baño de maría y recogido en un recipiente con agua, enfriado con hielo.

Se continúa la destilación hasta que la mayor parte del líquido haya destilado y no quede sustancia aceitosa en el condensador.

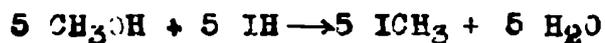
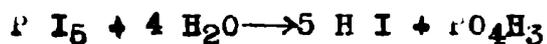
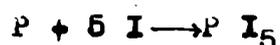
El residuo es una solución concentrada de fósforo y ácidos fosfóricos con el exceso de fósforo rojo sólido. Este residuo se desecha.

El destilado se agita con agua para sacar el alcohol, y luego con soda cáustica diluida para sacar el exceso del iodo libre.

Debe emplearse álcali suficiente para que la capa inferior, quede incolora. Esta se separa, se seca con cloruro de calcio granular ( 6 gr) y se destila.

El yoduro de metilo se guarda en un frasco de color caramelo bien tapado, y se conserva en la obscuridad.

La reacción desarrollada es la siguiente:



El yoduro de metilo hierve a 32°8 y su densidad es 2,27.

Rendimiento teórico: 63,3% .

Rendimiento obtenido: 61,9%

Precauciones: Hay que tener cuidado de no elevar mucho la temperatura. Es conveniente trabajar en corriente de anhídrido carbónico. Nosotros no lo hicimos.

## 2°) Preparación del yoduro de etilo (18)

Fué obtenida siguiendo la técnica anterior.

Hierve a 72°C.

Densidad: 1,975

Rendimiento teórico: 78,6%

Rendimiento obtenido: 42,8%

3°) Preparación de ioduro de isopropile (19)

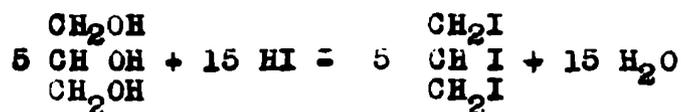
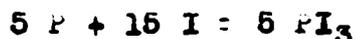
Se ponen: 70 gr (exceso) de iodo, 45 gr (exceso) de glicerina y 30 gr (exceso) de agua en un balón de 250 cc, conectado con un refrigerante al extremo libre del cual se recoge el destilado en un erlenmeyer.

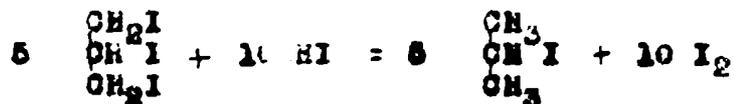
Se adiciona gradualmente, en pequeños trozos 10 gr de fósforo amarillo, el cual es cortado debajo de agua y colocado en el balón con ayuda de unas pinzas de hierro.

El agregado de un nuevo trozo se realiza cuando ha cesado la reacción del anterior. Una vez finalizada la adición del fósforo se calienta el balón sobre tela metálica hasta que no destile más líquido aceitoso.

El destilado es vuelto al balón, se redestila, lavándolo sucesivamente con: soda cáustica al 10%, con solución de tiosulfato aproximadamente 0,1N, luego soda cáustica al 10% y finalmente con agua. Se seca con cloruro de calcio durante veinticuatro horas y se fracciona recogiendo lo que pasa entre 88° a 90°C.

La interpretación de la reacción que tiene lugar es la siguiente:





Rendimiento teórico: 80 % (70 gr)

Rendimiento obtenido: 70 % (62 gr)

Punto de ebullición : 89°C

Densidad: 1,744

#### 4°) Dehidratación de alcohol metílico (20).

Se calienta el alcohol metílico una o dos horas a reflujo con 5% de hidróxido de potasio sólido, sobre baño de maría y se destila luego directamente. Se recoge la fracción que pasa entre 62-68°C. Se deja veinticuatro horas sobre cal viva recientemente calcinada, en una proporción de 40 % en peso y se redestila sobre baño de maría, con columna recogiendo la fracción que pasa entre 68-69°C.

Las trazas de agua se eliminan calentando a reflujo el alcohol con 1 % de limaduras de calcio y destilando la fracción que pasa a temperatura constante, trabajando con columna rectificadora y tomando de precauciones para evitar el contacto del alcohol con el aire.

Conservación :

Se coloca un frasco con tubuladura lateral unido, por medio de un corcho, al tubo del refrigerante. A la tubuladura se une con una goma, un tubito con cal viva o cloruro de calcio que impide la entrada de aire húmedo.

5°) Deshidratación del éter etílico (21)

Se pone éter comercial en un balón provisto de refrigerante a reflujo (tipo espiral) colocado sobre un baño de *maría*.

Se deja correr ácido sulfúrico concentrado a través de un embudo gotero. La duración de esta operación es de cuarenta y cinco minutos.

La cantidad de ácido sulfúrico empleado debe ser la décima parte en peso, de la cantidad de éter. Esta mezcla se calienta a reflujo durante una hora. Luego se destila el contenido del balón empleando un refrigerante a bolas y recogiendo el éter destilado en un kitasato, sobre hielo, cuyo tubo lateral lleva una goma que llega a la superficie del suelo.

Para sacar las últimas trazas de alcohol y agua se pone el éter en un frasco seco conectado por medio de un tubo en U invertido, a un tubo seco conteniendo cloruro de calcio, sulfato de cobre anhidro o cintas de sodio obtenidas pasando el metal por una prensa, cuidando que se hallen el menor tiempo posible en contacto con aire, y a razón de dos o tres gramos de cintas de sodio por cada kilo de éter etílico. Si hay apreciable desprendimiento de hidrógeno, la cantidad de sodio debe agregarse poco a poco en el intervalo de doce horas.

Cuando toda la reacción ha cesado y las cintas remanentes quedan brillantes, la botella se tapa con un corcho y se coloca en un

lugar frío y lejos de la llama.

Nosotros desecamos el éter empleando cintas de sodio.

-----000-----

## Capítulo Segundo

### COMPORTAMIENTO DEL SELENIO Y TELURO, AISLADAMENTE, CON LA SOLUCION ETEREA DE IODURO DE METILO.

Se ensayó la obtención de compuestos formados por adición de ioduro de metilo con selenio e telurio, empleándose para ello la técnica que preconiza Gattermann-Wieland, para la obtención del bromuro de fenil magnesio (22). Es decir, la técnica que se sigue generalmente para la obtención de los denominados reactivos de Grignard.

No es del caso hacer mayores consideraciones sobre estos reactivos. Nos limitaremos a recordar que ciertos elementos (Mg, Zn, etc.) se disuelven en la solución de ioduros de alquilos en éter anhidro, y que los compuestos resultantes presentan des propiedades fundamentales:

- a) Reaccionan con los compuestos que poseen hidrógenos lábiles.
- b) Se adicionan a las dobles ligaduras.

#### 1°) Caso del telurio.

Se empleó un balón de un litro de fondo redondo, con cuello provisto de una rama lateral ascendente. En el extremo del cuello se adaptó un refrigerante cerrado a su vez por su otra extremidad con un tubo provisto de alfiler de cobre.

Al tubo lateral se adaptó una ampolla de decantación desde la cual se hizo gotear la solución de ioduro de metilo en éter.

Se introdujo en el balón polvo de telurio, al que se agregó, poco a poco, una solución de ioduro de metilo y éter en la forma que queda expresada. Una vez añadida la cuarta parte de la disolución se esperó un cuarto de hora y como no se observara reacción se calentó la mezcla a baño de maría durante unas doce horas con resultado igualmente negativo.

## 2°) Caso del selenio.

Se realizó la operación con selenio, en lugar de telurio, siguiendo el mismo procedimiento y obteniéndose también resultado negativo, es decir, no se observó reacción.

Queda establecido que el método corriente que se emplea para la obtención de los ioduros de alcohol-metal, no es aplicable al caso de los correspondientes derivados del selenio y del telurio.

Establecido lo que queda expresado, se procedió a ensayar la acción directa de los ioduros de alcohol sobre el selenio y el telurio, es decir, sin empleo de éter, con los resultados que más adelante se indican en este trabajo.

### Capítulo Tercero

#### A) TELURO

##### 1°) Acción directa del ioduro de metilo sobre el teluro.

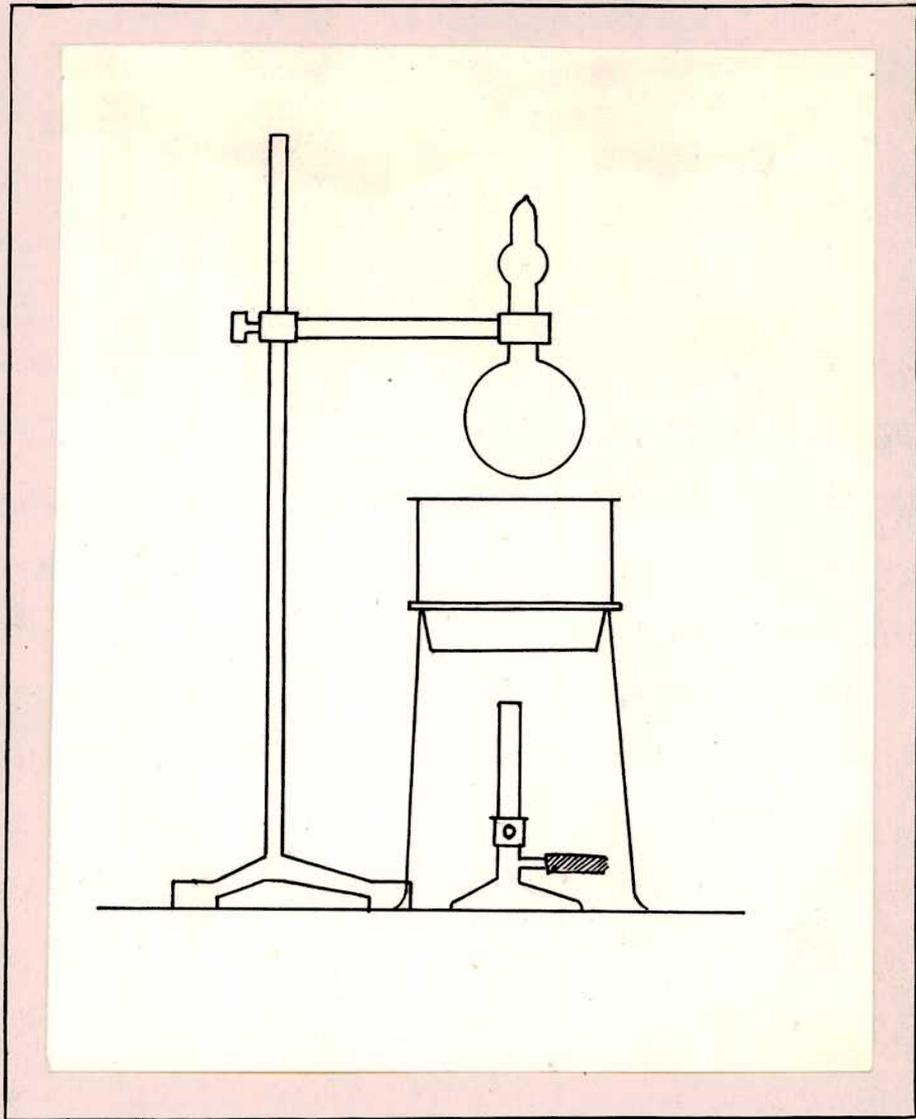
###### a) Técnica empleada (23):

En un balón de 200 ml, se colocan 3 gr de teluro en polvo y 10 gr de ioduro de metilo. El cuello del balón se cierra a la llama y se calienta 38 horas a unos 80°C aproximadamente, sobre baño de maría.

Al cabo de este tiempo el balón con su contenido se enfría primero al aire, luego con hielo, después de lo cual se rompe el cuello sin peligro alguno, pues no hay aumento sensible en la presión interior.

La extracción del compuesto se efectúa directamente tratando el contenido del balón con cloroformo, en varias operaciones sucesivas. Debe usarse la menor cantidad posible de disolvente. El líquido cloroformico calentado a baño de maría, se filtra en caliente y queda un residuo que contiene iodo, carbono y parte del teluro.

La reacción entre el teluro y el ioduro de metilo es muy rápida al principio, luego se vuelve lenta y finalmente parece que se detiene, aún prolongando el calentamiento. Pero el ataque del teluro no es completo, aún en presencia de exceso de ioduro de metilo y

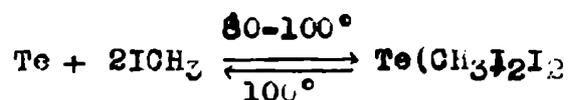


**Esquema del aparato usado**

prolongando el calentamiento.

Dejando evaporar lentamente el disolvente se obtienen hermosos cristales de color rojo violáceo.

Esta reacción es reversible:



y presenta la siguiente particularidad: a temperaturas entre 80° y 100°C, se desplaza el equilibrio hacia la derecha.

A mayor temperatura el compuesto formado se desdobra, y el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

En la práctica conviene no exceder mucho de 80°C.

Para facilitar la formación de  $\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{I}_2$  lo más práctico es, como se realizó, calentar la mezcla sobre baño de maría a ebullición.

De acuerdo al método con sulfato se emplea un ligero exceso de ioduro de metilo con respecto a lo indicado por la ecuación de reacción; para 50 gr de telurio, empleando 112 gr de ioduro de metilo o sea en la relación 1:2,1.

Nosotros en cambio hemos empleado las siguientes proporciones:

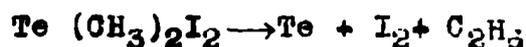
Te: 3 gr.  $\text{ICH}_3$ : 10gr (Densidad : 2,27 es decir 3,40 mm)

o sea una relación molecular aproximadamente de 1: 3,04.

De esta manera se mejora el rendimiento práctico, pues hemos obtenido el 67 % en lugar del 50 % que indica la bibliografía.

b) Propiedades del compuesto obtenido.

A la presión ordinaria, a 127°C se descompone sin fundir previamente: En esta descomposición se libera iodo, carbono y telurio y, a nuestro juicio, la ecuación fundamental de descomposición puede formularse así:

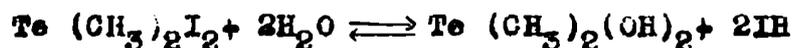


Olor: alíaceo persistente

Solubilidad:

Los cristales son solubles en diversos disolventes. Se ensayó cualitativamente, con los indicados en el cuadro I.

En agua fría es insoluble. Por ebullición prolongada produce una solución anaranjada rojiza, de la cual por enfriamiento se obtiene el ioduro, quedando la solución incolora. Según la bibliografía consultada se produce la siguiente reacción:



Además determinamos la solubilidad en cloroformo, a diferentes temperaturas, que no se halla registrada en la bibliografía.

La determinación se efectuó utilizando el aparato de Víctor Meyer para solubilidad, y obtuvimos los siguientes resultados: (24)

Temperaturas	Coef.en g% g de sol.	en G % g de disol.
0°	1,55	1,57
10°	2,16	2,20
20°	2,81	2,89
30°	3,51	3,63
40°	4,47	4,67
50°	5,77	5,12

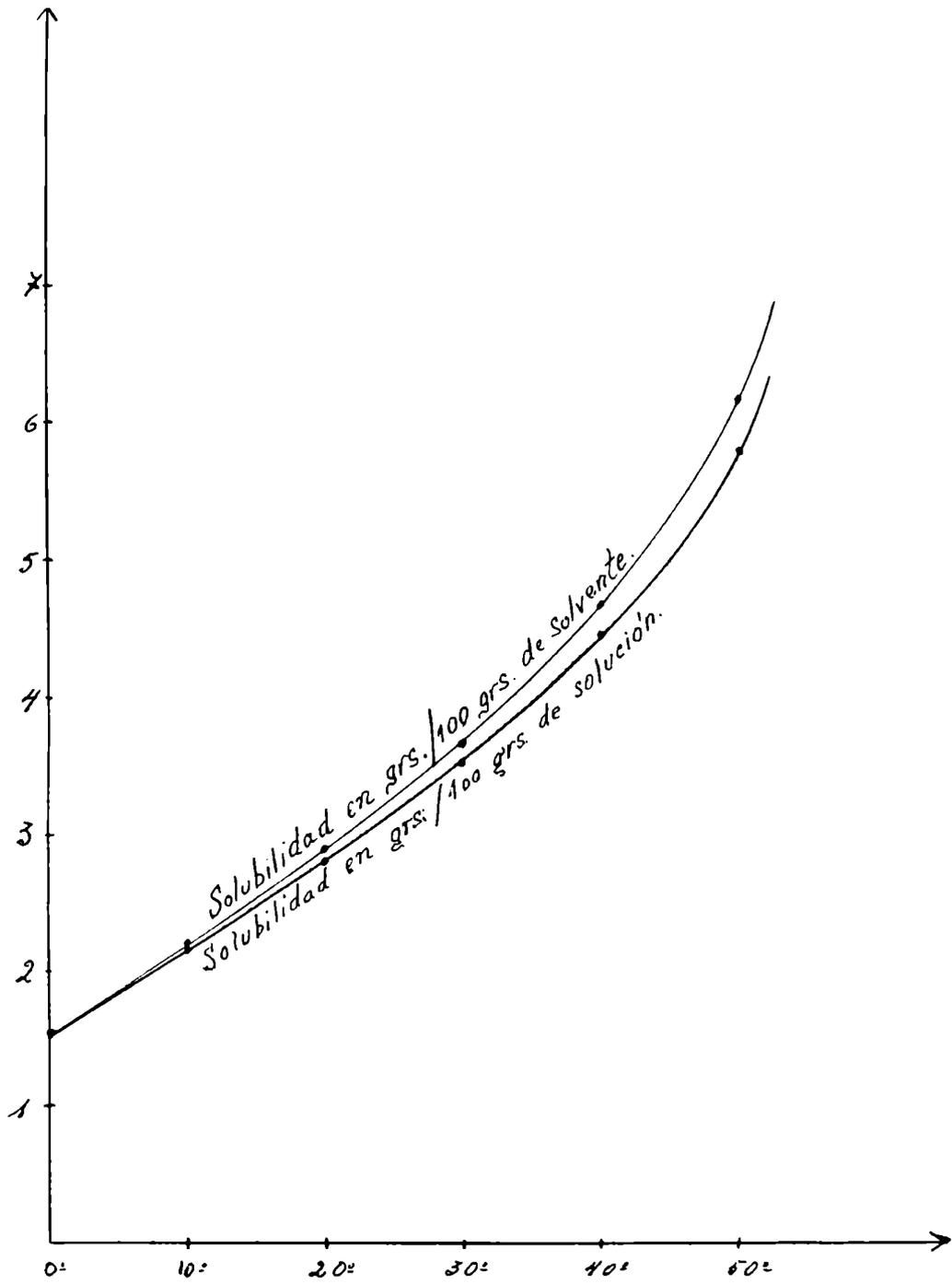
Con estos valores se construyó el gráfico (1), donde la solubilidad se expresa en gramos de producto por 100 gramos de disolvente y por 100 gramos de solución.

El cloroformo empleado hierve a 61°C.

-----oOo-----

Cuadro I

Disolvente	Solubilidad del $\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{I}_2$	
	en frío	en caliente
Agua	insoluble	muy poco soluble
Alcohol metílico	poco soluble	soluble
Alcohol etílico	parcial. soluble	parcial. soluble
Acetona	soluble	soluble
Eter sulfúrico	parcial. soluble	parcial. soluble
Eter de petróleo	poco soluble	poco soluble
Benceno	soluble	soluble
Sulfuro de carbono	soluble	soluble
Tetracloruro de carbono	ligeramente soluble	soluble
Acetato de etilo	soluble	soluble
Alcohol amílico	insoluble	soluble



### Acción del $\text{OAg}_2$ húmedo.

El diioduro de dimetil-teluro se transforma en la  $\alpha$  base por acción del óxido de plata húmedo, recientemente preparado. Para ello se disuelve separadamente 36 gr de nitrato de plata y 10 gr de hidróxido de sodio en 500 ml de agua. Las soluciones se hierven y se mezclan. La mezcla se mantiene en ebullición, hasta que el óxido de plata adquiere aspecto granular. Se decanta el líquido y el precipitado se lava por decantación con agua caliente. Finalmente se filtra (25).

Por otra parte se pulveriza en un mortero 3 gr de diioduro de dimetil-teluro con 2 gr de óxido de plata húmedo recientemente preparado y agua suficiente para hacer una pasta delgada.

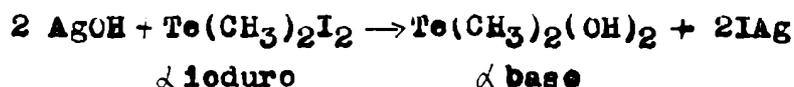
Se conoce que la reacción es completa, cuando han desaparecido los cristales rojos de diioduro de dimetil-teluro. Es conveniente dejar transcurrir de media a una hora, moliendo de cuando en cuando antes de filtrar, debido a que los cristales del ioduro están expuestos a recubrirse con ioduro de plata, impidiendo ulterior acción del hidróxido de plata.

Se filtra el líquido y se lava el precipitado (ioduro de plata más exceso de óxido de plata) y el mortero, con agua caliente.

El filtrado (150-200 ml), generalmente algo opalescente, contiene la  $\alpha$  base, de marcadas propiedades básicas.

Es conveniente el empleo de un exceso de óxido de plata húmedo, (Ag.OH).

La reacción considerada es la siguiente:



Se evapora la  $\alpha$  base a 100°C. A presión reducida (15 mm) se completa el secado y se obtiene la  $\beta$  base



La transformación de  $\alpha$  en  $\beta$  base comienza cuando cesa la ebullición violenta del líquido; queda un líquido aceitoso blanquecino.

Continuando la evaporación durante unos minutos el aceite formado comienza a burbujear violentamente, con eliminación de agua y queda una película blanca, semejante a una sustancia cristalina. Esta es la  $\beta$  base.

Debido a la escasa solubilidad del AgOH en agua la base se obtiene invariablemente más o menos coloreada, variando los colores del castaño claro al castaño oscuro. Para obtenerla incolora se la redissuelve en la cantidad suficiente de agua.

Se filtra para separar el óxido de plata insoluble, y se lleva a sequedad nuevamente.

Cuando a partir de la  $\beta$  base se desea obtener el  $\beta$  diioduro, se hace actuar sobre ésta, ácido iodhídrico.

La técnica que se siguió es la siguiente:

Se disuelve la  $\alpha$  base, recientemente preparada en agua y se hace actuar ácido iodhídrico, de densidad 1,5 con ayuda de una cureta, sobre la solución de  $\beta$  base contenida en un mortero.

Cuando han pasado unos pocos mililitros de la solución de ácido iodhídrico se forma una masa viscosa negra, que se vuelve quebradiza por trituración. Se la pulveriza finamente.

Se repite varias veces la adición de ácido y subsiguiente pulverización.

Como el polvo de color púrpura que se forma es muy pesado se deposita rápidamente, permitiéndose así su separación del líquido claro sobrenadante.

El diioduro es recogido y mantenido en un desecador al vacío sobre cloruro de calcio e hidróxido de sodio.

Se disuelve la sal en la cantidad mínima de alcohol metílico produciéndose una solución rojo sangre, que se filtra a través de un embudo caliente.

De esta solución, por enfriamiento se depositan los cristales

de diioduro, los cuales pueden ser recrystalizados con alcohol metílico. Facilita la cristalización la adición de unas gotas de ácido yodhídrico en el disolvente.

El color de los cristales varía siendo algunos negruzcos y otros de color verde iridiscente.

Peso del compuesto obtenido: 2 gr

Rendimiento: 60,65%

-----000-----

FCR-4A



Cristales de  $\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{I}_2$

c) Estudio químico del mismo.

Dosaje de teluro.

Se siguió el método indicado por Scott (26).

El compuesto se trata en un vaso de precipitados, con ácido nítrico concentrado y se lleva a sequedad.

El residuo se disuelve en 200 ml de ácido clorhídrico de densidad 1,175. Esta solución se calienta, y cuando llega a ebullición se le agrega 15 ml de solución saturada de ácido sulfuroso, 10 ml de una solución al 15% de clorhidrato de hidrazina, añadiendo finalmente 25 ml de la solución de ácido sulfuroso.

La ebullición se continúa durante cinco minutos, para aglomerar el precipitado de teluro, y resulte fácil su filtración. Esta se realiza a través de un crisol de placa filtrante 1 G 4, se lava el precipitado con agua caliente, hasta reacción negativa de cloruros, luego con alcohol y finalmente el crisol y su contenido se seca a 105°C, se deja enfriar en desecador y se filtra.

Se efectuaron cuatro determinaciones:

Ensayo n°	Peso de sust. (gr)	Peso cri- sol+Te (gr)	Peso Te (gr)	Te % (gr)	Promed. (gr)	Teórico (gr)
1	0,2155	25,9828	0,0456	30,92	30,96	31,01
2	0,3050	28,0111	0,0943	30,95		
3	0,1508	25,8632	0,0437	30,98		
4	0,1803	25,9718	0,0558	31		

(1) El dato teórico fué calculado considerando fundamentalmente por lo que más adelante se expone, que la fórmula del compuesto es  $\text{Te}(\text{OH}_3)_2\text{I}_2$ .

Dosaje de carbono e hidrógeno.

Estos elementos fueron determinados por el método de Liebig (27), y en forma análoga al caso de las combinaciones que contienen halógenos o azufre, es decir, agregando a la navicilla que contiene a la sustancia con óxido de cobre, cromato de plomo en polvo, y al tubo de combustión en su parte anterior, una capa de 15 a 20 cm de cromato de plomo, que retiene el iodo bajo la forma de ioduro de plomo, y el telurio bajo la forma de telurato. El carbono y el hidrógeno, son fijados bajo la forma de anhídrido carbónico y agua respectivamente, en tubos de absorción

que contienen hidróxido de potasio y cloruro de calcio.

Se efectuaron las siguientes determinaciones:

1°)

Nav. + Sust.	= gr 7.2570	CO <sub>2</sub> desp.	= gr 82.449
Nav.	= <u>7.0995</u>	antes	= <u>82.417</u>
Sust.	= " 0,1575	CO <sub>2</sub>	= " 0,032

Cálculo de C.

log factor C	= 43573
log CO <sub>2</sub>	= 5051
Colog sust	= <u>80441</u>
	174524

$$C = 5,656\%$$

Cálculo de H

H <sub>2</sub> O desp.	= gr 83,639	log factor H	= 04894
antes	= <u>83,639</u>	log H <sub>2</sub> O	= 30103
H <sub>2</sub> O	= " 0,020	colog sust	= <u>80441</u>
			115428

$$H = 1,43\%$$

---



**Dosaje de Iodo.**

Se determinó siguiendo el método de Carius(25)

En un tubo de vidrio Durebax Jena, cerrado por un extremo de paredes gruesas y fusibles, de 2,5 cm de diámetro, apto para reacciones bajo presión se introduce mediante un embudo de piso largo, de modo que caiga al fondo del tubo, sin ensuciar sus paredes, alrededor de 0,50 gr de nitrato de plata sólido, para asegurar la fijación total del halógeno. Se dejan caer después, en el mismo tubo, de veinte a treinta gotas ( 1 cc aproximadamente), de ácido nítrico concentrado y fumante (exento de halógenos), procurando no mojar las paredes, y por último, se deja deslizar un tubito, con 0,10 gr de la materia problema, evitando cuidadosamente que ésta se ponga en contacto con el ácido, y antes de que el tubo externo se cierre al soplete. Se calienta durante diez horas, a 280°-300°C, en un horno especial, protegiendo el tubo con un manchon de hierro. Se hicieron tres determinaciones en la forma antedicha.

Ensayo n°	peso suet(gr)	peso crisol +ppdo (gr)	peso cri- sol (gr)	I Ag (gr)	I% (gr)	Prom. (gr)	Teór. (1) (gr)
1	0,1060	22,1617	22,0378	0,1239	61,77		
2	0,1084	18,7270	18,6034	0,1236	63,03	62,58	61,69
3	0,0990	32,3990	32,2837	0,1153	62,94		

(1) Suponiendo que la fórmula fuese  $Te(OH_2)_2I_2$ .

Cálculo de la fórmula.

Te: 30,96

C : 5,75

H : 1,44

I : 62,76

100,91

$$\text{Te} = \frac{30,96}{127,81} = 0,24$$

$$\text{H} = \frac{1,44}{1,008} = 1,42$$

$$\text{C} = \frac{5,75}{12,010} = 0,478$$

$$\text{I} = \frac{62,76}{126,92} = 0,49$$

$$\text{Te} = \frac{0,24}{0,24} = 1$$

$$\text{H} = \frac{1,42}{0,24} = 5,9 \approx 6$$

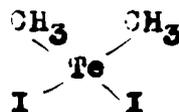
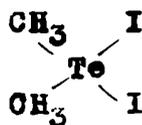
$$\text{C} = \frac{0,48}{0,24} = 2$$

$$\text{I} = \frac{0,48}{0,24} = 2$$

Luego la fórmula más sencilla es:

Te C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>I<sub>2</sub> que interpretaremos:

Te (C H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>I<sub>2</sub> y desarrollada admite las siguientes formas isómeras:



d) Estudio cristalegráfico.

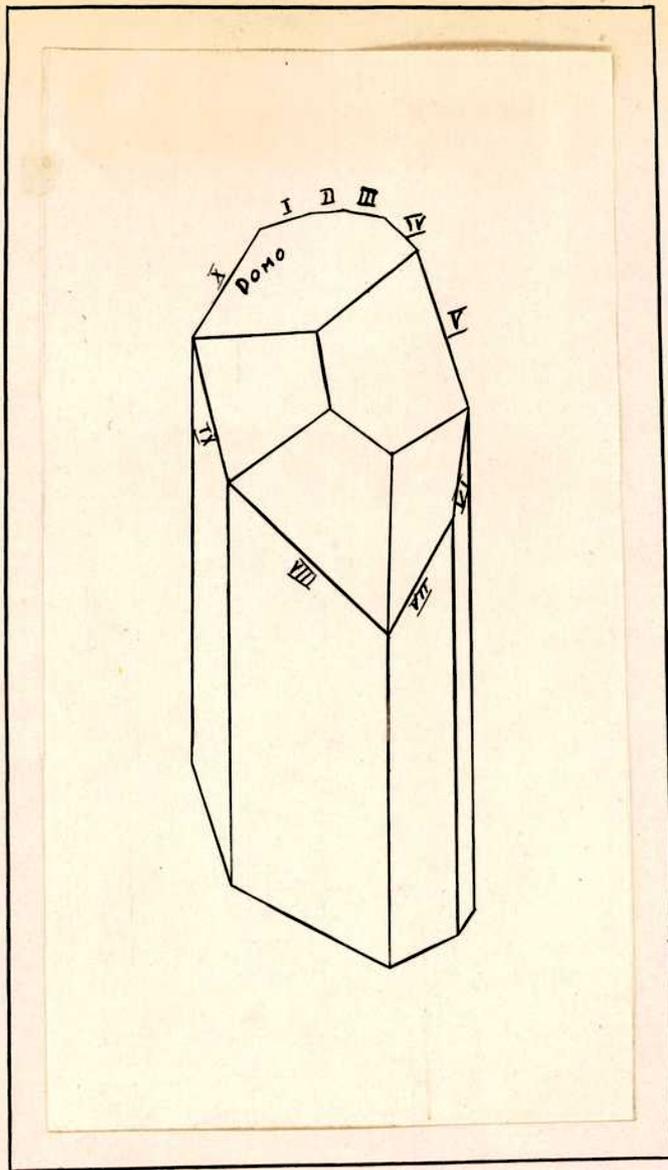
Se comprobó que los cristales de diioduro de dimetil-teluro son anisótropos, biáxicos, positivos, pleocroicos, de extinción oblicua. De estas características se infiere que pertenecen al sistema monoclinico, como se halla indicado en los textos consultados (29).

La técnica seguida para establecer lo expresado la consignamos más adelante, al ocuparnos de la determinación del sistema cristalegráfico al cual pertenecen los cristales de diioduro de dietil-teluro  $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ , dato que no se halla registrado en la literatura.

Medición de los ángulos que forman las caras de los cristales de  $\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{I}_2$ .

En el estudio de los ángulos que forman las caras de los cristales de diioduro de dimetil-teluro, se observaron tres caras prismáticas cuya existencia no menciona la bibliografía consultada.

Los ángulos formados por las caras  $100$  y  $\bar{2}01$  pueden considerarse coincidentes con los valores citados en la bibliografía, ya que la aproximación del goniómetro usado es de  $1^\circ$ .



I Pinacóide de A  
 II Cara Prismática  
 III " "  
 IV " "  
 V Pinacóide de B

VI Cara Prismática  
 VII " " Falta Pinacóide A  
 VIII " "  
 IX Pinacóide B  
 X Cara Prismática

Cristal I

Caras	1ra. medición		2da. medición		Media
Pinacoides de A	61°08'	} 28°04'	61°08'	} 28°09'	28°06'
Cara Prismática	89°12'		89°17'		
Cara prismática	107°51'	} 18°39'	108°37'	} 18°20'	18°29'
Cara prismática	119°00'	} 11°09'	119°45'	} 11°08'	11°08'
Pinacoides de B	150°54'	} 31°54'	151°03'	} 32°03'	31°58'
Cara prismática	183°41'	} 32°47'	184°20'	} 33°17'	33°02'
Cara prismática	195°22'	} 11°41'	195°10'	} 11°50'	11°45'
Cara prismática	269°20'	} 73°58'	269°20'	} 74°10'	74°04'
Cara prismática	287°49'	} 18°29'	288°19'	} 18°59'	18°44'
Pinacoides de B	331°40'	} 43°51'	331°30'	} 43°11'	43°31'
Cara prismática	2°42'	} 31°02'	2°42'	} 31°12'	31°06'
Cara prismática	14°35'	} 11°53'	14°19'	} 11°35'	11°44'
Pinacoides de A	61°08'	} 46°33'	62°12'	} 46°53'	46°43'

100 y 201

Domo	37°30'	} 37°35'	37°04'	} 37°41'	37°38'
Pinacoides de A	75°05'		74°45'		
Domo	219°20'	} 38°48'	218°34'	} 38°41'	38°44'
Pinacoides de A	258°08'		257°15'		

Cristal II

Caras	1ra. medición	2da. medición	Media
Pinacoide de A	180°39'	183°51'	
Cara prismática	208°11'	211°18'	27°27'
Cara prismática	226°27'	229°36'	18°18'
Pinacoide de B	269°17'	273°05'	43°29'
Cara prismática	312°43'	316°24'	43°19'
Cara prismática	329°09'	336°18'	19°54'
Pinacoide de A	359°18'	2°19'	723°42'
Cara prismática	28°01'	31°00'	28°41'
Cara prismática	46°26'	49°17'	18°17'
Pinacoide de B	88°51'	91°09'	42°52'
Cara prismática	132°16'	136°16'	45°07'
Cara prismática	150°46'	153°58'	17°42'
Pinacoide de A	180°45'	183°50'	29°52'

100 y 201

Demo	101°45'	101°25'	
Pinacoide de A	139°51'	139°22'	37°57'
Demo	282°00'	281°40'	
Pinacoide de A	320°57'	321°06'	39°25'

Cristal III

Caras	1ra. medición		2da. medición		Media
Pinacóide de A	129°11'	} 28°19'	129°11'	} 28°15'	28°17'
Cara prismática	157°30'		157°26'		
Cara prismática	177°11'	} 19°41'	176°44'	} 19°18'	19°29'
Cara prismática	188°16'	} 11°05'	188°03'	} 11°19'	11°12'
Pinacóide de B	220°00'	} 31°44'	220°00'	} 31°57'	31°50'
Cara prismática	264°38'	} 44°32'	264°10'	} 44°10'	44°21'
Cara prismática	282°52'	} 18°57'	283°16'	} 19°08'	18°46'
Pinacóide de A	310°28'	} 27°29'	310°06'	} 26°50'	27°09'
Cara prismática	338°59'	} 28°31'	339°10'	} 29°04'	28°47'
Cara prismática	357°52'	} 18°53'	357°33'	} 18°23'	18°38'
Pinacóide de B	40°53'	} 43°01'	40°32'	} 42°59'	43°00'
Cara prismática	84°45'	} 43°25'	84°09'	} 43°37'	43°31'
Cara prismática	101°50'	} 17°05'	101°20'	} 17°11'	17°08'
Pinacóide de A	129°31'	} 27°41'	129°23'	} 28°06'	27°43'

100 y 201

Domo	256°30'	} 37°35'	256°39'	} 37°27'	37°31'
Pinacóide de A	294°05'		294°06'		
Domo	76°37'	} 37°50'	112°57'	} 36°24'	37°07'
Pinacóide de A	114°22'		76°33'		

Cristal IV

Caras	1ra. medición		2da. medición		Media
Pinacoide de A	272°43'	}	273°00'	}	28°02'
Cara prismática	301°18'		28°55'		
Cara prismática	319°42'	}	300°29'	}	18°41'
			18°24'		
Pinacoide de B	3°12'	}	319°18'	}	43°40'
			43°30'		
Cara prismática	47°01'	}	3°08'	}	43°42'
			43°49'		
Cara prismática	65°31'	}	46°44'	}	18°35'
			18°30'		
Pinacoide de A	93°38'	}	65°24'	}	27°57'
			28°07'		
Cara prismática	120°07'	}	93°12'	}	26°48'
			26°29'		
Cara prismática	140°12'	}	120°18'	}	19°49'
			20°05'		
Pinacoide de B	182°59'	}	139°51'	}	42°41'
			42°47'		
Cara prismática	225°57'	}	182°26'	}	43°00'
			42°58'		
Cara prismática	244°28'	}	225°28'	}	18°45'
			18°31'		
Pinacoide de A	273°00'	}	244°38'	}	28°23'
			28°32'		
			272°42'		

100 y 201

Domo	126°51'	}	127°02'	}	37°54'
Pinacoide de A	164°52'		38°01'		
Domo	303°04'	}	303°23'	}	37°50'
Pinacoide de A	344°35'		38°31'		

2°) Acción directa del ioduro de etilo sobre el telurio.

Se aplicó el mismo procedimiento descrito al ocuparnos de la acción directa del ioduro de metilo, sobre el telurio. Pero los cristales obtenidos de la evaporación del cloroformo se disolvieron en alcohol etílico, de donde se obtuvieron nuevamente cristalizados.

Estos cristales tienen color marrón rojizo y funden a 57°C, sin descomposición.

La bibliografía consultada (30) indica el empleo de las cantidades estequiométricas, en la obtención del derivado de etilo. No obstante, análogamente al caso del diioduro de dimetil-telurio, empleamos un exceso de ioduro de etilo y obtuvimos un rendimiento del 25% de diioduro de dietil-telurio, en lugar del 20% como indica la bibliografía respectiva.

Empleamos: 3 gr de telurio y 10 gr de Ioduro de etilo, que corresponden a la relación molecular siguiente: 1: 2,7.

Cálculo del rendimiento:

De acuerdo a las cantidades estequiométricas de la reacción  $\text{Te} + 2\text{IC}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ , se debería obtener 10,37 gr del compuesto.

De acuerdo a la bibliografía, el rendimiento es del 20% es decir, 2,074 gr.

Peso del compuesto obtenido 2,552 gr. Rendimiento: 25%

a) Estudio químico del ioduro de dietil-teluro.

Se dosó en los cristales obtenidos teluro e iodo, de acuerdo a las técnicas señaladas anteriormente, con los resultados que a continuación se detallan:

Dosaje de teluro.

Ensayo n°	peso de sust.(gr)	peso cri- sol+Te(gr)	peso cri- sol (gr)	Peso Te (gr)	Te% (gr)	Prome. (gr)	Teór. (gr)(1)
1	0,100	32,3061	32,2776	0,0285	28,50	28,49	29,03
2	0,104	32,3078	32,2784	0,0294	28,35		
3	0,1008	32,3070	32,2782	0,0288	28,62		

(1) Considerando que la fórmula fuese:  $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ .

Dosaje de iodo:

Se efectuaron tres determinaciones por el método

de Carius.

Ensayo n°	peso de sus.(gr)	Peso cri- sol+IAg(gr)	Peso cri- sol (gr)	Peso de IAg (gr)	I % (gr)	Prome. (gr)	Teór. (gr)
1	0,1006	18,713	18,607	0,106	57,48	57,57	57,74
2	0,1008	22,163	22,057	0,106	57,53		
3	0,1084	28,246	28,131	0,115	57,71		

Se determinó el punto de fusión del compuesto: 57°C, que coincide con el consignado en la literatura (31).

La composición teórica del  $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$  es la siguiente:

Te: 29,03 %

I : 57,74 %

C : 10,98 %

H : 2,38 %

Los valores hallados para el Te e I corresponden sensiblemente a los de un compuesto de fórmula  $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ .

No se dosaron el carbono e hidrógeno.

b) Estudio cristalográfico.

Se realizaron varias observaciones de la siguiente manera:

Se fijó un cristal de  $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$  en un porta-objeto, intercalando entre este y el cubre-objeto, aceite de ricino, sustancia en la que no se disuelve el compuesto.

Se efectuó el estudio de estas preparaciones usando el microscopio cristalográfico, y procediendo del siguiente modo: (32)

A) Observaciones sin analizador.

Los cristales presentan los siguientes caracteres:

a) Color marrón rojizo, es decir, son idicromáticos, pues su color se debe a la composición química y estructura del cristal, lo que determina la absorción de determinadas radiaciones.

b) Presentan contorno cristalográfico propio y definido. Luego son idionorfos.

d) Girando la platina cambian de color, es decir son pleocroicos, pues secciones de igual espesor, presentan por transparencia, distintos colores.

B) Observaciones realizadas con láminas cruzadas, luz paralela y aumento pequeño.

a) Determinación de las direcciones de extinción.

Se cruzan los nicoles de modo que antes de colocar la preparación el campo del microscopio se halle completamente oscuro.

Al intercalar entre los nicoles cruzados el cristal, se observan los llamados colores de interferencia.

Girando lentamente la platina la coloración se desvanece hasta llegar a la oscuridad completa, es decir que las direcciones de vibración  $\alpha'$  y  $\gamma'$  coinciden en este instante, con los hilos del retículo y por lo tanto, con la dirección de vibración de los nicoles.

Al hacer rotar en  $360^\circ$  la platina, se observa cuatro veces la extinción.

Durante el movimiento de la platina los colores de interferencia no cambian, pero su intensidad crece, siendo máxima cuando las direcciones  $\alpha'$  y  $\gamma'$  están a  $45^\circ$  de los hilos del retículo.

Para poder establecer cual de las dos direcciones es  $\alpha'$  y cual  $\gamma'$  se utiliza una lámina de yeso auxiliar, obtenida por elivaje paralela al plano de simetría del yeso, cuyo efecto es producir un retardo en la marcha de los rayos, y por consiguiente, un cambio en los colores de interferencia.

Si  $\alpha'$  y  $\gamma'$  de la sección del cristal en estudio coinciden con  $\alpha$  y  $\gamma$  respectivamente del yeso, el retardo producido por esta última, será igual al producido por el cristal, es decir que el rayo que

que vibra con mayor velocidad en el cristal, vibra con mayor velocidad en el yeso. Luego los retardos se suman, y el color de interferencia sube hacia el azul de la escala de Newton.

Si las direcciones de vibración están cruzados, es decir si  $\alpha'$  coincide con  $\gamma$ , y  $\gamma'$  con  $\alpha$  del yeso, los retardos serán de signo contrario, porque el rayo que vibra en el cristal con máxima velocidad, vibra en el yeso con velocidad mínima.

La forma de proceder es la siguiente:

1°) Se coloca el cristal en posición de extinción.

2°) Se hace girar la platina  $45^\circ$ , para colocar las direcciones  $\alpha'$  y  $\gamma'$ , a  $45^\circ$  de los hilos del retículo.

3°) Se coloca la lámina de yeso. La dirección  $\gamma$  de ésta queda en los cuadrantes 2,4.

El color vira hacia el azul, de la que se deduce que  $\alpha'$  y  $\gamma'$  coinciden con  $\alpha$  y  $\gamma$  del yeso.

b) Determinación de la elongación.

$\gamma'$  coincide con la longitud de la sección del cristal. Luego éste tiene elongación positiva.

Son de extinción oblicua, pues las direcciones  $\alpha'$  y  $\gamma'$  no son paralelas a los contornos de la sección, o líneas directrices.

El ángulo de extinción, es decir el formado por  $\alpha'$  y  $\gamma'$  con las

líneas directrices, es muy pequeño.

**e) Estudio de las figuras de interferencia.**

Para su observación se utiliza el microscopio con nicóles cruzados, condensador y objetivo de gran aumento, completado por la lente de Bertrand.

Para observar las figuras de interferencia, la luz debe pasar a través del microscopio así:

Los rayos de luz reflejados por el espejo, polarizados al pasar por el nicóel inferior, por acción del condensador convergen y se concentran en el interior de la sección del cristal. Allí se desdoblan, salen divergentes y son captados por el objetivo ( que actúa como lente superior convergente), para dar una imagen real, algo más arriba del analizador.

La imagen que se observa, se forma algunos centímetros más abajo del plano focal de la imagen del objeto. Por ello para observarla, sin sacar el ocular, es necesario intercalar la lente de Bertrand que forma con el ocular un sistema de aumento.

**Procedimiento.**

Se utiliza el microscopio con espejo cóncavo, condensador alto y objetivo de gran aumento.

1º) Se enfoca la preparación con objetivo de poco aumento (Nº3) y se

busca una sección de poca birrefringencia.

2°) Se la lleva al cruce de los hilos del retículo. Se cambia el objetivo por el N°7, y se busca un área libre de olivaje y de manchas.

3°) Se introduce la lente de Bertrand.

Se observa así la siguiente figura:

Una cruz de sombra de brazos desiguales, orientados casi paralelamente a los hilos del retículo, y dos series de numerosas líneas coloreadas, en forma de óvalos, relativamente concéntricas a dos puntos, que constituyen la salida de los ejes ópticos.

Estos óvalos se presentan cada vez más asimétricos hasta llegar a unirse en una línea continua: lemniscata.

La línea que une a esos dos puntos de salida de los ejes ópticos marca el plano de los ejes ópticos.

Rotando la platina, esa cruz de sombra se disloca, formando dos hipérbolas, con foco en las respectivas salidas de los ejes, que giran en dirección contraria a la de rotación.

Cada 90° se reconstruye la cruz de sombra.

Se deduce así que el cristal es biáxico y que la sección observada es perpendicular a las bisectrices  $\alpha$  y  $\gamma$ .

e) Determinación del signo óptico.

Obtenida la figura de interferencia anterior, se gira la platina hasta que las dos hipérbolas queden lo más separadas posible.

Se introduce la lámina de yeso. El color vira hacia el azul.

Luego el cristal tiene signo óptico positivo.

Del estudio cristalográfico efectuado , puede decirse en resumen que:

1°: Son idiomórficos.

2°: Son idiomorfos.

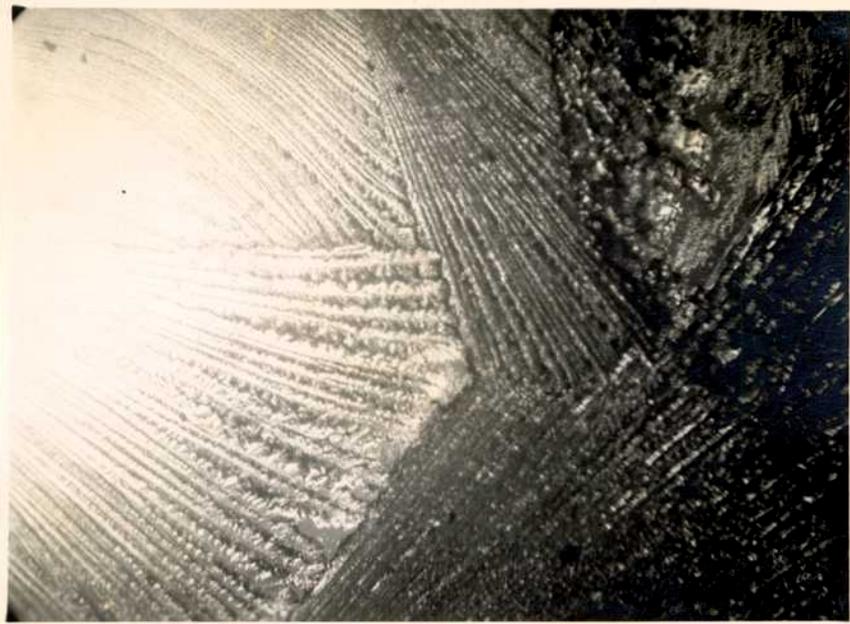
3°: Son pleocroicos.

4°: Tienen elongación positiva

5°: Son de extinción oblicua.

6°: Son biaxiales.

7°: Pertenecen muy probablemente al sistema monoclinico.



Cristales de  $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$

3°) Acción directa del ioduro de isopropilo sobre el telurio.

Se siguió la misma técnica que en los casos del ioduro de metilo e ioduro de etilo sobre el telurio, cuidando de emplear un exceso de ioduro de alcoholo.

Las cantidades tomadas fueron:

Te: 3 gr                       $\text{IC}_3\text{H}_8$  : 12 gr.

que se hallan en la relación molecular: 1:3.

Calentando durante 50 horas a  $80^\circ\text{C}$ , se comprobó que no se produce reacción. Entonces, se calentó a baño de aceite a  $100^\circ\text{C}$ , durante 12 horas más, y como no se observaba tampoco reacción, se calentó sucesivamente otras 12 horas más a  $120^\circ\text{C}$ , 12 horas más a  $140^\circ\text{C}$  luego 12 horas a  $160^\circ\text{C}$  y finalmente 24 horas más a  $180^\circ\text{C}$ , no obteniéndose en ningún caso reacción.

En efecto, el telurio permanecía en el fondo del balón sin alterarse, y la capa de ioduro de isopropilo no se coloreó, ni disolvió parte alguna del telurio.

Por consiguiente, este método no permite lograr la combinación del telurio con el ioduro de isopropilo.

## B) SELENIO

### 1°) Acción directa del ioduro de metilo sobre el selenio.

Se intentó con selenio la preparación de un compuesto análogo a los obtenidos con telurio, empleando los mismos procedimientos .

Se obtuvieron los siguientes resultados:

Selenio con ioduro de metilo.

Después de 41 horas 25 minutos de calentamiento a 80°C, de una mezcla de 3 gramos de selenio y 20 gramos de ioduro de metilo, en un balón cerrado, se observa la formación de una sustancia de aspecto aceitoso, brillante, la cual no se extrae con cloroformo.

Si al contenido del balón se lo trata con acetato de etilo, se obtiene un residuo que contiene selenio, y un líquido de difícil filtración. Al agregar a este líquido, algo más del doble de su volumen de éter etílico, se puede filtrar fácilmente a través del papel.

Por evaporación del disolvente se obtiene un líquido aceitoso, el que fué enfriado y destilado en las condiciones que se indican a continuación.

El líquido aceitoso obtenido se enfrió:

1°) Con hielo machacado y sal.

2°) Con nieve carbónica y acetona: Con esta mezcla se logró enfriar a unos -30°C. A pesar del fuerte enfriamiento no fué posi-

ble obtener satisfactoriamente la separación de cristales.

Destilando el producto contenido en el balón, después del calentamiento indicado, a presión normal, se obtiene:

A 44°C pasa ioduro de metilo. (3ml).

Entre 48°C y 50°C, destila un producto, en muy escasa cantidad, de color amarillo, de olor muy penetrante y desagradable, que cristaliza en agujas solubles en agua.

Investigando en él selenio, no se comprueba la existencia de este elemento. Contiene iodo.

Calentando la sustancia que queda en el balón y que constituye la casi totalidad del producto formado, por encima de 50°C, se descompone desprendiendo abundantes vapores de iodo, y queda un residuo negro aceitoso que contiene selenio y carbón.

Si otra muestra preparada en las mismas condiciones se destila a presión reducida (10 mm) se obtienen los siguientes resultados: A 28°C pasa ioduro de metilo.

Entre los 28°C y 34°C destila en muy pequeña cantidad, la sustancia que forma luego, agujas amarillas.

A 42°C comienza a pasar un aceite negruzco que contiene iodo y selenio.

Al llegar a 42°C, se desprenden vapores de iodo.

La temperatura sube rápidamente hasta alcanzar los 70°C, temperatura a la cual se recoge una sustancia más oscura, con olor aldi-

ese fuerte que pasa hasta llegar a los 92°C, a partir de los cuales el termómetro comienza a bajar.

Además fué ensayada la solubilidad del producto aceitoso obtenido por calentamiento del selenio con ioduro de metilo. Los resultados hallados figuran en el cuadro II.

Ante los resultados negativos de las tentativas realizadas para aislar del producto formado una especie química, ya separando por enfriamiento o aislando por destilación, se procedió al dosaje de selenio y de iodo en el líquido aceitoso obtenido, con los resultados siguientes:

Se: 1,59%

I : 8,40%

Como para la extracción y dilución del producto aceitoso, se emplearon disolventes carbonados e hidrogenados, y no conociéndose el comportamiento de aquél, se omitió el dosaje de carbono e hidrógeno.

Distribución del selenio y del iodo entre el producto líquido y el residuo insoluble resultante del calentamiento directo de selenio y ioduro de metilo.

	Residuo	Líquido aceitoso
Se	1,40%	1,59%
I	9,48%	8,40%

2°) Acción directa del ioduro de etilo sobre el selenio.

Se calentaron 3 gr de selenio con 15 ml de ioduro de etilo, durante 50 horas a 80°C.

No se produjo reacción alguna.

3°) Acción directa del ioduro de isopropilo sobre el selenio.

Se calentaron 3 gramos de selenio con 15 ml de ioduro de isopropilo, durante 50 horas a 80°C.

No se produjo reacción alguna.

-----00-----

Quadro II

Disolvente	Líquido aceitoso	
	en frío	en caliente
Agua	insoluble	poco soluble
Alcohol metílico	muy soluble	muy soluble
Alcohol etílico	muy soluble	muy soluble
Acetona	muy soluble	muy soluble
Eter sulfúrico	muy soluble	muy soluble
Eter de petróleo	insoluble	insoluble
Benceno	parcial. soluble	parcial. soluble
Sulfuro de carbono	insoluble	insoluble
Tetracloruro de carbono	insoluble	insoluble
Acetato de etilo	muy soluble	muy soluble
Alcohol amílico	parcial. soluble	parcial. soluble

### C) MEZCLAS DE SELENIO Y TELURO

Los ensayos indicados anteriormente, permiten establecer la siguiente conclusión: el Se y el Te, sometidos a la temperatura de unos 80°C, a la acción directa de los ioduros de metilo o etilo, presentan un comportamiento diferencial, pues, mientras el Te reacciona químicamente y da compuestos definidos y de cierta estabilidad, en cambio el Se no lo hace, o si lo hace, produce compuestos de diferente tipo y estabilidad que el teluro.

En nuestra opinión, en el caso del selenio, no se produce una reacción química definida y predominante sino, a lo sumo, procesos parciales que conducen a la formación de una verdadera mezcla de productos, en la cual no se puede individualizar ninguno como característico.

Tratamos entonces de aplicar, con fines analíticos, este diferente comportamiento del selenio y del teluro, frente a la acción directa de los ioduros de metilo y etilo.

Comenzaremos por considerar directamente el problema en sus aspectos cuantitativos. En otras palabras: si la acción de los ioduros antedichos, en mezclas de teluro y selenio, permite la separación y dosaje de los mismos.

Acción directa del ioduro de metilo e ioduro de etilo sobre  
mezclas de selenio y telurio.

Se calentaron a 80°C mezclas de selenio y telurio, en diferentes proporciones y composición conocida.

El calentamiento se hizo en un balón cerrado a la llama sobre un baño de maría hirviendo, durante 50 h, al cabo de las cuales se enfrió con hielo el producto de reacción y se extrajo con sucesivas porciones de 5 ml de cloroformo cada vez, hasta que la porción quedara incolora.

Generalmente se necesitan para muestras que contienen en total cuatro gramos de Se y Te, unos cincuenta ml de cloroformo, incluyendo el necesario para limpiar las paredes del balón.

El líquido cloroformico se evaporó y se obtuvo solamente un compuesto de Te, que respondió al ya estudiado,  $\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{I}_2$  o  $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$  y que no contiene derivados de Se.

De esta manera, se separó parte del Te de la mezcla original, al estado de un compuesto cristalizado que pudo pesarse.

Analizando el residuo que quedó sin atasar en el filtro, se comprobó que contenía la totalidad del Se, puesto en cada caso y una fracción del Te. Luego, este procedimiento, no permite la separación cuantitativa de ambos elementos.

La cantidad de Te extraída, al estado de compuesto iodado corres-

pendiente, no es la misma en todos los casos pues varía con la composición de la mezcla inicial.

Se han sometido al tratamiento indicado las siguientes mezclas:

Con yoduro de metilo.

Mezcla Nº	Te (gr)	Se (gr)	ICH <sub>3</sub> (gr)	Relación Te/Se (en peso)
1	2	2	14	10:10
2	2	0,222	8	9:1
3	0,222	2	8	1:9

Con yoduro de etilo

Mezcla Nº	Te (gr)	Se (gr)	I C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (gr)	Relación Te/Se (en peso)
1	2	2	8	10: 10
2	2	0,222	15	9: 1
3	0,222	2	8	1: 9

Se obtuvieron los siguientes rendimientos de Te.

	Te(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	Te Extraído	Te(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	Te extraído
1	4,378 gr	67,50 %	1,722 gr	25%
2	5,047 gr	75,50 %	2,330 gr	33,82%
3	0,1684 gr	22,97 %	0,690 gr	8,57%

Los cristales obtenidos de  $\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{I}_2$  y  $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ , fueron analizados de acuerdo a los procedimientos indicados, obteniéndose los siguientes resultados:

Ensayo $\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{I}_2$			Ensayo $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$	
N°	C%	H%	N°	Te%
1	6,01	1,40	1	28,81
2	5,89	1,46	2	28,49
3	5,97	1,42	3	28,37

Los valores hallados para el Te, C e H en un caso y los de Te en el otro, corresponden sensiblemente a compuestos de fórmula  $\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{I}_2$  y  $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ .

No se dosaron carbono, hidrógeno e iodo en el compuesto  $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$  ni iodo en el de  $\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{I}_2$ .

Los rendimientos obtenidos son bajos y no pueden resultar satisfactorios para una separación cuantitativa de ambos elementos. En efecto, en la segunda de las muestras, en la cual la relación ponderal es: Te:Se- 9:1, se obtuvo en el caso del derivado metilado, el mejor de los rendimientos consignados y no ascendió del 75,5% .

En el caso del derivado etilado, la muestra que produjo un mayor

rendimiento no alcanzó a la mitad, (33,82%), del obtenido en el caso anterior.

Rendimiento en estos casos, indica cantidad de Te por ciento, extraída, con respecto a la cantidad total de Te tratado.

En vista de estos bajos rendimientos, se decidió practicar un segundo tratamiento para extraer Te de los residuos provenientes del primer tratamiento.

A fin de reducir al mínimo los factores que podían contribuir a modificar las cantidades extraídas, se comenzó por destruir la materia orgánica contenida en dichos residuos, por tratamiento bajo vitrina, de los mismos con ácido nítrico concentrado, en baño de arena.

Llevando los residuos una sola vez con nítrico concentrado se obtiene la destrucción de la materia orgánica.

Los residuos se disolvieron en 200 ml de ácido clorhídrico, de densidad 1,175 de cuya solución por agregado de ácido sulfuroso, se obtiene la precipitación de ambos, haciéndolo primeramente el selenio y luego el telurio.

Este residuo se filtró por un Buchner provisto de papel de filtro (sin lavarle), se dejó secar al aire, se pasó a un balón, donde se agregó ioduro de metilo o ioduro de etilo, según el caso, se cerró a la llama el cuello del mismo y calentó a unos 80°C sobre un baño de maría hirviente.

Estos residuos de selenio y telurio, provenientes de la recuperación practicada sobre los residuos del primer tratamiento, fueron adicionados del 10 ml de ioduro de metilo o etilo.

El tratamiento posterior al calentamiento es el mismo descrito precedentemente. (Ver pág. 78).

Se obtuvieron las siguientes cantidades de Te, recuperadas al estado de  $\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{I}_2$  ó  $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ .

Mezcla N°	$\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{I}_2$ (gr)	Te extraído % ( gr)	Mezcla N°	$\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ (gr)	Te extraído % (gr)
1	0,3237	12,97	1	0,3698	5,40
2	0,1830	29,00	2	0,6768	9,80
3	0,0730	43,00	3	0,1722	2,39

En estos dos tratamientos sucesivos, con ioduro de metilo o ioduro de etilo, el porcentaje total de Te recuperado es:

Con ioduro de metilo:

Mezcla N°	1er. tratam. %	2do. tratam. %	Total %
1	67,50	12,97	80,47
2	75,50	9,15	84,65
3	22,97	43,00	65,97

Con ioduro de etile

mezcla N°	1er tratam. Te %	2do. tratam. Te %	Total Te %
1	25,00	5,40	30,40
2	33,82	9,80	43,60
3	8,57	2,40	11,00

De los valores consiguados se deduce terminantemente que el procedimiento no permite la separación cuantitativa del Te, en sus mezclas con Se.

Con ioduro de metile los rendimientos son mucho mejores que con ioduro de etile, pero aún realizando, como queda dicho, dos tratamientos, cuantitativamente no son satisfactorios.

Debe tenerse en cuenta que el rendimiento está condicionado también a la proporción relativa Te-Se, obteniéndose los mejores resultados, cuando se tiene para una cantidad determinada de Te (no mayor de 2 gr), cantidades de selenio que pueden ser hasta diez veces menor.

En cambio a los fines cualitativos, el procedimiento indicado permite identificar satisfactoriamente el Te en presencia de Se, por cuanto los cristales obtenidos son perfectamente reconocibles.

Además, no contiene Se.

En este caso también, es más práctico obtener los cristales de  $\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{I}_2$  que de  $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ , por cuanto se forman en mayor proporción, cristalizan más rápidamente, con menor trabajo (se evita la extracción alcohólica), y producen cristales más fáciles de aislar. En síntesis, la formación de  $\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{I}_2$  permite reconocer Te cualitativamente, sin dificultad, en sus mezclas con Se, cuando se halla en cantidades hasta diez veces menor que éste. Más adelante nos ocuparemos de la sensibilidad de esta separación.

La investigación cualitativa del Te por este procedimiento se funda en la propiedad que posee el  $\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{I}_2$ , formado por acción directa del ioduro de metilo sobre el Te, de ser extraíble por cloroformo, mientras que los productos que en las mismas condiciones forma el Se, no son extraíbles por dicho disolvente.

-----000-----

B) CUADRO COMPARATIVO

		$\text{IC}_3\text{H}_7$	$\text{IC}_2\text{H}_5$	$\text{IC}_3\text{H}_8$
Se		líquido aceitoso	No reacciona	No reacciona
Te		Cristales de $\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{I}_2$	Cristales de $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$	No reacciona
mezclas				
Se(gr)	Te(gr)			
2	2	$\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{I}_2$ cal- culado en Te: 80,47 %	$\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ cal- culado en Te: 30,47 %	---
0,222	2	$\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{I}_2$ cal- culado en Te: 84,65 %	$\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ cal- culado en Te: 43,60 %	---
2	0,222	$\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{I}_2$ cal- culado en Te: 65,97 %	$\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ cal- culado en Te: 11,00 %	---

Capítulo Cuarto

LA SENSIBILIDAD DE LA SEPARACION DE TELURO, EN SUS MEZCLAS CON SELENIO, POR ACCION DE LOS IODUROS DE METILO Y ETILO.

Probado que sólo el Te, por las técnicas señaladas, puede obtenerse exento de Se, pero no sucede en cambio la recíproca, es decir, que el Se siempre queda con algo de Te, se determinó la sensibilidad, por el método en estudio, de la separación del Te en sus mezclas con Se.

Se hicieron ensayos con las cantidades que se indican a continuación:

Acción directa del ioduro de metilo.

Mezclas		ICH <sub>3</sub>	Resultado
Se (gr)	Te (gr)	ml	
2	0,050	7	+
2	0,010	7	-

Acción directa del ioduro de etilo.

Mezclas		IC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Resultado
Se (gr)	Te (gr)	ml	
2	0,050	6	+ +
2	0,010	6	+
2	0,005	6	+

Los ensayos permiten la separación del Te, en sus mezclas con Se en las cantidades mínimas que se indican a continuación:

a) Al estado de  $\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{I}_2$ , se puede reconocer, con ayuda del microscopio, hasta 0,05 gr de Te mezclado con 2 gr de Se.

Sensibilidad: 1:40

b) Al estado de  $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ , se puede reconocer, con ayuda del microscopio, hasta 0,01 gr de Te, mezclado con 2 gr de Se.

Sensibilidad: 1:200

Los ensayos cristalográficos que indicamos en el 2do.punto del plan de Tesis, complementan el reconocimiento del Te. Se han estudiado detenidamente las propiedades cristalográficas del  $\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{I}_2$ , y del  $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ .

Las determinaciones cristalográficas constituyen datos valiosos para la identificación de los cristales.

El procedimiento propuesto tiene una ventaja indiscutible con respecto a los demás métodos corrientes para la separación de Te y Se:

En efecto, si bien, como queda dicho, la extracción del Te no es cuantitativa, en cambio, se obtiene un compuesto de Te totalmente exento de Se.

-----00-----

Tercera Parte

CONCLUSIONES

Los trabajos realizados nos permiten formular, finalmente, las siguientes conclusiones:

1°) Hemos obtenido un procedimiento que permite aislar telurio, al estado de compuesto orgánico, de sus mezclas con selenio. El telurio así aislado, se halla exento de selenio.

Los compuestos orgánicos aludidos de telurio son:  $\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{I}_2$  y  $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$ .

2°) Por acción directa del yoduro de isopropilo sobre el telurio, no se ha logrado preparar el compuesto orgánico homólogo de los anteriores, o sea el  $\text{Te}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{I}_2$ .

3°) El selenio por acción directa de los yoduros de metilo, etilo, e isopropilo no puede ser separado en las condiciones experimentales del telurio, en sus mezclas con este elemento.

4°) La separación del telurio aludida al comienzo, se presta solamente, para el reconocimiento cualitativo del elemento.

La sensibilidad de esta separación es de 1:40, al estado de diyoduro de dimetil-telurio, y 1:200, al estado de diyoduro de dietil-telurio, trabajando con mezclas de Te y Se que contienen 2 gramos de este último.

5°) Si bien la sensibilidad de la separación es mayor en el caso del Te al estado de diioduro de dietil-teluro, que de diioduro de dimetil-teluro, debe señalarse que es más dificultosa la formación y cristalización de los cristales derivados de etilo. En cambio microscópicamente, es más fácil el reconocimiento de los de diioduro de dietil-teluro.

6°) Las técnicas de Grignard, que emplean los halogenuros de alcohol disueltos en éter anhidro, no son aplicables a la obtención del diioduro de dimetil-teluro.

7°) En la preparación de los derivados organometaloidicos en estudio, aumentando la proporción de ioduro de alcohol se mejoran los rendimientos consignados en la literatura. Obtuvimos los siguientes rendimientos:

Compuesto	Rend. Teór. (gr)	Rend. correspondiente a la literatura (gr)	Rend. obtenido. (gr)
$\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{I}_2$	9,70	4,85 (50 %)	6,50 (67%)
$\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}_2$	10,37	2,07 (20 %)	2,55 (25%)

8°) el estudio cristalográfico de los cristales de diioduro de dimetil-teluro, revela la existencia de tres caras no consignadas en la literatura respectiva hasta el presente.

9°) Se determinó el sistema cristalográfico al cual pertenecen los cristales de dióxido de dietil-teluro, dato que tampoco se halla consignado en la bibliografía. Son monoclínicos.

-----00-----

Cuarta Parte

APENDICE

Transcribimos a continuación el informe del estudio reentgenográfico que a nuestro pedido realizaron gentilmente, el Profesor Ingeniero Ernesto Galloni y el Señor Jorge Pugliese, sobre los cristales de  $\text{Fe}(\text{CH}_3)_2\text{I}_2$ , preparados por nosotras.

II Estudio Reentgenográfico

Se hicieron diagramas giratorios de cristal único con ambos tipos de cristales, obteniéndose, a pesar del diferente aspecto cristalográfico, igual período de identidad según el eje "c" (o igual a 9.4 Å.).

En los diagramas giratorios de ambos cristales según dicho eje se obtiene una completa identidad para todas las líneas, tanto en su posición como en su intensidad.

Esto indicaría que ambos hábitos cristalinos corresponden a la misma sustancia y a la misma estructura reticular.

Seguramente los ejes reentgenográficos no coincidirán con los ejes cristalográficos en alguno de los tipos de cristales.

Determinaciones ulteriores están actualmente en vías de realización.

Se acompaña copia de los diagramas según el eje "c".

Quinta Parte

BIBLIOGRAFIA

- (1) M.E.Week: The Discovery Of The Elements, pág.65.
- (2) id. id.
- (3) J.W.Mellor: A Comprehensive Treatise On Inorganic And Theoretical Chemistry. vol.λ, pág. 692.
- (4) id. id.pág. 58.
- (5) V.Angellelli: Boletín N° 50. Los yacimientos de minerales y rocas de aplicación de la Rep. Argentina. 1941, pág237.
- (6) G.Charlot: Théorie et méthode nouvelle D'Analyse Qualitative, pág. 261.
- (7) J.Newton Friend: A Textbook Of Inorganic Chemistry. Vol. VII.Parte II, pág. 3-7.
- (8) J.W.Mellor: A Comprehensive Treatise On Inorganic And Theoretical Chemistry. Vol. λ, pág. 653.
- (9) id. id. pág. 692.
- (10) id. id. Vol. λI, pág 105.
- (11) J.De Ment-H.C.Dake: Rarer Metals. Chemical Publishing Co, New York. Chapter VI, pág.250-277.
- (12) Gazzetta Italiana. 53, 515.

- (13) W.Scott: Standard Methods Of Chemical Analysis.1938, pág. 778.
- (14) J.of Am. Chem. Soc. 57, 2454.
- (15) Fresenius: Química Analítica Cualitativa, pág 303
- (16) A.Garnot: Traité D'Analyse de Substances. VolIII, pág. 489.
- (17) Ind. And Eng. Chem. 14, pág 837.(1924).
- (18) Cuning- Hooper- Wheeler: Systematic Organic Chemistry. London  
1937. pág 338.
- (19) *Id. id.* pág.216.
- (20) Fieser: Experiments In Inorganic Chemistry. Edición 2da. pág 88.  
361.
- (21) Cuning- Hooper- Wheeler: Systematic Organic Chemistry. Edición  
2da., pág. 166.
- (22) Gattermann- Wieland: Practicas de Química Orgánica. Edición 2da.  
pág. 336.
- (23) J.of Am.Chem. Soc,of London. 117, 86. (1920).
- (24) Guia de trabajos prácticos de Química Inorgánica.
- (25) J.OF Am.Chem. Soc. OF London. 117, 869-897. (1920).
- (26) W.Scott: Standard Methods Of Chemical Analysis.1938.pág. 778-786
- (27) Gattermann- Wieland: Prácticas de Química Orgánica. Edición 2da.  
pág. 71.
- (28) *Id.id.*pág 80-84.
- (29) J.of Chem.Soc.119, pág. 105.(1921).

- (30) J. Newton Friend: A Textbook Of Inorganic Chemistry. Vol XI. Parte IV, pág.172.
- (31) id. id. VolXI. Parte IV, pág 172.
- (32) E.S.Dana: Textbook Of Mineralogy. Edición 4a. New York, 1943, pág 151-171.

-----000-----

INDICE

	Pág
Plan de Tesis .....	1
<b>Primera Parte</b>	
<b><u>SEPARACION DE SELENIO Y TELURO MEDIANTE LA ACCION DE LOS IO- DUROS DE METILO,ETILO E ISOPROPILO.</u></b>	
<b>Capítulo Primero</b>	
<b>INTRODUCCION</b>	
<b>1) <u>Notas históricas.</u></b>	
a) Descubrimiento del telurio .....	2
b)     "                   "    selenio .....	3
<b>2) <u>Minerales más importantes.</u></b>	
a) de Selenio .....	4
b) de Telurio .....	4
c) Minerales argentinos .....	5
<b>3) <u>Generalidades sobre azufre,selenio y telurio, y sus compuestos</u></b> .....	10
a) Elementos .....	10
b) Compuestos:	
Hidruros .....	11
Compuestos oxigenados:	
Oxidos .....	12
Acidos .....	13
Compuestos halogenados:	
Iodo y azufre ...	15

	Pág.
Iodo y Selenio.....	17
Iodo y Teluro .....	18
c) Empleos principales de selenio y teluro .....	19

### Capítulo segundo.

#### MÉTODOS DE SEPARACION DE SELENIO Y TELURO.

1) Método fundado en el empleo de cianuro de potasio .....	22
2) Método de Gooch y Pierce .....	22
3) Método de Norris y Kingan .....	23
4) Método de Iannash y Müller .....	23
5) Método de Giovanni Pellini .....	23
6) Método de Keller .....	25
7) Método fundado en el empleo del ácido cítrico .....	26
8) Método fundado en el empleo del ácido oxálico .....	27
9) Método de Divers y Schimosé .....	28
10) Método de Berzelius .....	28
11) Método fundado en el empleo del sulfhidrato de amonio ..	28
12) Método de destilación .....	30
Comentario .....	31

### Segunda Parte

#### ASPECTO CUALITATIVO Y CUANTITATIVO DEL PROBLEMA. ESTUDIO QUÍMICO Y CRISTALOGRAFICO DE LOS CRISTALES OBTENIDOS.

### Capítulo primero

#### PREPARACIONES Y OPERACIONES PREVIAS

1) Preparación del ioduro de metilo .....	34
2) " " " " etilo .....	35
3) " " " " isopropilo .....	36
4) Deshidratación del alcohol metílico .....	37
5) " " éter etílico .....	38

### Capítulo Segundo

#### COMPORTAMIENTO DEL SELENIO Y TELURO, AISLADAMENTE, CON LA SOLUCION ETÉREA DE IODURO DE METILO.

1) Caso del Teluro .....	40
2) Caso del Selenio .....	41

### Capítulo Tercero

#### A) TELURO

1) Acción directa del ioduro de metilo sobre el teluro.	
a) Técnica empleada .....	42
b) Propiedades del compuesto obtenido .....	44
c) Estudio químico del mismo .....	51
Dosaje de teluro .....	51
Dosaje de Carbono e hidrógeno .....	52
Dosaje de iodo .....	53
Fórmula .....	56

pág

d) Estudio cristalográfico .....	57
2) Acción directa del Ioduro de etilo sobre el telurio	
a) Estudio químico:	
Dosaje de telurio .....	63
Dosaje de iodo .....	63
b) Estudio cristalográfico .....	65
3) Acción directa del ioduro de isopropilo sobre el telurio .....	71

**B) SELENIO**

1) Acción directa del ioduro de metilo sobre el selenio	72
2) " " " " " etilo " " "	75
3) " " " " " isopropilo " " "	75

**C) MEZCLAS DE SELENIO Y TELURIO**

1) Acción directa del ioduro de metilo y del ioduro de etilo sobre el selenio .....	78
b) CUADRO COMPERATIVO .....	85

**Capítulo Cuarto**

La sensibilidad de la separación de telurio, en sus mezclas con selenio, por acción de los ioduros de metilo y etilo.. 86

**Tercera Parte**

Conclusiones .....	88
--------------------	----

# NOTA

- 99 -

216

## Quarta Parte

Apéndice ..... 61

## Quinta Parte

Bibliografía ..... 99

-----

*Angel L. Brunetti*

*Alba D'Agostino*

*Valeria M. Grassano*