Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

Estudio químico y cristalográfico de los productos de la oxidación anódica de la plata

Massa, Clara A.

1946

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. 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. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Massa, Clara A.. (1946). Estudio químico y cristalográfico de los productos de la oxidación anódica de la plata. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0438_Massa.pdf

Cita tipo Chicago:
Massa, Clara A.. "Estudio químico y cristalográfico de los productos de la oxidación anódica de la plata". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1946. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0438_Massa.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

ESTUDIO QUIMICO Y CRISTALOGRAFICO DE LOS PRODUCTOS DE LA OXIDACION ANODICA DE LA PLATA

Trabajo de tesis de Clara A. Massa y Juan Alejandro Mac Millan para optar al grado de Doctor en Química, realizado bajo la dirección de los profesores Ing. Ernesto E. Galloni y Dr. Rodolfo H. Busch.

INSTITUTO DE FISICA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
1946

Tesis: 43

Los autores agradecen

al Dr. Teófilo Isnardi el haberles allanado las dificultades propias de este género de actividades, cediéndoles las instalaciones del Instituto de su dirección, así como el constante interés demostrado durante la realización de este trabajo,

al Dr. Reinaldo Vanossi el haber puesto a su disposición su experiencia y conocimientos de análisis químico cuantitativo,

y muy especialmente a los profesores que aceptaron la dirección den este trabajo, que en las vicisitudes propias de investigadores noveles, les ofrecieron ese entusiasmo inapreciable por la Verdad sin cuyo aporte no hubiera sido posible llevar a buen término esta tarea.

SI CERRAIS LA PUERTA A LOS ERRORES,

DEJAREIS AFUERA LA VERDAD. R. Tagore

INDICE.

I.-Objeto de este trabajo 1

II.-Antecedentes 2

III.-Trabajo experimental 6

a) Preparación del oxinitrato de plata 7

b) Preparación del oxiperclorato de plata 9

c) Difracción de los rayos X por el oxinitrato y por el oxiperclorato de plata 10

d) Preparación del AgO 20

e) Análisis químico del AgO 21

f) Difracción de los rayos X por el AgO 24

IV.-Conclusiones 26

V.-Bibliografía 27

I.-OBJETO DE ESTE TRABAJO

Nos propusimos aclarar, mediante el estudio de la difracción de los rayos X, la naturaleza de los compuestos sólidos en los que la plata se halla en un estado de oxidación superior al correspondiente al del óxido Ag_2O. La bibliografía sólo incluye un trabajo en el que se hace uso de este método de estudio, aplicado a las llamadas oxisales de plata. Ningún autor, sin embargo, ha estudiado el óxido AgO por este método.

Hemos determinado la estructura cristalina del $NO_{11}Ag_7$, así como la del oxiperclorato, habiendo identificado además el diagrama del AgO, en cuya estructura nos hallamos actualmente estudiando.

II.-ANTECEDENTES

La oxidación de sales solubles de plata monovalente mediante electrólisis[1] ó adición de persulfatos alcalinos, ozono o fluor,[7,8,9] conduce a productos sólidos, negros, en algunos casos macrocristalinos, que pierden oxígeno con el tiempo y que se descomponen con violencia a temperaturas superiores a 100°C. Su poder de oxidación, con respecto a la plata presente, es mucho mayor que el de las sales de plata monovalente.[12] El análisis de los mismos revela la existencia del anión de la sal que les ha dado origen en cantidad muy inferior a la equivalente a la plata presente, y además, una considerable cantidad de oxígeno. A este hecho se debe que se les denomine oxisales de plata.

Estos compuestos sons solubles en medio ácido, dando soluciones pardas inestables[2,12], que eliminan oxígeno con el tiempo y más rápidamente por calentamiento, perdiendo su coloración y disminuyendo su poder oxidante hasta el correspondiente al de la plata monovalente. En cambio, el tratamiento de dichos productos sólidos con agua a la temperatura de ebullición y por algunas horas, conduce, con pérdida de oxígeno, a un óxido sólido de fórmula bruta AgO, ampliamente comprobada.[2,4]

Todos estos compuestos sólidos fueron considerados en un principio peróxidos de la plata (óxidos del tipo del agua oxigenada, formulándose en especial al AgO como Ag_2O_2[2]. Investigaciones posteriores demostraron que no se trataba de peróxidos

pues no se destruían con permanganato de potasio, bióxido de manganeso o bióxido de plomo, ni producían, al disolverse en medio ácido, agua oxigenada, investigada por el método del titanio[11,24].

Comparado el poder oxidante del AgO con el de los compuestos que le dan origen, éste resulta mucho mayor, lo cual está de acuerdo con el hecho de que durante la producción de aquel a partir de éstos, se libera oxígeno a la par que el anión presente en el compuesto originario pasa a la solución.

Al ser la valencia media de la plata en las oxisales siempre mayor que 2 y menor que 3, y obteniéndose de ellas, además, un óxido de fórmula AgO, al no poseer ni las primeras ni éste propiedades de peróxido, puede concluirse que mientras en éste la plata se halla en estado bivalente, en aquellas ésta se halla, además, en un estado de oxidación mayor, probablemente el de plata trivalente, por no haberse obtenido hasta ahora compuestos de plata de valencia media superior a 3.

La bibliografía no incluye, a excepción de la de Braekken[10], que analizaremos más adelante, tentativas de establecer el estado de oxidación de la plata en estos compuestos sólidos, a excepción de algunas interpretaciones aventuradas, que para el caso especial del producto obtenido en la oxidación anódica de nitrato de plata en solución neutra se ha concretado a su formulación como:

$NO_3Ag.2Ag_3O_4$ (3)

$NO_3Ag.2Ag_2O_3.2AgO$ (5)

$NO_4Ag.Ag_2O_3.4AgO$ (5)

y que no aportan al conocimiento del oxinitrato otro dato que el de su fórmula bruta sería $NO_{11}Ag_7$.

Si bien las conclusiones analíticas de estos trabajos y otros análogos no se hallan libres de objeción, Noyes[6] confirma esta fórmula con discrepancias menores del 1%.

Respecto de la oxidación de otras sales de plata, la bibliografía cita como muy probable el compuesto $ClO_{12}Ag_7$[10] al oxidar anódicamente soluciones de perclorato de plata, así como dos oxisales más derivadas del sulfato y del fluoruro de plata respectivamente[10], aún cuando las fórmulas de estos dos compuestos permanecen aún indeterminadas.

Un estudio comparado de todos ellos ha sido realizado por Haakon Braekken[10], quién trató de determinar sus estructuras cristalinas a partir de sus diagramas de difracción de rayos X, que encontró comunes a las cuatro oxisales, atribuyéndolos a un óxido Ag_2O_3, a pesar de que reconoció no caber éste en la malla observada.

El comportamiento de estos compuestos en solución ácida ha sido, en cambio, estudiado en detalle por Noyes y sus colaboradores.

Por otra parte, Luther y Pokorny[21] a principios de siglo, y luego Barbieri[22] y Carman[23] habían

determinado los potenciales de oxidación de la plata en diferentes estados de oxidación, habiendo obtenido Noyes y Kossiakoff[12], en 1935, el valor del potencial normal de la oxidación de Plata monovalente a plata bivalente:

$$E_0(Ag^{\cdot}/Ag^{\cdot\cdot}) = 1{,}914 \pm 0{,}002 \text{ volt.}$$

La existencia del ión bivalente de plata ha quedado establecida definitivamente, conociéndose su comportamiento en soluciones ~~fuertemente~~ ácidas, en las que, según Noyes, Pitzer y Dunn,[12] se establece el equilibrio:

$$2Ag^{\cdot\cdot} + H_2O = Ag^{\cdot} + AgO^{\cdot} + 2H^{\cdot}$$

Esta ecuación se afirma en el hecho de que en soluciones nítricas fuertemente ácidas, en las que la plata en solución ha sido oxidada con ozono, la mayor parte de la plata se halla al estado de ión bivalente. Se agregan en este trabajo medidas de la susceptibilidad magnética de dichas soluciones en base a las cuales, y teniendo en cuenta que la estructura del $Ag^{\cdot\cdot}$ debe ser análoga a la del $Cu^{\cdot\cdot}$, los autores atribuyen al $Ag^{\cdot\cdot}$ un momento magnético de 1,98 magnetones.

Finalmente, los colaboradores de Noyes, DeVault, Coryell y Deahl,[12] sugieren que durante la oxidación anódica de soluciones de perclorato de plata es posible obtener compuestos sólidos de plata con valencia media próxima o igual a 3.

III.-TRABAJO EXPERIMENTAL

Nuestro tsabajo experimental ha consistido en la preparación de las oxisales del nitrato y del percloрato de plata, así como en la obtención y análisis , a partir de ellas, del óxido AgO.

El control analítico se ha realizado utilizando métodos citados en la bibliografía, previo estudio de su fidelidad.

Los diagramas de rayos X se han obtenido con una cámara Universal de 50 mm de radio, utilizando radiación K α del cobre obtenida filtrando con lámina de níquel.

La proyección de las densidades electrónicas se ha realizado de acuerdo con el método fotográfico de Bragg, usando papel brillante de cloruro dr plata de gran contraste.

III A).-PREPARACION DEL OXINITRATO DE PLATA.

El oxinitrato de plata se preparó en todos los casos por electrólisis de soluciones de nitrato de plata, en concentraciones entre 15 y 25%, con anodo de platino de 16 CM^2 de superficie y catodo de plata cilíndrico, exterior a aquel, de unos 70 CM^2 de superficie, con una distancia media entre ambos electrodos de unos 3-4 cm. Todo el baño se mantuvo a una temperatura de 2-4° C mediante una mezcla exterior de hielo y agua. Al cerrar el circuito el anodo seennegrece y comienzan a crecer sobre él agujas negras y brillantes que, mediante una varilla de vidrio, se hacen caer en un cristalizador colocado en el seno de la solución, exactamente debajo del anodo. Al mismo tiempo, en el catodo se deposita plata, que mediante la misma varilla se hace caer fuera del cristalizador.

Al cabo de un cierto tiempo la solución, hasta ese momento incolora, comienza a adquirir una coloración parda, debido a que la acidez creciente del medio producida durante la electrólisis disuelve al oxinitrato formado. Se ha interrumpido en esas circunstancias la experiencia, extraído los cristales y el anodo, lavados ambos con agua, y secados con alcohol y éter etílicos.

En la figura 1 se observa una fotomicrografía del anodo de platino, con depósito anódico de oxinitrato de plata, en la que se observan cristales pertenecientes al sistema cúbico, especialmente las formas tetraédrica y octaédrica.

Figura 1.-Fotomicrografía de un depósito anódico de $NO_{11}Ag_7$ (X90)

Se observan además prismas tetra y octogonales, maclados entre sí y con los octaedros.

III B).-PREPARACION DEL OXIPERCLORATO DE PLATA.

La técnica de preparación electrolítica del oxiperclorato de plata es en todo análoga a la del oxinitrato, usando soluciones de la misma concentración de perclorato de plata en lugar de las de nitrato.

Los cristales obtenidos no difieren en su aspecto y forma de los de oxinitrato.

III C).-DIFRACCION DE LOS RAYOS X POR EL OXINITRATO Y EL OXIPERCLORATO DE PLATA.

Figura 2.-Diagrama de difracción del $NO_{11}Ag_7$.

La figura 2 muestra el diagrama de difracción del oxinitrato de plata. Las líneas pertenecen a una estructuctura de cubo simple, en la cual las reflexiones características de cubo de caras centradas se hallan notablemente reforzadas. La arista del cubo elemental es a : 4,96 Å.

Este diagrama, común a las cuatro oxisales mencionadas, ha sido atribuido por Haakon Braekken[10] al óxido Ag_2O_3, pero dicha estructura no está de acuerdo con los valores experimentales de los factores de estructura ni con los de la densidad del sólido, que hemos encontrado igual a 6,4 g/cm3.

En el diagrama de difracción producido por el oxiperclorato de plata aparece, además del diagrama de Braekken, otro conjunto de líneas, que hemos identificado con el diagrama del AgO (ver más adelante).

Este hecho, sumado a que en el caso del oxiperclorato de plata, el estado de oxidación de la plata parece ser menor, nos llevó a formular ambas oxisales de acuerdo

con el método de Tanatar[3] en:

$$NO_3Ag.2Ag_3O_4$$

$$ClO_4Ag.(2-1)Ag_3O_4.(0-3)AgO$$

debido a que en el caso del oxipercloroto de plata la literatura le asigna la fórmula bruta $ClO_{11-12}Ag_7$[10]. Mediante esa formulación, supusimos que el diagrama común a las oxisales podía ser atribuído al $Ag_{3x4}O_4$. La concordancia de los valores teóricos y experimentales para los espaciados y los factores de estructura apoya dicha hipótesis, como se ve en la tabla I.

Con el objeto de obtener los valores experimentales de los factores de estructura hemos apreciado a simple vista las intensidades relativas de las líneas del diagrama de la figura 2, adjudicando el valor 10 a la más intensa.

Los factores de estructura han sido calculados de acuerdo con la fórmula de Blake[13]:

$$I \propto p_{(HKL)}.f(\theta).A.e^{-2M}.F^2_{(HKL)}$$

en donde:

I : intensidad de la difracción,

$p_{(HKL)}$: multiplicidad del plano (HKL),

$F_{(HKL)}$: factor de estructura del plano (HKL),

A : factor dr absorción,

e^{-2M} : factor de temperatura y

$$f(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\operatorname{sen}^2 \theta . \cos\theta}$$

Hemos tomado para A y e^{-2M} los valores indicados por Blake en el trabajo citado.

TABLA I.-(Ag_3O_4)

líneas	índices	ESPACIADOS observado	calc.	F(HKL) obs.	calc.
1	100	4,91	4,92	-80	-430
2	110	3,45	3,47	-150	-400
3	111	2,84	2,84	1.150	1.125
4	200	2,46	2,46	1.200	1.067
5	210	2,21	2,20	-100	-350
6	211	2,02	2,01		-340
7	220	1,75	1,74	940	1.000
8	221-300	1,65	1,64	-200	-300
9	310	1,56	1,55	-120	-298
10	311	1,49	1,48	710	846
11	222	1,43	1,42	680	800
12	320	1,38	1,36	-120	-270
13	321	1,32	1,31		-270
14	400	1,24	1,23	800	835
15	410-322	1,20	1,19	-100	-252
16	411-330	1,15	1,16	-80	-250
17	331	1,13	1,13	580	795
18	420	1,11	1,10	800	695
19	421	1,09	1,07	-160	-240
20	332	1,06	1,05		-239
21	422	1,01	1,00	680	654
22	430-500	0,99	0,98	-140	-235
23	431-510	0,97	0,96	-140	-230
24	511-333	0,95	0,95	520	675
25	520-432	0,92	0,91	-60	-220
26	521	0,90	0,90	-120	-218
27	440	0,87	0,87	580	685
28	530-433	0,85	0,84	-120	-214
29	531	0,84	0,83	450	639
30	600-442	0,82	0,82	480	590

Con el objeto de determinar el ordenamiento de los átomos en la malla observada, recurrimos a las tablas de Wyckoff[14], donde encontramos que el único grupo espacial correspondiente a un cubo simple que ordena tres y cuatro posiciones equivalentes respectivamente es el T_d^1 (La densidad experimental del oxinitrato de plata permite suponer la existencia de una molécula de Ag_3O_4 por malla elemental).

Por lo tanto, los átomos de plata deben ocupar las posiciones $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ y $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$.

Siendo el número atómico de la plata mucho más elevado que el del oxígeno, supusimos que la ubicación de éste no modificaría el signo de los factores de estructura calculados sólo con aquella. Realizados los cálculos, atribuimos los signos hallados a los factores experimentales.

Con los valores de los factores de estructura observados, conocidos ahora en signo y valor absoluto, realizamos la proyección de los valores de la densidad electrónica sobre el plano 001, por el método fotográfico de Bragg[15], acelerando la convergencia de la serie mediante el factor de temperatura $e^{-B\text{sen}^2\theta}$, de acuerdo con Bragg y West[16]. La figura 3 ilustra el resultado de la proyección que muestra, además de los máximos intensos correspondientes a la proyección de los átomos de plata, en $\frac{1}{2}0$, $0\frac{1}{2}$ y $\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, otros máximos menos intensos en $\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $-\frac{1}{4}-\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}-\frac{1}{4}$, y $-\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, que interpretamos como proyección de cuatro átomos de oxígeno de coordenadas: $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}-\frac{1}{4}-\frac{1}{4}$, $-\frac{1}{4}\frac{1}{4}-\frac{1}{4}$, $-\frac{1}{4}-\frac{1}{4}\frac{1}{4}$. Los máximos que apa-

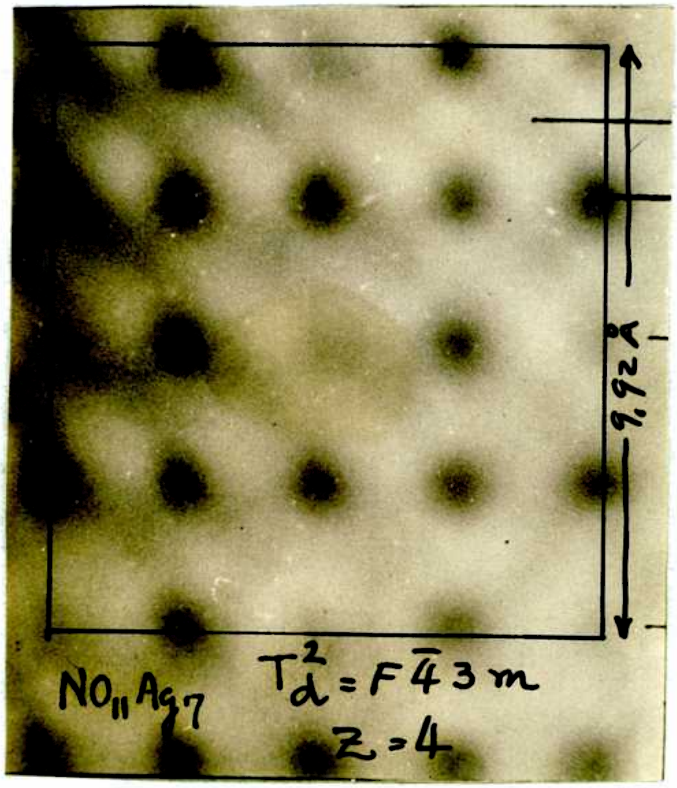

Figura3.- Proyección de las densidades electrónicas del $NO_{11}Ag_7$ obtenida sobre el plano 100 por el método fotográfico de Bragg.

recen en la posición CO, que corresponden a la proyección de los vértices del supuesto cubo elemental, no se explican, sin embargo, con la hipótesis del Ag_3O_4.

Ello nos hizo sospechar la existencia de una malla más compleja, en la cual pudiera tener cabida el nitrato de plata que SIEMPRE se halla en presencia del supuesto Ag_3O_4.

En base a ello, y teniendo en cuenta:

a).-que no ha sido posible hasta ahora eliminar el nitrato de plata del oxinitrato,

b).-que el nitrato de plata se halla siempre en la relación molar 1:2 respecto del Ag_3O_4 y

c).-que la densidad del sólido permite atribuir a la celda de a:4,96 Å una molécula de Ag_3O_4, y como consecuencia sólo ½ molécula de NO_3Ag,

concluimos que debíamos considerar al $NO_{11}Ag_7$ como una especie cristalográfica definida, conclusión que generalizamos, por circunstancias análogas, pero con alguna reserva, al $Cl\ O_{12}\ Ag_7$.

La concordancia de los factores de estructura observados y calculados con el Ag_3O_4 era lo suficientemente buena como para que adoptáramos, en principio, la misma distribución de las platas de óxido, o una muy similar.

Evidenciando el diagrama una simetría cúbica, debimos elegir, para dar cabida a un número entero de moléculas de NO_3Ag, una malla elemental constituida por ocho de las de Ag_3O_4, o sea de lado a:9,92 Å, lo cual concuerda con la

interpretación de diagramas giratorios de Hankon Brakken[10]. Las líneas observadas en el diagrama pasan entonces a pertenecer a reflexiones de orden par del cubo grande, no habiéndose observado las reflexiones de orden impar debido a su necesariamente pequeña intensidad.

De este modo, debimos elegir un grupo espacial que nos permitiera ubicar los nitratos (o los perclotatos) según los ejes de simetría trigonal del sistema, lo cual logramos eligiendo el grupo espacial $T_d^2 \equiv F\bar{4}3m$ (Wyckoff), caracterizado por poseer cuatro ejes trigonales y los planos prismáticos de simetría, y que agrupa, entre otras, las posiciones equivalentes siguientes:
4b, 4c, 4d, 4e, 24a y 24b.

De éstas, las 4d y las 4e determinan dos tetraedros concéntricos entre sí y con el cubo elemental, hallándose cada una de las posiciones en el centro de los cubos pequeños. Ubicamos los nitratos (o percloratos) en las posiciones 4e, en las cuales es posible orientar dichos grupos de manera de hacer coincidir sus ejes de simetría trigonal con los del sistema. Por analogía atribuímos entonces las posiciones 4d a las platas de nitrato (ode perclorato), pero debimos trasladarlas a 4b (vértices alternados de los cubos pequeños),para acentuar las líneas de cubo de caras centradas, tal como se observa en el diagrama

En efecto, las platas en ^4d pesan a favor de la estructura de cubo simple, mientras que en ^4b debilitan sus líneas características.

El resto de las platas, o sea las platas de óxido, que en la distribución del Ag_3O_4 se hallaban centrando las caras del cubo pequeño, se ubican en el grupo T_d^2 en las posiciones ^24b, que son equivalentes a las anteriores a menos de una traslación según x, y ó z, igual para los tres ejes, y que queda determinada por la proximidad de un oxígeno del grupo nitrato (o perclorato). Al ser el valor de esta traslación relativamente pequeño, no influye sensiblemente en el cálculo de los fatores de estructura.

A continuación, atribuímos las 32 posiciones restantes ^4c, ^4d y ^24a, a los oxígenos de óxido.

El grupo de traslaciones ^24a tiene un parámetro variable z, cuyo valor elegimos de tal manera que la distancia O/O fuera igual a la suma de sus radios.(z:0,234)

Con el objeto de determinar las coordenadas de los oxígenos de los nitratos, adoptamos para la distancia entre oxígeno y nitrógeno el valor a : 1,24 Å [20], ubicándolos en:

w v w ; v w w ; w w v

w -v -w ; v -w -w; w -w -v

-w v -w ; -v w -w ; -w w -v

-w -v w ; -v -w w ; -w -w v

en donde v : 0,20 y w : 0,35.

El grupo de traslaciones 2^4b tiene a su vez un parámetro variable u, que elegimos de tal manera que las platas equidisten de los oxígenos en 4d y de los de los nitratos, condición que se satisface para un valor u = 0,01.

Las posiciones definitivas de los iones son, por lo tanto:

Ag.- 000; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$; $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$; $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$;
$\frac{1}{4}\frac{1}{4}u$; $\frac{1}{4}\ -\frac{1}{4}\ -u$; $-\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ -u$; $-\frac{1}{4}\ -\frac{1}{4}\ u$;
$\frac{1}{4}u\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}\ -u\ -\frac{1}{4}$; $-\frac{1}{4}\ -u\ \frac{1}{4}$; $-\frac{1}{4}\ u\ -\frac{1}{4}$;
$u\frac{1}{4}\frac{1}{4}$; $-u\ \frac{1}{4}\ -\frac{1}{4}$; $-u\ -\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$; $u\ -\frac{1}{4}\ -\frac{1}{4}$;
$\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{2}-u$; $\frac{1}{4}\ -\frac{1}{4}\ \frac{1}{2}+u$; $-\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{2}+u$; $-\frac{1}{4}\ -\frac{1}{4}\ \frac{1}{2}-u$;
$\frac{1}{4}\ \frac{1}{2}-u\ \frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}\ \frac{1}{2}+u\ -\frac{1}{4}$; $-\frac{1}{4}\ \frac{1}{2}+u\ \frac{1}{4}$; $-\frac{1}{4}\ \frac{1}{2}-u\ -\frac{1}{4}$;
$\frac{1}{2}-u\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}+u\ \frac{1}{4}\ -\frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}+u\ -\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}-u\ -\frac{1}{4}\ -\frac{1}{4}$.

NO_3^-.- $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}\ -\frac{1}{4}\ -\frac{1}{4}$; $-\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ -\frac{1}{4}$; $-\frac{1}{4}\ -\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$.

$O^=$.- $v00$; $-v\ 0\ 0$; $0v0$; $0\ -v\ 0$; $00v$; $0\ 0\ -v$;
$\frac{1}{2}+v\ \frac{1}{2}\ 0$; $\frac{1}{2}-v\ \frac{1}{2}\ 0$; $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}+v\ 0$; $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}-v\ 0$; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}v$; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\ -v$;
$\frac{1}{2}+v\ 0\ \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}-v\ 0\ \frac{1}{2}$; $0\ \frac{1}{2}+v\ \frac{1}{2}$; $0\ \frac{1}{2}-v\ \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}v\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\ -v\ \frac{1}{2}$;
$\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}+v$; $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}-v$; $v\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$; $-v\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$;
$0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}+v$; $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}-v$;
$-\frac{1}{4}\ -\frac{1}{4}\ -\frac{1}{4}$; $-\frac{1}{4}\ +\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}\ -\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ -\frac{1}{4}$;
$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}00$; $0\frac{1}{2}0$; $00\frac{1}{2}$.

Los factores de estructura característicos de esta distribución, así como los observados, figuran en la tabla III, así como en el gráfico de la figura 4.

De los resultados expuestos se deducen las distancias interiónicas y la densidad que figuran en la tabla II.

TABLA II.-

Distancia Ag(24b)/O	2,38 Å
Distancia Ag(4b)/O	2,32 "
Distancia Ag(24b)/N	2,58 "
Distancia O/O	2,64 "
Distancia N/O(nitrato)	1,24 "
Densidad teórica	6,42 g/cm^3
Densidad experimental	6,4 "

TABLA III.-

línea	HKL	F(HKL) calc.	F(HKL) obs.
1	200	-18	-80
2	220	-82	-150
3	222	1.117	1.150
4	400	1.234	1.200
5	420	-48	-100
6	422	-90	
7	440	1.098	940
8	442-600	-59	-200
9	620	-87	-120
10	622	807	710
11	444	683	680
12	640	-58	-120
13	642	-83	
14	800	917	800
15	820-644	-57	-100
16	822-660	-79	-80
17	662	679	580
18	840	895	800
19	842	-56	-160
20	664	-85	-120
21	844	768	680
22	860-10.00	-43	-140
23	862-10.20	-72	-140
24	666-10.22	613	520
25	864-10.40	-39	-60
26	10.42	-81	-120
27	880	698	580
28	866-10.60	-88	-120
29	10.62	560	450
30	884-12.00	664	480

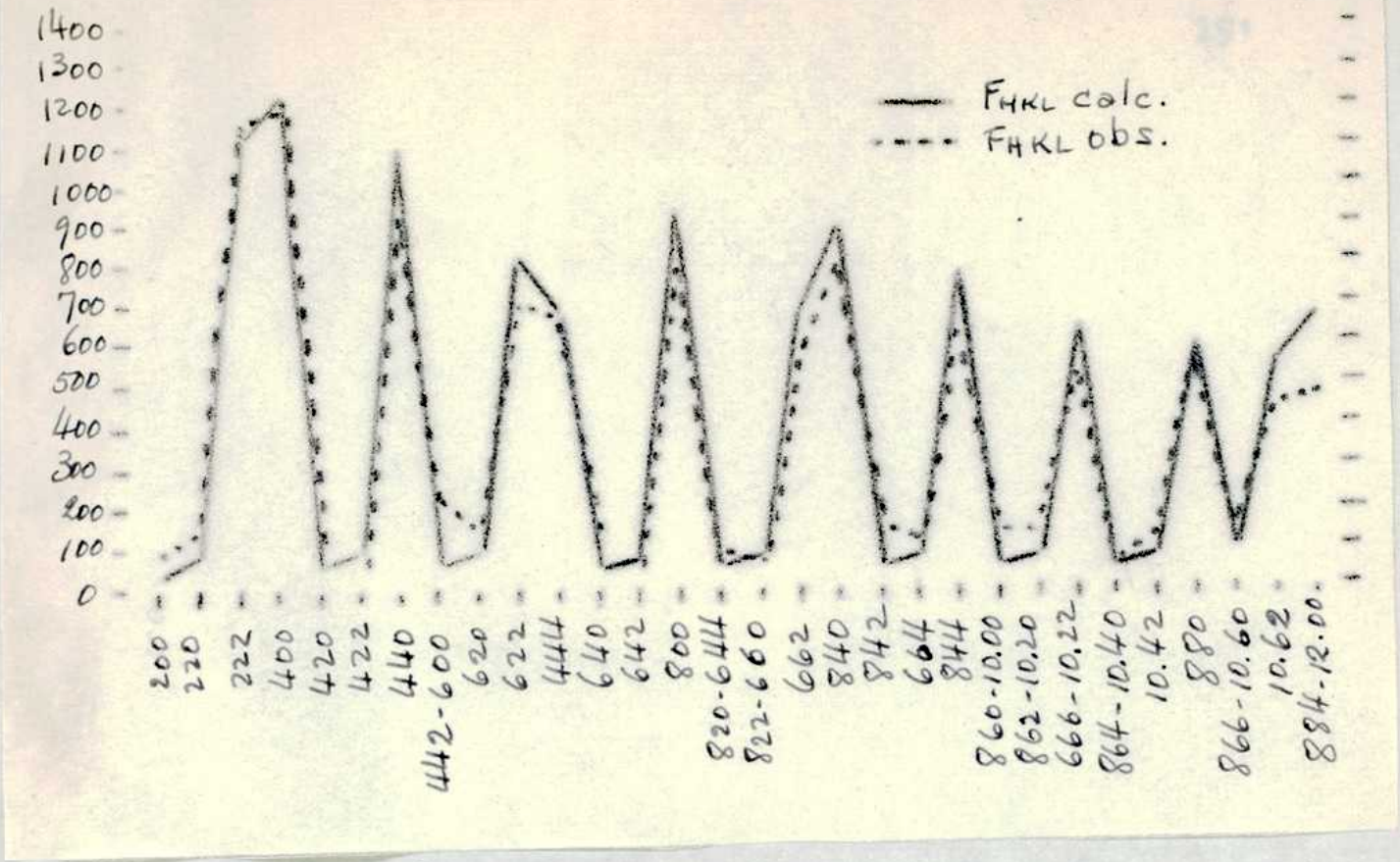

Figura 4.-Gráfico de los factores de estructura observados y calculados con la distribución del $NO_{11}Ag_7$ (ver fig. 5)

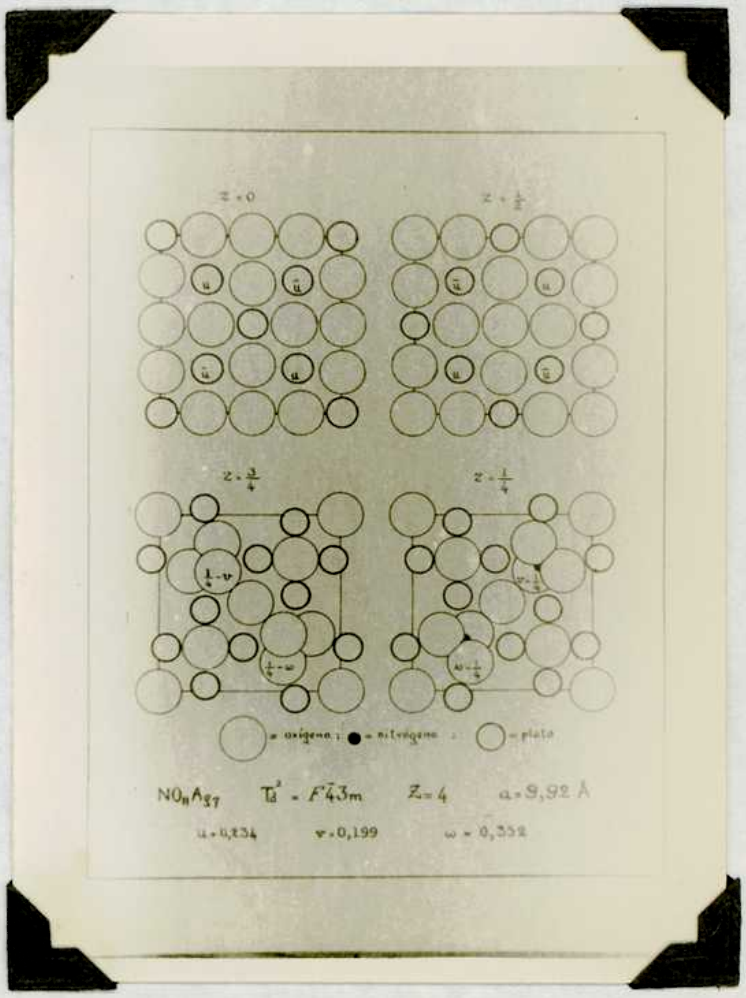

Figura 5.-Distribución de los átomos en la malla del $NO_{11}Ag_7$.

IIId.-PREPARACION DEL AgO.

El óxido de plata AgO se preparó hirviendo con agua durante algunas horas el oxinitrato de plata[2], pasando nitrato de plata a la solución y desprendiéndose oxígeno. Este mismo método fué también aplicado a su obtención a partir del oxiperclorato de plata. Con el objeto de conducir el tratamiento sólo hasta el AgO puro, y no realizar su descomposición hirviendo en exceso, estudiamos algunos de los métodos de análisis indicados en la bibliografía, como se detalla más adelante.

IIIe.-ANALISIS QUIMICO DEL AgO.

Hemos elegido, entre los métodos citados en la bibliografía, para la determinación de oxígeno superiop al correspondiente al Ag_2O, la oxidación de los iones ferroso, oxálico y yoduro.

Un estudio comparado de los tres métodos nos ha permitido elegir al último de ellos como control de la preparación del AgO, según se desprende de los siguientes hechos:

I.-METODO FERROSO-SULFURICO.- Para disolver los cristales de AgO se usó una solución de SO^4H2 aproximadamente 2 normal e ión ferroso de concentración conocida (incorporado como solución 0,1 n de sal de Mohr), titulando por retorno con $KMnO4$ 0.1n. Fué necesario trabajar en caliente y en ambiente de Anhídrido carbónico. Los datos resultantes se hallaban afectados de errores por defecto, debido a que durante la disolución se producen burbujas de oxígeno que reaccionan con dificultad.

II.-METODO OXALICO-SULFURICO.- Esencialmente este método es equivalente al anterior, substituyendo al ión ferroso por el ión oxalato de la misma normalidad ($C2O^4H2$ 0,1 n) Debido a la dilución del oxígeno en el anhidrido carbónico durante la disolución, este método se halla viciado de errores por defecto aún mayores que el anterior.

III.-METODO DEL YODURO DE POTASIO.- Los cristales se disuelven en una solución de IK en agua (aproximadamente 20%), sin desprendimiento de gases. Una vez disueltos, lo cual requiere algunas horas, se acidifica y se titula el yodo liberado con solución 0,1 n de $S_2O_3Na_2$, usando almidón como indicador. No habiendo en este caso desprendimiento de oxígeno, la reducción de la plata se acompaña de una oxidación cuantitativa del ión yoduro.

Con el objeto de determinar las condiciones en las cuales este método nos permitiría reproducir fielmente los resultados, hemos comprobado los hechos siguientes:

a) Los cristales de AgO son totalmente solubles en solución concentrada de yoduro de potasio,

b) durante su disolución, no liberan cantidad apreciable de yodo,

c) la solución resultante es fuertemente alcalina,

d) la solución resultante libera una cantidad "A" de yodo si se acisifica,

e) la solución resultante, sin acidificar, precipita IAg por dilución,

f) el filtrado de la solución precipitada por dilución libera la misma cantidad "A" de yodo si se acidifica y

g) no contiene iones plata en solución.

Interpretamos estos hechos suponiendo que la disolución de los cristales conduce a la formación de un argentoyoduro de potasio, que por dilución precipita el yoduro de plata, al mismo tiempo que se establece en la solución un equilibrio similar al obtenido mediante la disolución de IO_3K en soluciones de IK.

Por estas razones hemos adoptado como condiciones para esta determinación, las de "standardización" de soluciones de tiosulfato de sodio de acuerdo con Kolthoff[17], en las que usa IO_3K como droga "standard".

Experimentalmente, hemos comprobado la exactitud de nuestras suposiciones, gracias a los resultados obtenidos, algunos de los cuales figuran en la tabla IV.

TABLA IV.-

Muestra	Oxígeno superior a Ag_2O (%) Determinación			
	1	2	3	4
1	8,20	8,23	8,22	
2	8,34	8,35		
3	8,28	8,31		
4	8,24	8,20		
5	8,09	8,13		
6	8,20	8,21	8,19	8,20

IIIf.-DIFRACCION DE LOS RAYOS X POR EL AgO.

Figura 6.-Diagrama de difracción del AgO.

Los cristales de oxinitrato de plata, así como los de oxiperclorato, aunque no pierden su apariencia exterior de cristales únicos, luego de transformados en AgO por ebullición con agua, dan diagrama de polvo cristalino que no corresponde al de la oxisal, de donde se deduce que el producto final de dicha transformación es un agregado cristalino de AgO. La figura 6 muestra el diagrama de difracción producido por el AgO, común a muestras cuyo análisis condujo a los resultados registrados en la tabla V.

TABLA V.-

muestra	O (para Ag : 1)
1	1,02
2	1,03
3	1,04
4	0,98
5	0,99
6	1,01
7	1,08
8	1,02

No correspondiendo el diagrama de polvo a ninguna estructura soluble mediante los gráficos logarítmicos de

sistemas ortogonales ni hexagonales[18], realizamos tentativas infructuosas para obtener un cristal único de AgO. En todos los casos hemos obtenido el mismo agregado cristalino. La interpretación del diagrama puede verse en la tabla VI.

Debido a estas circunstancias, nos había sido hasta ahora imposible calcular la estructura cristalina del AgO. No obstante, la analogía que se observa en los elementos vecinos del mismo subgrupo de la calsificación periódica, permitiría atribuír dicho diagrama a una estructura monoclínica, como es la del óxido cúprico (Tenorita)[19][20].

TABLA VI.-

línea Nº	d(HKL)(Å)	línea Nº	d(HKL)(Å)
1	2,78	10	1,46
2	2,63	11	1,455
3	2,42	12	1,425
4 (4)	2,28	13	1,415
5	1,75	14	1,39
6	1,695	15	1,385
7	1,67	16	1,355
8	1,62	17	1,31
9	1,48	18	1,21

Al terminar el presente trabajo de tesis nos hallamos estudiando este problema, esperando poder dar a conocer nuestras conclusiones en una próxima publicación.

-o-o-o-o-o-o-o-o-

IV.-CONCLUSIONES.

A.- Los resultados del estudio cristalográfico de los productos de la oxidación anódica del nitrato y del perclorato de plata comprueban su existencia como especies químicas definidas, ya supuestas con anterioridad en base a estudios químicos realizados por diversos autores.

Ambas oxisales son isomorfas, cristalizando en el sistema cúbico y ordenando sus átomos según una disposición del grupo espacial $T_d^2 = F\bar{4}3m$, con cuatro moléculas por malla elemental de lado a =9,92 Å. Se dan las posiciones de los átomos. La densidad teórica resulta 6,42 g/cm3 y la experimental ha sido encontrada igual a 6,4 g/cm3.

B.- El óxido de plata divalente obtenido puro por ebullición prolongada de las oxisales de plata con agua da diagrama de rayos X característico, no habiendo sido aún posible determinar su estructura.

Juan Alejandro Mc Millan

Clara A. Vassa de Mc Millan

V.-BIBLIOGRAFIA.

(1) Berthelot, Ann. Chim. Phys.,(5)21,164(1880)
(2) Watson, J. Chem. Soc.,'(89,578(1906)
(3) Tanatar, Zs. Anorg. Chem.,~~12~~ 28,331(1901)
(4) Jirsa, Zs. Anorg. Chem.,148,130(1925)
(5) Jirsa, Zs. Anorg. Chem.,158,61(1926); 159,33(1926)
(6) Noyes, DeVault, Koryell & Deahl, J.Am.Chem.Soc.,59,1326(1937)
(7) Fichter & Goldach, Helv. Chim. Acta,13,99(1930)
(8) Austin, J. Chem. Soc.,99,262(1911)
(9) Higson, J. Chem. Soc.,119,2048(1921)
(10) Braekken, K. Norske Vidensk. Selskabs.,Fohr. 7,143(1935)
(11) Barbieri, Atti Acad, Lincei,(5)15,508-515(1906)
" Ber.,40,3371(1907)
(12) Noyes, Hoard & Pitzer,J. Am. Chem. Soc.,57,1221(1935)
Noyes, Pitzer & Dunn, " " " " " 1229 "
Noyes, & Kossiakoff, " " " " " 1238 "
Noyes & Deahl, " " " " 59,1337(1937)
Noyes,Koryell,stitt & Kossiakoff,"""" " 1316 "
(13) Blake, Rev. Mod. Phys.,5,169(1933)
(14) Wyckoff, "Analytical Expression of the Results of the Theory of Space-groups" (1930)
(15) Bragg & Bragg, "The Crystalline State"
(16) Bragg & West, Phil. Mag.,10,823(1930)
(17) Kollthoff & Sandell, "Quantitative Inorganic Analysis"
(18) Davey, "X-ray Determination of Crystal Structures"
(19) Davey, Phys. Rev.,19,248-251(1922)
Niggli, Zs. für Kryst.,57,253-299(1922)
Wyckoff, Am. J. Sc.,(5)3,184-188(1922)
(20) Bragg W.,"Atomic Structure of Minerals" (1937)
(21) Luther & Pokorny, Zs. Anorg. Chem.,57,290-310(1908)
(22) Barbieri, Atti Acad. Lincei, (6)13,882-887(1931)
(23) Cameann, Trans. Faraday Soc., 30,566-577(1934)
(24) Yost, J. Am. Chem. Soc., 48,152-164(1926)