

## Tesis de Posgrado

# Estudio químico y cristalográfico del bióxido de platino dihidratado

Raskovan, Jerus

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](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:**

Raskovan, Jerus. (1946). Estudio químico y cristalográfico del bióxido de platino dihidratado. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0441\\_Raskovan.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0441_Raskovan.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Raskovan, Jerus. "Estudio químico y cristalográfico del bióxido de platino dihidratado". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1946. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0441\\_Raskovan.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0441_Raskovan.pdf)

1. ... ..  
... ..  
... ..  
... ..  
... ..

... ..  
... ..  
... ..  
... ..  
... ..  
... ..  
... ..  
... ..  
... ..

thesis: 44

67  
Wid & ... ..

... ..

in, ...

check ...

~~XXXXXXXXXX~~ August 19, 1951

...

**ESTUDIO QUIMICO Y CRISTALOGRAFICO DEL  
BIOXIDO DE PLATINO DIHIDRATADO**

**TRABAJO DE TESIS  
JERUS RASKOVAN-JORGE A.PENA**

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

1946

Nuestro agradecimiento:

Al Doctor  
Teófilo Isnardi por la gentileza  
que ha tenido al facilitarnos la  
realización del presente trabajo  
en el Instituto que dirige.

Al Ing. Er-  
nesto E. Galloni por la obtención  
de numerosos diagramas, sus múlti-  
ples sugerencias, así como por su  
interés constante y entusiasta en  
el transcurso de nuestras investi-  
gaciones.

Al Doctor  
Rodolfo H. Busch por la dirección  
de este trabajo y por su valiosa  
cooperación a la que debimos re-  
currir en todo momento.

## INTRODUCCION

En el curso de un trabajo anterior (1), se requería bióxido de platino para estudiar sus curvas de descomposición térmica con el objeto de intentar la preparación del  $Pt_3O_4$ .

La revisión bibliográfica hecha entonces (1943), mostró la falta de concordancia entre los resultados comunicados por los diversos autores. A pesar de ser conocido desde hace mucho tiempo, hasta el presente no se ha descrito un método de preparación de bióxido de platino que permita obtenerlo en una relación (atómica) de oxígeno a platino muy próxima a 2.

A los datos presentados en la bibliografía se les puede hacer objeciones de diversa índole. Así Berzelius (2) obtiene valores de  $PtO_{1,99}$ , pero cree preparar el bióxido anhidro. Tal posibilidad es negada por Lunde(3) quien afirma que no se puede obtener bióxido hidratado cristalino y que no es posible deshidratarlo sin descomposición.

Otros trabajos que dan relaciones satisfactorias de Pt a O presentan deficiencias en los análisis que permiten dudar de los resultados.

En aquella oportunidad (1943), se observó que calentando durante mucho tiempo (varios días) el replatinate de sodio y carbonato de sodio a temperaturas poco superiores a  $100^{\circ}C$  se obtenían, después de la purificación necesaria, óxidos cuya relación de Pt a O se aproxima a 2, (1:1,92; 1:1,96; 1:1,9), que se emplearon en la experiencia citada.

Estos óxidos no dieron diagrama de rayos X, debido probablemente a la circunstancia de hallarse en estado de gran subdivi-

sián.

Operando a mayores temperaturas se producen óxidos cuyos diagramas revelan la presencia de líneas de platino además de otras no identificadas. Se ensayaron sin éxito procedimientos para lograr su preparación de modo de obtener diagramas sin líneas de platino.

Respecto a su posibilidad de preparación hay diversas opiniones pues mientras Pigeon (4), Blondel (5) y Finch, Murrison Stuart y Thomson (6) la consideran posible, Lunde(3) la niega.

Como se establece en los trabajos ya citados(1), la obtención del  $Pt_3O_4$  no ofrece ninguna dificultad, pero a veces se le obtiene cristalizado y otras no, sin que haya logrado explicar tal comportamiento. Sería pues interesante estudiar su obtención a partir del bióxido de platino cristalizado. Es posible que a partir de él se logren obtener el  $Pt_2O_3$  y el  $Pt_3O_4$  cristalizados.

El objeto de este trabajo es pues el siguiente:

- 1) Revisión crítica de los datos bibliográficos.
- 2) Estudio de los métodos de preparación del bióxido de platino.
- 3) Estudio de los métodos de análisis.

## REVISION BIBLIOGRAFICA

El primer método de obtención del bióxido de platino que cita la bibliografía es el de Berzelius (2), quien le preparaba tratando nitrato platínico, obtenido por acción del nitrato de bario sobre el sulfato platínico, con hidróxido de sodio. El bióxido precipita como hidrato que por calentamiento pierde agua y se ennegrece. Berzelius afirma que por tal camino se llega a obtener bióxido anhidro, pero como ya hemos dicho tal posibilidad es negada por Lunde (3). La composición del bióxido de platino preparado por este método es según:

	% Pt	% O
Berzelius:	85,93	14,07
Chenevix:	87,00	13,00
Richter:	89,3	10,7

Döbereiner (7) prepara bióxido de platino a partir de tetracloruro de platino y carbonato de sodio del siguiente modo: a la solución de tetracloruro de platino le agrega carbonato de sodio en exceso y evapora la solución a sequedad calentando luego suavemente el residuo; éste se trata con agua para eliminar el exceso de cloruro y carbonato y luego con ácido nítrico, obteniendo así el óxido platínico.

En 1842 Wittstein (8) obtuvo el bióxido de platino tratando el nitrato platínico, libre de ácido sulfúrico, con carbonato de calcio. El precipitado obtenido lo digiere con ácido acético para separar el álcali que contiene y finalmente lo lava con ácido acético diluido hasta que las aguas de loción no den precipitado con ácido oxálico. El óxido obtenido es, según Wittstein, de color pardo y por calentamiento se descompone en forma ex-



plesiva.

El hidrato del óxido platínico se prepara según Frémy (9) agregando ácido acético a una solución de cloroplatinato de potasio e hidróxido de potasio. El compuesto obtenido tiene según Wöhler (10) la fórmula  $PtO_2 \cdot 4H_2O$  y por deshidratación llega a  $PtO_2 \cdot H_2O$ . Según Töpsoe (11) el óxido de Fremy secado a  $100^\circ C$  tiene la fórmula  $PtO_2 \cdot H_2O$ .

Bellucci (12) atribuye al compuesto recién precipitado, la fórmula  $Pt(OH)_6 H_2$ . Posteriormente Penniculik y colaboradores (13) al medir la conductividad de sales de platino preparadas por el método de Bredig, hallan que ésta es similar a la del ácido que Bellucci prepara por vía química.

Blondel (5) luego de repetir los métodos de preparación de Döbereiner y de Frémy halló que los óxidos obtenidos eran impuros. Para purificar el de Frémy, propuso el siguiente procedimiento: el óxido recién precipitado se disuelve en HCl (1:5) a  $0^\circ C$  y luego se le precipita por dilución; ésta, realizada a través de una membrana semipermeable, permite obtener el hidrato del óxido cristalizado.

El  $PtO_2 \cdot 3H_2O$ , de color amarillo, se obtiene según Prest (14) por dilución del hidrato platínico en ácido nítrico concentrado.

Pigeon (4) afirma haber obtenido  $PtO_2 \cdot 2H_2O$  cristalizado, tratando una solución de tetracloruro de platino con hidróxido de sodio en tubo cerrado, a  $180^\circ C$ .

Wöhler (10) menciona la preparación del bióxido de platino saturando con agua de cloro una solución de tetracloruro de platino y agregando luego hidróxido de sodio.

Jørgensen (15) en 1877, dice haber preparado  $Pt_3O_4$  por fu-

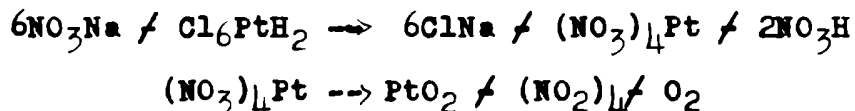
---

si6n de una mezcla de cloroplatinato de sodio y carbonato de sodio, y Dudley (16) en 1902, afirma haber obtenido  $Pt_2O_3$  tratando musgo de platino con per6xido de sodio.

En 1922 Verhees y Adams (17) intentaron preparar 6xidos de platino para utilizarlos como catalizadores, calentando una mezcla de 6cido cloroplat6nico y nitrato de sodio a distintas temperaturas. Por este m6todo hallaron que el 6xido obtenido a  $450^{\circ}C$  es el de mayor poder catal6tico.

Adams y Shriner (18) utilizando el mismo m6todo de Verhees y Adams pero calentando entre  $310^{\circ}C$  y  $700^{\circ}C$  encontraron que hasta  $400^{\circ}C$  el rendimiento es bajo. Los autores analizan el producto obtenido determinando agua, platino e impurezas y dicen que se trata de  $PtO_2 \cdot H_2O$  aunque los an6lisis que publican, indican que los 6xidos obtenidos a distintas temperaturas tienen composiciones que varían entre  $PtO_{1,81}$  y  $PtO_{1,18}$ .

La reacci6n de formaci6n del bi6xido sería:



Bruce (19) modifica el m6todo anterior utilizando cloroplatinato de amonio en lugar de 6cido cloroplat6nico.

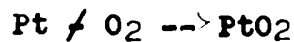
Otros autores han intentado la obtenci6n de 6xido de platino por oxidaci6n directa de 6ste. Wurtz (20) y Deville y Debray (21) afirman que no es posible la obtenci6n de 6xido de platino por este m6todo.

En 1903, W6hler (22) calentando musgo de platino en atm6sfera de oxígeno obtuvo un aumento de peso del musgo que atribuy6 a la formaci6n de un 6xido e mezcla de 6xidos.

Uno de los trabajos m6s interesantes en este sentido es el

de Rideal y W. Jones (23) quienes comprobaron que un filamento de platino llevado a incandescencia, dentro de una ampolla con oxígeno, libre de agua y de anhídrido carbónico, a bajas presiones, disminuye de peso; en las paredes de la ampolla refrigeradas por aire líquido o hielo se deposita un polvo marrón cuya composición afirman que es  $PtO_{1,92}$ .

Otra conclusión a la que llegan los mismos autores es que la reacción:



sólo se produce a presiones de oxígeno menores de 50 barías y a la temperatura de  $1700^{\circ}K$ .

Laffitte y Grandadam (24) y Grandadam (25) manifiestan haber obtenido una mezcla de óxidos de platino calentando negro de platino en atmósfera de oxígeno a presiones de 140 a 170 atmósferas y temperaturas entre  $410^{\circ}C$  y  $480^{\circ}C$  durante 8-24 horas. Llegan así a productos que contienen entre 9,68 y 13,96 % de oxígeno. A pesar de que los resultados no son muy concordantes inferen, del estudio de las curvas que representan la densidad de las sustancias obtenidas en función de la concentración de oxígeno, la presencia de una especie química. Dicen además haber aislado el  $PtO_2$  de la mezcla de óxidos y lo describen como un " polvo tenue de color azul-negro pronunciado. Su densidad es 10 y es insoluble en todos los ácidos minerales. Se descompone muy violentamente al aire a  $380^{\circ}$ - $400^{\circ}C$ , retomando el aspecto del musgo de platino y haciéndose soluble en ácidos."

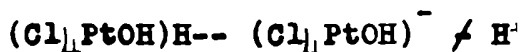
Baroni (26) repite posteriormente dicha preparación y obtiene un producto cuya composición corresponde a  $PtO_2$ , pero como el diagrama de rayos X sólo muestra la estructura del platino,

concluye diciendo que no se trata de una especie química, sino de un compuesto de adsorción.

Güntherschultze y Betz (27) observaron que un electrodo de platino bombardeado por electrones en atmósfera de oxígeno se recubre de una capa que suponen es  $PtO_2$ .

Entre los métodos electroquímicos para la formación de óxidos de platino podemos mencionar los siguientes: Hittorf (28) señala la formación de un óxido de platino al electrolizar nitrato de potasio fundido usando electrodos de platino. El compuesto es azul en caliente y amarillo en frío.

Kohlrausch (29) también habla de la formación de un compuesto amarillento, que supone un óxido, al electrolizar una solución de  $Cl_4Pt \cdot 5H_2O$ . En el ánodo se desprende oxígeno en lugar de cloro, lo que le hace pensar que tiene la siguiente fórmula  $Cl_4PtOH_2$ , es decir, que de las cinco moléculas de agua, una es de constitución y las otras cuatro son de cristalización. En un trabajo posterior (30) interpreta la variación de conductibilidad del tetracloruro de platino como una hidrólisis:



que por dilución da  $Pt(OH)_4$  en suspensión.

Marie (31) basándose en los trabajos anteriores observa aumento de peso en un ánodo de platino usado en la electrólisis de  $SO_4H_2$ ,  $HCl$ ,  $NO_3H$ ,  $Pd_4H_3$  y álcali. El ánodo puesto en solución de  $HCl$  y  $IK$  libera  $I_2$ . Marie interpreta estos resultados como debidos a una oxidación anódica.

Los autores citados son los únicos que mencionan la formación de óxido de platino en el ánodo indicando, además, alguna característica visible del compuesto formado.

Más tarde los estudios de polarización anódica del platino condujeron a la formulación de diversas teorías para explicarla. Mencionaremos únicamente las teorías químicas que suponen la formación de óxidos de platino.

Lorenz y colaboradores (32) miden curvas de descarga en un electrodo de platino polarizado y observan mesetas que atribuyen a óxidos o hidratos de óxidos de platino.

Pichet (33) y Panta S. Tutundzhis (34) afirman que el sobrepotencial del ánodo depende de la formación de compuestos de platino.

Borneman (35) estudia el comportamiento de un electrodo de platino en presencia de agua oxigenada. Construye curvas de  $I = F(v)$  en las que varía la concentración de agua oxigenada y el tratamiento previo del electrodo. Llega a la conclusión de que se forman óxidos de platino de diversas actividades catalíticas.

Lorenz (32) y Grube (36) miden la fuerza electromotriz de pilas en que usan distintos óxidos de platino como electrodos de oxígeno:



Grube llega a suponer la existencia del  $\text{PtO}_4$  ya que el desprendimiento de oxígeno en el ánodo se produce a un potencial de  $V = 1,6$  volt en tanto que el potencial para el  $\text{PtO}_3$  recién preparado es  $V = 1,5$  volt.

En el cuadro I se muestra un resumen de los óxidos obtenidos por los diversos autores, en los que se han calculado las fórmulas de los óxidos a partir de los datos publicados por los mismos.

CUADRO I

Autores	Fórmula calculada	Fórmula atribuida	Observaciones
Berzelius	PtO <sub>1,99</sub>	PtO <sub>2</sub>	El PtO <sub>2</sub> no puede obtenerse anhidro. Berzelius dosa probablemente (H <sub>2</sub> O/0) como 0.
Chenevix	PtO <sub>1,82</sub>	PtO <sub>2</sub>	
Richter	PtO <sub>1,46</sub> PtO <sub>2,00</sub> .4,05H <sub>2</sub> O	PtO <sub>2</sub>	
Blondel	PtO <sub>1,99</sub> .4,09H <sub>2</sub> O	PtO <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	El método de cálculo, le permite obtener valores adecuados para la relación Pt aO.
Bellucci	PtO <sub>1,91</sub> .3,89H <sub>2</sub> O	PtO <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O Pt(OH) <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	
Prost	PtO <sub>1,85</sub> .3,05H <sub>2</sub> O	PtO <sub>2</sub> e3H <sub>2</sub> O	También afirma haber preparado Pt <sub>5</sub> O <sub>11</sub> .11H <sub>2</sub> O y Pt <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .9H <sub>2</sub> O y estos resultados no fueron confirmados. Los análisis son dudosos.
Adams y Shriner	PtO <sub>1,81</sub> .0,97H <sub>2</sub> O PtO <sub>1,69</sub> .H <sub>2</sub> O PtO <sub>1,45</sub> .1,27H <sub>2</sub> O PtO <sub>1,18</sub> .1,19H <sub>2</sub> O PtO <sub>1,18</sub> .1,10H <sub>2</sub> O	PtO <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	

Los datos publicados por otros autores no permiten recalcular las fórmulas pues sólo indican Pt y (H<sub>2</sub>O/0).

## PARTE EXPERIMENTAL

Purificación del platino.- Para obtener el bióxido de platino se debe partir de platino puro, sobre todo libre de las impurezas que le son habituales como el Ir, Rh, y Pd. Estos elementos forman óxidos que además de impurificar al de platino pueden conducir a resultados falsos respecto de la estructura del óxido de platino en el análisis con rayos X.

En nuestras experiencias partimos de platino que en el comercio se vende como puro y que contiene pequeñas cantidades de los elementos mencionados. Para eliminarlos se pueden seguir dos caminos: a) precipitar el platino de su disolución en agua regia, como cloroplatinato de amonio; b) precipitar colectivamente las impurezas por hidrólisis de la solución que contiene a sus cloroácidos. El método más simple es el hidrolítico que permite una separación bien neta de las impurezas con una sola precipitación.

Los métodos hidrolíticos para separar el platino de los elementos de su grupo se remontan a 1835 en que Döbereiner (9) indicó el agregado de lechada de cal a la solución que resulta de atacar el platino con agua regia, como método para precipitar las impurezas. Este procedimiento fué abandonado luego que Claus (10) en 1845 señalara que la separación de impurezas no era total. No volvieron a ensayarse estos métodos hasta 1914 en que Mylius y Mazzucchelli (11) propusieron eliminar las impurezas del platino empleando bicarbonato de sodio y agua de bromo, pero sin resultados satisfactorios. Moser y Haekhofer (12) indicaron un pro-

(9) Citados por Gilchrist en Chem. Rev. 32, 306, 1943.

sedimiento en el que la alcalinidad estaba determinada por la reacción entre los iones bromuro y bromato para separar iridio y paladio del platino. Este método tiene el inconveniente de que se requiere una ebullición y digestión muy prolongadas para poder filtrar el precipitado.

El método que hemos empleado fué desarrollado por Wiehers (37) y Gilchrist (38), el primero de los cuales en 1924, hizo un estudio detallado del procedimiento hidrolítico de separación de impurezas del platino.

Veamos someramente los fundamentos del mismo. Al tratar el platino con agua regia, éste da  $Cl_6PtH_2$  y sus impurezas Ir, Rh, y Pd también se atacan dando los cloroácidos correspondientes. Si se alcaliniza esta solución con  $CO_3HNa$  se produce la precipitación de los óxidos hidratados de Ir, Rh, y Pd, que no sedimentan bien y no pueden separarse por filtración de la solución madre. En cambio si a la solución caliente y ligeramente ácida se le agrega un oxidante tal como el  $BrO_3Na$  se produce la oxidación del Ir, Rh y Pd, que precipitan al alcalinizar con  $CO_3HNa$  como bióxidos hidratados fáciles de filtrar.

Gilchrist estudió los intervalos de pH en que la precipitación de estas impurezas es óptima. Estableció los valores:

	pH
Ir	4 - 6
Rh)	6
Pd)	6

Esto significa que se precisa un pH un poco mayor que 6 para asegurar una buena separación de estos tres elementos. Para controlarlo hay que emplear un indicador externo ya que la presencia de  $BrO_3Na$  y la coloración de la solución hacen imposible



el uso de un indicador interno. Adecuado para tal control es el bromocresol púrpura que pasa de amarillo a violeta a pH 6,3.

El empleo de este método de separar impurezas, seguido de una precipitación como  $\text{Cl}_6\text{Pt}(\text{NH}_4)_2$  y ulterior calcinación permite obtener platino 99,99 % de pureza a partir de platino con 5 a 10% de impurezas constituidas principalmente por los metales del grupo del platino. A partir del platino de 99% de pureza se ha obtenido una muestra cuya pureza ha sido estimada en 99,995% (39).

El control de la pureza se hace formando una termocupla con el platino purificado y platino puro standart (40).

La técnica que hemos utilizado es la siguiente: el platino comercialmente puro, se trata con agua regia y la solución se evapora a residuo húmedo; se agregan 5 ml de HCl y se vuelve a evaporar. Esta operación se repite hasta eliminar los compuestos nitrosos. En estas condiciones se agrega ClNa, necesario para transformar el  $\text{Cl}_6\text{PtH}_2$  en  $\text{Cl}_6\text{PtNa}_2$ , y HCl, evaporándose luego a sequedad. Se vuelve a agregar HCl y se diluye a 300 ml. Se calienta a ebullición y se agregan 20 ml de solución filtrada de  $\text{BrO}_3\text{Na}$  al 10% y luego, cuidadosamente solución de  $\text{CO}_3\text{HNa}$  al 10% hasta viraje del indicador. Se agregan 10 ml de solución de  $\text{BrO}_3\text{Na}$  y se hierve suavemente durante 5 minutos. Se ajusta el pH si es necesario, se agregan 10 ml de  $\text{BrO}_3\text{Na}$  y se hierve el líquido durante 15 minutos. La acidez vuelve a controlarse una vez terminado este período de ebullición. Se enfría la solución y el precipitado se deposita rápidamente quedando un líquido anaranjado que contiene el platino. Previa filtración esa solución se lleva a residuo húmedo y se le agrega HCl para destruir el exceso de  $\text{BrO}_3\text{Na}$ . Luego se diluye a 300 ml, se agrega  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y gra-

nallas de Zn. Mientras se separa el platino, la solución debe mantenerse sobre bañomaría para obtenerlo bien precipitado y evitar la formación de espejos en las paredes del vaso. El platino se lava por decantación hirviéndolo cada vez con agua hasta que ésta, no tenga reacción de sulfatos.

## MÉTODOS DE ANÁLISIS

Los autores que han trabajado con bióxido de platino realizaron sus análisis aplicando distintos procedimientos, algunos de los cuales no son del todo satisfactorios. En los primeros trabajos se determinaba la composición del óxido platínico calcinándolo y pesando el residuo como si fuese platino. Pigeon(4) determina la pérdida de agua a distintas temperaturas, luego calcina y pesa el residuo; Blondel (5) en cambio, reduce al óxido en caliente, en corriente de hidrógeno; pesa el residuo y el agua producida y luego calcula la cantidad de agua formada por el oxígeno unido al platino, valor que resta al dato de agua total.

Otros autores, como Bellucci (12) y Adams y Shriner (18) determinan platino, agua e impurezas de carácter alcalino que provienen de los métodos de preparación.

Wöhler (10) es el primero en realizar un análisis completo del óxido platínico determinando separadamente cada uno de sus componentes. Descompone térmicamente al óxido en corriente de  $\text{CO}_2$ ; el oxígeno es medido volumétricamente, el agua la determina absorbiéndola con  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  y el residuo se pesa como platino.

En nuestros ensayos se hicieron determinaciones separadas de cada elemento. Antes de comenzar los análisis se pesan muestras para determinar:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}$  y  $\text{Cl}^-$  (que es la impureza habitual) y luego se procede a efectuar las determinaciones. Sobre los residuos de la determinación de  $\text{H}_2\text{O}$  y de  $\text{O}$  se dosa Pt.

Determinación de agua.- Se usó el método indicado por Kolt-hoff (41) que consiste en descomponer térmicamente la muestra

y absorber el agua desprendida con cloruro de calcio o perclorato de magnesio. El arrastre del agua puede hacerse indistintamente con aire o  $\text{CO}_2$  secos. En nuestras determinaciones empleamos  $\text{P}_2\text{O}_5$  para absorber el agua y la corriente de aire era producida por succión con una trompa de agua.

El aparato empleado, cuyo esquema puede verse en la figura 1 funciona del siguiente modo:

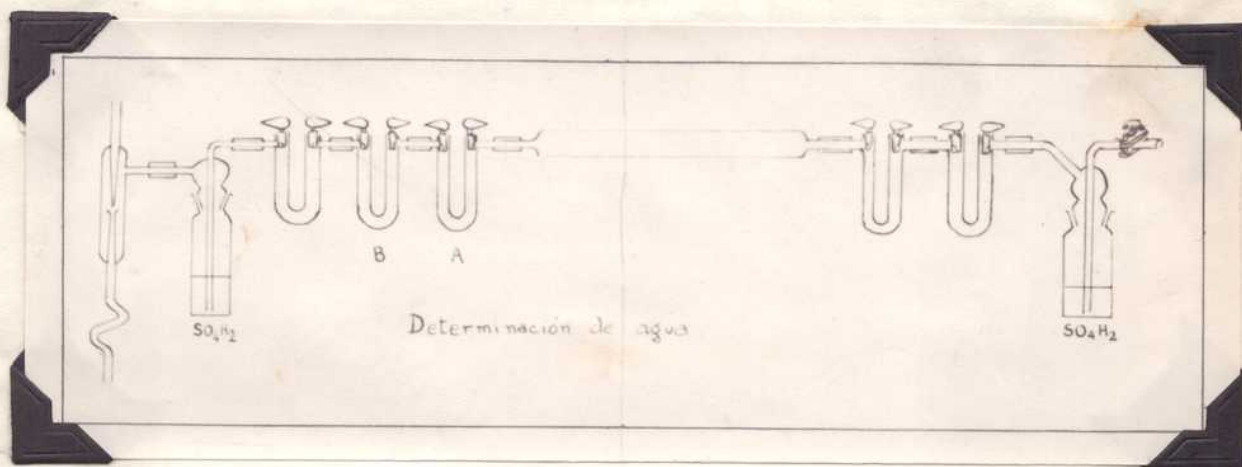


figura 1

El aire aspirado por la trompa penetra en un frasco lavador que contiene sulfúrico ( $\text{D}:1,84$ ). La entrada de aire se regula mediante un tubo de goma provisto de una pinza de Hoffmann.

Antes de llegar al tubo de combustión hay dos tubos en U que contienen  $\text{P}_2\text{O}_5$  y perlas de vidrio, para secar el aire.

A la salida del tubo de combustión están los tubos A y B, que son los que absorben el agua y además un tubo adicional de  $\text{P}_2\text{O}_5$  y un frasco de sulfúrico para evitar destilaciones.

En el cuadro II indicamos las variaciones de peso que experimentan los tubos A y B después de pasar aire caliente durante

una hora.

CUADRO I:

Tubo A	Tubo B
0,0007 gr	0,0003 gr
0,0007 gr	0,0003 gr
0,0009 gr	0,0000 gr
0,0006 gr	0,0004 gr

Como se ve, las variaciones de peso no son en ningún caso superiores al miligramo de modo que las determinaciones de agua se pueden hacer con mucha exactitud ya que las pesadas son de 15 a 20 gramos.

El agua se absorbe prácticamente toda en el tubo A, pero siempre se controló el tubo B que no acusó aumentos de peso mayores de un miligramo.

Las pesadas se efectuaron usando como contrapeso otro tubo en U de dimensiones similares para compensar el empuje del aire.

Determinación de oxígeno.- Consiste en descomponer térmicamente el óxido en corriente de CO<sub>2</sub> exento de aire, y medir el volumen de oxígeno desprendido. La mayor dificultad de este método radica en la obtención de CO<sub>2</sub> en esas condiciones. Comenzamos nuestras experiencias empleando un aparato de Kipp para producir CO<sub>2</sub>, preparado según la técnica de Pregl (42), pero éste método fué abandonado porque el aparato de Kipp de que disponíamos era de pequeñas dimensiones y cuando conseguíamos el CO<sub>2</sub> libre de aire ya casi se había agotado el mármol. En su lugar empleamos un generador de CO<sub>2</sub> propuesto por Hershberg y Wellwood (43), citado por Niederl y Niederl (44), que consiste en utilizar la

nieve carbónica como fuente de  $\text{CO}_2$ . La nieve carbónica se coloca en un termo y la intensidad de la corriente de  $\text{CO}_2$  se regula automáticamente mediante una válvula que luego describiremos. Los autores citados recomiendan, para purgar de aire, dejar el termo cargado durante una noche; pero en estas condiciones no pudimos obtener resultados satisfactorios. Tampoco los logramos con la adición de una pequeña resistencia eléctrica que acelera el desprendimiento de  $\text{CO}_2$ . Finalmente hallamos que puede obtenerse  $\text{CO}_2$  apto para el análisis volumétrico de oxígeno procediendo del siguiente modo: los trozos de nieve carbónica se colocan en un frasco Erlenmeyer el que una vez cargado se pone bajo el chorro de agua de una canilla durante tres minutos; se produce así gran cantidad de  $\text{CO}_2$  que arrastra el aire que está entre los trozos de nieve carbónica. Se seca el Erlenmeyer y se lo coloca dentro de un termo de boca ancha, se lo cubre con algodón, se le adapta la válvula y comienza la purga del aparato. Luego de una hora de purga se obtienen muy buenos resultados como puede verse en el cuadro siguiente que registra los volúmenes de aire contenidos en el  $\text{CO}_2$  que pasa por el aparato a razón de 120 burbujas por minuto durante una hora:

0,09 ml

0,08 ml

0,04 ml

0,12 ml

0,07 ml

La válvula reguladora, cuyo esquema puede verse en la figura 2, consiste en un tubo capilar en U con una abertura lateral cerrada por un trozo de papel de filtro que se ajusta por una



pieza de bronce. Cuando la presión de  $\text{CO}_2$  en el aparato aumenta, desciende el mercurio en la rama de la derecha hasta alcanzar la abertura lateral permitiendo que el  $\text{CO}_2$  pase a la atmósfera a través de la membrana de papel. La presión máxima de  $\text{CO}_2$

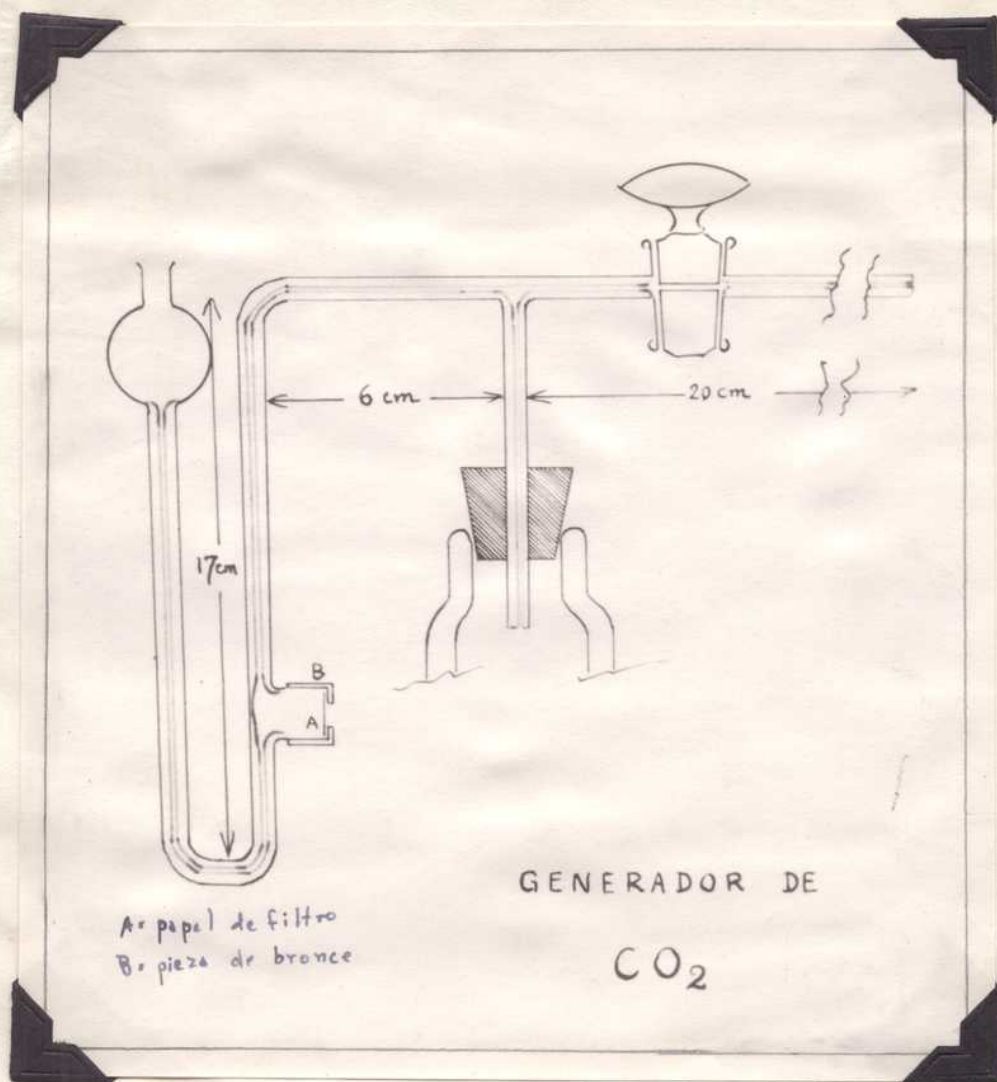


figura 2

en el aparato se regula con la cantidad de mercurio colocado en la válvula.

El aparato para determinar oxígeno (fig. 3) está compuesto por el generador de  $\text{CO}_2$  ya descrito, un tubo de combustión en cuyo interior se coloca la navecilla con el óxido, el que comuni-

ca con un frasco lavador que contiene agua destilada.

Luego del frasco lavador viene un tubo en T, uno de cuyos extremos se comunica con la bureta receptora a través de un tubo de goma provisto de una pinza de Hoffmann, mientras el otro se prolonga en un pequeño tubo de goma que comunica directamente con la atmósfera y sirve para purgar el aparato. Cuando éste está libre de aire se cierra el tubo mediante una pinza de Hoffmann.

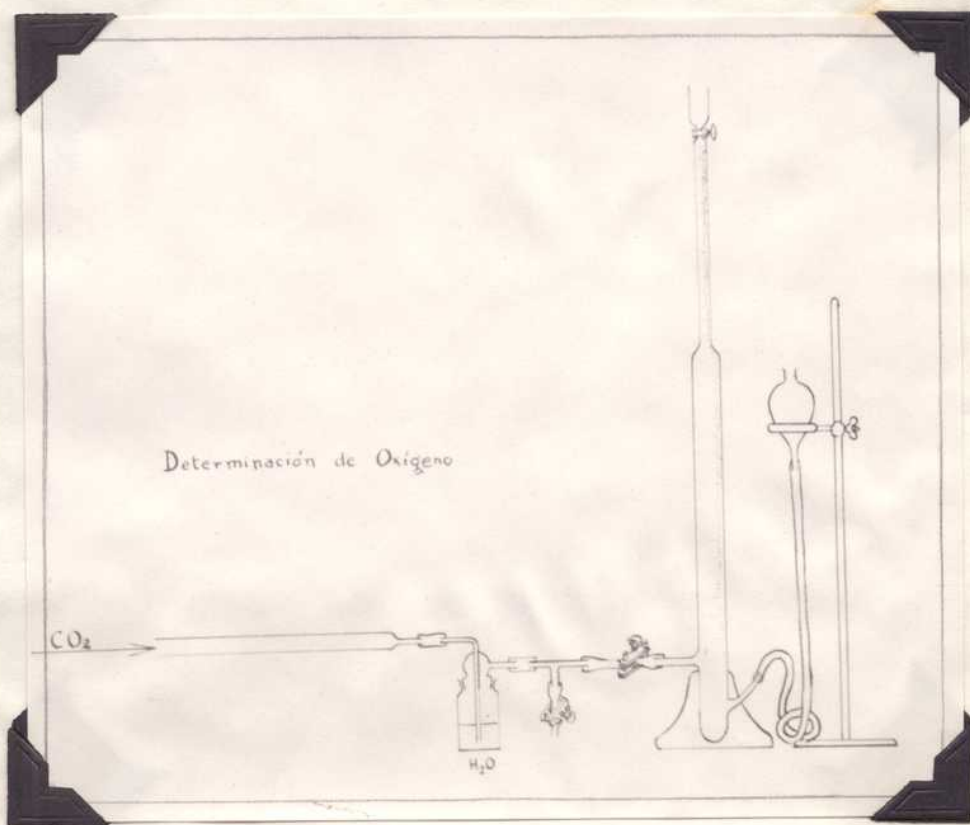


figura 3

La calefacción del tubo de combustión se hace con un pequeño calentador eléctrico colocado en la parte ocupada por la navecilla; de este modo la zona de calefacción es pequeña, evitándose así gran irradiación de calor, lo que aumentaría el gasto de nie-



ve carbónica. Este calentador permite llevar la navecilla al rojo con una intensidad de corriente de 1,8 Amp. .

A la bureta receptora se le adaptó en la parte superior una microbureta con el objeto de determinar la cantidad de aire arrastrada y también para poder trabajar con pequeñas cantidades de muestra.

Determinación de platino.- En lugar de hacerla directamente por pesada sobre el residuo de la calcinación, se disuelve éste y se vuelve a precipitar el platino, ya que cuando el óxido es impuro puede contener compuestos poco volátiles que alteren los resultados. Así, en el método de Pigeon, los cloruros no se pueden eliminar totalmente.

Se empleó el método de Gilchrist (45) para pequeñas cantidades de platino, que consiste en disolverlo en agua regia y luego de eliminar los compuestos nitrosos, precipitarlo con ácido fórmico usando acetato de sodio como regulador de pH.

Determinación de cloruros.- El óxido se disgrega con carbonato de sodio libre de cloruros, en crisol de platino. Se disuelve la masa en agua hirviente, se filtra y el filtrado se lleva a volumen. Sobre una fracción del filtrado se determinan cloruros siguiendo el método de Charpentier-Volhard.

## PREPARACION DEL $PtO_2 \cdot 2H_2O$

Después de varios ensayos conseguimos preparar el dihidrato del bióxido de platino puro por el siguiente método: en una cápsula de porcelana se mezclan  $Cl_6PtNa_2$  seco y cuatro veces su peso de  $CO_3Na_2$  anhidro, cubriendo luego la mezcla con una capa de  $CO_3Na_2$ . La cápsula se lleva a estufa y se mantiene a  $120^\circ C$  durante 40 horas, procediéndose luego a verter el contenido en un vaso de precipitados con agua hirviente. Se forma un precipitado amarillo flocculento que se digiere durante una hora; se lo deja sedimentar y se separa por decantación el líquido sobrenadante que contiene el  $Cl_6PtNa_2$  y el  $CO_3Na_2$  que no han reaccionado. El precipitado se digiere con  $NO_3H$  (1:4) y luego se filtra por papel de poros finos. Se lava con  $NO_3H$  (1:4) hasta que una gota de filtrado evaporado sobre vidrio de reloj no deje residuo. El precipitado se seca en estufa a  $105^\circ C$  durante 6 horas.

Para purificar el óxido se lo pulveriza finamente y luego se lo suspende en agua a  $75^\circ C$  durante tres horas. El procedimiento se repite hasta que el agua no acuse presencia de cloruros. En nuestros ensayos era suficiente una sola suspensión. El óxido se seca como antes.

El análisis del óxido preparado por este método dió:

	% obs.	% teórico
Pt	73,57	74,15
O	12,50	12,17
$H_2O$	13,95	13,67

Fórmula:  $PtO_{2,05} \cdot 2,05H_2O$

Los óxidos preparados por este método no dieron diagrama de rayos X, no apareciendo tampoco las líneas correspondientes al Pt libre.

El rendimiento es del 70 %.

## ESTUDIO DEL METODO DE PIGEON

Vimos ya que la obtención de  $\text{PtO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  cristalizado fué objeto de discusión por diversos autores. Resultaba pues interesante intentar su preparación. El método de Blondel fué ensayado sin éxito, en tanto que el método de Pigeon nos ha conducido a resultados que permiten suponer que el bióxido de platino hidratado puede obtenerse cristalino.

Según Pigeon el bióxido de platino hidratado puede obtenerse calentando en tubo cerrado, a  $180^\circ\text{C}$  una solución con cantidades equimoleculares de  $\text{Cl}_4\text{Pt}$  e  $\text{HONa}$ .

El  $\text{Cl}_6\text{PtH}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , libre de compuestos nitrosos, se obtiene según Pigeon (46) descomponiendo el  $\text{Cl}_6\text{Pt}(\text{NH}_4)_2$  suspendido en agua, por una corriente de  $\text{Cl}_2$  a  $110^\circ\text{C}$ ; este procedimiento tiene el inconveniente de requerir una regulación muy cuidadosa de la temperatura para evitar la formación de compuestos explosivos. Por eso, se substituyó por el indicado en Treadwell Hall (47).

Para obtener el  $\text{Cl}_4\text{Pt}$  a partir del  $\text{Cl}_6\text{PtH}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  pueden seguirse dos técnicas, la de Pigeon, que lo calienta en corriente de  $\text{Cl}_2$  a  $360^\circ\text{C}$  y la de Wöhler y Frey (48) que emplean el mismo procedimiento pero realizan el calentamiento a  $200^\circ\text{C}$  y al final de la experiencia a  $275^\circ\text{C}$ . Este último método es más conveniente ya que dada la menor temperatura de calentamiento es más fácil la elección del baño adecuado. Como el  $\text{Cl}_6\text{PtH}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se descompone y salpica al ser calentado se modificó el aparato original de Pigeon y el de Wöhler y Frey para evitar este inconveniente. En lugar de calentar directamente la navecilla colocada en el tubo de combustión se hizo llegar el  $\text{Cl}_2$  caliente y seco a un

pequeño frasco Erlenmeyer soldado al tubo de combustión. El frasco se mantenía a temperatura adecuada en un baño de aceite.

En la figura 4 se muestra el esquema del aparato.

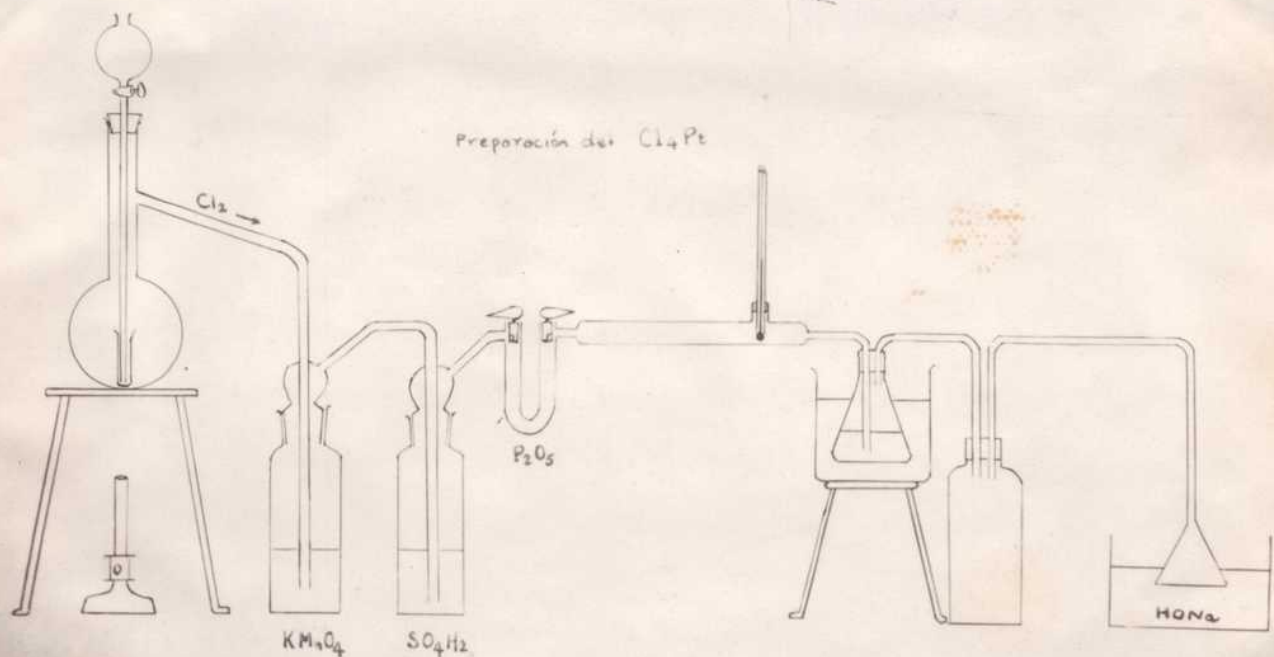


figura 4

El  $Cl_4Pt$  se disuelve en agua y luego se le agrega la cantidad de  $HONa$  calculada. La preparación del óxido se hizo en un tubo de vidrio Durobax de 15 cm de largo y 3 cm de diámetro, que resiste una presión de 30 Atm..La calefacción del tubo se hizo en un pequeño horno eléctrico construido a tal efecto en el laboratorio.

EL óxido de platino hidratado preparado por este método contiene  $Cl^-$  como impureza.



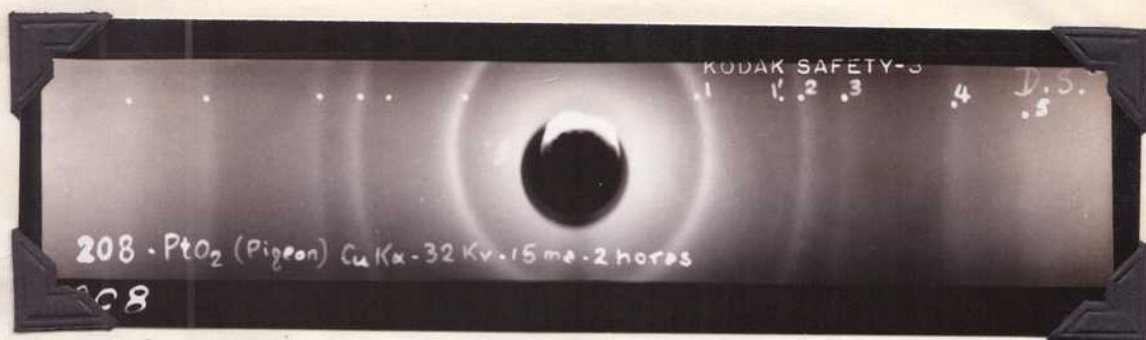


figura 5

En el cuadro siguiente se indican los resultados de los análisis realizados:

óxido	Pt %	O %	H <sub>2</sub> O %	ClNa %	Total	Form. calc.
teór.	74,14	12,16	13,68	----	99,98	PtO <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O
190	66,4	10,6	----	5,15	----	PtO <sub>1,952</sub> .92H <sub>2</sub> O (°)
190	68,48	11,02	----	5,15	----	PtO <sub>1,97</sub> .2,42H <sub>2</sub> O (°)
193a	69,21	11,16	----	6,4	----	PtO <sub>1,97</sub> .2,09H <sub>2</sub> O (°)
193b	70,34	10,92	----	7,21	----	PtO <sub>1,89</sub> .1,77H <sub>2</sub> O (°) (£)
195	72,98	11,0	13,24	2,6	99,82	PtO <sub>1,84</sub> .1,97H <sub>2</sub> O
196	72,6	10,71	13,48	4,1	100,89	PtO <sub>1,79</sub> .2,01H <sub>2</sub> O
197	72,9	10,58	----	3,2	----	PtO <sub>1,77</sub> .1,98H <sub>2</sub> O

(°) En estos óxidos se calculó agua por diferencia.

(£) En esta muestra se determinó la densidad y se obtuvo un valor aproximado a 5

El bióxido de platino obtenido por este método dió un diagrama de rayos X constituido por halos difusos (fig. 5)

CUADRO III

OXID/MS	FORM. CALO.	PREPARAC. (cant. en cm <sup>3</sup> )	Calentamiento		Tempo	Dif.	Diag. Ms
			Nºhs.	Tempo			
186		10 014Pt 0,62M <sup>1</sup> 31HOHa 0,43M 8	180	1	180	1	177
187		2,2 " (seco) 40,8 "	2M 9	1	180	1	194 197 <sup>1</sup>
188		1 " M/4 40,66 "	2M 11	1	200	1	199
189		1 " M/4 40,5 "	2M 5	1	250	1	202
190	PtO <sub>1</sub> , 95.2, 92H <sub>2</sub> O	14 " M/4 414 "	M 11	1	220	1	208
190 <sup>1</sup>		1 " M/4 40,5 "	2M 10	1	220	1	210
191		1 " M/4 40,7 "	2M 13	1	300	1	227
192	a) PtO <sub>1</sub> , 97.2, 09H <sub>2</sub> O	1 " M/4 40,7HOHa	2M 13	1	300	1	229
193		20 " M/4 420HOHa	M 41	1	195	1	233 <sup>1</sup>
195	b) PtO <sub>1</sub> , 88.1, 77H <sub>2</sub> O PtO <sub>1</sub> , 84.1, 97H <sub>2</sub> O	20 " M/4 (alc.) 420 "	M 20	1	190	1	-
196	PtO <sub>1</sub> , 79.2, 01H <sub>2</sub> O	1d. 1d. 1d. 1d.	36	1	190	1	-
197	PtO <sub>1</sub> , 77.1, 98H <sub>2</sub> O	10 "M/4 45,5 " 25 de agua	2M 10	1	190	1	273

l : lento ; m r : muy rápido ; m 1 : muy lento.

<sup>1</sup> Sacan dos dos muestras. Una de la parte inferior del tubo (ocre), otra de la superior (roja). En 188 se sacan dos diagramas; en la 193 se hacen dos análisis.

Con el objeto de ver si se le podía mejorar se hicieron nuevas preparaciones en las que se modificaron las concentraciones de los reactivos, la temperatura, duración de calentamiento y velocidad de enfriamiento. El cuadro III resume estas experiencias.



No se pudieron obtener diagramas de líneas más finas y los halos obtenidos no permiten calcular la estructura del compuesto.

Finch, Murrison, Stuart y Thomson (6), estudiando las características catalíticas y la estructura de los films formados sobre un electrodo de platino, tratado en condiciones especiales, llegan a determinar por difracción de electrones, anillos difusos que atribuyen al bióxido de platino. En apoyo de este supuesto citan el hecho de que el bióxido de platino puro (99%) da los mismos anillos.

En el cuadro IV se comparan las medidas de los diagramas del óxido preparado por nosotros y las de los autores citados. (Ver página siguiente).

Cabe señalar que en nuestros diagramas no aparecen líneas de Pt.

Como los compuestos eran impuros, se contempló la posibilidad de que los anillos obtenidos se debieran a alguna impureza. Los análisis indican siempre la presencia de cloruros y como el diagrama del  $\text{Cl}_4\text{Pt}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  no era conocido se preparó este compuesto cristalizado siguiendo la técnica de Nerton (49). Se trata de una sustancia muy higroscópica de modo que para preparar el polvo para el diagrama se trabajó en ambiente de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

El diagrama presenta, debido probablemente a la fácil hidratación del compuesto, numerosas líneas muy poco intensas, que si bien no permiten estudiar la estructura cristalina del tetracloruro de platino hidratado permiten asegurar que las líneas obtenidas en el bióxido no pertenecen al  $\text{Cl}_4\text{Pt}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Una experiencia adicional hecha al finalizar el presente trabajo da lugar a afirmar que el  $\text{PtO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se obtiene cristalino. En efecto, en una muestra de bióxido de platino de Adams

CUADRO IV

Ox. No	Diag. No		Españados observados (d <sub>hkl</sub> ) x 10 <sup>-10</sup> cm							
186	177	700	311	261	218	147	129			
187	194		249	153	153	131	113	102		
188	197		250	151	151	131	100	99	84	
188	199		250	153	153	132	100		88	
189	202		263	156	156	135	101		90	
190	208		260	155	155	133	101		89	
190'	210		256	197	154					
191	227		266	150	150	131				
192	229	397	325	258	151	138				
193	233		248	154	154	130				
195	sin líneas									
196	sin líneas									
197	273		240							
PROMEDIO			255	153	153	131	100			
Datos de F. M. S. & T.			269	156	156	135	101	90	77,5	

FCFR-BA

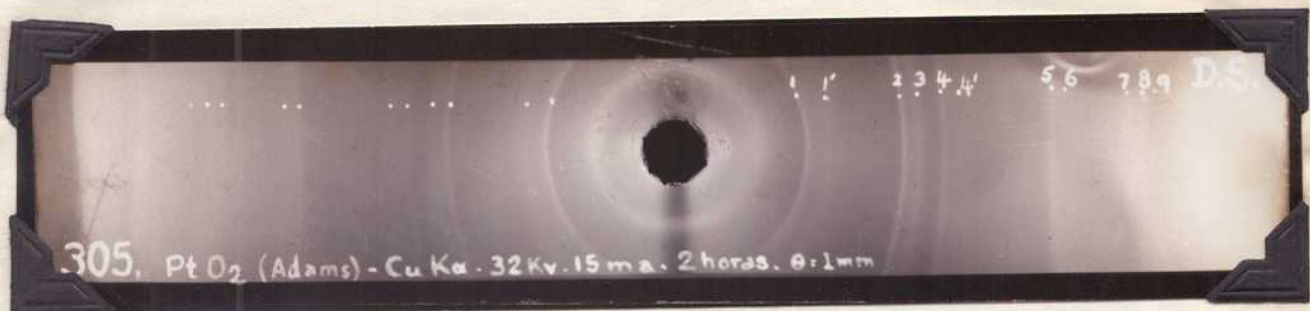


figura 6

preparado por The Amer. Pt Works, N.Y. se sacó diagrama de polvo.

Se obtuvo el diagrama que reproducimos en la figura 6.

Las líneas coinciden con las de nuestros diagramas con la ventaja de ser más nítidas y más numerosas. Se ha intentado una resolución del mismo, pero como aparentemente no se trata de ninguna estructura ortogonal, trigonal, o hexagonal debimos interrumpir nuestras investigaciones por carecer de datos suficientes.

A continuación indicamos los valores de los espaciados observados en los distintos diagramas:

Adams	2,59	2,20'	1,53	1,44	1,32	1,28'	1,01	0,98'	0,89	0,87
F.M.S.T.	2,69		1,56		1,35		1,01	0,9		0,775
Pigeon (prom.)	2,55		1,53		1,31		1,00			

('): líneas muy débiles.

### CONCLUSIONES

A).- El  $\text{PtO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  puede obtenerse puro.

B).- El bióxido de platino preparado por el método de Pigeon es un compuesto impuro cuyo diagrama de rayos X presenta halos difusos.

C).- El bióxido de platino tiene un diagrama de rayos X característico.

  
Jerus Raskovan

  
Jorge Augusto Pena

BIBLIOGRAFIA

- 1).- H. Busch, E. Galloni, J. D' Alessio. An. Ac. Nac. Cien. Ex. Fis y Nat. Bs. As. X, 73-78, 1944.
- 2).- Berzelius. Tratado de Química 6, 91, 1851. Trad 2a ed. franc.
- 3).- Lunde. Z. Anorg. Chem. 163, 345, 1927. (microfilm)
- 4).- Pigeon. Ann. Chim. Phys. 2, (VII), 480, 1894.
- 5).- Blondel. Ann. Chim. Phys. 6, (VIII), 81, 1905.
- 6).- Finch, Murrison, Stuart y Thomsen. Proc. Roy. Soc. A, 141, 414, 1933
- 7).- Döbereiner. Citado por Berzelius.
- 8).- Wittstein. Citado por Berzelius.
- 9).- Frémy. Ann. Chim. Phys. (3), 81, 482, 1851. (Cita de Blondel y Töpsee)
- 10).- Wöhler. Ch. Z. B. 11, 689, 1904. (Res. Z. Anorg. Chem. 40, 423, 1904)
- 11).- Töpsee. Ber. 3, 462, 1870.
- 12).- Bellucci. Gazz. Chim. Ital. 35, 1, 163, 1905.
- 13).- Pennycook y colaboradores. J. Chem. Soc. 2, 2600, 1927. 1, 555, 1928; 22108, 1928
- 14).- Frost. Bull. Soc. Chim. 46, 156, 1886.
- 15).- Jørgensen. J. Prak. Chem. 124, 16, 34, 1877.
- 16).- Dudley. J. Am. Chem. Soc. 28, 59, 1902. (microfilm)
- 17).- Vorhees y Adams. J. Am. Chem. Soc. 44, 1397, 1922.
- 18).- Adams y Shriner. J. Am. Chem. Soc. 45, 2171, 1923.
- 19).- Bruce. J. Am. Chem. Soc. 58, 687, 1936.
- 20).- Wurtz. Dictionnaire de Chimie. 2, 2a parte, 1876.
- 21).- Deville y Debray. C. R. 87, 411, 1876.
- 22).- Wöhler. Ber. 36, 3475, 1903.
- 23).- Rideal y W. Jones. Proc. Roy. Soc. A CXXIII, 202, 1929
- 24).- Laffitte y Grandadam. C. R. 198, 1925, 1934; 200, 456, 1935.
- 25).- Grandadam. Ann. Chim. XI, 4, 81, 1935.
- 26).- Baroni. Atti Lincei. 21, 756, 1935.
- 27).- Guntherschultze y Betz. Z. Elek. 44, 253, 1938.
- 28).- Hittorf. (Citado por Gmelin, trad. inglesa; 6, 281, 1851.)
- 29).- Kohlrausch. Wied. Ann. LXII, 421, 1897.
- 30).- Kohlrausch. Ch. Z. B. 1, 1190, 1900.
- 31).- Marie. C. R. 145, 117, 1907.
- 32).- Lorenz y colaboradores. Z. Elek. XIV y XV, 1908, 1909.
- 33).- Pichet. (Cita Ch. A. J. Gen. Chem. U. R. S. S)
- 34).- Panta S Tutundzhie. Z. Elek. 42, 21, 1936.
- 35).- Borneman. Z. Elek. XV, 673, 1909.
- 36).- Grube. Z. Elek. 16, 621, 1910.
- 37).- Wickers. J. Am. Chem. Soc. 46, 1818, 1924.
- 38).- Gilchrist. Bur. St. J. Res. 3, 993, 1929; 6, 421, 1931; 9, 547, 1932; 12, 283, 1934.
- 39).- Gilchrist. Chem. Rev. 32, 306, 1943.
- 40).- Wickers, Gilchrist, Zwanger. Trans. Am. Inst. of Min. and Met. Eng. 4, 614, 1928.
- 41).- Kolthoff y Sandell. Textbook of Quant. Inorg. An. 281, 1938.
- 42).- Pregl. Die Quant. Org. Mikroan. 4a ed. 88, 1935.
- 43).- Herschberg y Wellwood. Ind. eng. Chem. An, ed. 9, 303, 1937.
- 44).- Niederl y Niederl. Org. Quant. Microan. 2a ed. 97, 1942.
- 45).- Gilchrist. Bur. Stand. J. Res. 12, 297, 1934.
- 46).- Pigeon. C. R. 110, 77, 1890.
- 47).- Treadwell Hall. Textbook of Inorg. An. I, 285.
- 48).- Wöhler y Frey. Z. elek. XV, 769, 1909.
- 49).- Nerton. J. Prak. Chem. 2a serie, 11, 469, 1877.