

## Tesis de Posgrado

# Contribución al estudio del hidroperóxido de zinc

Crespi, Martín Bartolomé Antonio

1950

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.

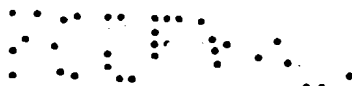
**Cita tipo APA:**

Crespi, Martín Bartolomé Antonio. (1950). Contribución al estudio del hidroperóxido de zinc. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0650\\_Crespi.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0650_Crespi.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Crespi, Martín Bartolomé Antonio. "Contribución al estudio del hidroperóxido de zinc". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1950. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0650\\_Crespi.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0650_Crespi.pdf)

Martín B. A. Crespi



CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL HIDROPEROXIDO DE ZINC

Tesis

presentada a la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales  
de la Universidad de Buenos Aires para obtener el título de  
Doctor en Química

*Tesis: 650*

1950

Año del Libertador General San Martín

A mis padres.

**Dejo constancia de mi agradecimiento:**

- a los padrinos de tesis, Doctor Rodolfo H. Busch e Ingeniero Ernesto E. Galloni, cuya eficaz dirección hizo posible la realización de este trabajo;
- al Doctor Alfredo S. Chiodin, que facilitó uno de los laboratorios de la Cátedra de Introducción a la Química y Química Inorgánica;
- a los Doctores Rubén A. Binaghi, Arturo E. Cairo, Jerus Raskovan y Clara Massa de No Millan, con cuya desinteresada colaboración se contó en todo momento;
- al Ingeniero Emilio Roxin (h), que posibilitó la realización de la experiencia con ondas ultrasónicas.

# INDICE

<b>A. INTRODUCCION</b>	<b>Pág. 1</b>
<b>B. PARTE EXPERIMENTAL</b>	
1. Preparación y propiedades	5
2. Análisis	7
3. Estudio químico	9
4. Estudio térmico	13
5. Medición de densidades	20
6. Estudio reentgenográfico	24
<b>C. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS</b>	<b>30</b>
<b>D. CONCLUSIONES FINALES</b>	<b>34</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>35</b>

## A. INTRODUCCION

El estudio de los compuestos de Zn y O con mayor contenido de O que el correspondiente a  $\text{OZn}$  ha sido encarado por diversos investigadores. Un resumen bibliográfico completo hasta 1938, que incluye una descripción crítica de los métodos de preparación, puede verse en el trabajo realizado entre 1943 y 1946 por Binaghi (15) en esta Facultad. Posteriormente ha aparecido sólo otra comunicación sobre estas sustancias, debida a Moles (16).

En los trabajos anteriores al de Binaghi, de los cuales los más importantes son los de Haas (1), Kurileff (2,3,4), De Forcrand (5,6,7), Rijkman (8), Carrasco (9), Ebler y Krause (10), Riesenfeld y Nottelbehn (11), Sjöstrom (12,13) y Guy Cogné (14), se había llegado a diferentes conclusiones con respecto al número de compuestos existentes y a su fórmula. Estos autores denuncian la existencia del  $\text{ZnO}_2$  (De Forcrand, Ebler y Krause, Riesenfeld y Nottelbehn, Sjöstrom, Guy Cogné), del  $\text{Zn}_3\text{O}_9$  (Guy Cogné), del  $\text{Zn}_2\text{O}_7$  (De Forcrand, Rijkman, Carrasco), del  $\text{Zn}_3\text{O}_5$  (Haas, De Forcrand, Carrasco), del  $\text{Zn}_3\text{O}_3$  (Haas) y del  $\text{Zn}_2\text{O}_3$  (Kurileff), fórmulas que escritas para un átomo de Zn son, respectivamente,  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{ZnO}_{1,80}$ ,  $\text{ZnO}_{1,75}$ ,  $\text{ZnO}_{1,66}$ ,  $\text{ZnO}_{1,60}$  y  $\text{ZnO}_{1,50}$ . En general, el grado de hidratación es muy variable y pocas veces los datos de los análisis coinciden con las fórmulas de hidratos definidos dadas por los distintos autores, que usualmente redondean los resultados obtenidos a los valores enteros más próximos. Lo mismo ocurre con el contenido de O de los óxidos superiores; para el denunciado como  $\text{ZnO}_2$ , por ejemplo, los valores encontrados realmente, cuando los autores los citan, son del orden de 1,8-1,9 átomos de O por átomo de Zn. Sólo en dos casos (7 y 14) se encuentran citadas como datos de análisis fórmulas que corresponden prácticamente a  $\text{ZnO}_2$ .

En cuanto a las condiciones de estabilidad, sólo hay acuerdo en lo que respecta a la gran inestabilidad del  $ZnO_2$ . Las condiciones en que las demás sustancias permanecen invariables difieren mucho en las distintas comunicaciones: De Forcrand y Carrasco, por ejemplo, preparan el  $Zn_3O_5$  ( $ZnO_{1,66}$ ) a 100 °C y dicen que se descompone, en vase abierto o cerrado, aproximadamente a 200 °C, pasando a  $ZnO + O_2$ ; Binaghi, en cambio, afirma que sólo es estable a temperaturas bajas, transformándose en  $ZnO_{1,50} + O_2$  cerca de 100 °C.

El método de estudio seguido por los diversos autores consiste, en líneas generales, en preparar los óxidos y colocarlos en distintas condiciones hasta obtener constancia de peso. Una vez alcanzada esta constancia se analizan, suponiéndose que se está en presencia del compuesto estable en esas condiciones por haberse llegado a un estado de equilibrio.

Binaghi aplica el mismo método y llega a las conclusiones siguientes: de los óxidos citados por los autores anteriores sólo existen dos, el  $ZnO_{1,66}$  ( $Zn_3O_5$ ) y el  $ZnO_{1,50}$  ( $Zn_2O_3$ ), de grado de hidratación mal definido. Además, es presumible la existencia del  $ZnO_2$  como límite de las fórmulas obtenidas. El estado de equilibrio a presión y temperatura ambiente es, según el mismo autor,  $ZnO_{1,66} \cdot nH_2O$ , de modo que los óxidos comprendidos entre  $ZnO_2$  y  $ZnO_{1,66}$  denunciados por otros autores, como el  $ZnO_{1,75}$  ( $Zn_4O_7$ ), serían en realidad estados de no-equilibrio constituidos por mezclas formadas según la reacción



obtenidos por no haber esperado suficiente tiempo. Hace notar, a este respecto, que la velocidad de descomposición es muy pequeña al acercarse a la fórmula  $ZnO_{1,66}$  y que la constancia de peso sólo puede afirmarse cuando se ha mantenido durante varios días. En cuanto a la estabilidad, encuentra que

el  $ZnO_{1,66}$  pasa directamente a  $ZnO_{1,50}$  a 80-90 °C, sin la etapa intermedia del  $ZnO_{1,60}$  ( $Zn_5O_8$  de Haas), y que este último se descompone en  $OZn$  y  $O_2$  a temperaturas "no muy alejadas de 100 °C".

El trabajo de Moles consiste en una revisión de los "peróxidos" de Mg, Zn, Cu y Cd como continuación de un trabajo anterior sobre el "peróxido" de Mg (Rev. Ibyz, 4, n°6, 1946). El autor supone que los precipitados obtenidos son mezclas de  $Zn(OH)_2$  y  $Zn \begin{smallmatrix} OOH \\ OH \end{smallmatrix}$  que al secarse pierden el agua adsorbida y la de constitución del  $Zn(OH)_2$ , dando mezclas de  $ZnO$  y  $ZnO_3H_2$  de composición variable según la mayor o menor pérdida de O activo sufrida por la segunda sustancia; para ésta propone el nombre de "peróxido" precisamente por no poder eliminar la última molécula de agua. Se refiere en particular a una mezcla con 93 % de  $ZnO_3H_2$ , de la cual obtiene diagrama de rayos X encontrando que es diferente del diagrama del  $OZn$  (hecho ya observado por Binaghi), pero resulta extraño que no cite la presencia en él de líneas correspondientes a este último óxido, que deberían observarse si se tratase realmente de una mezcla. A este respecto es de notar que el autor no funda experimentalmente su afirmación de que las sustancias estudiadas son mezclas y que la citada como de 93 % de  $ZnO_3H_2$  corresponde, expresando su composición en una fórmula única, a  $ZnO_{1,90}$ .

Además de las comunicaciones recién indicadas se encuentran en la bibliografía otras de menor importancia (citadas por Binaghi) y gran número de informes sobre las aplicaciones medicinales de los hidroperóxidos de Zn.

El presente trabajo se emprendió con el objeto de avanzar algo más en el conocimiento de estas sustancias, en particular en lo que respecta a su estructura cristalográfica, y se comenzó sobre las bases de las conclusiones de Binaghi, es decir, la existencia del  $ZnO_{1,66} \cdot nH_2O$  como fase estable a temperatura y presión ambiente y del  $ZnO_{1,50} \cdot nH_2O$  a temperatu-



ras superiores e igual presión. La parte experimental comprendió la preparación de los hidroperóxidos, su análisis, su descomposición en determinadas condiciones, el estudio térmico diferencial de las transformaciones que ocurren en ellos, la medición de sus densidades y el estudio de sus diagramas de rayos X. Como se verá, los resultados obtenidos obligan a desechar en buena parte las conclusiones que surgen de la bibliografía y a sustituirlas por otras que cambian fundamentalmente el estado del problema.

## B. PARTE EXPERIMENTAL

### 1. Preparación y propiedades

El método utilizado para la obtención de los hidroperóxidos fue en todos los casos el recomendado por Binaghi en (15), que consiste en precipitar con solución acuosa diluida de  $\text{NH}_3$ , hasta reacción neutra, una solución de  $\text{SO}_4\text{Zn}$  en  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 100 volúmenes enfriada con hielo y agua. El precipitado se centrifuga, lavándolo con agua hasta reacción negativa de sulfatos, y luego se seca con acetona, alcohol absoluto y éter, en ese orden. Finalmente, se somete unos instantes al vacío para eliminar los restos de éter.

La sustancia obtenida se presenta como un polvo blanco, untuoso al tacto, y es un verdadero peróxido y no un compuesto de adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (perhidrato). En ese sentido es decisivo el hecho, observado por varios autores, de que en muchos casos el agua de constitución no es suficiente para formar  $\text{H}_2\text{O}_2$  con el O activo; además, Moles cita en (16) el resultado positivo de la reacción "de Riesenfeld" (formación de  $\text{I}_2$  a partir de una solución neutra e ligeramente alcalina de IK al 30 %, que da negativo con  $\text{H}_2\text{O}_2$  y positivo con peroxocompuestos) y el negativo de la reacción "de Willstätter" (extracción con éter y formación de "ácido perocrómico", característica del  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

El precipitado contiene siempre agua de constitución, que no se consiguió eliminar totalmente sin descomponerlo. Por esa causa se ha preferido utilizar en este trabajo el nombre "hidroperóxido de Zn" en lugar de "peróxido de Zn", común en la bibliografía (la denominación propuesta por Moles, "peróxido de Zn", es menos racional).(\*)

El método de preparación fue aplicado en condiciones muy variables con el objeto de intentar mejorar los diagramas de rayos X, que presentan de-

---

(\*) Las fórmulas que figuran en el presente trabajo en la forma  $\text{ZnO}_2$  se refieren a la relación Zn/O del hidroperóxido, el cual tiene siempre, además, agua de constitución.

ficiencias (líneas anchas, fondo continuo). La idea directriz era que el ancho de las líneas se debía al pequeño tamaño de las partículas de óxido y, por lo tanto, se ensayaron procedimientos de precipitación que presumiblemente pudiesen hacerlas aumentar de tamaño. Con ese fin se realizaron las siguientes experiencias(\*):

a) Precipitación con agitación mecánica: La solución de  $\text{SO}_4\text{Zn}$  en  $\text{H}_2\text{O}_2$  se agitó con un agitador común de laboratorio durante la precipitación y esta agitación se mantuvo durante una hora. (Óxido 2', diagrama 818).

b) La solución precipitada se mantuvo un mes en heladera (para evitar la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) cambiando periódicamente el perhidrol. (Óxido 2", diagrama 820).

c) Precipitación con agitación por ondas ultrasónicas: Se trabajó con 21 400 ciclos por segundo. (Óxido 10, diagrama 974).

En los casos a) y c), particularmente en este último, se encontraron líneas que no aparecían en los diagramas obtenidos hasta entonces, pero su calidad no mejoró apreciablemente.

Además, se introdujo otra modificación, como control, debido al hecho siguiente: en algunos casos, el precipitado de hidropéroxido presentaba un marcado olor orgánico, aparentemente a alcohol. Como esto planteaba la posibilidad de que se hubiese formado un compuesto durante el lavado (se había observado, además, que al lavar con alcohol se forma a menudo una suspensión muy estable) se decidió suprimir el lavado con alcohol. El óxido resultante no presentó diferencias con los obtenidos por el método utilizado hasta entonces, salvo la ausencia del olor a alcohol. (Óxido 11, diagrama 986).

---

(\*) Los números de los diagramas de rayos X corresponden al archivo del Instituto de Física y los de los óxidos a la numeración que se les dió durante el trabajo.

## 2. Análisis

Se dosaron directamente Zn (que se calculó como  $OZn$ ) y O peroxídico, calculándose el agua por diferencia. Esto está justificado por el hecho de que se parte de  $SO_4Zn$  puro,  $H_2O_2$  y solución de  $NH_3$ , y se lava hasta reacción negativa de sulfatos, de modo que las únicas impurezas que podrían aparecer como agua en el análisis son la acetona y el éter de secado (y el alcohol en caso de utilizarse éste). Las dos primeras se eliminan perfectamente haciendo el vacío, y en cuanto a la última se vió en el punto anterior que su posible presencia no modifica la estructura. Por otra parte, la variabilidad de la cantidad de agua contenida en los hidropéroxidos hace que su determinación directa no presente ventajas.

### a) Dosaje del O peroxídico

Se efectuó por permanganimetría, titulando el  $H_2O_2$  formada al disolver el hidropéroxido en ácido diluido. El método dió excelentes resultados, utilizándose durante todo el trabajo. Los datos obtenidos a partir de un mismo óxido analizado por duplicado o triplicado coincidían, en general, a menos del 3% , lo que resultó suficiente para decidir entre fórmulas próximas.

Descripción del método (cf. Kelthoff y Sandell, Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, MacMillan, N.York, 1941, pág. 574): Aproximadamente 0,2 g de hidropéroxido se disuelven en ca. 50 ml de agua adicionada de 5 ml de  $SO_4H_2$  6 N y se titula en frío, con  $MnO_4K$  0,1 N, hasta aparición persistente de color rosa débil.

### b) Dosaje del Zn

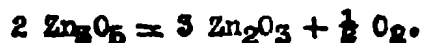
Esta determinación presentó más complicaciones por dificultades materiales. El método más aconsejable por su comodidad y seguridad era la gravimetría de  $P_2O_7Zn_2$ , precipitado como  $PO_4NH_4Zn$ , y fué utilizado al comenzar el

trabajo, pero posteriormente se hizo necesario cambiarlo para poder realizar más de un análisis per vez, pues sólo se disponía de un crisol de porcelana filtrante y no fué posible obtener dicho material en plaza. En la volumetría con ferro-ferricianuro de potasio y difenilamina (cf. Kolthoff y Sandell, *ibid.*, pág. 548) se obtuvieron resultados poco alentadores, pues los análisis de muestras iguales sólo coincidían dentro de la aproximación requerida cuando se cuidaban extremadamente detalles como la velocidad del añadido de gotas, la iluminación, etc., y esto siempre que las cantidades de Zn en las muestras analizadas fueran del mismo orden. En cambio, se llegó a buenos resultados trabajando por gravimetría pero utilizando como forma gravimétrica directamente el  $\text{PO}_4\text{NH}_4\text{Zn}$ , que puede secarse en estufa a 100-105 °C y pesarse, por lo tanto, en crisoles de vidrio filtrante. El método es original de Tamm (*Chem. News*, 24, 148, 1871) y se aplicó siguiendo las indicaciones de Ball y Agruss, *J.A.C.S.*, 52, 120, 1930, algo modificadas en base a una serie de ensayos sistemáticos que se realizó previamente, comparándolo con la calcinación.

Descripción del método: Aproximadamente 0,2 g de hidróperóxido se disuelven en agua acidulada con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  en muy ligero exceso. La solución resultante (ca. 50 ml) se neutraliza con solución de  $\text{NH}_3$  (1+5) frente a rojo de metilo y se lleva a ebullición incipiente, añadiéndose entonces gota a gota 20 ml de solución al 5 % de  $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ . Se mantiene una hora a esa temperatura e se deja varias horas a 40-50 °C, se filtra por vidrio prensado y se lava con solución al 0,5-1 % de  $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_2$  o agua helada y luego con alcohol al 50 %. Se seca hasta peso constante a 100-110 °C.

### 3. Estudio químico

De acuerdo con los resultados obtenidos por los autores anteriores, en particular los de Binaghi, cualquier hidropéroxido de fórmula superior a  $ZnO_{1,66}$  conduce a éste en un desecador con  $SO_4H_2$  o  $Cl_2Ca$  a temperatura ambiente y a  $ZnO_{1,50}$  en estufa a 80-90 °C (ambos compuestos con grado de hidratación mal definido). Estos hechos indican que estas sustancias constituyen las fases estables en esas condiciones, es decir, a presión de  $O_2$  ca. 0,2 atm y temperatura ambiente o 100 °C. A presión normal, por lo tanto, debe existir una temperatura comprendida entre 20-30 °C y 100 °C que sea la de equilibrio de la reacción



Al comenzar el trabajo se trató de acotar esta temperatura colocando pesafiltros cargados con hidropéroxidos de alto contenido de O en condiciones variables y controlando periódicamente su composición. El criterio seguido por los autores anteriores para concluir que se había alcanzado un estado de equilibrio, es decir, que se estaba en presencia del compuesto estable en las condiciones estudiadas, era, como se dijo en A, pesar periódicamente la muestra hasta alcanzar peso constante. Al intentar repetir estas experiencias, se observó que la facilidad con que se hidratan los hidropéroxidos impide alcanzar una constancia de peso absoluta. (se disponía de una balanza de factor de sensibilidad 0,8 mg/división para el ámbito de cargas considerado, lo que permitía, con lupa, asegurar los 0,2 mg). En general, en el peso final se observan oscilaciones debidas presumiblemente a variaciones en la hidratación, de influencia incontrolable, las que son más notables en los óxidos tratados en estufa a temperaturas bajas. Se decidió, entonces, suponer alcanzado el estado de equilibrio cuando las oscilaciones alrededor de un mismo valor se mantuviesen durante varios días, pero

cero existía la posibilidad de que esas variaciones no permitiesen apreciar la continuación de la descomposición si ésta era muy lenta, se mantuvieron los óxidos durante más tiempo en las condiciones estudiadas, analizándolos de nuevo.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

TABLA I

Nº	Oxido N°	Anál. 1(*)	Tratamiento	Duración	Anál. 2	Nuevo N°	Diagr.
1	3	1,76/2,33	100-105 °C	35 días	1,47/1,25	3a	-
2	5	1,63/1,53	60 °C	25 días	1,56/1,24	5a	-
3	5	1,63/1,53	60 °C	35 días	1,55/1,25	5b	-
4	5b	1,55/1,25	100-105 °C	20 días	1,50/1,25	5c	863
5	5	1,63/1,53	T. amb. sobre SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> (*)	ca. 4 meses	1,61/1,40	5f	-
6	7	1,67/1,22	T. amb. sobre SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	3 meses	1,64/0,81	7a	-
7	7a	1,64/0,81	100-105 °C	3,5 meses	1,38/0,74	7b	1002
8	9	1,73/2,94	T. amb. sobre SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	20 días	1,66/1,08	9a	983
9	9a	1,66/1,08	50 °C	ca. 3 meses	1,55/1,05	9c	1034
10	11	1,70/1,60	T. amb. sobre SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	18 días	1,66/1,48	11a	-
11	11a	1,66/1,48	T. amb. sobre SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	3,5 meses	1,63/1,08	11d	-
12	11a	1,66/1,48	T. amb. sobre P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,5 meses	1,63/0,86	11e	1057

Al considerar esta tabla deben tenerse en cuenta los resultados de Binaghi, confirmados por el autor (ver números 1,4,8 y 10 de la tabla I): para intervalos de tiempo del orden de un mes, se llega a fórmulas próximas a ZnO<sub>1,66</sub> (Zn<sub>3</sub>O<sub>5</sub>) a temperatura ambiente y a ZnO<sub>1,50</sub> a 100 °C (Zn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Otro resultado muy importante se logró debido a que el Dr. Binaghi conservaba algunos óxidos de su trabajo, dos de los cuales, los n° 504 I y

(\*) El primer valor corresponde al O y el segundo al H<sub>2</sub>O, ambos para un átomo de Zn. En las demás tablas de este trabajo, las fórmulas figuran de la misma manera.

(\*\*\*) Temperatura ambiente.

1005, existían en cantidad suficiente para ser analizados. Estos óxidos habían sido conservados a temperatura ambiente durante cinco años, guardados en tubos con tapón de corcho, y se disponía de su análisis primitivo, que figura en (15). La tabla II muestra que la descomposición había proseguido por debajo de  $ZnO_{1,66}$ .

TABLA II

Nº	Oxido Nº	Anál. 1	Tratamiento	Duración	Anál. 2	Diagr.
1	504 I(*)	1,34(**)	Temp.amb.	5 años	1,61/1,35	1066
2	1005	1,32(**)	Temp.amb.	5 años	1,58/1,24	1013

Del examen de las tablas I y II resulta, en primer lugar, que el  $ZnO_{1,66}$  no sólo no es estable a 100 °C (De Forcrand, en (5), y Carrasco dicen llegar a él calentando  $Zn_4O_7$  hasta constancia de peso a esa temperatura), hecho ya indicado por Binaghi, que invariablemente llega a  $ZnO_{1,50}$  en esas condiciones, sino tampoco lo es a temperatura ambiente, como afirma éste último autor. Su aparición como límite de la descomposición a temperatura ambiente se debe, evidentemente, a que la velocidad de reacción es muy pequeña y, por lo tanto, la balanza indica una constancia de peso aparente, enmascarada además por las oscilaciones debidas a la hidratación. Es de notar a este respecto que en un lapso de 4 meses la variación encontrada es de sólo 0,02 o 0,03 átomos de O peroxídico por átomo de Zn (nº 5, 6, 11 y 12, tabla I) y en 5 años de 0,05 y 0,08, respectivamente, admitiendo como fórmula inicial  $ZnO_{1,66}$  para los óxidos 504 I y 1005 de Binaghi, ya que ésta debe haberse alcanzado al poco tiempo. Es evidente que la pequeñez de esta variación hace muy difícil su apreciación en lapsos del orden de un mes.

(\*) Obtenido haciendo actuar  $H_2O_2$  sobre  $OZn$  húmedo.

(\*\*) Sólo se dosó la relación O/Zn.

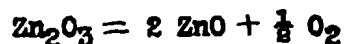
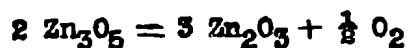


La afirmación de la no existencia del  $ZnO_{1,66}$  como fase estable en condiciones ambientes resulta confirmada y ampliada, como se verá, por los datos roentgenográficos y el análisis térmico diferencial. De todos modos, aún manteniendo la hipótesis de su existencia como especie química definida ( $Zn_3O_5$ ), la temperatura correspondiente a su transformación en el óxido siguiente a presión normal debe ser inferior a 20-30 °C.

En segundo lugar, la tabla I indica que el  $ZnO_{1,50}$  no es estable a 100 °C a presión normal, transformándose lentamente en ZnO. (En 6 se verá que los diagramas correspondientes a  $ZnO_x$  con  $x < 1,50$  presentan las líneas del ZnO). A temperaturas menores no se llega a esta composición en los intervalos de tiempo estudiados (5 años a temperatura ambiente, ca. 3 meses a 50 °C, 1 mes a 60 °C) pero, en cambio, se alcanzan valores muy próximos a ella en pocos días a 100 °C, prosiguiendo luego la descomposición con más lentitud.

#### 4. Estudio térmico

Esta parte del trabajo se emprendió con el objeto de determinar la existencia de los pasajes



y, de ser posible, medir la temperatura a que tienen lugar a presión normal. El resultado obtenido fue sorprendente al principio, cuando aún se suponía la existencia de ambas sustancias como especies químicas definidas, pero los datos de que se dispuso luego, a medida que se fue progresando en los aspectos químico y roentgenográfico del problema, permitieron interpretarlo.

Las experiencias efectuadas consistieron en seguir las transformaciones del sistema  $\text{ZnO}_{1,66} \cdot \text{nH}_2\text{O}$  realizando una calorimetría diferencial con aparato registrador y repetir luego el calentamiento con mayor cantidad de sustancia, ya que en calorimetría diferencial se trabaja con cantidades pequeñas, para controlar la composición. (\*)

##### a) Aparato y método

El aparato utilizado se ilustra en la figura 1. Consiste en un bloque de níquel en el cual existen tres cavidades cilíndricas (A, B y C) de aproximadamente 7 mm de diámetro y 10 mm de profundidad, de acuerdo con las técnicas conocidas. Un bloque idéntico, con orificios para el pasaje de los terminales de las termocuplas, cubre el anterior y protege su superficie superior del efecto directo del calor radiante del horno. En A se coloca el

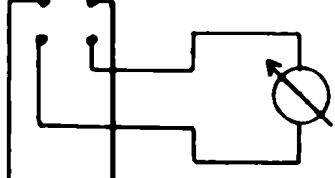
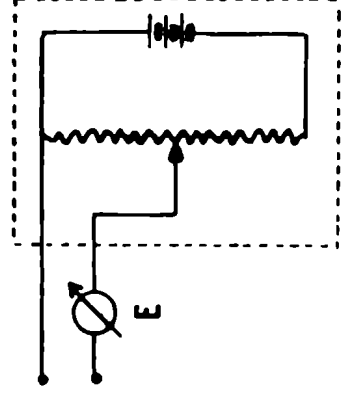
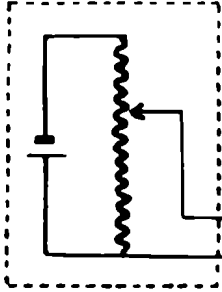
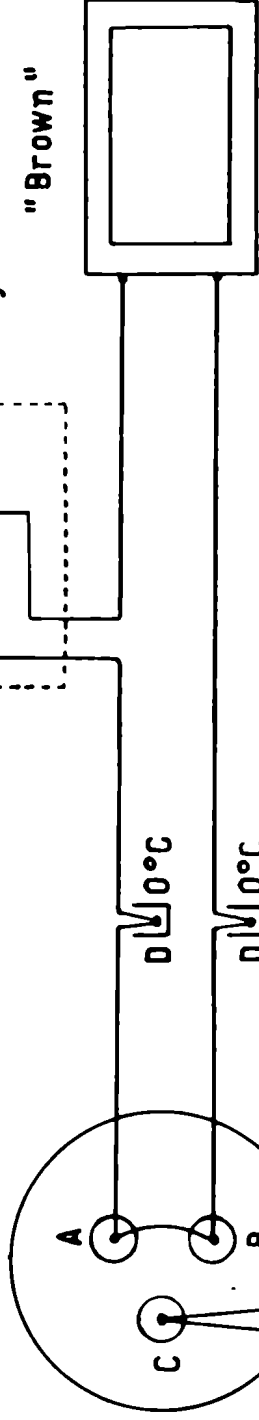
---

(\*) El método calorimétrico diferencial es original de H. Le Chatelier (Z. phys. Chem., 1, 396, 1887 y Bull. Soc. Fr. Mines., 10, 204, 1887) y ha recibido numerosas aplicaciones, en particular al estudio de minerales (cf. Kerr, Kulp y Hamilton, Differential thermal analysis of reference clay minerals specimens, Columbia Univ., N.Y., 1949, que contiene abundante bibliografía). Una aplicación al estudio de los hidratos del  $\text{SO}_4\text{Cu}$  puede verse en Taylor y Klug, J. Chem. Phys., 4, 601, 1936. Entre nosotros se ha aplicado para la diferenciación entre sales múltiples y mezclas de sales (E. E. Galleni, Estructura de la redocrosita ferrozincífera, Am. Min., 35, 562, 1950).

F.e.m. auxiliar para centrar el registrador

Cilindro portamuestra

Registrador electrónico "Brown"



Potenciómetro compensador

Milivoltímetro

FIGURA 1

sistema químico a estudiar y en B y C una sustancia en la cual no se producen transformaciones a las temperaturas de trabajo (en este caso se utilizó alúmina calcinada); además, en cada cavidad se encuentra la soldadura caliente de una termocupla de cromel-alumel cuya soldadura fría está en el baño de agua y hielo D.

Las soldaduras colocadas en A y B, conectadas en oposición, constituyen una termocupla diferencial y sus terminales van a un potenciómetro registrador de tipo electrónico donde aparece registrada la diferencia de f.e.m. La termocupla colocada en C se conecta indistintamente a un milivoltímetro o a un potenciómetro compensador para medir su f.e.m., por lo tanto, la temperatura del bloque que lleva la muestra. E es el aparato de cero del potenciómetro compensador.

La experiencia se realiza aumentando la temperatura del bloque a velocidad constante. Al producirse una transformación endotérmica o exotérmica en A, el efecto térmico altera el régimen de calentamiento de la soldadura correspondiente y la f.e.m. de la termocupla diferencial aparece en la curva trazada por el registrador en forma de un pico en uno u otro sentido. Es de notar que sólo se obtendrá una curva ideal, es decir, formada por una recta perfectamente horizontal en la cual aparezcan los picos debidos a las diferentes reacciones, cuando los calores específicos y las conductividades térmicas de la muestra en estudio y de la sustancia inerte utilizada como patrón se mantengan constantes; no siendo así, todo cambio en dichas magnitudes modificará la diferencia de temperatura entre las dos termocuplas y la línea de base cambiará de posición (si aquellas magnitudes vuelven a mantenerse constantes) o será una curva de pendiente lentamente variable si ellas varían lentamente.

Por otra parte, si la transformación no es instantánea se registrará a una

temperatura superior a la que se obtendría estudiándola en equilibrio, por un método estático, ya que en general el punto de equilibrio será sobrepasado antes de que se complete la reacción y el sistema se encontrará en condiciones de inestabilidad. En el caso de los hidroperóxidos de Zn ese efecto de corrimiento se ve agravado por la naturaleza de la reacción, pues la construcción del aparato impide que el  $O_2$  desprendido difunda rápidamente en la atmósfera y las descomposiciones se realizan, por lo tanto, a una presión de oxígeno mayor que la de la atmósfera.

De todos modos, la utilización del método como orientador dió un resultado suficientemente significativo para el fin buscado, que era la existencia o no existencia de puntos de transformación correspondientes a los distintos óxidos citados en la bibliografía.

#### b) Curvas obtenidas

Se trabajó con el óxido 9a, de composición  $ZnO_{1,66} \cdot 1,06H_2O$ , del cual se disponía en cantidad suficiente. Las curvas obtenidas para tres velocidades diferentes de calentamiento están representadas en la figura 2, en la cual la unidad de las ordenadas es arbitraria. Se ve en ellas que la posición del pico, característico de reacción exotérmica, es función de la velocidad de calentamiento, corriéndose hacia el lado de las temperaturas elevadas cuando mayor es esa velocidad y hacia el de las temperaturas bajas cuando se calienta más despacio. Nótese, además, que en ningún caso se observa más de un pico, como debería haberse observado si tuviesen lugar dos o más transformaciones.

La forma de estas curvas sugiere la siguiente interpretación, que está, por otra parte, de acuerdo con los resultados obtenidos en los demás métodos de estudio utilizados: en el sistema se produce una transformación continua hasta llegar a cierta composición; alcanzada ésta, la sustancia resul-

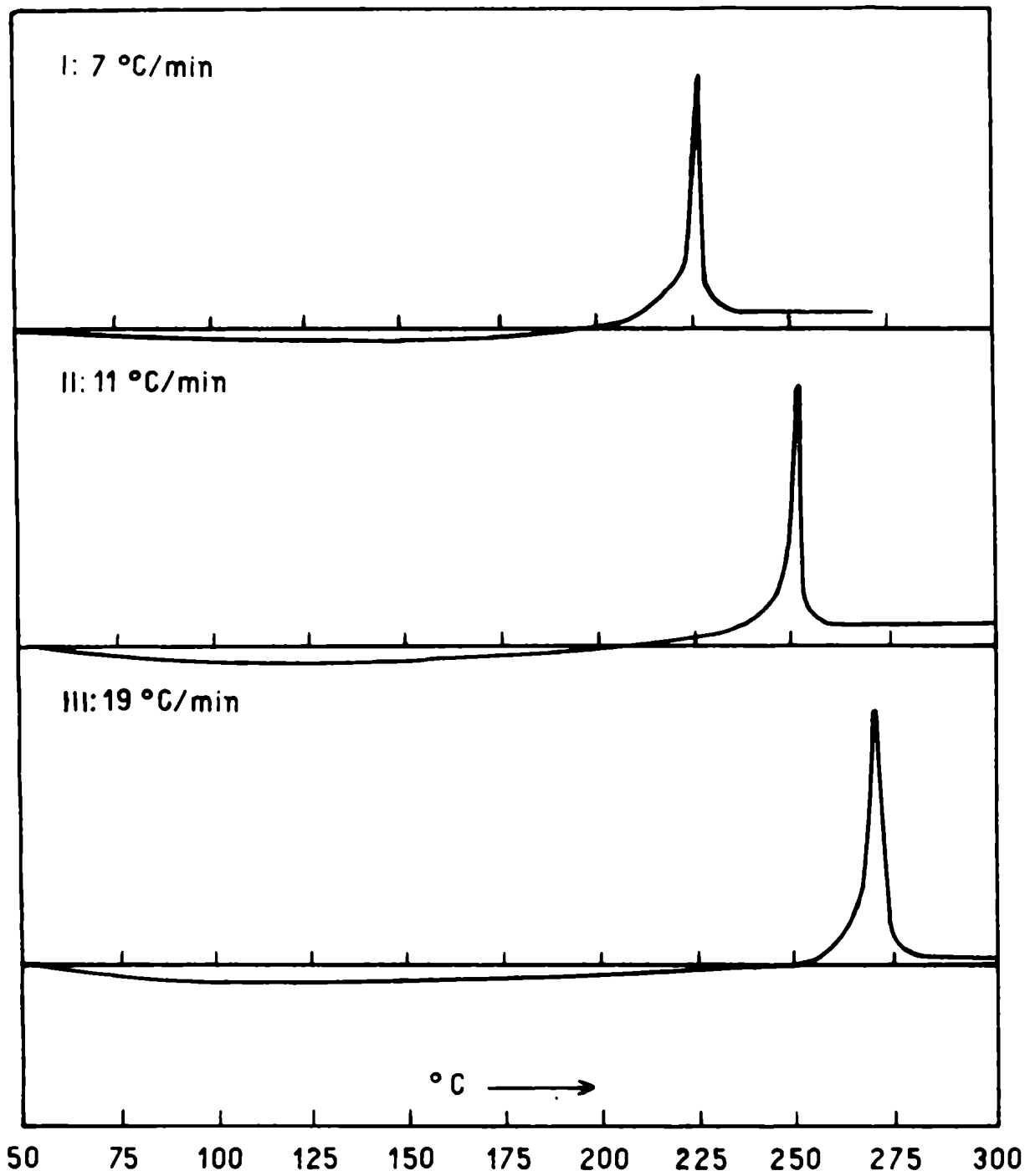


FIGURA 2

tante se transforma en otra mediante una reacción cuyo efecto térmico produce el pico. Sobre cuál es la sustancia que constituye el último término de la transformación continua, la curva no da información alguna. En cuanto a la transformación discontinua que le sigue, se comprueba que su resultado es ZnO efectuando un diagrama de rayos X con el producto que queda en la cavidad A del bloque de níquel al terminar el análisis térmico (diagramas 979 y 980).

La temperatura a que tiene lugar la última transformación no puede obtenerse a partir de las curvas; el criterio que se presenta como más lógico es observar la temperatura a la cual comienza el efecto exotérmico, pero se encuentra que ésta depende de la muestra utilizada, ya que en la parte anterior al pico se suma el efecto endotérmico de la deshidratación.

#### e) Experiencias de calentamiento en horno abierto

Estas experiencias se realizaron en base a los resultados del análisis térmico diferencial, con el objeto de intentar acotar la temperatura a que tiene lugar la última transformación a presión normal. Para ello se colocaron muestras del óxido 9a e de otro de composición idéntica e muy próxima en un horno eléctrico de resistencia e en una estufa y se analizaron luego de mantenerlas durante cierto lapso a determinadas temperaturas. Además, se obtuvieron los diagramas de rayos X correspondientes.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla III (ver página siguiente), y permiten fijar la temperatura de transición del último hidroperóxido en ZnO por debajo de 100 °C a presión normal, aunque ya a esa temperatura la velocidad de reacción es muy pequeña (experiencia 4 de la tabla). No puede asegurarse que esa temperatura de transformación esté comprendida entre 50 y 100 °C, pues aunque a 50 °C no se observó descomposición en tres meses aproximadamente (experiencia 5) cabe la posibilidad de que sea

TABLA III

Nº	Oxido Nº	Anál. 1	Tratamiento	Duración	Anál. 2	Nuevo Nº	Diagr.
1	9a	1,66/1,08	220 ± 10 °C	96 horas	1,00/0,59	9b	994
2	11a	1,66/1,48	170 ± 10 °C	94 horas	$O_p: 0,1 \%$ (*)	11b	999
3	11a	1,66/1,48	120 ± 6 °C	165 horas	1,37/0,78	11c	1016
4	7a	1,64/0,81	100 ± 5 °C	3,5 meses	1,38/0,74	7b	1002
5	9a	1,66/1,08	50 ± 2 °C	ca. 3 meses	1,55/1,05	9c	1034

observable en un lapso mayor(\*\*).

Los diagramas de rayos X indican que el último hidropéroxido es  $ZnO_{1,50}$ , pues las líneas de  $OZn$  comienzan a aparecer cuando se pasa por debajo de esta composición.

En resumen, el estudio térmico de los hidropéroxidos de Zn muestra que la variación de composición se realiza en forma continua, sin que se observen puntos de transición de un hidropéroxido en otro. A continuación de esta transformación continua tiene lugar una discontinua que, de acuerdo con los diagramas de rayos X, es del último hidropéroxido ( $ZnO_{1,50}$ ) en  $ZnO$ , la cual se realiza a una temperatura inferior a 100 °C a presión normal.

(\*) Sólo se determinó  $O$  peroxídico.

(\*\*) Son las experiencias 7 y 9 de la tabla I.



## 5. Medición de densidades

En forma paralela a las experiencias citadas en lo que antecede y particularmente con vistas al estudio de su estructura cristalográfica, se determinó la densidad de muchos de los óxidos con que se trabajó.

Las determinaciones se realizaron por piconometría, utilizando como líquido piconométrico  $\text{CCl}_4$  C.P. (Baker & Co.) redestilado, cuya acidez se controló periódicamente. Los valores de su densidad a distintas temperaturas se tomaron de International Critical Tables, la edición (1928), tomo III, pág. 28.

La primera dificultad encontrada se debió a las propiedades del líquido piconométrico, que es de calor específico pequeño, coeficiente de dilatación elevado y muy volátil. En realidad, el  $\text{CCl}_4$  se utilizó al principio del trabajo porque era el único líquido no miscible con agua de cuyo certificado de pureza se disponía, y se pensaba cambiarle más adelante, pero la técnica desarrollada posteriormente permitió seguir utilizándolo.

Otra dificultad, que es general en todas las determinaciones de densidad de sustancias finamente divididas, como los hidroperóxidos de Zn, se debe al aire retenido por éstas, que modifica en forma variable la cantidad de líquido desplazada en el piconómetro y provoca diferencias notables en las mediciones. Este inconveniente también se solucionó con la técnica utilizada, que se describe a continuación.

### a) Técnica

Se utilizan piconómetros pequeños, de aproximadamente 10 ml, provistos de tubo de enrase muy fino y capuchón esmerilado. El piconómetro se llena con  $\text{CCl}_4$ , se termostatiza en baño de aire rodeado de agua y se enrasa desde afuera, con ayuda de una lupa, introduciendo capilares muy delgados por el tubo para retirar el exceso de líquido. Una vez enrasado se tapa y se pasa ense-

guida a un recipiente especial con tapa esmerilada y envaselinada, pesando el conjunto(\*). Se retira entonces parte del líquido y se pasa el sólido pesado al picnómetro, pero antes de volver a llenar éste totalmente se centrifuga a alta velocidad durante varios minutos, con lo que el aire retenido (y el O proveniente de la descomposición, si se trata de un óxido rico en O peroxídico) se desprende del polvo. Se vuelve a enrasar en el mismo baño de aire y se pesa.

Mediante esta técnica se obtuvieron, en general, valores que diferían en menos del 2-3 % para varias determinaciones efectuadas con una misma sustancia.

#### b) Resultados

Los resultados obtenidos se han representado en el gráfico de la figura 3. El error ha sido estimado en forma aproximada, en base a mediciones efectuadas por duplicado o triplicado. El número que figura al lado de cada valor es la cantidad de agua contenida en el hidroperóxido (en moles por átomo gramo de Zn).

Una primera observación con respecto a estos datos es la siguiente: el agua, presente en la sustancia en cantidad variable, modifica la densidad de ésta, como es lógico, pero no considerablemente (compárense, por ejemplo, los dos valores representados para  $ZnO_{1,66}$ , en que un aumento del 50 %, aproximadamente, en el agua, modifica la densidad sólo en un 5 %). Además, varios de los óxidos contienen muy aproximadamente la misma cantidad de agua de composición por átomo de Zn, siendo, por lo tanto, compara-

---

(\*) En las experiencias previas de control, tres enrasos efectuados a igual temperatura dieron los valores 15,7004, 15,7003 y 15,7004 g, ampliamente satisfactorios si se considera que las determinaciones se efectuaron pesando generalmente cantidades de hidroperóxido del orden de 0,5 g (menos del 0,5 % de diferencia). La pérdida de peso resultó del orden de 3-4 mg por hora.

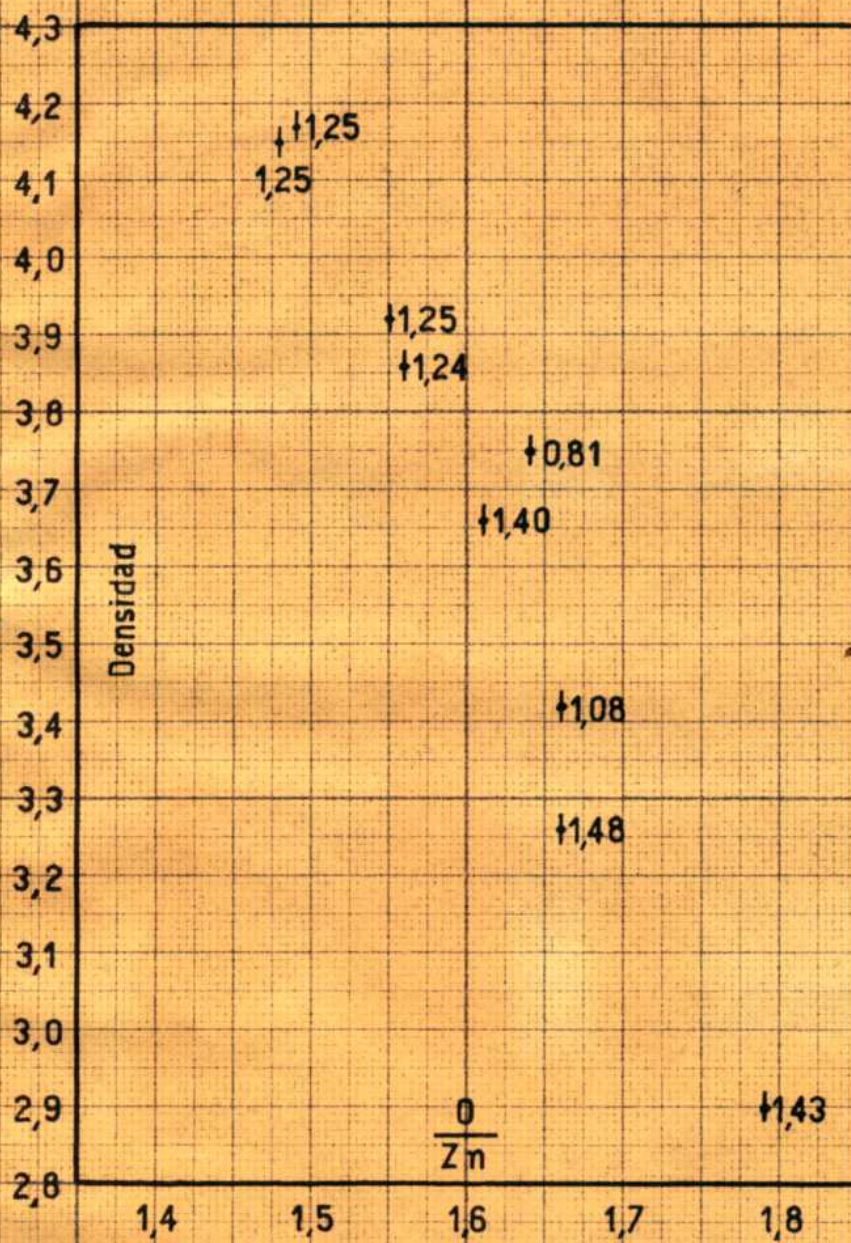


FIGURA 3

bles los valores de sus densidades, a pesar de la objeción que podría suscitar su variación con el grado de hidratación.

En general, las densidades están comprendidas aproximadamente entre 2,9 y 4,2 para los hidroperóxidos de contenido de O peroxídico variable entre 0,8 y 0,5, todos los cuales, como se verá en 6, dan diagrama de rayos X único e igual. Nótese, además, que las densidades correspondientes a las distintas fórmulas aumentan al disminuir el contenido de O.

## 6. Estudio roentgenográfico

Durante el trabajo se obtuvieron diagramas de rayos X de hidroperóxidos de distintas fórmulas y se siguieron sus transformaciones mediante el mismo recurso, en forma paralela a los análisis y las mediciones de densidad. Se utilizó para ello generalmente la cámara Debye-Seeman (de 28,85 mm de radio) del Instituto de Física de esta Facultad, aunque algunos diagramas se obtuvieron en las cámaras Universal (de 5,00 cm de radio) y Hull-Debye (de 7,16 cm de radio) del mismo Instituto. En la tabla IV dichas cámaras figuran con las abreviaturas DS, U y HD, respectivamente.

Los diagramas obtenidos figuran en la tabla IV (ver página siguiente).

Además, en la interpretación posterior se utilizaron también los diagramas n° 130 ( $ZnO_{1,83}$ ) y 184 (peróxido de Zn preparado con "Zn-dust") obtenidos durante el trabajo de Binaghi.

En primer lugar, y como hiciera ya notar Binaghi (15) y en parte Moles (16), los diagramas de los hidroperóxidos (fig. 4) son todos semejantes y característicos de una especie química distinta del  $OZn$  (fig. 5) y del  $(HO)_2Zn$  (fig. 6) que pertenecen, respectivamente, a los sistemas hexagonal y rómbico (cf. R.Wyckoff, Crystal Structures, New York, 1948). Las líneas que aparecen en todos los diagramas de hidroperóxido son cuatro, aunque a veces se encuentran algunas más de menor intensidad, según el proceso a que se haya sometido la sustancia y las modificaciones del método de preparación; en la figura 4, por ejemplo, además de las cuatro líneas citadas que son, contando a partir del centro del diagrama, las 2a., 3a., 4a., y 5a. de dicha figura, se distinguen otras cinco más débiles, una anterior a la 2a. y cuatro posteriores a la 5a.

Los espaciados correspondientes a estas nueve líneas cumplen la relación (ver tabla V):

TABLA IV

A Diagrama cúbico (hidroperóxido)  
B Diagrama hexagonal (OZn).

N°	Diagr. N°	Cdm.	Radiac.	Oxido N°	Características	Resultado
1	790	HD	Co K <sub>α</sub>	2a	1,66/1,30	A
2	818	DS	Co K <sub>α</sub>	2°	(V. pág. 6)	A
3	820	DS	Co K <sub>α</sub>	2"	(V. pág. 6)	A
4	852	DS	Co K <sub>α</sub>	5b	1,55/1,25	A
5	863	DS	Co K <sub>α</sub>	5c	1,50/1,25	A
6	918	U	Co K <sub>α</sub>	7a	1,64/0,81	A
7	974	DS	Co K <sub>α</sub>	10	(V. pág. 6)	A
8	979	DS	Co K <sub>α</sub>	9a'	Res.anál.térm.	B
9	980	DS	Co K <sub>α</sub>	9a"	Res.anál.térm.	B
10	983	DS	Co K <sub>α</sub>	9a	1,66/1,08	A
11	986	DS	Co K <sub>α</sub>	11	(V. pág. 6)	A
12	994	DS	Co K <sub>α</sub>	9b	1,00/0,59	B
13	999	DS	Co K <sub>α</sub>	11b	O <sub>p</sub> :0,1 %(*)	B
14	1002	HD	Co K <sub>α</sub>	7b	1,38/0,74	A + B
15	1010	DS	Co K <sub>α</sub>	-	(HO) <sub>2</sub> Zn	-
16	1013	DS	Co K <sub>α</sub>	1005	(V.tabla II,pág.11)	A
17	1016	DS	Co K <sub>α</sub>	11c	1,37/0,78	A + B
18	1034	DS	Co K <sub>α</sub>	9c	1,55/1,05	A
19	1057	DS	Cu K <sub>α</sub>	11c	1,63/0,86	A
20	1062	DS	Cu K <sub>α</sub>	-	OZn	B
21	1063	DS	Cu K <sub>α</sub>	-	(HO) <sub>2</sub> Zn	-
22	1066	DS	Cu K <sub>α</sub>	504 I	(V.tabla II,pág.11)	A

(\*) Sólo se determinó O peróxido.

3,13 : 1,67 : 1,41 : 1,00 : 0,85 : 0,71 : 0,65 : 0,58 : 0,55  
 que se ha calculado tomando como unidad el espaciado correspondiente a la  
 línea 220 por ser éste uno de los que pueden determinarse más exactamente  
 en los diagramas. Estos valores están en excelente coincidencia con

2,82 : 1,63 : 1,41 : 1,00 : 0,85 : 0,71 : 0,65 : 0,58 : 0,54

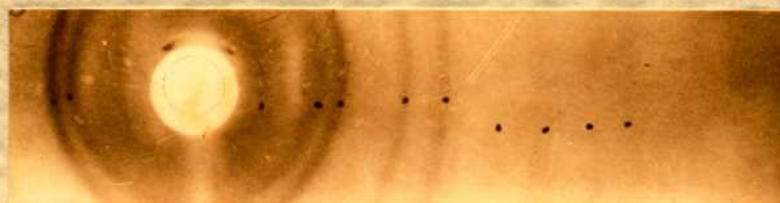


Fig. 4.- Diagrama 1057:  $ZnO_{1,63} \cdot 0,86H_2O$  (óxido 11e).



Fig. 5.- Diagrama 1062:  $OZn$ .

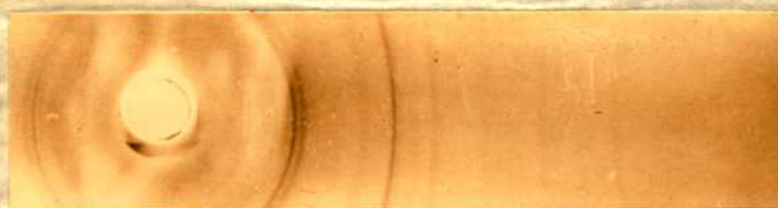


Fig. 6.- Diagrama 1063:  $(HO)_2Zn$ .

que son proporcionales a

$$\frac{1}{\sqrt{1}} : \frac{1}{\sqrt{3}} : \frac{1}{\sqrt{4}} : \frac{1}{\sqrt{9}} : \frac{1}{\sqrt{11}} : \frac{1}{\sqrt{16}} : \frac{1}{\sqrt{19}} : \frac{1}{\sqrt{24}} : \frac{1}{\sqrt{27}}$$

es decir, a los valores

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

con  $a =$  constante y  $hkl$  igual, respectivamente, a 100, 111, 200, 220, 311,

400, 331, 422 y 533 (o 511). Se trata, por lo tanto, de una estructura cúbica de caras centradas, siendo la arista del cubo elemental de  $a = 4,86 \text{ \AA}$ . Comparándolo con el diagrama del  $\text{ClNa}$  (ver, por ejemplo, Bunn, Chemical Crystallography, Oxford, 1946, fig. 150) se encuentra que faltan las reflexiones 222 y 430 y hay diferencias en las intensidades de otras; además, aparece, si bien débilmente, la línea correspondiente a 100, que debiera extinguirse, como es sabido, en una malla de caras centradas perfecta. Estas características del diagrama deberían permitir ubicar los  $\text{O}$ , ya que la parte más importante de las intensidades difractadas debe corresponder al  $\text{Zn}$ , de mayor factor atómico que el  $\text{O}$ ; sin embargo, como se verá, no ha sido posible llegar a ninguna estructura plausible.

La medición de las distancias en el diagrama y el cálculo consiguiente de los espaciados de la red se presenta dificultada por el ancho de las líneas y su carácter difuso. En general, la determinación del máximo de ennegrecimiento resultó estar afectada, en aproximaciones hechas sobre distintos diagramas, de un error del orden de  $0,25 \text{ mm}$  para el semicírculo (1) de Bragg en los diagramas  $\text{DS}$ , que fueron los más usados. Este corresponde ( $K_{\text{cámara}} = 1$ ) a  $15'$  en el ángulo  $\theta$  de la fórmula de Bragg

$$d = \frac{a\lambda}{2 \sin \theta}$$

y el error de los espaciados resulta del orden de  $0,04$ ,  $0,03$ ,  $0,01$  y  $0,01 \text{ \AA}$ , respectivamente, para las cuatro líneas principales (111, 200, 220, 311).

Los valores encontrados para los espaciados figuran en la tabla V, que se da en la página siguiente. En cuanto al  $\text{OZn}$  y el  $(\text{HO})_2\text{Zn}$ , los espaciados que resultan de sus diagramas (figs. 5 y 6, respectivamente) son los siguientes: (no se han calculado los índices correspondientes a cada línea):

$\text{OZn}$ : 2,81 - 2,61 - 2,46 - 1,91 - 1,61 - 1,47 - 1,38 - 1,35.

$(\text{HO})_2\text{Zn}$ : 3,50 - 3,32 - 3,15 - 2,81 - 2,67 - 2,49 - 1,95 - 1,77 - 1,56 -



TABLA V

N°	Diagr. N°	hkl								
		100	111	200	220	311	400	331	422	333(*)
1	130(**)	-	2,78	2,38	1,72	1,45	-	-	-	-
2	184(**)	-	2,78	2,39	1,71	1,46	-	1,12	0,99	0,94
3	818	-	2,80	2,41	1,70	1,47	-	-	-	-
4	820	-	2,78	2,40	1,70	1,47	-	-	-	-
5	852	-	2,78	2,39	1,70	1,46	-	-	-	-
6	863	-	2,78	2,39	1,71	1,45	-	-	-	-
7	918	-	2,76	2,42	1,70	1,47	-	-	-	-
8	974	-	2,80	2,39	1,71	1,46	-	1,12	0,99	0,94
9	983	-	2,81	2,41	1,70	1,47	-	-	-	-
10	1002(***)	-	2,79	-	1,71	1,46	-	-	-	-
11	1013	-	2,78	2,41	1,71	1,46	-	-	-	-
12	1034	-	2,79	2,41	1,70	1,46	-	-	-	-
13	1057	5,35	2,80	2,42	1,71	1,46	1,21	1,11	0,99	0,94

1,35 - 1,16 - 1,02 - 0,91.

El examen de la tabla V indica que, dentro del error experimental debido a la naturaleza de los datos (líneas anchas y difusas), todos los diagramas examinados son iguales no sólo en la disposición general de sus líneas

(\*) La misma línea corresponde a la reflexión 511.

(\*\*) Estos diagramas fueron obtenidos, como se dijo en la pág. 24, durante el trabajo de Binaghi. Sus características son las que se dan a continuación.

Diagrama 130:  $ZnO_{1,93}$  (no se dosó agua); cám.: DS; rad.: Cu K .

Diagrama 184: Peróxido de Zn preparado con "Zn-dust" (no hay análisis); cám.: U; rad.: Cu K .

(\*\*\*) Este diagrama presenta, además, las líneas del ZnO.

sino en el valor de los espaciados<sup>(\*)</sup>). Desde el punto de vista reentgenográfico, por lo tanto, todos los compuestos estudiados son una sola sustancia, ya que presentan el mismo diagrama de rayos X con los mismos espaciados, sin que se observen corrimientos de líneas al variar la composición. Este hecho, que corrobora el resultado del análisis térmico diferencial, es de gran importancia para la interpretación posterior.

Finalmente, y a pesar de los defectos de los diagramas, se intentó una interpretación detallada de la estructura, para lo cual se midieron las intensidades de las diferentes líneas por medio de un microfotómetro registrador Leeds & Northrup. El resultado de estas mediciones no fué suficiente, sin embargo, para permitir encarar con seguridad el problema, que por ahora sólo debe considerarse planteado.

---

(\*) Es de notar, a este respecto, que por la misma fórmula de Bragg la igualdad de los diagramas debe decidirse en base a las líneas alejadas del centro, para las cuales el error experimental es menor por la menor incidencia de  $\Delta l$  en  $\theta$ .

### C. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

Los datos experimentales obtenidos durante el trabajo indican que las sustancias denominadas genéricamente en la bibliografía "peróxidos de Zn" son de estructura idéntica y celda elemental de igual tamaño, no habiéndose permitido ninguna de las experiencias realizadas comprobar una particularidad correspondiente a una composición cuantitativa determinada que autorizase a identificarla con una especie química definida; por el contrario, y con excepción del  $\text{ZnO}_{1,50}$ , a partir del cual la descomposición lleva a una nueva fase (OZn hexagonal), se encuentra que la mayor parte de las fórmulas dadas en los trabajos anteriores como representando sistemas estables en determinadas condiciones corresponden, en realidad, a estados en los cuales prosigue, aunque muy lentamente, la descomposición.

Estos hechos pueden explicarse si se considera a los hidropéroxidos como una fase única de composición variable entre ca.  $\text{ZnO}_2$  y  $\text{ZnO}_{1,50}$  en la cual ninguna de las composiciones presenta características de discontinuidad que permitan considerarla como un compuesto químico en el sentido de la ley de Proust(\*). Fenómenos de este tipo no son raros en la química de los cuerpos sólidos: se trata de especies químicas de composición variable, que no cumplen la ley de las proporciones constantes y han sido llamadas, a propuesta de Kurnakow (Z. anorg. Chem., 98, 109, 1914), "bertolidas", por oposición a las especies químicas clásicas o "daltonidas". Un conocido ejemplo es el de los óxidos magnéticos del Fe, en que la variación de propieda-

---

(\*) En rigor, las experiencias efectuadas sólo permiten afirmar esto para composiciones variables entre  $\text{ZnO}_{1,66}$  y  $\text{ZnO}_{1,50}$ , ya que no se han efectuado análisis térmicos con óxidos de mayor contenido de O, pero la evidencia de los diagramas de rayos X sugiere que la aserción es válida hasta ca.  $\text{ZnO}_2$  (o  $\text{ZnO}_2$ , si se demuestra que éste existe).

des se realiza en forma continua entre  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{FeO}_{1,33}$ ) y  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sin alteración de la estructura cúbica (sólo hay un pequeño corrimiento del parámetro, también continuo)(\*).

El caso de las sustancias estudiadas en este trabajo es análogo: igual estructura para todas, idéntico tamaño de la celda elemental (a menos de los errores experimentales de la determinación de parámetros) y ausencia de discontinuidades que caractericen compuestos definidos. Por lo tanto, parece lógico considerarlas como una sola sustancia de composición variable, el hidropéroxido de Zn.

Establecido este, resulta de interés estudiar de qué manera se realiza dicha variación de composición sin modificación de estructura ni de dimensiones. Como es sabido, se presentan tres posibilidades:

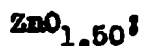
- a) aparición de lugares vacíos en la red de uno de los iones (compuestos no estequiométricos por defecte);
- b) inclusión de iones en los intersticios de la red (compuestos no estequiométricos intersticiales);
- c) sustitución de iones de un signo por iones del otro (compuestos no estequiométricos de sustitución).

En el caso del hidropéroxido de Zn, como se vió en 5, las densidades aumentan al disminuir el contenido de O. Este hecho reduce los tres casos anteriores a los siguientes:

- a) aparición de lugares vacíos en la red de los Zn, que aumentan en el sentido  $\text{ZnO}_{1,50} \rightarrow \text{ZnO}_2$  (ca.);
- b) iones Zn intersticiales en cantidad creciente al pasar de  $\text{ZnO}_2$  (ca.) a

---

(\*) Cf. G.Hégg, Z. phys. Chem., 222, 95, 1935, y E. Verwey, Z. Krist., 91, 65, 1935. Una exposición general del problema figura en A.F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Oxford, 1946, pág. 159 y sig. y en C.W. Bunn, Chemical Crystallography, Oxford, 1946, pág. 333, lugares donde se citan además otros ejemplos.



c) sustitución de iones Zn por iones O cada vez mayor en el sentido



La decisión entre estas tres posibilidades no ha podido lograrse. El problema se ha encarado intentando comparar las conductividades iónicas correspondientes a distintas fórmulas, que debe aumentar en a), disminuir en b) y mantenerse constante en c), respectivamente, al crecer el contenido de O, pero las experiencias realizadas se han visto dificultadas por la presencia de agua, que modifica mucho la conductividad, no habiéndose obtenido, hasta el momento de escribir este trabajo, conclusiones significativas. Desde otro punto de vista, los valores medidos de las densidades concuerdan con los calculados para una estructura tipo ClNa en la hipótesis a) para las composiciones próximas a  $\text{ZnO}_{1,66}$  y en la b) para las próximas a  $\text{ZnO}_{1,50}$ , pero en esta estructura la distancia entre los átomos de O resulta excesiva para explicar las propiedades químicas, que exigen la existencia, en la red, de pares de O a 1,36 Å. (enlace peróxido).

Otro aspecto importante que también requiere estudio ulterior es la estabilidad del hidropéroxido, pues no ha sido establecido si la transformación continua es una sucesión de estados de equilibrio en que todas las fórmulas posibles pueden encontrarse en equilibrio termodinámico en determinadas condiciones, si, en cambio, la única que tiene esta propiedad es la última ( $\text{ZnO}_{1,50}$ ) y las demás van a ella en forma irreversible, o si, finalmente, ésta tampoco constituye un sistema en equilibrio termodinámico respecto de la transformación en  $\text{ZnO} + \text{O}_2$ . Esta cuestión tiene antecedentes bibliográficos en un trabajo de Erdenbrecher (Z.anorg.Chem., 131, 119, 1923) y en (15), donde se citan experiencias efectuadas para determinar las curvas de tensión de  $\text{O}_2$  de péroxidos de distinta composición, pero en ambos casos se trata

de experiencias aisladas, sin valor general. La cuestión podría encararse, por ejemplo, midiendo la variación de energía libre que tiene lugar en la transformación de hidropéroxido en  $ZnO$  a distintas temperaturas.

Todos estos problemas constituyen otros tantos programas de trabajo.

En definitiva, los datos de que se dispone en la actualidad pueden interpretarse admitiendo que el hidropéroxido de  $Zn$  es una sustancia heterogénea, de composición variable entre ca.  $ZnO_2$  y  $ZnO_{1,50}$ , pero no permiten clasificarlo dentro de las diferentes posibilidades que se presentan para estas sustancias ni, tampoco, decidir si se trata o no de un sistema en equilibrio termodinámico.

#### D. CONCLUSIONES FINALES

En el presente trabajo se han estudiado los óxidos superiores de Zn mediante la aplicación de métodos químicos, de calorimetría diferencial y roentgenográficos, llegándose a las siguientes conclusiones experimentales:

1) El  $ZnO_{1,66}$  ( $Zn_3O_5$ ) hidratado no existe como especie química definida a temperatura ambiente y presión normal.

2) La variación de composición que tiene lugar en el sistema químico estudiado se realiza en forma continua entre las fórmulas  $ZnO_{1,66}$  y  $ZnO_{1,50}$ , sin soluciones en esta continuidad que permitan identificar compuestos químicos en el sentido de la ley de Proust.

3) La transformación de  $ZnO_{1,50}$  en  $ZnO + O_2$  es, en cambio, discontinua, con cambio de fase, y tiene lugar, a presión normal, a una temperatura inferior a 100 °C. La velocidad de reacción en estas condiciones es muy pequeña.

4) Las densidades correspondientes a las distintas composiciones aumentan al disminuir el contenido de O.

5) La estructura cúbica de caras centradas se mantiene a lo largo de toda la serie  $ZnO_2$ (ca.)  $\rightarrow$   $ZnO_{1,50}$ , sin modificarse el tamaño de la celda elemental.

6) Los óxidos de  $0 < 1,50$  átomos por átomo de Zn presentan diagrama doble en el cual se encuentran, además de las líneas correspondientes a la estructura cúbica de caras centradas, las correspondientes al  $OZn$  (hexagonal).

En base a estos resultados, se propone considerar al grupo de sustancias denominadas genéricamente en la bibliografía "peróxidos de Zn" como una única sustancia bertolida, el hidroperóxido de Zn, de composición variable entre  $ca. ZnO_2 \cdot nH_2O$  y  $ZnO_{1,50} \cdot nH_2O$  y grado de hidratación mal definido.



# CONICITA

## BIBLIOGRAFIA

**Nota:** Se citan sólo las comunicaciones de importancia, que se consultarán en sus fuentes originales o en microfilms (excepto los trabajos 8, 11, 12 y 13, de los cuales sólo se dispuso de los "abstracts"). Una lista más completa figura en el trabajo de Binaghi (15), a la que habría que añadir, para agotar la bibliografía, gran número de informes sobre las propiedades médicas del compuesto estudiado y algunos sobre su preparación industrial. Los trabajos que no se refieren específicamente al hidropéroxido de Zn pero que han sido consultados para aclarar métodos de estudio o interpretaciones se citan en el texto.

- (1) Haas, R., Ber., 17, 2249 (1884).
- (2) Kuriloff, B.B., J. Russ. Ges., 22, 180 (1890).
- (3) Kuriloff, B.B., Chem. Ztg., 14, 114 (1890).
- (4) Kuriloff, B.B., Ann. Chim. Phys., (6) 23, 429 (1891).
- (5) De Ferriand, Compt. Rend., 134, 601 (1902).
- (6) De Ferriand, Compt. Rend., 135, 103 (1902).
- (7) De Ferriand, Ann. Chim. Phys., (7) 27, 26 (1902).
- (8) Eijkman, J.F., Chem. Weekbl., 2, 259 (1905). (Chem. Zentr., 1905, I, 1628).
- (9) Carrasco, O., Gazz., 41, 16 (1911).
- (10) Hbler, E. y Krause, R.L., Z. anorg. Chem., 71, 150 (1911).
- (11) Riesenfeld, E.H. y Hettebehn, W., Z. anorg. Chem., 90, 150 (1914). (C.A., 9, 1018).
- (12) Sjöström, F.W., Z. anorg. Chem., 100, 237 (1917). (C.A., 12, 570).
- (13) Sjöström, F.W., Schweiz. Apoth. Ztg., 55, 237 (1917). (C.A., 11, 2532).
- (14) Guy Cogné, Compt. Rend., 206, 1119 (1938).
- (15) Binaghi, R.A., Tesis doctoral, Fac. de C. Ex., Fís. y Nat., Bs. As. (1946).
- (16) Moles, E., Rev. Iphys, 1, n° 2 (1947).