

## Tesis de Posgrado

# Sobre la estructura del monóxido de platino anhidro

Gotzulsky de Pena, Rosa

1951

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:**

Gotzulsky de Pena, Rosa. (1951). Sobre la estructura del monóxido de platino anhidro. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0669\\_GotzulskydePena.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0669_GotzulskydePena.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Gotzulsky de Pena, Rosa. "Sobre la estructura del monóxido de platino anhidro". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1951.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0669\\_GotzulskydePena.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0669_GotzulskydePena.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FISICAS Y NATURALES  
DOCTORADO EN QUIMICA

---

T.  
29

SOBRE LA ESTRUCTURA DEL MONOXIDO  
DE PLATINO ANHIDRO

Trabajo presentado para optar al título de Doctora en Química

p o r

ROSA GOTZULSKY de PENNA

*Tesis: 609*

AÑO  
1951

### Nuestro agradecimiento

al Ing. Ernesto E. Galloni, por la valiosa colaboración en la obtención de numerosos diagramas, así como al interés demostrado a lo largo de todo este trabajo.

al Dr. Rodolfo H. Busch, por la dirección de este trabajo y por los consejos a que tuvimos que recurrir a cada momento.

## SOBRE LA ESTRUCTURA DEL MONOXIDO DE PLATINO ANHIDRO

### 1° Introducción

El hidrato del monóxido de platino,  $PtO, xH_2O$ , se conoce desde los tiempos de Berzelius(1). Experiencias de L. Wohler y Frey (2) mostraron que en ciertas condiciones se lo puede deshidratar casi completamente. Tanto Berzelius como Wohler y Frey lo prepararon por vía húmeda: precipitación de una solución de ácido cloroplatinoso o de cloroplatinato de potasio con hidróxido de sodio. Se obtiene así el óxido hidratado que según Wöhler y Frey es fácilmente oxidado por el aire, pero puede ser desecado en atmósfera de anhídrido carbónico.

También parece haber sido obtenido por síntesis el  $PtO$ . Grandjean y Laffitte(3) calientan platino en atmósfera de oxígeno a  $420-440^{\circ} C$  y  $P_{O_2} = 8 - 8,5$  atmósferas durante 24 horas, obteniendo en estas condiciones una sustancia fácilmente soluble en agua regia, de color negro, que responde exactamente a la fórmula  $PtO$ . Trabajando exactamente a  $440^{\circ} C$  y  $P_{O_2} = 130$  atmósferas obtienen  $PtO_2$  insoluble en agua regia.

# Platina

Las experiencias de Grandjean y Laffitte fueron repetidas por Baroni(4), confirmando completamente los resultados gravimétricos, pero un estudio roentgenográfico de los productos obtenidos reveló sólo las líneas de Pt. Este resultado llevó a Baroni a la conclusión de que los óxidos preparados por Laffitte y Grandjean no son combinaciones químicas sino productos de absorción.

En el caso del PtO serían átomos de oxígeno absorbidos y en el del PtO<sub>2</sub> moléculas.

La comparación de las propiedades indicadas por Laffitte y Grandjean, por una parte y Wöhler y Frey por otra, muestra que difícilmente puede tratarse de la misma sustancia, ya que el producto obtenido por Wöhler es insoluble en agua regia, siendo el descrito por estos últimos fácilmente soluble. Además Wöhler y Frey toman precauciones extraordinarias para evitar la oxidación del PtO en frío, mientras que según los autores franceses debe calentarse a 440° y 8-9 atmósferas para obtenerlo a partir del Pt y sólo se lo consigue oxidar elevando la presión de oxígeno a 130 atmósferas.

Análogas contradicciones se hallan si se estudia prácticamente cualquiera de las propiedades atribuidas al PtO anhidro. Según Wöhler (5) se descompone a 400°C según Laffitte y Grandjean (3) a 560°C.

El comportamiento de este óxido al ser calentado llevó a Wöhler(2) a la convicción de que se producen a partir de él soluciones sólidas del monóxido de platino, que tendrán tensión de oxígeno muy baja. En el mismo trabajo Wöhler llega a la conclusión de que la descomposición de  $PtO_2$  y Pt.

La estructura del monóxido de Pt está detalladamente descrita en un trabajo de Moore y Pauling (6). Sin embargo la muestra empleada por estos autores para su estudio muy probablemente no era monóxido de Pt. Los resultados se fundan en la esperada analogía del PtO con el  $PbO$ , careciendo por lo demás de fundamento experimental. En un trabajo realizado hace algunos años en esta facultad(7) sobre la descomposición térmica del  $PtO_2$ , el PtO no fue hallado entre los productos de descomposición.-

Como consecuencia de las contradicciones enunciadas brevemente, se explica que el PtO figure como de dudosa existencia en la 8ª edición de la Enciclopedia de Gmelin(8).

## 2.- Propósito

El propósito del presente trabajo fué el de estudiar la existencia y en caso posible la estructura cristalina del monóxido de platino anhidro.

Para ello se ofrecían dos caminos diferentes:

- a) la vía húmeda, siguiendo a Berzelius, Wöhler y Martin, Wöhler y Frey, etc.
- b) la síntesis siguiendo a Wöhler (5) Laffitte y Grandjean etc.

————— • —————

### 3.- Experimental

#### Métodos de obtención ensayos

##### a) Purificación de Pt

El platino empleado en nuestras experiencias fué previamente purificado para eliminar algunas impurezas habituales como Pa, Rh, Ir que acompañan al Pt que se vende en el comercio como puro. El método empleado se debe a Wicher (9) y Gilchrist (10) y consiste en lo siguiente:

Cuando se ataca el Pt con agua regia, se forman los cloruros del Pt y de sus impurezas. Si la solución resultante se alcaliniza con  $\text{CO}_3\text{HNa}$  precipitan los óxidos hidratados de las impurezas solamente. Estos óxidos no seimentan bien y no pueden separarse por filtración.-

La seimentación y filtración es posible si a la solución ligeramente ácida se agrega  $\text{BrO}_3\text{Na}$  hasta oxidar al Pa, Rh e Ir y se efectúa luego la alcalinización.-

Según Gilchrist el pH óptimo para precipitar las impurezas es para el

Pa: 6

Rh: 6

Ir: 4 - 6

Para controlar el pH se emplea un indicador externo ya que

Debido al  $\text{BrO}_3\text{Na}$  y a la coloración de la solución hacen imposible el uso del indicador interno.

Como tal puede utilizarse el bromo cresol púrpura que pasa de amarillo a violeta a pH 6,3.

Con este método a partir de Pt de 99 % de pureza se ha obtenido Pt de composición 99.995 % (9). La pureza se controla con una termocupla con el Pt purificado y platino puro estándar (10).

La técnica que hemos utilizado es la siguiente: se disuelve el Pt en agua regia. La solución se evapora hasta residuo húmedo y se agregan varias veces 5 ml de HCl concentrado hasta eliminar los compuestos nitrosos evaporando la solución hasta residuo húmedo después de cada agregado de HCl. El  $\text{PtCl}_6\text{H}_2$  formado se trata con la cantidad estequiométrica de  $\text{ClNa}$  para formar  $\text{Cl}_6\text{Pt Na}_2$  y la solución se evapora a sequedad.

Se agregan 5 ml. de HCl, se diluye a 300 ml., se calienta a ebullición y se agregan 20 ml. de solución al 10 % de  $\text{BrO}_3\text{Na}$  filtrada y solución al 10 % de  $\text{CO}_3\text{HNa}$  hasta aparición de color oscuro que indicará la formación de un precipitado permanente. Se continúa agregando solución de  $\text{CO}_3\text{HNa}$  hasta que la solución tenga un pH de 6,3, lo cual se controla con el bromo cresol púrpura empleado como indicador externo.

Habiendo ajustado el pH se agregan 10 ml. más de solución de  $\text{BrO}_3\text{Na}$  y se hierve durante 25 minutos, al cabo de los cuales se

vuelve a controlar el pH y se lo ajusta en caso necesario. La solución se deja enfriar depositándose rápidamente un precipitado que contiene las impurezas quedando el Pt en el líquido anaranjado que sobrenada. El precipitado se separa por filtración y la solución se lleva a residuo húmedo destruyéndose el exceso de  $\text{BrO}_3\text{Na}$  por agregado de  $\text{HCl}$ .

Luego se diluye a unos 300 ml. y se agrega  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y granallas de Zn purísimo.

Mientras se produce la separación de Pt, la solución debe mantenerse sobre baño maría, consiguiéndose así un Pt bien precipitado, sin formación de espejos en las paredes del vaso.

Finalmente el Pt se lava por decantación, hirviendo cada vez con agua hasta que el líquido no da reacción de sulfatos.

#### b) Preparación del óxido

En nuestros primeros ensayos intentamos preparar el  $\text{PtO}$  siguiendo el método de Wöhler y Martin (11). La preparación se efectúa en un aparato especialmente diseñado por los autores citados, que puede verse en la figura (E), para evitar la oxidación ulterior del óxido.

En el aparato se coloca  $\text{Cl}_6\text{Pt H}_2$  y se lo reduce a  $\text{Cl}_4\text{Pt H}_2$  haciendo pasar una corriente de  $\text{SO}_2$  que entra por B y sale por A manteniéndose la llave C cerrada. La reducción se hace en caliente y con agitación.

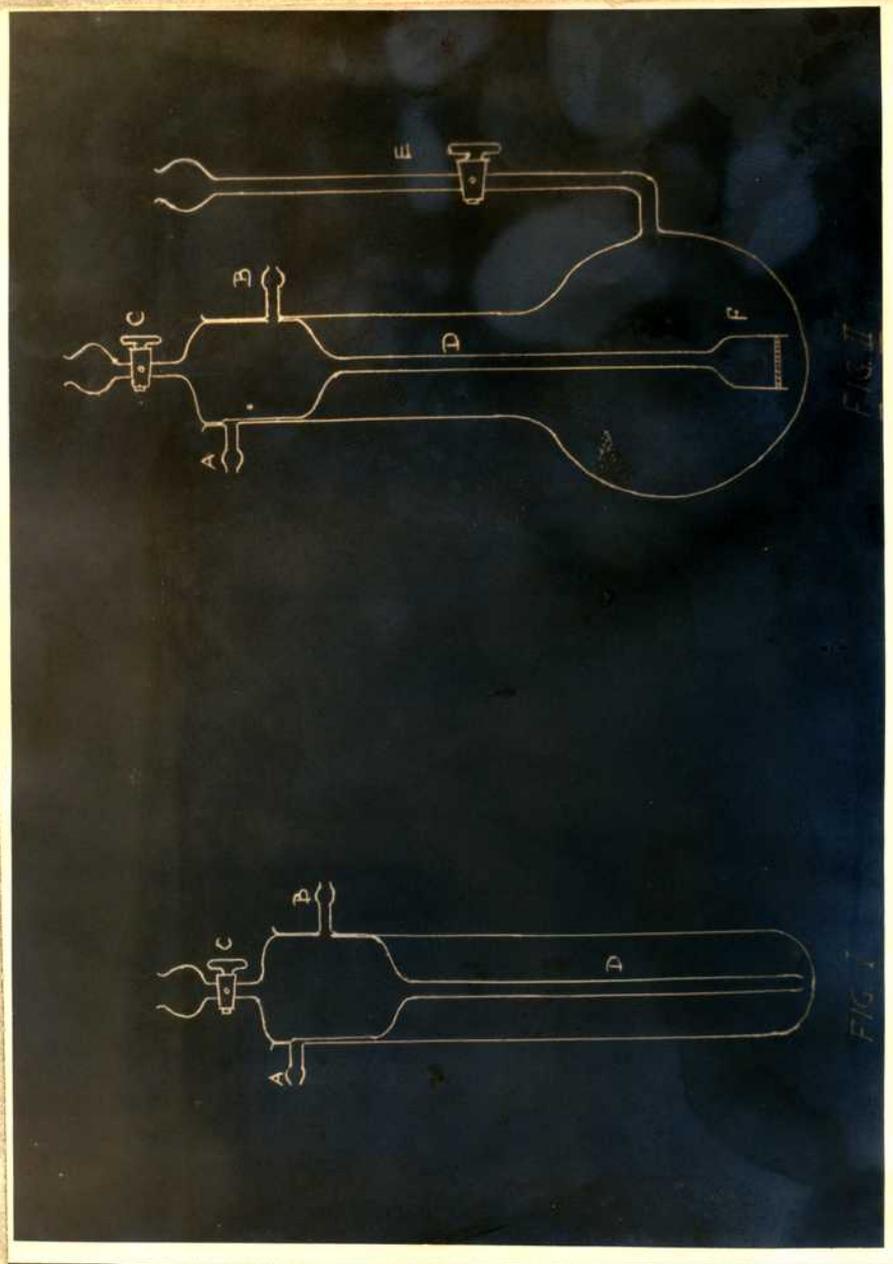
El punto final de la reacción se alcanza cuando en la solución se produce un cambio de color del amarillo al rojo.

Nuestra experiencia nos indicó que a simple vista no puede distinguirse claramente el punto final ya que la solución va enrojeciendo gradualmente al irse formando  $\text{Cl}_4\text{Pt H}_2$ .

Terminada la reducción se elimina el exceso de  $\text{SO}_2$  por ebullición y se agrega por C la cantidad estequiométrica de solución de  $\text{NaOH}$  mientras que por B se hace pasar  $\text{CO}_2$  y se calienta a ebullición.

En realidad hacen falta cantidades mayores de  $\text{NaOH}$  ya que las primeras porciones de  $\text{NaOH}$  se utilizan para neutralizar el  $\text{SO}_4\text{H}_2$  formado en la reducción.

Se forma un precipitado que debe lavarse en el mismo aparato durante "varios días" con agua a ebullición, mientras se hace pasar  $\text{CO}_2$ .



Aparato para preparar  
 Pto según Wislery  
 Martin

Aparato para preparar  
 Pto usado en nuestras  
 experiencias

Para eliminar el agua de lavado, se envía la corriente de  $\text{CO}_2$  por A y se aplica la trompa de succión por B, desalojándose el agua por C y luego B.-

Con el aparato tal cual es utilizado por Wöhler y Martin hemos encontrado que al agregar el agua a ser utilizada en los lavados, sin suspender la corriente de  $\text{CO}_2$ , ésta entra con dificultad debido precisamente a la corriente de  $\text{CO}_2$ .-

Además al querer eliminar el agua de lavado por succión siempre se arrastra un poco de óxido.

Finalmente el óxido se seca, en el mismo aparato, en corriente de  $\text{CO}_2$  a  $120-150^\circ \text{C}$  durante 48 horas.-

Los autores obtienen un producto amorfo de color negro azulado.-

Empleando este método se realizan tres preparaciones.-

Los productos obtenidos tenían cantidades variables de oxígeno y en todos los casos la relación  $\text{O}:\text{Pt}$  era superior a 1:1 y menor a 2:1. Teniendo en cuenta que no teníamos ninguna seguridad de que todo el  $\text{Cl}_6\text{PtH}_2$  hubiera sido transformado en  $\text{Cl}_4\text{PtH}_2$  los resultados obtenidos podrían explicarse admitiendo que el producto obtenido es una mezcla de  $\text{PtO}_2$  y  $\text{PtO}$ . Para eliminar esta inconveniente acudimos al método de Wöhler y Frey(2) que emplea como punto de partida el  $\text{Cl}_4\text{PtK}_2$ .

Preparación del  $\text{Cl}_4\text{PtK}_2$  (12)

Una solución de  $\text{Cl}_6\text{PtK}_2$  saturada y con cristales en el fondo se mantiene a  $85-90^\circ \text{C}$  sobre baño maría y agitando continuamente. En intervalos de 2-3 minutos se agrega agua saturada de  $\text{SO}_2$  en pequeñas porciones, no haciéndose nuevos agregados hasta que no haya desaparecido el olor de  $\text{SO}_2$  de la solución.

Los agregados se van espaciando 3-4 minutos y luego 4-5 minutos y las cantidades agregadas se disminuyen más o menos a la mitad de las iniciales. El punto final de la reacción está indicado por la desaparición de los cristales del  $\text{Cl}_4\text{PtK}_2$  del fondo del vaso. La solución entonces se concentra a baño maría, hasta comienzo de cristalización. Se disuelven los cristales en agua y se filtra. El líquido filtrado se coloca en un vaso grande, y se le agrega una mezcla de partes iguales de éter y acetona, agitando y se deja decantar, se separa el líquido decantado y se continúa lavando con éter-acetona hasta que el líquido de lavado sea incoloro. El  $\text{Cl}_4\text{PtK}_2$  se lava finalmente con éter, se filtra, se seca al aire y se pulveriza.-

d) Preparación del óxido platinoso método de W y F

Para esta preparación hicimos previamente algunas modificaciones en el aparato para obtener una mayor eficiencia. El aparato utilizado puede verse en la figura II

En la parte final del tubo D se soldó un embudo de placa filtrante F para evitar el arrastre de óxido de Pt durante el lavado.

El tubo lateral E sirve para hacer entrar líquido al aparato sin interrumpir la corriente de CO<sub>2</sub>, evitándose así los inconvenientes que se presentaban al hacerlo entrar por C.

Además se transformó la forma de cilindro del aparato en la de balón para darle mayor capacidad.

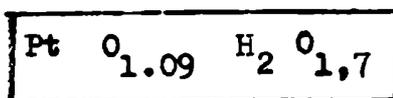
1) Con el aparato así modificado se siguió la técnica de W y F obteniéndose un producto de color negro que fué ~~secado~~ en atmósfera de CO<sub>2</sub> a 80°C durante 6 horas, cuya composición fué:

Pt 00,5 H2 00,7
-----------------

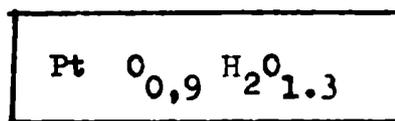
El diagrama de rayos X del producto reveló líneas de Pt

2) Se hizo otra preparación siguiendo el mismo método pero secando a temperatura ambiente para comprobar si la pérdida del oxígeno se debía al secado a temperatura elevada. Los resultados fueron los siguientes.

El compuesto precipitado y lavado, secado sobre ácido sulfúrico en atmósfera de CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente dió la siguiente composición por análisis:



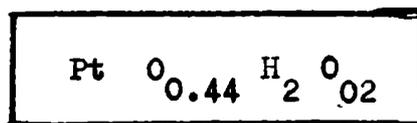
- 3) Este óxido fué luego calentado a 80°C en atmósfera de CO<sub>2</sub> durante 5 horas obteniéndose la siguiente composición



Estos productos no presentan diagrama de rayos X

- 4) Una muestra del último producto se colocó en estufa a 130-140°C durante 24 horas.

El producto obtenido reveló por análisis la siguiente composición:



El diagrama de rayos X revela líneas de Pt

Cabe señalar que cuando se realizaban los análisis de estos productos al calentarlos se desprendían vapores blancos. Por los resultados obtenidos hasta aquí podemos suponer que el producto precipitado tiene una composición correspondiente al del óxido de platino PtO<sub>n</sub> H<sub>2</sub>O y que por calentamiento se reduce en parte a Pt, lo cual se confirma con el diagrama de rayos X.

Esta reducción ya comenzaría a 80° C.

La disminución del contenido de O por calentamiento del óxido unida al hecho de que durante la descomposición del mismo se desprenden vapores blancos nos hizo pensar que la causa de la reducción o descomposición fuera la presencia de sustancias orgánicas que hubiesen sido retenidas por el  $\text{Cl}_4\text{Pt K}_2$  que en el curso de su preparación es lavado con éter y acetona.

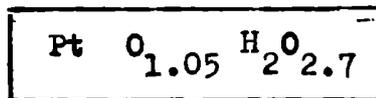
Para eliminar la posibilidad de contaminación con sustancias orgánicas, modificamos la técnica seguida anteriormente para preparar el  $\text{Cl}_4\text{Pt K}_2$ .

En lugar de precipitar el  $\text{Cl}_4\text{Pt K}_2$  de su solución con éter y acetona, se empleó la solución tal como resulta de reducir el  $\text{Cl}_6\text{Pt K}_2$  eliminando los vapores de  $\text{SO}_2$  por ebullición.

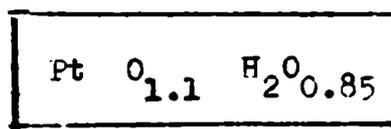
5) Con esta solución preparamos el óxido siguiendo siempre el mismo método pero neutralizando la solución antes de agregar la cantidad estequiométrica de NaOH. El lavado del óxido se hizo hasta que el agua de lavado no dió reacción de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{=}$ . El secado se hizo igual que antes, es decir a distintas temperaturas.

Una muestra se secó sobre ácido sulfúrico en atmósfera de

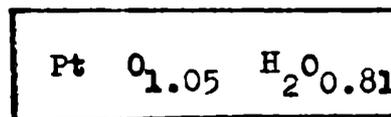
CO<sub>2</sub> durante 72 horas dando su análisis:



6) Este óxido fué luego calentado a 135 - 142° C durante 16 horas obteniéndose un producto cuya composición era:



7) El mismo secado pero prolongado durante 40 días dió como resultado:



Como puede verse la cantidad de oxígeno no fué modificada por el calentamiento, debiendo señalarse además que durante el análisis, en ningún caso, se observó la formación de vapores blancos al descomponerse el óxido.

#### Influencia de la atmósfera de CO<sub>2</sub> durante el calentamiento

Una muestra de óxido húmedo fué secada sobre SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> durante 72 horas en aire. El análisis del óxido no revela ninguna diferencia con el secado en iguales condiciones en atmósfera de CO<sub>2</sub> como puede apreciarse

En aire: Pt O<sub>0.96</sub> H<sub>2</sub>O<sub>1.4</sub> (8)

" CO<sub>2</sub> : Pt O<sub>1.05</sub> H<sub>2</sub>O<sub>2.7</sub> (5)

Para ver si el CO<sub>2</sub> ejercía influencia en el secado a mayor temperatura, una muestra secada en aire y otra en CO<sub>2</sub> fueron sometidas a 82-85°C ( en estufa) durante 100 horas en atmósfera de aire y CO<sub>2</sub> respectivamente obteniéndose los siguientes resultados

En aire: Pt O<sub>0.98</sub> H<sub>2</sub>O<sub>1.8</sub> (9)

" CO<sub>2</sub>: Pt O<sub>0.97</sub> H<sub>2</sub>O<sub>1.11</sub> (10)

De estas experiencias resulta que no hay ninguna diferencia entre el secado en atmósfera de CO<sub>2</sub> y aire siendo innecesario este requisito durante el secado del óxido.

Se volvió a preparar el monóxido hidratado, siguiendo la misma técnica pero al aire simplemente y secándolo en estufa en aire a 80-90°C durante 5 horas. Este óxido (12) fué analizado un mes despues de obtenido obteniéndose como resultado:

Pt O <sub>1.08</sub> H <sub>2</sub> O <sub>1.6</sub>
--

Las diferencias del contenido en oxígeno en cada uno de los compuestos son menores que, el error del método de análisis según puede verse en la tabla N° 1

METODO DE ANALISIS

En la misma experiencia determinamos oxígeno-agua y platino.

Se descompone térmicamente el óxido en corriente de  $\text{CO}_2$ , exento de aire, recogiendo el agua en tubos que contienen  $\text{P}_2\text{O}_5$  anhidro y se lee el volumen de  $\text{O}_2$  desprendido.

Como fuente de  $\text{CO}_2$  utilizamos la propuesta por Herchberg y Wellwood (14) citado por Niederl y Niederl (15) que consiste en utilizar la nieve carbónica. La nieve carbónica se coloca en un termo y la intensidad de la corriente de  $\text{CO}_2$  se regula con una válvula que se encuentra descrita por Rascovan y Pena (16).

Los trozos de nieve carbónica se colocan en frasco erlenmeyer hasta llenarlo y luego se lo coloca bajo la canilla durante unos minutos para que al desprendimiento rápido de  $\text{CO}_2$  arrastre el aire que queda en el frasco. Se seca el erlenmeyer por fuera y se lo coloca en un termo el cual se tapa con unos trozos de algodón. Se adapta la válvula al frasco, por medio de la cual queda unido al resto del aparato y se procede a la purga de este último.

Se consigue purgar el aparato practicamente en forma total despues de una hora y con una corriente de 120 burbujas por minuto.

El aparato de análisis utilizado es el descrito por Arturo E. Cairo<sup>(13)</sup> y consiste en un generador de  $\text{CO}_2$  con su válvula y tubo en U provisto de  $\text{P}_2\text{O}_5$  anhidro y perlas de vidrio para secarlo. Una navecilla de vidrio Pyrex en cuyo interior se coloca el óxido y dos tubos en V provistos de  $\text{P}_2\text{O}_5$  y perlas de vidrio para recoger el agua proveniente del óxido.

El 2º de los tubos se comunica con la bureta receptora de  $\text{O}_2$  a través de una llave de 3 vías, la cual comunica al aparato con la bureta o con la atmósfera.

La calefacción de la navecilla se hace con un micromechero

El aparato puede verse en la figura (III)

El agua se determina pesando los tubos en V 2 y 3 antes y después de la combustión. Siempre el agua se absorbía totalmente en el tubo 2 aunque también se controlaba el tubo 3. Las pesadas de los tubos en V se hicieron usando como contrapeso otro tubo en V de dimensiones similares para compensar el empuje del aire.

El Pt se determinó por pesada del residuo.

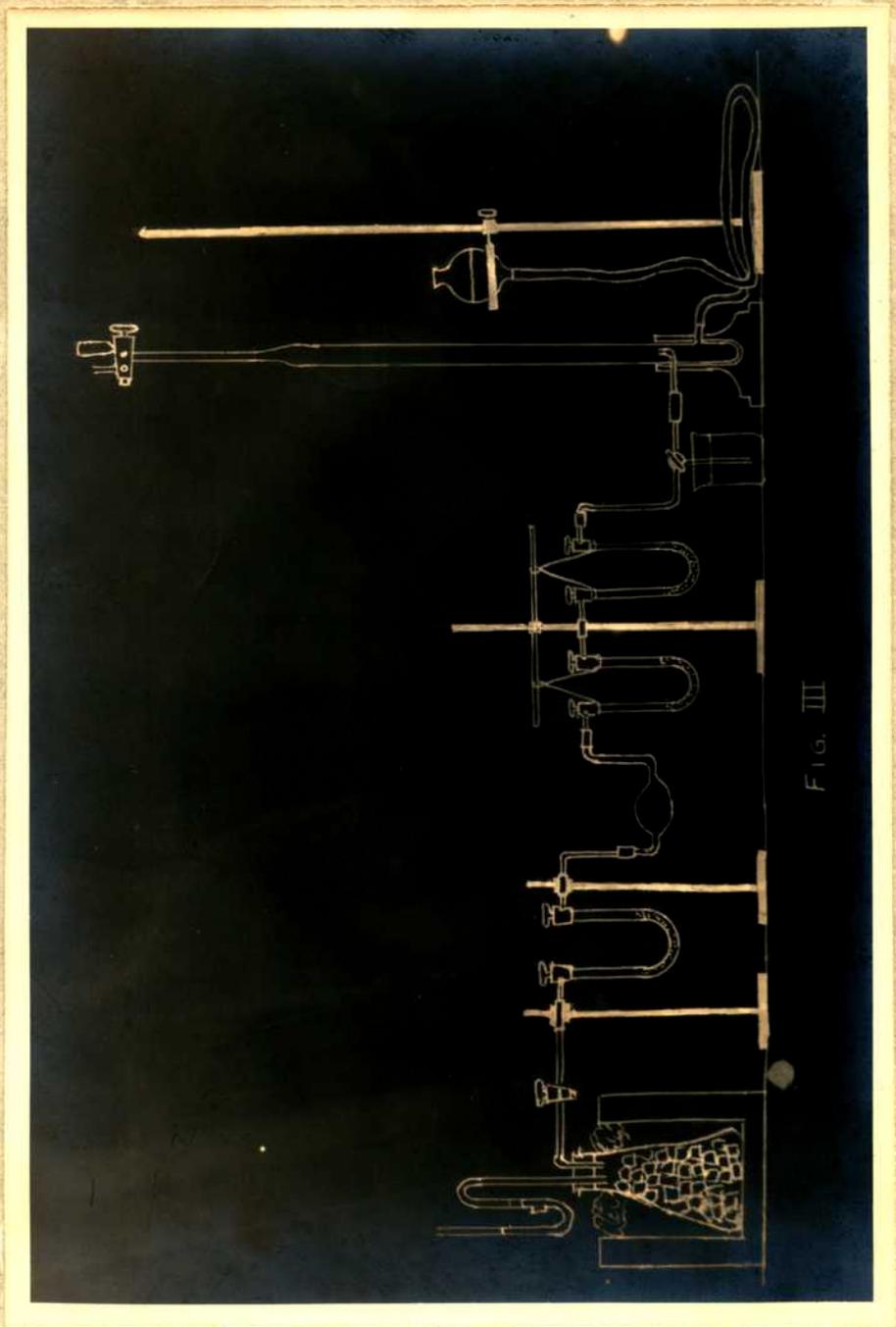


FIG. III

Aparato de Analisis

Resultado de Análisis

Oxido Nº	Fórmula	% Pt	% O	% teórico	Dif.
5	Pt O <sub>1.05</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2.7</sub>	92.05	7.95	7.57	0.38
6	Pt O <sub>1.1</sub> H <sub>2</sub> O <sub>0.85</sub>	91.49	8.50		0.94
7	Pt O <sub>1.05</sub> H <sub>2</sub> O <sub>0.81</sub>	92.08	7.92		0.35
8	Pt O <sub>0.96</sub> H <sub>2</sub> O <sub>1.4</sub>	92.71	7.29		0.28
9	Pt O <sub>0.98</sub> H <sub>2</sub> O <sub>1.8</sub>	92.55	7.45		0.11
10	Pt O <sub>0.97</sub> H <sub>2</sub> O <sub>1.11</sub>	92.62	7.38		0.19
11	Pt O <sub>1.06</sub> H <sub>2</sub> O <sub>0.48</sub>	91.97	8.03		0.46
12	Pt O <sub>1.08</sub> H <sub>2</sub> O <sub>1.6</sub>	91.86	8.14		0.57
13	Pt O <sub>1.19</sub> H <sub>2</sub> O <sub>0.1</sub>	91.11	8.89		1.32

Los porcentajes fueron calculados sobre 100 gr. de PtO, es decir sobre el óxido seco. El error de método es aproximadamente del 2 %. Las diferencias del contenido de oxígeno en cada uno de los casos es menor que el error de análisis.

Detalle de algunos análisis tipo

Oxido N° 7

Peso de la muestra: 0.1048 gr

" del agua obtenida 0.0067 gr

" " platino 0.0894 gr.

Volumen de oxígeno leído: 5,87 c.c. t: 22°C p:769,4

presión corregida teniendo en cuenta la temperatura y tensión

de vapor de la solución de hidróxido de sodio: 754,6

Volumen corregido : 5,34 c.c.

Peso de oxígeno : 7,63 mg

Comp. centesimal : Pt 85,30

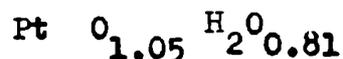
H<sub>2</sub>O 6,39

O 7,34

Suma 99,03

$\epsilon = 0.97 \%$

Fórmula correspondiente:



Oxido N°11

Peso de la muestra : 0.1205 gr

Peso Pt : 0.1065 "

Peso H<sub>2</sub>O : 0.0044 "

Volumen de O<sub>2</sub> : 7,2 c.c.

t : 24°C p: 767.0

p.correg: 750.67

Volumen corregido: 6.55 cc.  
Peso de O 9.36 mg  
Comp. centesimal: Pt 88.7 %  
H<sub>2</sub>O 3.65  
O 7.75  
100.10  $\epsilon$ : 0.1 %

Fórmula:



Análisis Óxido N° 12

Pesada de la muestra: 0.1334 gr

" del Pt : 0.1074

" del H<sub>2</sub>O : 0.0170

Volumen de oxígeno: 7.5 c.c.

t: 30° C

p: 757,1

Presión corregida: 737,1

Volumen corregido : 6,68 c.c.

Peso de O<sub>2</sub> 9.5 mg

Composición centesimal Pt 80.43

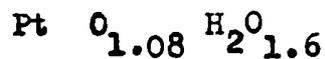
H<sub>2</sub>O 12.74

O 7.12

100.29

$\epsilon$ : 0.29 %

Fórmula correspondiente:



Análisis Óxido N<sup>o</sup> 13

Pesada de la muestra: 0,1552 gr

Pesada del Pt : 0,1404 "

" " H<sub>2</sub>O : 0,0015 "

Vol. oxígeno: 11 cc t: 28° C p: 757,9

p corregida: 737,9

Bol. corregido: 9.57 cc

Peso del oxígeno: 13.7 mg

Composición centesimal:

Pt	90.46	
H <sub>2</sub> O	0.97	
O	8.82	
	<hr/>	
	100.25	ε: 0.25 %

Fórmula correspondiente:

Pt O<sub>1.19</sub> H<sub>2</sub>O<sub>0.1</sub>

### Determinación de la densidad

La determinación de la densidad se ha efectuado por el método del picnómetro. Utilizamos un picnómetro de pequeñas dimensiones cuyo peso era de unos 5 gr y su volumen alrededor de 6 c.c.

La determinación de la densidad tropieza con algunos inconvenientes, como ser la pequeña cantidad de muestras con la cual se debe trabajar ( $\sim 0,25$  gr)

En segundo lugar el óxido hidratado se obtiene en forma de un polvo fino que decanta muy lentamente, debiendo por este motivo pesar la muestra en el picnómetro agregarle agua y dejar decantar hasta el día siguiente, y entonces recién completar el volumen.

En esta operación, al cerrar el picnómetro se escapa siempre un poco de líquido que arrastra unos granitos de óxido no decantado. Por estas razones los resultados están afectados hasta de un 20 % de error.

T A B L A      II

Determinación de la Densidad. Valores obtenidos

Oxido	Peso (de la Muestra) (g)	Vol. desalojado (cc)	Densidad g/cm <sup>3</sup>
1 1 PtO <sub>1,06</sub> H <sub>2</sub> O <sub>0.48</sub>	0.0978	0.0081	12.1
1 1 "	0.1451	0.0115	12.6
1 1 "	0.1181	0.0098	12.1
1 1 "	0.1387	0.0106	11.8
1 3 PtO <sub>1.19</sub> H <sub>2</sub> O <sub>0.1</sub>	0.1556	0.0137	11.3
1 3 "	0.1752	0.0196	9.4
1 3 "	0.3521	0.0390	9.0
1 3 "	0.2651	0.0284	9.3

### Diagrama de Rayos X

El óxido hidratado recién preparado es roentgenomorfo. Calentado durante varios días a 300 -320°C se obtuvo un compuesto cuya fórmula es  $Pt O_{1,06} H_2 O_{0,48}$  y el diagrama de rayos X que se obtiene ahora es muy semejante al del platino ( Fig. IV) pero muestra líneas algo desplazadas.

En una muestra montada sobre alambre de Pt, se deben observar pues las líneas dobles: las del Pt y las del compuesto muy próximas a las de aquel.

La figura (V) muestra que tal es efectivamente el caso, como ya lo habrán observado Osawa (17) en los productos obtenidos exponiendo Pt a una atmósfera de  $O_2$  en caliente.

(1) Para eliminar dudas de que se trate de diagrama de Pt que pudiera estar en pequeña proporción con el óxido se lava con agua regia y se vuelve a hacer diagrama de rayos X, obteniéndose un diagrama en todo semejante al anterior como puede verse en la fig.(VI)

Una muestra de óxido mezclado con 5 % de polvo de platino da un diagrama( fig. VII) de platino bien nítido.

Si ahora se lava esta mezcla con agua regia el diagrama que se obtiene (fig. VIII) es en todo semejante al de la fig (IV) es decir al del óxido original.



Fig. IV

Roentgenograma de PtO calentado a 300-320° C.



Fig. V

Roentgenograma de PtO montado sobre Pt

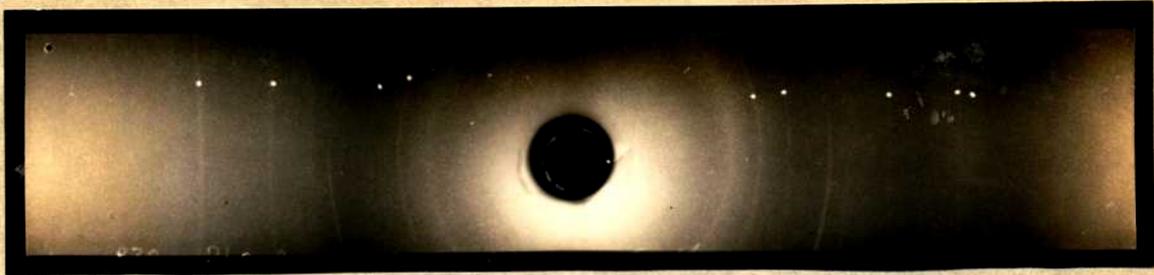


FIG. VI  
Roentgenograma de Pto  
lavado con agua regia

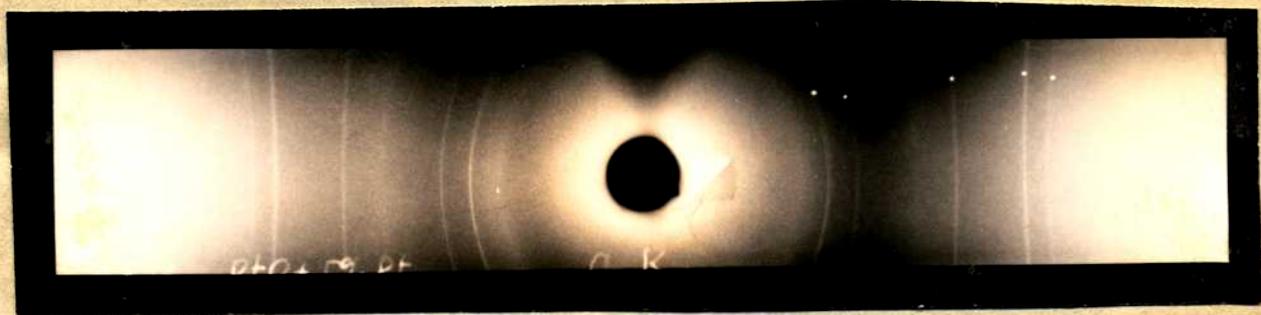


FIG. VII  
Roentgenograma de Pto  
con 5% de Pt



FIG. VIII  
Roentgenograma que se  
obtiene luego de lavar con  
agua regia la mezcla de Pto y 5% de Pt

Como la densidad del óxido esta comprendida entre 9 y 12 se pueden ensayar diversas hipotesis para explicar la malla observada.

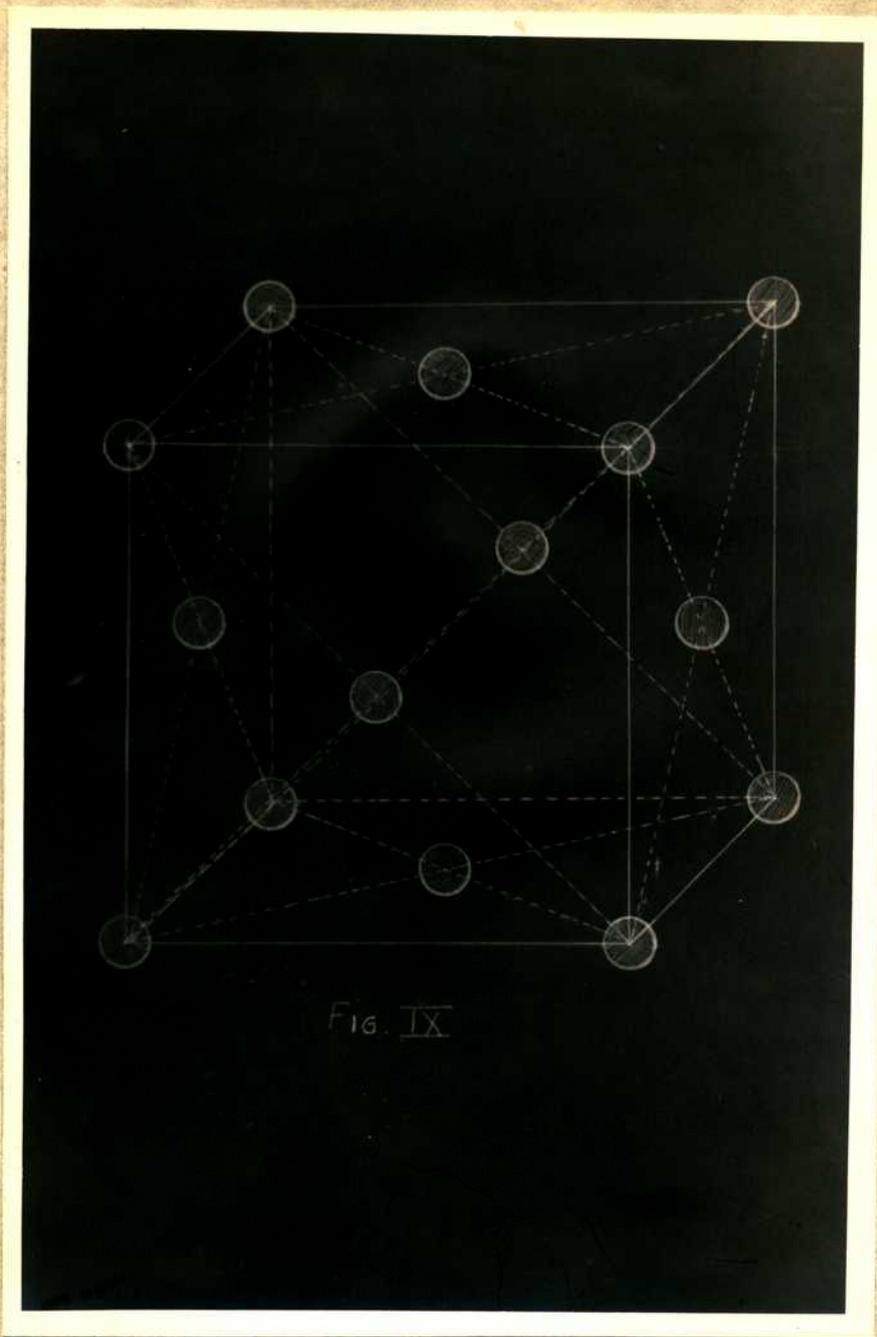
Los estudios de Laffitte y Grandadam (18) sobre la densidad de los productos en función de su composición, permiten comprobar que la densidad disminuye regularmente con el aumento de concentración de oxígeno.

Si el oxígeno ocupara en la malla de Pt posiciones intersticiales, la densidad del óxido debiera ser mayor a la del Pt mismo, ya que la malla sólo se altera muy poco. La hipótesis de un compuesto intersticial queda desechada por los valores de densidad obtenidos.

También puede tratarse de un compuesto por sustitución: que resultaría al ser reemplazado paulamente el Pt por oxígeno. Este resultado daría una gradual disminución de la densidad con la concentración creciente de oxígeno.

El platino cristaliza en una red cúbica de caras centradas (fig. 1) de arista igual a  $3.912 \text{ \AA}$ , medida por Hull (19) con cuatro iones por cubo elemental.

Si son  $\alpha_{Pt}$  y  $\alpha_O$  las masas atómicas relativas del Pt y del O respectivamente y  $M_H$  la unidad de masa atómica relativa en g. la densidad calculada del compuesto de sustitución de fórmula será:



*Estructura cristalina del Pt*

Pt O<sub>4</sub>

$$\rho_{\text{calc.}} = \frac{(\alpha_{\text{Pt}} + X \alpha_{\text{O}}) M_{\text{Pt}} \cdot 4}{a^3 (1 + X)}$$

siendo a la arista del cubo elemental en nuestro caso:

$$\alpha_{\text{Pt}} = 195.3$$

$$\alpha_{\text{O}} = 16.00$$

$$M_{\text{Pt}} = 1.65 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

$$a = 3.912 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

Con lo cual resulta:

$$\rho_{\text{calc.}} = \frac{1290 + 105.5 X}{60 (1 + X)}$$

Con esta fórmula se han calculado los valores que figuran en la 4a. columna de la tabla III. En la misma tabla y en el gráfico 1 se comparan los resultados con los resultados experimentales de Grandadam y Laffitte.

De la observación de estos resultados puede concluirse que la oxidación del platino se produce pasando por soluciones sólidas de oxígeno en platino que pueden interpretarse como productos de sustitución del Pt por el oxígeno hasta que la relación atómica del Pt a oxígeno es 1:1

De allí en adelante los valores calculados se apartan de los observados y además existe el punto determinado por L y G para PtO.

T A B L A      III

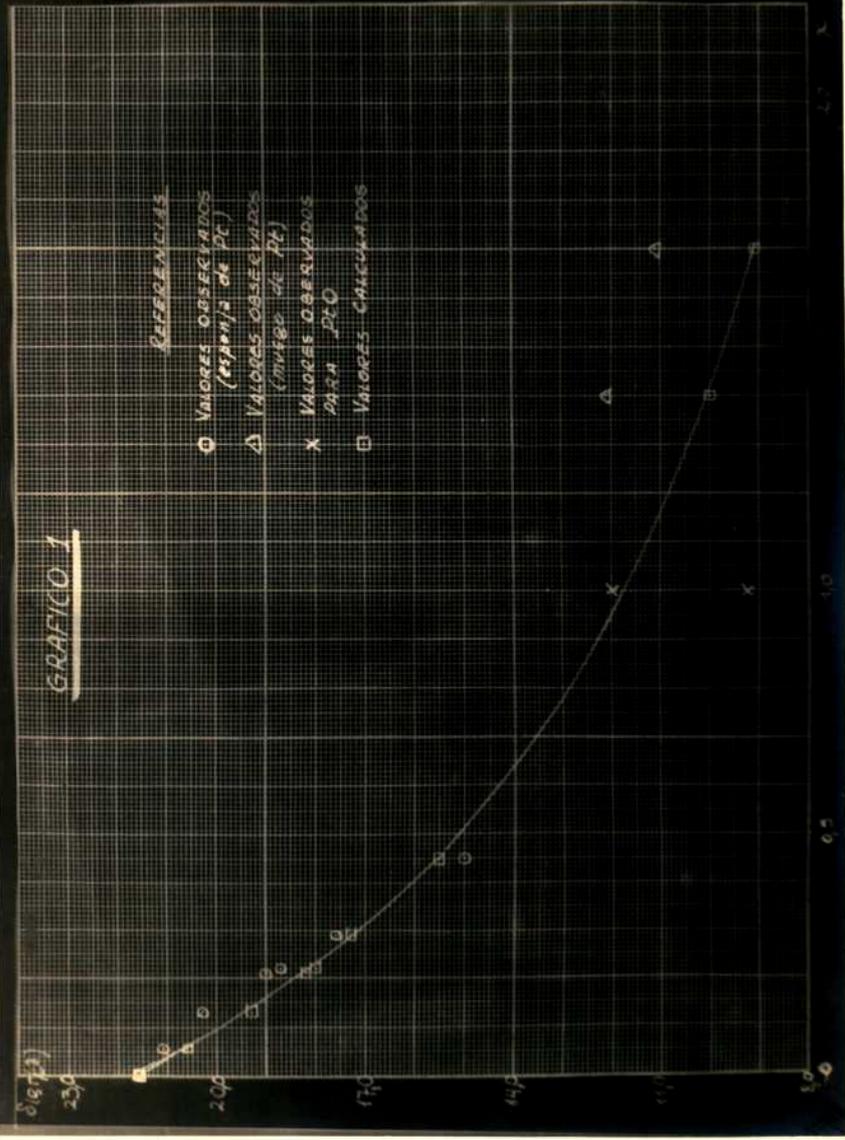
Densidad y Composición de los Compuestos  $Pt, O_x$

	$g O_2/g Pt$	$x$	Obs.(L y G)	Calc.
(esp)	0	0	21.6	21.6
"	0,00451	0.055	21.1	20,6
"	0,0107	0.1305	20.3	19.3
"	0,0172	0.208	19.0	18.2
"	0,0180	0.22	18.7	18.0
"	0,0238	0.29	17,6	17.3
"	0,0369	0.45	15.0	15.5
(musgo)	0,1148	1.4	12.1	10.01
	0,1394	1.7	11.1	9.12

# GRAFICO 1

## REFERENCIAS

- VALORES OBSERVADOS (espina de PC)
- △ VALORES OBSERVADOS (margen de PE)
- x VALORES OBSERVADOS PARA PCO
- VALORES CALCULADOS



### Propiedades

El  $\text{PtO}(\text{H}_2\text{O})_n$  es un compuesto de color negro brillante de aspecto cristalino. Insoluble en agua regia en frío y en caliente.

Apenas preparado y todavía húmedo es soluble en HCl puro, una vez seco es prácticamente insoluble.

Insoluble también en  $\text{N O}_3 \text{H}$

Para estudiar la reacción de Wöhler



se sometió el compuesto a  $430 - 450^\circ$  al vacío, obteniéndose en todos los casos Pt solamente, aún con media hora de calentamiento.

Se hidrata fácilmente al aire

Oxidan al alcohol etílico a temperatura ambiente, con desprendimiento de calor.

Es reducido por  $\text{H}_2$  poniéndose incandescente

### CONCLUSIONES

El problema principal que consistía en dilucidar si el monóxido de platino anhidro es o no un compuesto definido, en el sentido que actualmente se le da a este concepto, no ha podido ser resuelto. Existen indicios para creer que tal cosa no sucede, que son los siguientes:

No ha sido posible revelar una estructura propia para los compuestos cuya composición corresponde a  $PtO$ . Los diagramas de rayos X observados pueden interpretarse admitiendo que se trata de una sustitución gradual de platino por oxígeno en la red del primero. Las densidades de las sustancias obtenidas por Grandadam y Laffitte apoyan esta presunción, así como la conductividad eléctrica y el color.

La modificación gradual de las propiedades químicas (insolubilidad en agua regia) es compatible con este punto de vista.

Por otra parte, se plantea el problema de saber hasta qué valor de  $x$  es posible la sustitución de platino por oxígeno en  $PtO_x$ . Las experiencias de Graeser, Wöhler y otros muestran que para  $x = 2$  aparecen discontinuidades (existencia del dióxido con estructura pro

pla, etc.). La región entre  $x = 1$  y  $x = 2$  no está aclarada todavía y no es posible por el momento prever qué sucede.

Si bien no se ha podido resolver el problema principal propuesto, se podría intentar, para resolver si el compuesto obtenido es un compuesto definido o no, otras experiencias, como ser, medidas de conductividad eléctrica, susceptibilidad magnética, las que por sí mismas constituirían un trabajo de mucha mayor extensión y cuyas dificultades experimentales son presumiblemente mayores que las de este trabajo.

En cuanto al monóxido de platino obtenido por Wohler y Frey, hemos podido aclarar:

- a) El método de preparación no requiere utilización de anhídrido carbónico y por lo tanto el aparato especial es innecesario.
- b) La composición del monóxido no depende si el secado se hace en presencia de anhídrido carbónico o aire.

*Wohler y Frey*

*Wohler*

- 14) Herchberg y Wellwood.- Ind.Eng.Chem.An.Ed. 9,303(1937)  
15) Niederl y Niederl.- Org. Quant. Microa.2<sup>o</sup>ed.97(1942)  
16) J.Rascovan y J.Pena.- Tesis n<sup>o</sup> 441  
17) Osawa (Gmelin l.c.)  
18) Grandadam.- Ann.Chim.Phys. 4,83 (1935)  
19) Hull.- Phys. Rev.,17,571 (1921)

*Rosa Fátima S. ...*

*U. ...*



B I B L I O G R A F I A

- 1) Berzelius.- Tratado de química 6,91(1851) Trad. 2ª  
Ed. francesa
- 2) Wöhler y Frey.- Z.S. fur Elek. 15,129 (1909)
- 3) Laffitte y Grandadam.- C.R. 198,1925 (1934)  
200,456 (1935)
- 4) E. Baroni.- Atti Lincei 21,756 (1935)
- 5) Wöhler.- Ber., 36,3475,3502 (1903)
- 6) Moore y Pauling.- J. Am. Chem. S. 63,1392 (1941)
- 7) R. Busch, E. Galloni y D'Alessio.- An. Acad. Nac. Cienc. Fis. y  
Nat. Bs. As. X,73- 78 (1944)
- 8) Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie
- 9) Wichers G.- Trans. Am. Inst. of Min. an. Met. Eng.  
4.614 (1928)
- 10) Gilchrist.- Chem. Rev. 32,306 (1943)
- 11) Wöhler y Martin.- Z.S. fur Elek. 15,791 (1909)
- 12) Inorganic Synthesis
- 13) Cairo Arturo E.- Trabajo de Adscripción Cátedra de  
Química Inorgánica. F.C.E.F. y N. Bs. As.