

Tesis de Posgrado

Peróxidos 'tipo ozono'

Stein, Werner

1954

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

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

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

Cita tipo APA:

Stein, Werner. (1954). Peróxidos 'tipo ozono'. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0783_Stein.pdf

Cita tipo Chicago:

Stein, Werner. "Peróxidos 'tipo ozono'". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1954.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0783_Stein.pdf

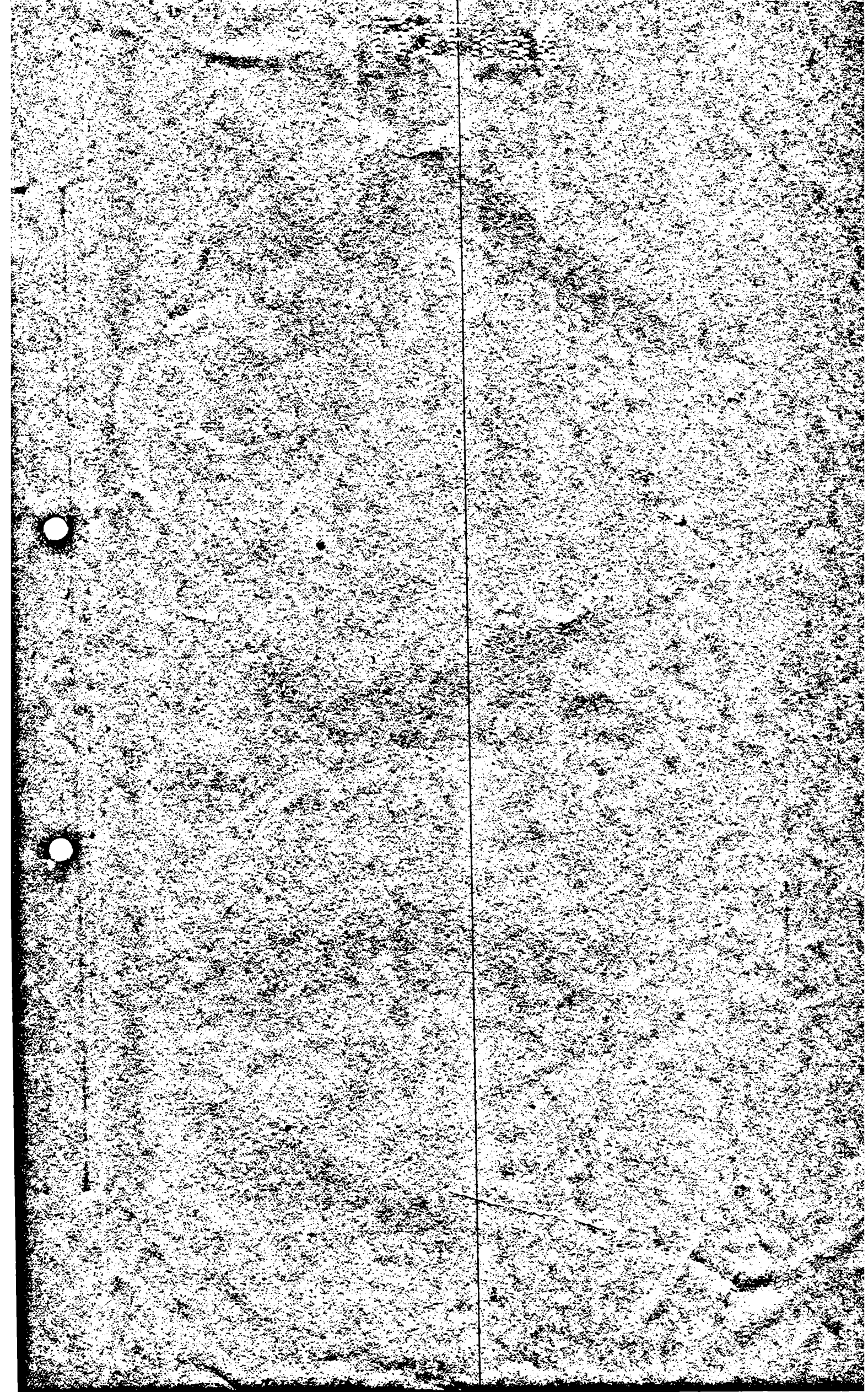
EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

PEROXIDOS "TIPO OZONO"

RESUMEN.

Res. de Tesis 783

TESIS PRESENTADA POR
WERNER STEIN
PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR EN QUIMICA

- 1954 -

Mendelieff, en sus clásicas investigaciones sobre el Sistema Periódico de los Elementos, ha llamado la atención sobre el hecho de que no a todos los óxidos del tipo RO_2 puede considerárseles como peróxidos verdaderos. Algunos de ellos, como el peróxido de bario dan peróxido de hidrógeno con los ácidos y por eso pueden ser considerados como derivados de este compuesto, mientras que otros, como el bióxido de manganeso no reacciona de esta manera. Por ello se restringe el nombre de peróxido para los óxidos que presentan la propiedad citada en primer término y el de bióxido a los otros (1).

Thiesse (2) ha efectuado determinaciones de los potenciales redox del peróxido de hidrógeno, ozono y una serie de compuestos por como función del pH y llegó a la conclusión por las relaciones existentes entre un gran número de compuestos, de que estos pueden ser considerados como derivados de dos grupos; uno como derivado del ozono y el otro derivado del peróxido de hidrógeno.

En el presente trabajo tratamos de señalar esa división de los peróxidos según su similitud en soluciones ácidas con el peróxido de hidrógeno y el ozono, para lo cual estudiamos la semejanza en el comportamiento químico de los compuestos oxigenados de valencia superior de los elementos cobre, plata, oro, que forman el sub-grupo b del grupo I de la Tabla Periódica de Mendelieff.

Para la obtención de estos compuestos se siguieron dos métodos de oxidación diferentes: a) oxidación de los respectivos nitratos por el persulfato de potasio b) oxidación de los respectivos nitratos en solución acuosa por el ozono a 0° C. En el trabajo se acompaña un esquema de la obtención del ozono.

Moser (3), Dittrich (4), Hassel (5), Knorre (6) y Scagliarin y Torelli (7) han estudiado la acción del persulfato de potasio sobre las sales de cobre con resultado negativo, salvo los citados en último término, que han ensayado la oxidación sobre el hidróxido de cobre en solución alcalina, obteniendo un precipitado de color rojo al que asignan la fórmula Cu_2O_3 y determinan la razón Cu / O . De este compuesto citan propiedades que lo incluyen en el grupo de los peróxidos "falsos", de acuerdo a Tanatar (8). En los ensayos que hemos efectuado sobre soluciones de nitrato de cobre en diferentes medios hemos observado que este sólo era oxidado por los reactivos

CONCLUSIÓN

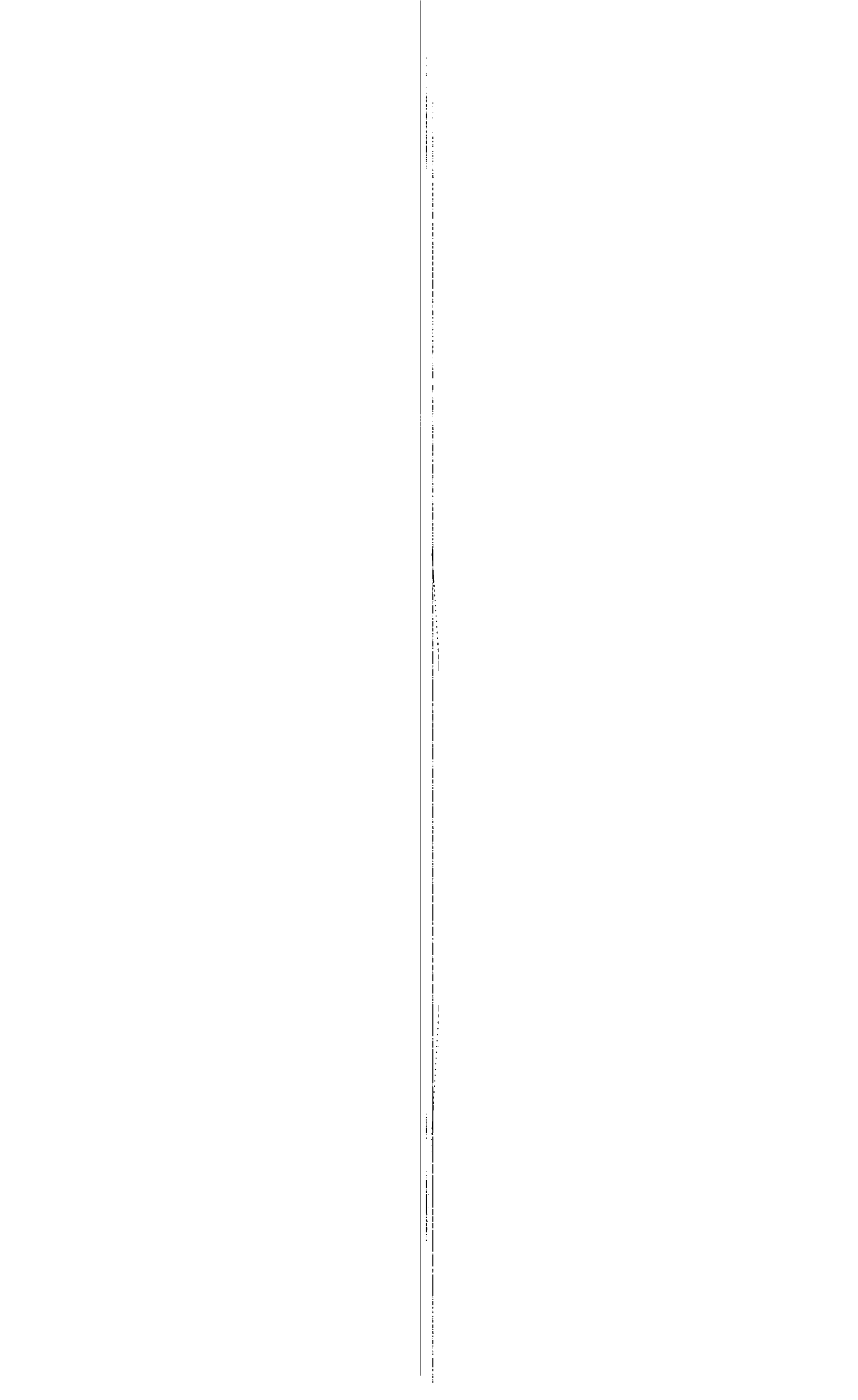
mencionados en medio alcalino de hidróxido de bario e hidróxido de potasio, mejor en este último, dando un precipitado pardo-negro, cristalino. El análisis de esta sustancia mostró que se trata de OCu , roentgenográficamente identificado como tenorita. Se acompaña el diagrama obtenido. Esta sustancia no presenta las propiedades características oxidantes de los peróxidos.

La oxidación de la plata por el persulfato de potasio se ha efectuado de acuerdo al método de Austin (9) con ligeras variantes, modificado de acuerdo a Ramos (10). Se obtuvo un producto negro, cristalino, de fuertes propiedades oxidantes, cuyo análisis químico demostró que se trata de una mezcla de 22 % de $\text{S}_2\text{O}_8\text{Ag}_2$ y 77 % de AgO , poseyendo esta última sustancia 5,4 % de oxígeno activo.

La oxidación de la plata por el ozono a 0°C se efectuó en medio neutro con una corriente de ozono de 1 - 1,2 % en oxígeno, por lo que ha sido muy lenta esta oxidación. Se obtuvo un producto negro, cristalino, de fuerte poder oxidante, similar al obtenido por oxidación con persulfato de potasio. El análisis químico arrojó 88 % de plata y 11,1 % de oxígeno, correspondiéndole 5,5 % al oxígeno activo. El estudio roentgenográfico de la placa que acompaña al trabajo demostró que se trata de AgO puro, idéntico al obtenido por Massa - Mac Millan (11) y Ramos por otros métodos.

La literatura de compuestos oxigenados del oro sólo cita diferentes hidróxidos deshidratados a altas temperaturas, no citándose compuestos que responden a la fórmula AuO y AuO_2 . Los diferentes ensayos que hemos realizado sobre soluciones de oro no nos han permitido aislar productos de oxidación. Pero como observamos que al hacer actuar la solución de oro con una gran cantidad de persulfato de potasio sobre el Mn^{++} que este es oxidado a MnO_4^- no descartamos la posibilidad de la existencia de un compuesto intermedio oxidado, extremadamente lábil, lo que no permite su separación.

El análisis de Rayos X de los óxidos obtenidos, CuO y AgO , indica una gran semejanza estructural entre ambos, poseen simetría monoclinica, de características C_{2h}^6 = C 2/c y tienen 4 moléculas por celda.



FCFMA

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- T.Slater Price, Peracids and their salts. (1912)
- 2.- I.Thiesse, Bull. Soc. Chim. 7,495-527 (1940)
- 3.- Moser, Zeitsch. anorg. Chem. 54,121 (1907)
- 4.- Dittrich, Ber. 3266,4072 (1902)
- 5.- Hassel, Dissertation Heidelberg, (1903)
- 6.- Knorre, Zeitsch. anorg. Chem. 1,43 (1904)
- 7.- G.Scagliarini y G.Torelli, Gazzetta, 51,11,225 (1921)
- 8.- Tanatar, Ber. 33,205 (1900). 36,1893 (1903). 42,1516 (1909)
- 9.- Austin, J. Chem. Soc. London, 99,262 (1911)
- 10.- E.H.Ramos, Estudios del método del persulfato-nitrato de plata para determinar manganeso en aceros. Tesis Fac. C.E.F. y N. Univ. B.A. (1950)
E.H.Ramos y A.H.Guerrero, An. Asoc. Quím. Arg. 40,IV,235 (1952)
- 11.- C.Massa y A.Mac Millan, Estudio químico y cristalográfico de los productos de la oxidación anódica de la plata. Tesis Fac. C.E.F. y N. Univ. B.A. (1946)



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

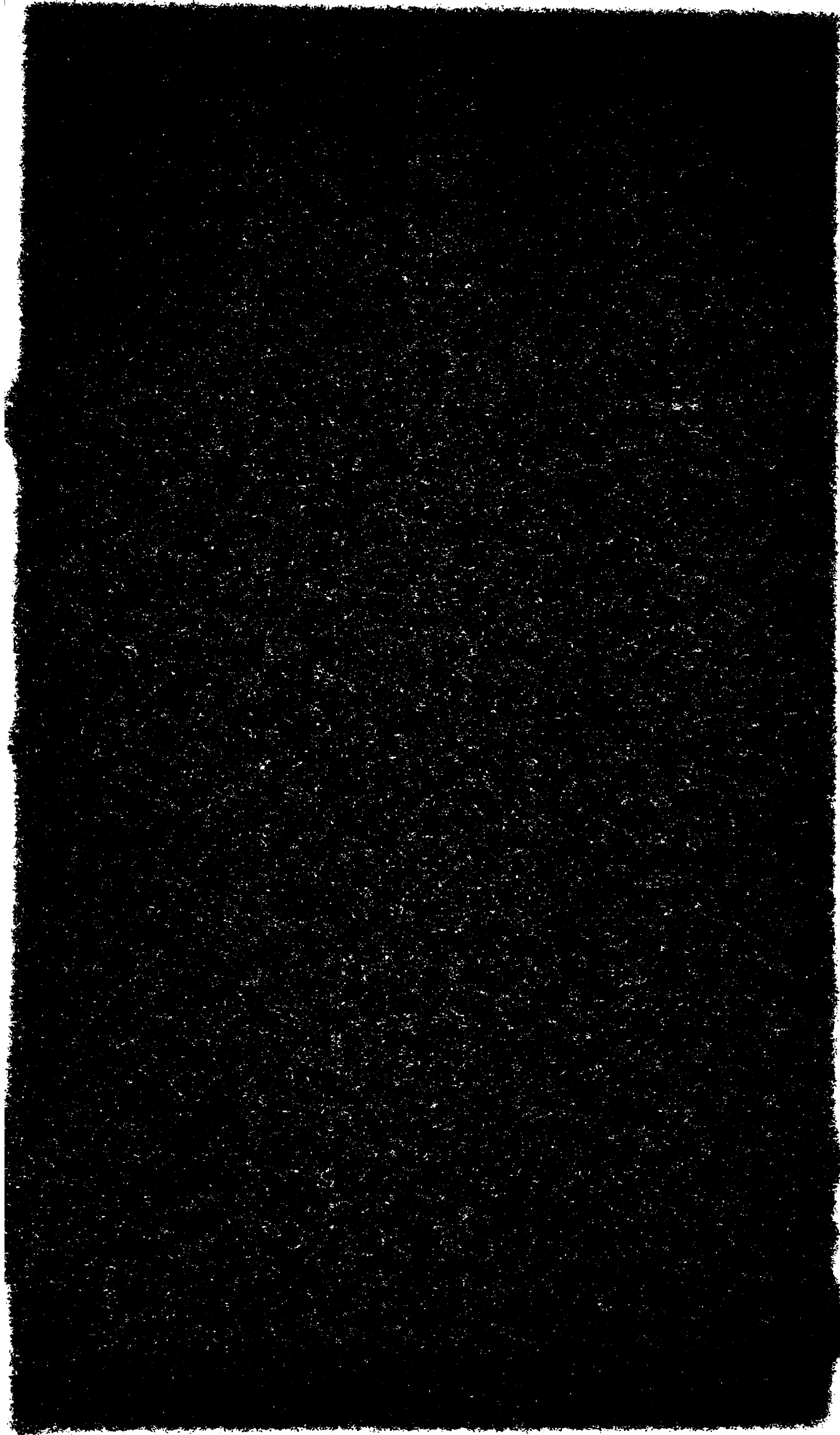
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

PEROXIDOS "TIPO OZONO"

TESIS: 783

TESIS PRESENTADA POR
WERNER STEIN
PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR EN QUIMICA
- 1954 -

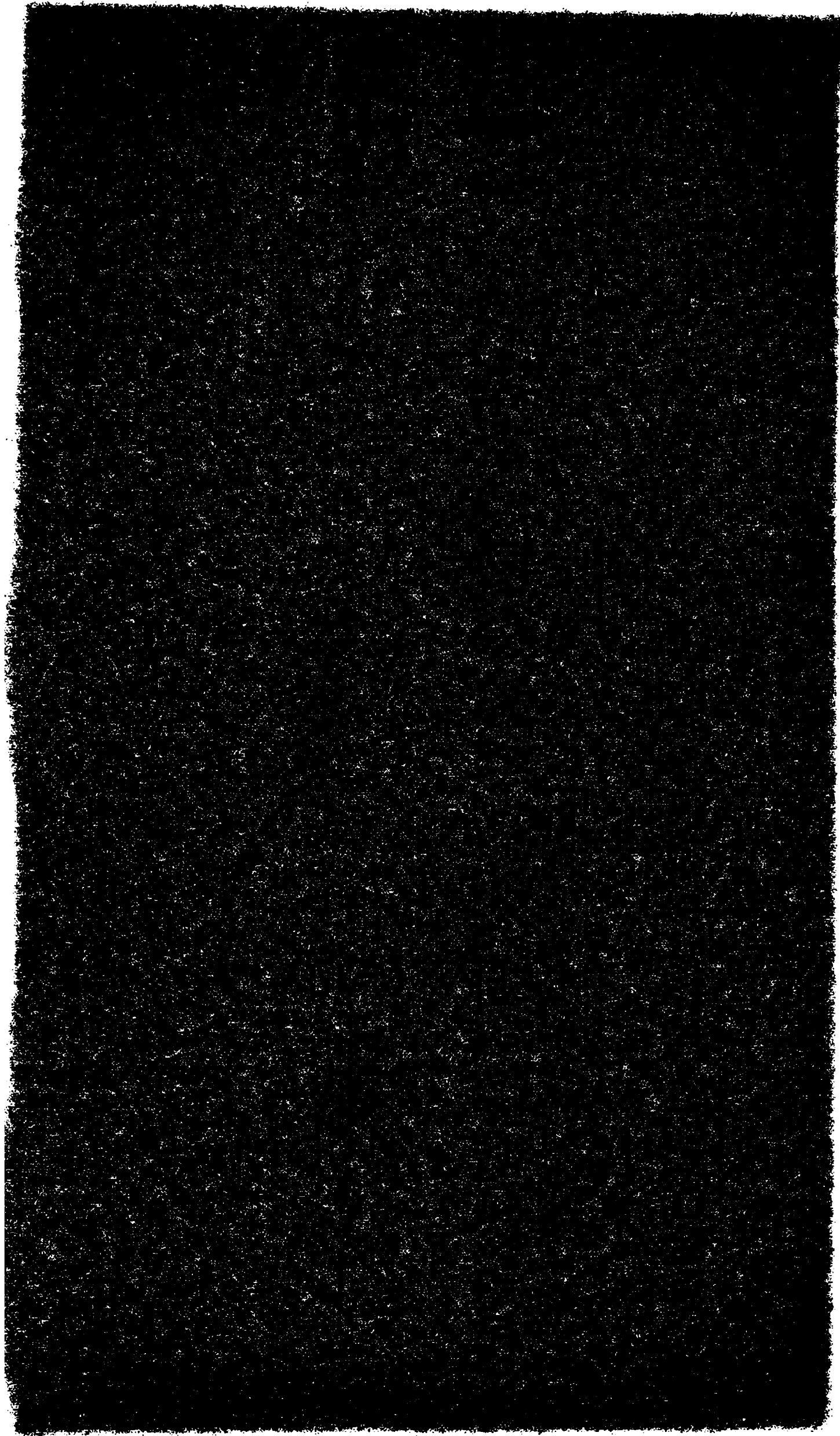
tesis 783



PROLOGO.

En este lugar deseo dejar constancia de mi más profundo agradecimiento a todas aquellas personas que tan gentilmente han prestado su colaboración para que el presente trabajo pudiera llevarse a cabo.

Con ese fin debo mencionar especialmente al Dr. Ariel H. Guerrero, quien en todo momento me ha dado las directivas necesarias para su realización; a los Drs. Juan A. Herrera y Cosme Lázaro por haberme cedido el laboratorio e instrumental del Colegio Nacional Buenos Aires; al Ing. Ernesto E. Galloni y al Dr. Juan. A. Mac Millan por su colaboración en la obtención y estudio de las placas roentgenográficas de los productos obtenidos.



INTRODUCCION.

Mendelieff, en sus clásicas investigaciones sobre el Sistema Periódico de los Elementos, ha llamado la atención sobre el hecho de que no a todos los óxidos del tipo RO_2 puede considerárseles como peróxidos verdaderos. Algunos de ellos, como por ejemplo el peróxido de bario, BaO_2 , dan peróxido de hidrógeno con los ácidos, y por este motivo pueden ser considerados como derivados de este compuesto, mientras que otros, como el bióxido de manganeso, MnO_2 , y el bióxido de plomo, PbO_2 , no reaccionan de esta manera. Para distinguir las dos clases de óxidos se acostumbra restringir el nombre de peróxido para los compuestos que presentan la propiedad citada en primer término, por ejemplo peróxido de bario, y llamar bióxidos a los otros, por ejemplo bióxido de plomo. (Slater Price (1)).

En diversas oportunidades Tanatar (2) (3) ha expresado sus dudas si hay realmente una diferencia estructural entre los peróxidos "verdaderos" y los bióxidos (peróxidos "falsos"), siendo su opinión que las diferencias en el comportamiento de estas dos clases pueden ser determinadas en el terreno termoquímico.

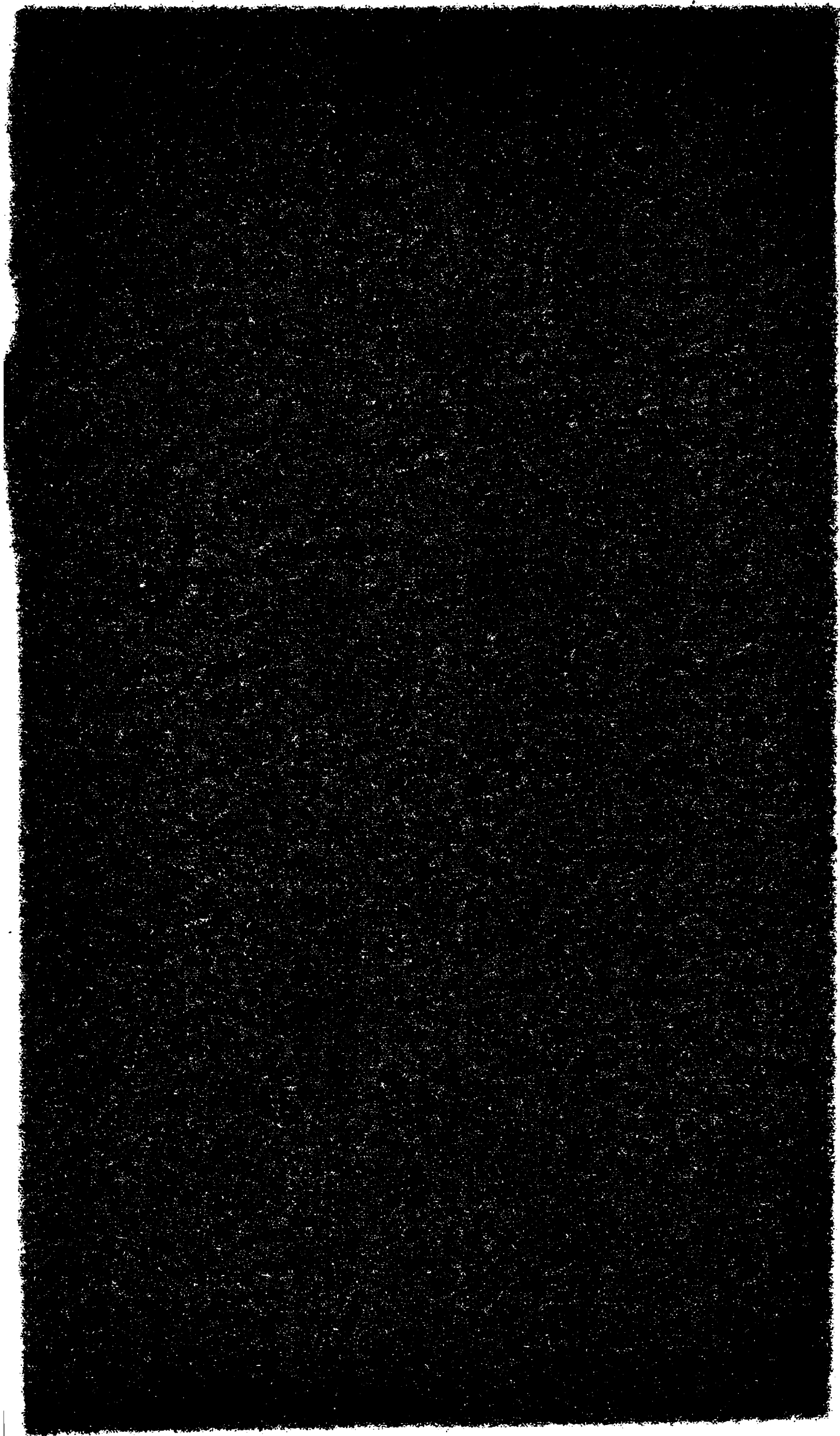
Thiesse (57) ha efectuado determinaciones de los potenciales redox del peróxido de hidrógeno, ozono y una serie de compuestos per como función del pH y llegó a la conclusión, por las relaciones existentes entre el gran número de compuestos diferentes, llamados compuestos per, que estos compuestos comprenden dos grupos: a) aquel que muestra caracteres semejantes a los del ozono: peróxido de plata, ácido periódico, permanganato de potasio, persulfato de potasio. b) aquellos con caracteres semejantes al peróxido de hidrógeno: pervanadato, percrotrato, peróxido de sodio, perborato. Thiesse considera los dos grupos como derivados del ozono y del peróxido de hidrógeno respectivamente.

En el presente trabajo tratamos de señalar esa división de los peróxidos según su similitud en soluciones ácidas con el peróxido de hidrógeno y el ozono, para lo cual estudiamos la semejanza en el comportamiento químico de los compuestos oxigenados de valencia superior de los elementos cobre, plata, oro, que forman el sub-grupo b del grupo I de la Tabla Periódica de Mendelieff.

Para la obtención de estos compuestos se siguieron dos métodos de oxidación diferentes:

Primer método: Oxidación de los respectivos nitratos por el persulfato de potasio.

Segundo método: Oxidación de los respectivos nitratos en solución acuosa por el ozono a 0° C.



PARTI TEORICA.

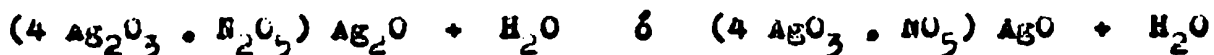
PARTIS FÍSICA

I. PEROXIDO DE PLATA.

Las soluciones argentícas se han obtenido a partir del nitrato de plata solamente por los agentes de oxidación más fuertes: persulfato, ozono, bióxido de plomo, bióxido de bismuto, flúor, y por la oxidación anódica. Iost y Claussen (5), Barbieri (6),(7),(8), Carman (9), Richter y Goldach (10). De éstos los métodos más importantes son: ozono, persulfato y electrólisis. el óxido correspondiente tendría la fórmula AgO o tal vez Ag_2O_3 .

Esta sustancia ha sido observada tal vez primeramente por Ritter (11) en el año 1804, obtenida como polvo negro mezclado o combinado con sales como depósito anódico en la electrólisis, bajo ciertas condiciones, de soluciones de nitrato de plata.

Este compuesto ha sido objeto de estudios de famosos experimentadores de fines del siglo XIX, pero su real composición llegó a esclarecerse recién en los comienzos de este siglo. Sería, según Ritter, un peróxido de plata, opinando lo mismo Wallquist, pero de acuerdo a Fischer, Gmelin y Mahla, la combinación tiene nitrógeno, (en forma de nitrato de plata), lo cual concuerda con la opinión de Berthelot, quien hizo sobre esta sustancia un trabajo minucioso, considerando al compuesto como la sal de plata de un ácido argento-nitrogenado, teniendo cierto parecido con el ácido fosfomolibdico. Mahla le dió a esta sustancia la fórmula : $5 Ag_2O_2 \cdot 2 NO_3Ag \cdot H_2O$
 Fischer : $2 Ag_2O_2 \cdot NO_3Ag \cdot H_2O$
 Berthelot : $(2 Ag_2O_3 \cdot NO_3Ag)_2 \cdot H_2O$ o considerándolo como la sal de un ácido argento - nitrogenado:

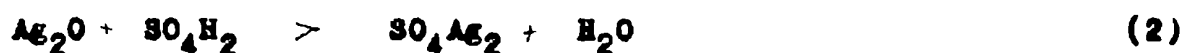
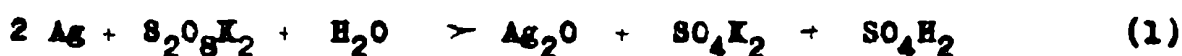


S. Mulder (12) estudió en una serie de trabajos las propiedades químicas de la sustancia obtenida por deposición electrolítica, dedicándose especialmente a verificar la pérdida de oxígeno através del tiempo.

el polvo negro, cristalino, de aspecto metálico, al ser lavado comienza inmediatamente a perder oxígeno, libera nitrato de plata y se disuelve. los cristales sin descomponer tienen la fórmula

empírica $\text{NO}_{11}\text{Ag}_7$, (Sule (13)), trabajos posteriores por Tanatar y otros investigadores mostraron que se trata probablemente de un compuesto doble que responde a la fórmula $\text{NO}_3\text{Ag} \cdot 2 \text{Ag}_3\text{O}_4$ (Barbarevsky y Kuzna (14), Brown (15)). Puesto que se libera oxígeno por lavado el peróxido original puede aun contener mayor proporción de oxígeno.

La acción de las soluciones de persulfato sobre la plata metálica finamente dividida fue observada por primera vez por Marshall (16), quien encontró que la plata pasaba gradualmente a solución y que al mismo tiempo se formaba un depósito negro que considero un peróxido, Ag_2O . Luego la reacción fue investigada por Levi, Migliorini y Ercolini (18), quienes observaron que el medio se tornaba ácido, y propusieron las siguientes reacciones:



como representando las reacciones. Por lo tanto la solución debe permanecer neutra o volverse ácida, de acuerdo a las velocidades relativas de las ecuaciones (1) y (2).-

Marshall (17), por acción del persulfato sobre la solución de nitrato de plata obtuvo un precipitado similar que considero era el mismo peróxido, pero Austin (19) llegó a la conclusión de que, en base a su alto contenido en sulfato, era una mezcla de peróxido de plata y de persulfato de plata, mientras que Tarugi (20) lo considero como la sal del ácido de Caro, SO_5Ag_2 . Por las curvas de descomposición anódica de ambas soluciones de nitrato y de sulfato, Bose (21) llegó a la conclusión que el óxido es Ag_2O_2 .-

Contrariamente al aspecto de tomar estas sustancias como compuestos dobles de un peróxido de plata y una sal de plata ordinaria, Watson (22) llegó a la conclusión de que el depósito negro de plata, el $\text{NO}_{11}\text{Ag}_7$, era un "peroxi - nitrato", este es un compuesto definido puesto que lo obtuvo bajo diversas condiciones. Encontró que por calentamiento se formaba el bióxido, Ag_2O_2 , y describió las propiedades de este y verificó su composición.-

A través de algunas experiencias relativas a la acción de los persulfatos sobre los negativos fotográficos, fue necesario investigar la acción del persulfato sobre la plata en ambas formas, metálica e iónica y se observó que la solución de persulfato de potasio o persulfato de sodio transforma la plata metálica en un peróxido que co-

tiene mayor proporción de oxígeno a la que le correspondería por fórmula Ag_2O_2 , mientras que se observó un simultáneo aumento de acidez.

Higson constató, (23), que cuando se usa una solución concentrada de persulfato de sodio, al 20 %, el peróxido puede obtenerse rápidamente en cantidad, pero debido a la mucho menor solubilidad de la sal de potasio, la reacción con este compuesto es mucho menor por ejemplo 18 horas, el contenido del producto también mucho menor pues el peróxido es inestable y se descompone continuamente a partir del momento de su formación.

Con la sal de amonio no se forma el peróxido, porque el radical amonio es oxidado a ácido nítrico, (Marshall e Ingliss (24) si se continúa la reacción por más de una hora, el producto se impurifica con el ion sulfato, el que está presente siempre en pequeña cantidad. Estos autores señalan asimismo que el peróxido se produce al reaccionar el persulfato con nitrato de plata, también con aumento de la acidez, pero en este caso la impurificación con sulfato de plata es mayor. Una explicación de esta contaminación se encontró en la descomposición del persulfato por los iones plata, observada anteriormente por Marshall en el caso de la sal de amonio, que en el caso de las sales de sodio y de potasio la reacción es inmensamente acelerada :



Estos iones bisulfato formados reaccionan con iones plata continuamente, y estos están presentes en mucha mayor proporción cuando se usa nitrato de plata, aumentando en este caso la cantidad de sulfato de plata. Además aumenta el efecto catalítico con el aumento de la concentración de iones plata, y esto produce otra vez una contaminación mayor cuando se usa nitrato de plata en la preparación. Una posible explicación de este efecto catalítico es la formación de un intermedio persulfato de plata, el cual reaccionaría inmediatamente con el agua :

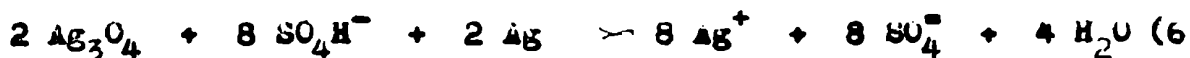


La explicación de Levi, Migliorini y Ercolini (18), suponiendo que el aumento de la acidez es debido a la formación de ácido sulfúrico y óxido de plata sin disolver simultáneamente, es obvia

mente insatisfactorias. La acidez debe aumentar por la descomposición del agua durante la reacción, el oxígeno, pasa al peróxido de plata mientras que el hidrógeno pasa al bisulfato, tal como se observa en las reacciones de las ecuaciones (3) y (4). Por ello debería ser posible seguir el curso de la reacción determinando la razón entre el aumento de la acidez y la cantidad de plata transformada en peróxido. Desgraciadamente se desprende oxígeno durante la reacción, como se mostrará más abajo, catalizada por los iones plata, y este método carece de valor. Si el peróxido tiene la fórmula Ag_3O_4 la reacción debe ser de la forma :



y el aumento de la acidez es considerable comparado con la cantidad de plata disuelta. Si hay una sustancia oxidable presente, el peróxido reacciona aparentemente con ésta inmediatamente, pues la plata pasa a solución sin formación del peróxido negro, como puede ser demostrado fácilmente mezclando la solución de persulfato con una solución conteniendo plata coloidal. Esto requiere una reacción de la forma :



y para ello la reacción completa de la solución de plata en persulfato, cuando hay alguna sustancia oxidable presente, debe ser de la forma :



una reacción mucho más compleja que cualquiera de las anteriormente propuestas, y todavía más complicada por el hecho de que el ion persulfato puede reaccionar con el agua.

Yost (4) y Carman (9) han demostrado que la oxidación de la plata por el persulfato está sometida a las siguientes leyes: de ser proporcional a la concentración del ion plata, a la del agente oxidante y de no ser influida apreciablemente por la fuerza del ácido.

Jirsa y Kudrjaschewa (25) han observado que por oxidación enérgica de la plata, así como de sus sales, se obtienen productos de oxidación del AgO hasta el Ag_2O_3 , y que contienen además el material primitivo, y cuya composición depende de su manera de preparación. El Ag_2O_3 puro es inestable bajo condiciones normales. Al ca

lentar el Ag_2O_3 hasta un máximo de 100°C se disociaría así :



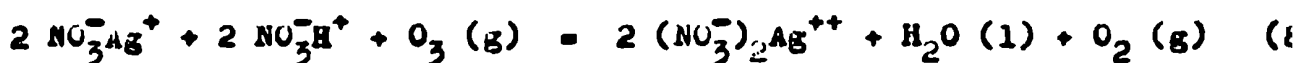
el producto de la disociación da, según estos autores, después del lavado del nitrato de plata con agua caliente, peróxido de plata puro.

Jirsa y Jelinek (26) investigaron la acción del ozono sobre la plata compacta y pulverizada, el Ag_2O y el Ag_2O_2 , ayudándose de la medida del potencial del producto de la oxidación en HONa N contra el electrodo de hidrógeno. De sus experiencias llegaron a la conclusión de que el Ag_2O_3 no es aislable en forma pura, sino solamente como solución sólida. Los productos obtenidos por acción del ozono seco sobre la plata o el óxido de plata no pueden representar el Ag_2O_3 , ni aun si la oxidación fuese cuantitativa. Una solución sólida de $x \text{Ag}_2\text{O}_3 \cdot y \text{Ag}_2\text{O}_2$ no existe, sino que sólo existe la solución $x \text{Ag}_2\text{O}_3 \cdot y \text{Ag}_2\text{O}_2 \cdot z \text{Ag}_2\text{O}$. Esta sólo se obtiene cuando la oxidación del óxido de plata no es cuantitativa. Esto también explica porqué no es oxidable el peróxido de plata por el ozono.

Moyes, Hoard y Pitzer (28) investigaron cuantitativamente la reacción que tiene lugar entre el ozono y las sales argentícas en solución ácida, y estudiaron las propiedades de la solución resultante conteniendo sales argentícas (sales de plata en un estado de oxidación superior a uno).

Este método de preparar las sales argentícas tiene la gran ventaja sobre aquel que emplea el persulfato, de que el exceso de agente oxidante, el ozono, puede ser eliminado rápida y completamente hacia el final de la reacción por una corriente de aire.

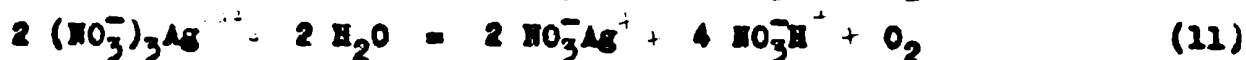
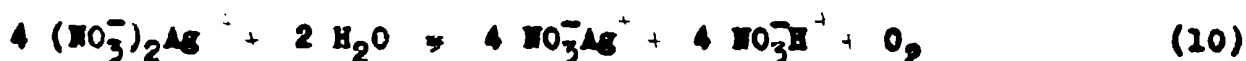
La reacción principal que transcurre en una solución de ácido nítrico (prescindiendo de la hidrólisis de las sales argentícas) puede ser expresada seguramente por una u otra de las siguientes ecuaciones, que dependen de si la plata argentíca es bi o trivalente :



Se observó que esta reacción recién ocurre cuando ha sido oxidada una pequeña cantidad de plata, que depende de su concentración, de

la del acido, la del ozono y de la temperatura, es decir semejante a la oxidacion por el persulfato.-

Resulta entonces un estado de equilibrio, pero este no representa el equilibrio de la reaccion, puesto que ha sido probado, que una pequeña corriente de oxigeno pasada a traves de la solucion, no contiene despues de expulsar el ozono disuelto, trazas detectables de ozono.- Al contrario, el estado de equilibrio resulta de la reduccion de la plata argantica por el agua, de acuerdo a alguna de estas reacciones:



Estos autores demostraron que, contrariamente a la opinion predominante, la plata argantica existe completa o predominantemente en estado bivalente, en cualquier proporcion cuando el acido nitrico es concentrado.- Ademas llegaron a la conclusion de que la velocidad de oxidacion, por lo menos en sus primeras etapas, y hasta concentraciones moderadas de acido, esta dada por las expresiones:

$$\frac{d(\text{Ag}^{++})}{dT} = k_0 (\text{Ag}^+) (\text{O}_3) \quad (12)$$

$$\frac{d(\text{Ag}^{++})}{dT} \neq f(\text{H}^+) \quad (13)$$

Estas ecuaciones muestran que, puesto que una molecula gramo de ozono reacciona con un ion gramo de plata, el mecanismo de la reaccion comprende principalmente la formacion de Ag^{++} .- Tomando en cuenta el hecho de que la concentracion hidrogenionica tiene poca influencia y de que al final la plata esta como Ag^{++} , el mecanismo mas sencillo esta expresado por las ecuaciones quimicas:



El ion oxigenado de plata trivalente (AgO^+) se supone que se forma de acuerdo al principio cinetico de que primeramente se produce aquel derivado de un estado de oxidacion tal que comprenda el mecanismo de velocidad mas sencillo, esto es, el menor numero de moleculas de las sustancias activas.- La suposicion de un ion oxigenado es razonable, puesto que la plata trivalente, si existe en solucion acuosa, esta muy hidrolizada por la dilucion de la solucion del acido fuerte.-

La conclusion de que la plata trivalente o su compuesto oxige-

nado AgO^+ es el producto inmediato de la oxidación, implica que la plata es capaz de existir en ese estado oxidación, e como este ion oxigenado, pero, contrariamente a la observación de Carman (9), no prueba que la plata trivalente (o alguno de sus iones) este presente en la solución en proporción considerable.-

El estado de equilibrio fue groseramente determinado a diferentes concentraciones de ácido.- El porcentaje de plata transformada en plata bivalente varía de 18% en ácido nítrico 1,8 N al 90% en ácido nítrico 12 N cuando la concentración de plata era de 0,04, pero en nítrico 21 N (90%) apenas resulte alguna transformación.-

La plata argéntica producida en solución por oxidación con ozono del nitrato de plata disuelto en ácido nítrico a 0°C se demostró que contiene la plata casi completamente como bivalente (28).- Esto ha sido demostrado por tres métodos independientes:

- 1) El contenido total de plata y el poder oxidante de la mezcla del estado de equilibrio producido en presencia de un exceso de nitrato de plata sólido ha sido determinado, y de la plata total se resta la plata monovalente determinando la solubilidad del nitrato de plata en la misma concentración de ácido nítrico.-
- 2) Las determinaciones de plata total y del poder oxidante mostraron que, si el 85% - 90% de la plata es convertido estequiométricamente en plata bivalente pasando 5% - 8% de ozono por una solución 0,025 N de nitrato de plata en ácido nítrico 12 N, usando 40% - 65% de ozono se transformarían 98% - 100%.-
- 3) La variación de la susceptibilidad magnética que ocurre cuando una solución de plata monovalente es parcialmente oxidada, fue medida, y, a partir de ella se calculó el momento magnético del ion de plata bivalente.- Se encontró que la magnitud de este (1,98 magnetones) que corresponde a aquel esperado para un ion de plata bivalente a) de su semejanza estructural con el ion bivalente de cobre y, b) de las susceptibilidades de las sales sólidas de plata bivalentes con piridina, medidas previamente por Sugden.- Se demuestra que la otra alternativa de plata trivalente lleva a un resultado experimental (2,81 magnetones) del momento magnético, completamente dispar con el diamagnetismo del probablemente idéntico ion bivalente de paladio, y discordante también con el momento magnético (3,19 magnetones)

tones) del menos intimamente relacionado ion bivalente de níquel.-

Estos resultados estan en concordancia con el hecho de que bases organicas como la piridina precipitan las sales de plata bivalentes en soluciones argenticas.- El hecho conocido que de soluciones tales el agua precipita sales basicas de plata trivalentes hizo que se propusiera la hipotesis de que en solucion acidas mas diluidas se establece un equilibrio como este:



Esta hipotesis ha resultado de valor para explicar el mecanismo de las reacciones de oxidacion y reduccion de la plata.-

Barbieri (30) obtuvo numerosos compuestos organicos de plata bivalente: el persulfato de argente - piridina cristalizado, oxidando en frio una solucion de nitrato de plata y piridina con persulfato de potasio, el nitrato de argente - piridina cristalizada, electrolisis - oxidando en el anodo una solucion concentrada de nitrato de plata y piridina, y el persulfato de argente - e - denantrolina.-

Braekken (31) trato de demostrar la existencia de Ag_2O_3 mediante el analisis con Rayos X y encontro que probablemente el oxigeno esta rodeado de plata tetraedricamente.-

Massa y Mac Millan (32) realizaron estudios sobre diagramas de difraccion de Rayos X del peroxido de plata obtenido por oxidacion anodica de la plata.-

Ramos (33) ha efectuado ensayos con el fin de determinar el papel catalitico del compuesto de oxidacion superior de la plata en la oxidacion del manganeso a permanganato (en aceros) en medio acido.- Llega a la conclusion de que en esta oxidacion por el persulfato en presencia de plata, esta cataliza mediante la formacion de un compuesto labil, que no se puede aislar en medio acido, y que muy probablemente sea el mismo que se aisla cuando actua el persulfato sobre una solucion concentrada de nitrato de plata.- Analizando este compuesto determino que se trata de 22% de persulfato de plata y 78% de peroxido de plata, dosando el oxigeno activo por iodometria.- Ademas propone un metodo cuantitativo para determinar manganeso en aceros.- De acuerdo a la bibliografia podemos resumir las propiedades del peroxido de plata de la siguiente manera:

1) Durante la precipitacion por accion del persulfato y del ozono sobre nitrato de plata, la solucion resultante aumenta su acidez.-

2) El precipitado es francamente soluble en ácido sulfúrico 18N, ácido nítrico 16N y ácido perclórico 9 N, dando un color marrón oscuro.- La solubilidad aumenta rápidamente con la concentración de ácido mientras que 0,5 g. son solubles en 100 ml. de ácido nítrico 6 N, 10 g. son solubles en 100 ml. de ácido nítrico 16 N.- Si una solución en ácido nítrico, sulfúrico o perclórico concentrado es diluida con agua, la sustancia vuelve a precipitar.-

3) La solución ácida no da la reacción del peróxido de hidrógeno con sulfato de titanio, ni con soluciones de bicromato.-

4) La sustancia suspendida en solución ácida diluida oxida rápidamente los iones I^- , Cl^- , Br^- a I_2 , Cl_2 , Br_2 y el ion I^- además puede ser rápidamente oxidado a IO_3^- .- También oxida el Cr^{+++} a $Cr_2O_7^{2-}$ y el NH_4^+ a N_2 , el Mn^{++} a Mn^{+++} y a MnO_4^- , el Fe^{++} en medio ácido a Fe^{+++} .-

Las combinaciones orgánicas son oxidadas violentamente en medio ácido concentrado.- En todas estas reacciones el compuesto de plata es reducido a plata monovalente y no se observa desprendimiento de oxígeno, (Yost(4)).-

5) Disuélte en ácido nítrico el producto de oxidación de la plata tiene reacciones que indican claramente que no contiene un peróxido "verdadero", del tipo peróxido de hidrógeno, como se supuso anteriormente, sino un compuesto o mezclas de compuestos que corresponden a un estado de oxidación superior a uno de la plata.- Además se mostró que la sustancia oxidada no es descompuesta por el permanganato, ni los bioxidos de manganeso ni de plomo, como lo son los peróxidos, así como disueltos en ácidos no generan peróxido de hidrógeno, como se comprobó por la reacción del titanio.- Este hecho, aun después de tratarlo con ácidos fuertes es evidente muestra que no es ni un peróxido ni la sal de un perácido tipo perborato.-

6) Esta conclusión combinada con el hecho de que la sustancia es soluble en ácidos fuertes pero no en los débiles, indica que es un óxido o un hidróxido de carácter ligeramente básico.- En sus propiedades se asemeja a los óxidos de oro, talio y cobalto.-

PEROXIDO DE ORO

El oro no se une directamente con el oxígeno.- Hay dos óxidos perfectamente conocidos de este elemento, el óxido auroso, Au_2O , y el óxido aurico, Au_2O_3 , que derivan de las respectivas sales halogenadas. Además se habla de la existencia de un óxido auroso - aurico, $(AuO)_n$. La diferencia entre los hidróxidos y los óxidos anhidros no siempre es muy clara.- El óxido auroso actúa como un óxido débilmente básico, formando sales aurosas, y posiblemente también como un óxido muy débilmente ácido, formando auritos, $AuOMe$.- El óxido aurico actúa como un óxido ácido frente a las bases fuertes, formando una serie de sales, llamadas auratos, AuO_2Me ; también actúa como un óxido débilmente básico, formando sales auricas con los ácidos.- Es dudoso si el tetroxido de oro, Au_2O_4 , o el bioxido de oro observado por Pratt (34), y el pentóxido de oro, Au_2O_5 , o el ácido persaurico de Figuiet (35), puedan considerarse como compuesto homogéneo .-

Pratt obtuvo un producto hidratado disolviendo oro en una cantidad insuficiente de agua regia para su disolución completa, conteniendo un exceso de ácido clorhídrico; calentó la solución con bicarbonato de potasio hasta disolución del precipitado primeramente formado.- Cuando el filtrado amarillo - anaranjado es calentado a $55^{\circ}C$ comienza a enturbiarse, a $60^{\circ}C$ se vuelve ligeramente verdoso y a $65^{\circ}C - 95^{\circ}C$ separa un hidrato verde oscuro.- El producto pierde su agua por exposición al aire y se vuelve negro, descomponiéndose completamente por calentamiento a $250^{\circ}C$.- Se disuelve en ácido clorhídrico dando una solución verde oscura.- Con el ácido fluorhídrico diluido da una masa insoluble.-

Kriese (36) preparó un óxido de la misma composición calentando gradualmente hidróxido aurico puro a $160^{\circ}C$ hasta constancia de peso. Es un compuesto muy higroscópico, finamente dividido de color amarillo - pardo, y solo puede ser guardado sobre anhídrido fosfórico.- Según Dudley desprende oxígeno por calentamiento a temperaturas superiores a $173^{\circ}C$.-

Schottländer (37) obtuvo el óxido auroso - aurico hidratado, $3 Au_2O_2 \cdot 2 H_2O$ ó $Au_3O_2 (OH)_2$ ó $2 AuO \cdot H_2O$ por la descomposición del sulfato de oro por el agua.- Las propiedades de este hidrato no son las del óxido de Pratt.- Forma un polvillo cristalino, negro, que no

es atacado por calentamiento en solución de hidróxido de potasio, mientras que el ácido clorhídrico y el nítrico lo descomponen en oro metálico y trióxido, disolviendo este último y dando una sal.- El mercurio no desplaza al oro de este óxido.- Schottländer opina que el oro actúa como un verdadero bivalente, análogo al mercurio y que no puede ser considerado como una combinación de oro mono y trivalente.-

Ya los alquimistas medievales sabían que se obtenía un precipitado, llamado la cal del oro, cuando una solución de oro en agua regia es tratada con hidróxido de sodio.- La precipitación fue descrita por Bergmann en los últimos años del siglo XVIII en su memoria "De praecipitatis metallicis".- Proust (38) y Vauquelin (39) también prepararon un óxido aurico de una manera semejante.- Oberkampff (40) demostró en un trabajo que el producto es un peróxido de oro, Au_2O_3 .- El producto obtenido por la precipitación es un hidróxido aurico, $Au(OH)_3$ ó $Au_2O \cdot 3 H_2O$ y, de acuerdo a Wittstein (41), al ser secado sobre cloruro de calcio a $100^{\circ}C$, o según Schottländer cuando se le calienta a $205^{\circ}C$ pierde el agua y se forma el óxido anhidro, Au_2O_3 .-

Oberkampff mezcló una solución de cloruro aurico con menos de un equivalente de hidróxido alcalino y obtuvo un precipitado amarillo que él consideró como un cloruro básico de oro, puesto que da un cloruro con hidróxido de potasio y se transforma en un óxido aurico negro.- Pero Pelletier (42) demostró que el óxido básico de Oberkampff realmente era óxido aurico contaminado con el cloruro aurico, pues este puede ser eliminado por calentamiento con ácido nítrico.-

Roseveare (43) describe la preparación del óxido aurico en tres etapas: 1) Precipitación del óxido aurico de ácido cloro-aurico con hidróxido de potasio 2) conversión del óxido en aurato con un exceso de hidróxido de potasio y 3) precipitación del óxido con ácido sulfúrico.- Agrega la solución de hidróxido de potasio lentamente a una solución de oro en agua regia hirviente hasta que el precipitado que se forma primero se disuelva justamente como aurato.- Las concentraciones de los reactivos pueden variar ampliamente, pero en general cuanto mayor sea la concentración del oro en la solución tanto mejor, como pueda esperarse de su solubilidad en soluciones que contienen iones cloruro.- Entonces se agrega ácido sulfúrico

3 N hasta justamente acido al tornasol y se hierve la solucion por algun tiempo para coagular la suspension de hidroxido.- Se purifica redisolviendo el oxido en hidroxido de potasio hirviendo y reprecipitando con un exceso de acido sulfurico.- Agitando y centrifugando el precipitado suspendido, este puede ser completamente liberado de cloruros y sulfato.- Para el analisis debe ser usado en forma humeda, pues se descompone parcialmente en sus elementos al secarse El unico resultado cuantitativo ha sido la relacion oro/oxigeno? 8,22.- Su efecto oxidante ha sido analizado sobre un exceso de sulfato ferroso.- Se calienta la solucion para coagular el oro, se filtra y se pesa, y en el filtrado se valora el exceso de sulfato ferroso con permanganato de potasio.-

H. e I. Schütze (44), al vaporizar oro en una chispa de alta frecuencia en una corriente de oxigeno con un 5 - 7% de ozono, obtuvieron un producto de oxidacion pardo-negro, roentgenograficamente amorfo.- Este producto contuvo aproximadamente un 40% de Au_2O_3 . Por calentamiento empieza la descomposicion a $160-170^{\circ}C$ y fue completa a $290^{\circ}C$, en el producto gaseoso estuvo presente aproximadamente el 2% en peso de ozono.- El Au_2O_3 se determino iodometricamente. Al vaporizarse plomo de manera semejante el producto pardo consiste esencialmente en bioxido de plomo, PbO_2 , por calentamiento se libera aproximadamente 4% en peso de ozono.- El Au_2O_3 y el PbO_2 puros solo liberan oxigeno por calentamiento.-

No se describen en la literatura compuestos que responden a la formula AuO y AuO_2 .-

PEROXIDO DE COBRE.

El agua oxigenada neutra, a 0° C, convierte una suspensión acuosa de hidróxido de cobre en el peróxido cristalino, de color pardo. También se produce por interacción de soluciones de cloruro de cobre y agua oxigenada con potasa alcohólica a 40 - 50° C, y también por acción de una solución etérea de agua oxigenada sobre hidróxido de cobre finamente dividido, trabajándose en este caso a 0° C. El producto es siempre más o menos impuro. Húmedo se descompone rápidamente con desprendimiento de oxígeno y formación de óxido de cobre, pero la descomposición de la sustancia seca es lenta.

Se comporta en sus reacciones como un peróxido. Moser (45) le asigna la fórmula $\text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Los compuestos obtenidos por acción del peróxido de hidrógeno sobre el hidróxido de cobre son considerados por Aldridge y Applebey (46) como una probable mezcla en diferentes proporciones de óxido de cobre e hidróxido con un peróxido gelatinoso amarillo, de fórmula CuO_2 .

En 1844 Krüger (47) obtuvo soluciones rosadas por cloración de suspensiones alcalinas de hidróxido de cobre y atribuyó el color a la presencia de sales (cupratos) de un peróxido ácido de cobre. Aldridge y Applebey consideraron estos cupratos como irreales, el color observado por Krüger lo tomaron como debido a la formación de permanganato a partir de vestigios de bióxido de manganeso.

Este peróxido de cobre, Cu_2O_3 , fué considerado por Müller y Spitzer (48) y Schmiedt (49), habiéndoselo obtenido como una sustancia anaranjada - amarillenta por oxidación electrolítica con una densidad de corriente alta en un ánodo de cobre sumergido en álcali cáustico concentrado, y también por acción de hipoclorito alcalino e hipobromito sobre hidróxido de cobre y cobre metálico. Varios investigadores, Krüger, Hawrow (50), Moser, Crum (51), y Osborne (52) han descrito un compuesto de la misma fórmula.

Moser estudió ampliamente la acción oxidante de varios reactivos (bromo, cloro en solución alcalina, ozono, peróxido de hidrógeno, peróxidos y persulfatos) sobre las sales de cobre, obteniendo en todos los casos resultados negativos. En el caso del persulfato efectuó la experiencia en solución ácida y neutra ya realizadas anteriormente por

Dittrich (53), Hassel (54) y Knorre (55) con resultado negativo, y estudió el comportamiento del persulfato de potasio en solución alcalina sobre las sales de cobre. Moser, tratando en frío una solución de carbonato de cobre con persulfato, notó que la temperatura aumentaba en algunos grados, se desprendía oxígeno y se formaba un precipitado. Este precipitado, formado por un polvo gris, tratado con ácido sulfúrico diluido no desprende gas ni forma peróxido de hidrógeno. Obtuvo resultados negativos aun operando sobre el sulfato de cobre o sobre compuestos cuproamoniacales, y de ello dedujo que el persulfato, aun en solución alcalina, no oxida las sales de cobre.

Scagliarini y Torelli (56) han estudiado posteriormente la acción del persulfato de potasio sobre el hidróxido de cobre en solución alcalina, y han observado que, contrariamente a cuanto aseguraba Moser, el persulfato es capaz de oxidar el hidróxido de cobre a un óxido Cu_2O_3 en el cual el cobre es trivalente, y que tal óxido muestra su propiedad ácida dando sales que son muy inestables. Para ello, prepararon una solución de hidróxido de bario saturada en frío, una solución de persulfato de potasio también saturada en frío y el hidróxido de cobre obtenido tratando una solución de sulfato de cobre diluida con una solución diluida de álcali. Utilizaron 20 ml de la solución de persulfato de potasio fría y agregaron 1 - 2 gramos de hidróxido de cobre agitando fuertemente de manera que el hidrato quede bien suspendido. Agregaron después unos 50 ml de la solución de hidróxido de bario calentada a $40^{\circ} C$ enfriando rápidamente con hielo y sal. El líquido primeramente azul cambia rápidamente de color volviéndose verde oliva, marrón, pardo oscuro, pardo - rojizo tomando finalmente un bello rojo - amarillento estable. Esta coloración es debida a un precipitado que se va formando en unos 10 minutos. El compuesto obtenido de esta manera, lavado por decantación, ha sido tratado por varios reactivos con los siguientes resultados:

- a) con ácido sulfúrico desprende oxígeno.
- b) oxida al ácido clorhídrico desprendiendo cloro.
- c) oxida en frío al amoníaco produciendo nitrógeno, ácido nitroso y vestigios de ácido nítrico.
- d) decolora al permanganato.

- e) descompone al ioduro de potasio liberando iodo en cantidad mayor al que le corresponde por el cobre presente.
- f) con ácidos diluidos no da peróxido de hidrógeno (reacción negativa del sulfato de titanio y ácido crómico). En esto difiere del grupo de los peróxidos verdaderos obtenidos por acción del oxigenada.

Examinando el comportamiento químico de este compuesto se ha tratado de establecer su fórmula. Para ello se ha tratado de aislarlo de diversas maneras y luego analizarlo. Para aislarlo se ha tropezado con varias dificultades debido a la dificultad de su conservación, ya que se descompone fácilmente. Se han obtenido buenos resultados operando de esta manera: obtenido el precipitado se lo deja depositar manteniendo el líquido siempre a una temperatura cercana a los 0° C, y se lo lava varias veces por decantación con agua helada. Así es eliminado el exceso de persulfato. El precipitado se filtra por bomba enfriando, y así se obtiene un depósito color rojo - granate oscuro. Se recomienda, a fin de que el compuesto no se altere, que todas las operaciones sean efectuadas en el mínimo de tiempo, porque sólo en ese caso se llega a obtener un precipitado de color rojo; en caso inverso el precipitado se vuelve primero marrón y después verde oscuro, lo que indica que se ha descompuesto.

Para el análisis del producto los autores recomiendan la disolución en permanganato de potasio 0,1 N acidificado y valoración del exceso con ácido oxálico para dosar el oxígeno, y precipitar el cobre en el líquido así obtenido como sulfuro, pesándolo como sulfuro cuproso o como óxido cuproso. Esto sólo les permite obtener la relación Cu/O .

PARTS EXPERIMENTAL.

PARTE EXPERIMENTAL.

Obtención de compuestos de plata con valencia superior a uno por oxidación con persulfato.

Hay tres métodos conocidos para la obtención del producto de oxidación de la plata por el persulfato, a saber:

Método de Austin:

Consiste en colocar en una ampolla de decantación grande una solución de 30 g de persulfato de potasio en 1000 ml de agua y agregar una solución de 10 g de nitrato de plata en 100 ml de agua. Agitar la mezcla. Después de un tiempo se observa que rápidamente se forma un precipitado negro. Se deja decantar una hora, se agita con agua lavándolo tres o cuatro veces y se filtra por crisol de placa filtrante, pues el precipitado ataca el papel de filtro. El precipitado es secado en desecadores de ácido sulfúrico.

Método de Higson:

Mezclar 10 g de nitrato de plata disueltos en 10 ml de agua con 8 g de persulfato de sodio disueltos en 70 ml de agua (ambas soluciones enfriadas previamente a 0° C), guardar sobre hielo. Se forma un precipitado verde que se recoge inmediatamente sobre un Gooch y cuya composición muestra que es sulfato de plata casi puro, conteniendo sólo trazas de oxígeno activo. Guardar el filtrado sobre hielo, y se observa que a los 5 minutos comienza la precipitación ^(Ag₂O) que a los 15 minutos se hace total. Recoger el producto, lavar con agua fría y analizar inmediatamente.

Método de Travers:

Disolver 4 g de nitrato de plata en 10 ml de agua fría, agregar 4 g de persulfato de amonio disueltos en un mínimo de agua. Se filtra el precipitado por crisol de Norton y se lava con 100 - 150 ml de agua. El producto obtenido tiene el aspecto de lentejuelas gris - acero (octaedros).

Se prefirió utilizar el método de Austin con ligeras variantes, modificado de acuerdo a Ramos en su trabajo. Se obtuvo un polvo negro, que durante su formación desprende regular cantidad de gas, que hace suponer la formación de un compuesto intermedio muy

lábil, que no es posible aislar.

Una vez secado el producto se procedió a su análisis cuantitativo.

Determinación cuantitativa de los elementos:

Determinación de plata:

Se efectuó por dos métodos, volumetría (Volhard) y gravimetría pesando el cloruro de plata.

En ambos casos se partió de soluciones del compuesto en ácido nítrico concentrado ($d : 1,4$), dando una solución marrón sepia característica, que se torna incolora por calentamiento. Se siguieron las técnicas dadas en Scott.

Determinación de azufre:

A los filtrados de la determinación de plata como cloruro de plata se los lleva a sequedad en presencia de ácido clorhídrico concentrado para eliminar el ácido nítrico. Al residuo se le agregan 75 ml de agua destilada determinándose azufre como sulfato de bario.

Determinación de potasio:

Se siguió la técnica dada en Cumming y Kay sobre el filtrado de la determinación de azufre, precipitando como cobaltinitrito de sodio y potasio, observándose sólo vestigios.

Determinación de oxígeno activo:

De acuerdo a las observaciones efectuadas por Massa - Mac Millan y Ramos en sus trabajos, se prefirió utilizar el método iodométrico. Para ello se disolvió 0,1 - 0,3 g del compuesto en una solución de ioduro de potasio al 20 % añadiendo inmediatamente 1 ml de ácido acético concentrado, valorando el iodo liberado con solución de tiosulfato de sodio 0,1 N después de 30 - 50 minutos.

Determinación de oxígeno total:

Debió seguirse un procedimiento indirecto, pues en la hidrogenación se corre el peligro de que el producto se descompondría explosivamente. Tomando el promedio de la plata por ciento y del azufre

por ciento y considerando la ausencia de nitrógeno y potasio, el resto del producto debe ser oxígeno. Para comprobarlo se calentó la muestra en crisol cerrado, primero suavemente y luego a alta temperatura hasta constancia de peso. Se tomó el valor de la plata perdida por calcinación. En el residuo se determinó plata y azufre. Restando esta cantidad de azufre a la hallada originalmente se obtiene el azufre desprendido como óxido. La pérdida por calcinación menos el azufre desprendido da el oxígeno total, pues el residuo está formado por plata y azufre. Los valores hallados coinciden muy aproximadamente con las determinaciones de Austin por otros métodos.

Resultados del análisis:

Promedio de tres determinaciones:

Muestra original:

Ag :	79,3 %	
S :	3,5 %	
O :	17,2 %	(O total)

Muestra calcinada:

Ag :	94,3 %
S :	1,9 %

Pérdida por calcinación: 17,3 %

S desprendido (3,5-1,9): 1,6 %

O : 16,2 %

Interpretación de los resultados:

Si el producto fuera una mezcla de persulfato de plata y peróxido de plata, tendríamos los resultados distribuidos así:

3,5 g de azufre requieren 11,77 g de plata y 6,98 g de oxígeno para formar $S_2O_8Ag_2$. quedarían $79,3 - 11,77 = 67,53$ g de plata para combinarse con $16,2 - 6,98 = 9,22$ g de oxígeno, lo cual da 87,9 % de plata y 12,1 % de oxígeno (calculado para Ag_2O es 87,1 % de plata y 12,9 % de oxígeno). Se observa que los datos obtenidos concuerdan bastante bien. Como oxígeno activo es la mitad del que corresponde al óxido, resulta: $9,22 / 2 = 4,61$ %. el valor promedio hallado por titulación del iodo liberado dió 5,4 % de oxígeno activo. Este resultado parece corroborar las afirmaciones de Braek

ken y masa y Mac Millan de la existencia de mayor cantidad de oxígeno a la prevista por la fórmula AgO .

De acuerdo a estos resultados las cantidades de persulfato y peróxido de plata son:

$S_2O_8^{2-}Ag_2$		AgO	
Ag :	11,77 %	Ag :	67,53 %
S :	3,5 %	O :	9,22 %
O :	6,99 %		<hr/>
	<hr/>		76,75 %
	22,25 %		

El compuesto obtenido es entonces una mezcla de aproximadamente 22 % de persulfato de plata y 77 % de peróxido de plata.

Hemos en su trabajo halló los siguientes datos:

$S_2O_8^{2-}Ag_2$		AgO	
Ag :	11,1 %	Ag :	69,4 %
S :	3,3 %	O :	8,9 %
O :	7,41 %		<hr/>
	<hr/>		78,3 %
	21,81 %		

Se observa pues una buena concordancia.

Caracterización de la actividad catalítica con VALICOLA SUPERIOR A
uno por oxidación con ozono.

I. Preparación y análisis del ozono:

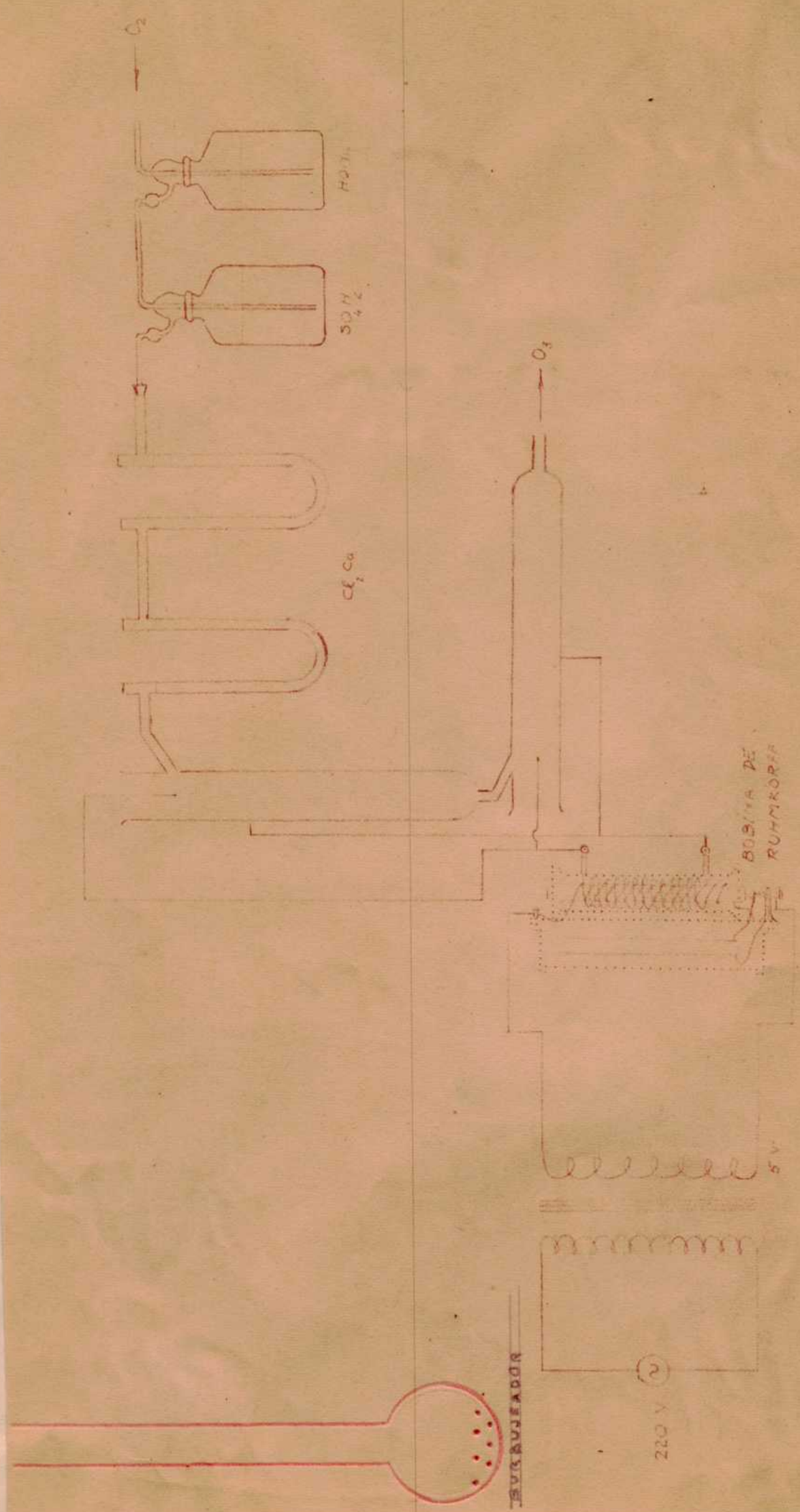
Para la preparación del ozono hemos utilizado el oxígeno medicinal de un cilindro, haciéndolo pasar sucesivamente por un cartucho con hidróxido de sodio concentrado, otro con ácido sulfúrico concentrado, que sirven simultáneamente como reguladores capilares, y luego por dos tubos en U de cicluro de calcio granulado. (Ver esquema adjunto).

El gas seco es sometido a una descarga silenciosa entre las paredes de dos cilindros coaxiales de vidrio recubiertas con una hoja de estaño. Se han utilizado dos ozonizadores conectados en serie con el fin de aumentar el rendimiento en ozono. Los ozonizadores están conectados a una bobina de resonancia o de inyección, alimentada por una corriente alterna de 5 volts que provee un transformador que a su vez es alimentado por una corriente de 220 volts y 50 ciclos por segundo. La corriente que va a los ozonizadores es tomada del secundario de la bobina y es de varios miles de volts. Todas las conexiones del circuito químico a partir de los ozonizadores debieron hacerse de vidrio y corchos parafinados, pues el ozono ataca a la goma haciéndola quebradiza y paracable.

El contenido de ozono del gas se determinó absorbiendo un volumen conocido (medido con un medidor de gas tipo Junkers) en una solución de yoduro de potasio en presencia de un exceso de ácido ascórbico (a fin de evitar que la solución se vuelva alcalina), agregando una pequeña cantidad de ácido sulfúrico para liberar el iodo del iodato que siempre se forma, y titulando con solución de tiosulfato 0,1 N después de dejar reposar 10 minutos a la oscuridad. En estas condiciones un ozono libera exactamente un iodo.

El contenido del ozono del gas se encontró que no era exactamente reproducible en diferentes días, pero en operaciones continuas de varias horas, con una cantidad fija del flujo de gas y corriente eléctrica constante, se halló que era de 1 - 1,2 % respecto al oxígeno, con un flujo de 3 - 4 litros de gas por hora.

II. Oxidación del nitrato de plata:



ESQUEMA DE LA OBTENCIÓN
DE OZONO

Para la preparacion del producto se utilizo el mismo circuito, colocando el recipiente donde tiene lugar la reaccion a continuacion de los ozonizadores, sumergidos en una cuba con hielo de tal manera que su temperatura este entre 0 y 5°C.-

El gas llega al balon de la reaccion a traves de un burbujeador especialmente diseñado que permite una mejor distribucion del mismo y un contacto mas intimo y prolongado con la solucion a reaccionar.

En todas las experiencias se ha trabajado con una solucion de nitrato de plata cuya concentracion fue de 75 g. por litro.-

Se han efectuado diferentes ensayos a fin de mejorar el rendimiento, lento por la baja concentracion de ozono:

a) solucion de nitrato de plata en acido nitrico concentrado (12N): se produce la solucion de color marron-sepia caracteristica del peroxido de plata disuelto en acido nitrico.- La solucion tiene fuerte poder oxidante.- Por dilucion no separa peroxido de plata. Por calentamiento se vuelve incolora.-

b) solucion de nitrato de plata en medio neutro: despues de una hora se observe que la solucion toma coloracion violacea tipica del permanganato que atribuimos a vestigios de manganeso presentes en el agua destilada.- Al mismo tiempo comienza a precipitar lentamente y en pequeña cantidad el peroxido de plata.-

c) solucion de nitrato de plata en acido nitrico 3,5 N: ocurre lo mismo que en el caso a).-

d) solucion de nitrato de plata en medio amoniacal: solamente se observe desprendimiento de amoniaco, debido probablemente a arrastre del gas.-

e) solucion de nitrato de plata en medio ligeramente alcalino de hidroxido de sodio, hasta que comienza a precipitar el oxido de plata, este despues no pudo ser separado del peroxido formado, puesto que al acidificar se descompone el peroxido de plata.-

Despues entonces a la conclusion de que el mejor metodo era la oxidacion en medio neutro o muy ligeramente acido.- Se observe ademas que el ozono no produce coloracion violacea en ausencia de plata sobre el agua destilada; este hecho viene a corroborar la accion catalitica de la plata sobre el manganeso. Fue necesario filtrar inmediatamente de suspendido el pasaje de gas por observarse que el producto formado se descomponia rapidamente. Para ello se utilizo

un crisol de placa filtrante.

El producto así obtenido fue secado en desecador de ácido sulfúrico. Una vez seco se observó que su aspecto era idéntico al obtenido por el método del persulfato, un polvillo negro, cristalino, finamente dividido, de fuerte poder oxidante.

III. Análisis del producto:

Se efectuó de la misma manera que el obtenido por oxidación con persulfato. El resultado promedio de dos determinaciones fue:

Ag : 88,1 %
O : 5,5 % (oxígeno activo)

Como el oxígeno activo es la mitad del oxígeno total presente, se trata de peróxido de plata puro, que responde a la fórmula teórica Ag_2O_2 , cuya composición es:

Ag : 87,1 %
O : 12,9 % (oxígeno total)

Sobre el producto también se ha efectuado un estudio roentgenográfico comparando la placa adjunta con las obtenidas sobre los productos de los trabajos de Massa - Mac Millan y Ramos, confirmando idénticas estructuras cristalinas. Los últimos trabajos realizados por el Dr. Mac Millan indican que esta sustancia posee simetría monoclinica, y sus características son: $C_{2h}^6 = C 2/c$ con 4 moléculas por celda. $a = 5,79$ $b = 3,50$ $c = 5,51$ $\beta = 107^\circ 30'$
Comparados estos datos cristalográficos con la tenorita (OCu), se observa una gran semejanza estructural.



Diagrama del AgO

Compuestos de oro de valencia superior.

I. Preparación del compuesto de oro:

Con el fin de preparar nitrato de oro se han tomado alrededor de 1,5 g de oro puro en polvo y disueltos en una mezcla de ácido nítrico y ácido clorhídrico concentrados 1 : 1. Tratamos de eliminar el ácido clorhídrico, una vez disuelto el oro, para lo cual fueron necesarias numerosas evaporaciones con ácido nítrico hasta reacción negativa de cloruros. Se obtuvo así finalmente una solución de nitrato áurico de color amarillo.

II. Oxidación del oro:

Para ello se han efectuado distintos ensayos oxidando la solución áurica:

a) solución concentrada de acidez nítrica: ni con solución saturada de persulfato de potasio ni por oxidación con ozono a 0° C se han observado cambios.

b) la solución nítrica fué neutralizada con hidróxido de potasio produciendo un precipitado rojo ladrillo; éste, expuesto a la corriente de ozono, no ha reaccionado. El precipitado, por agregado de un exceso de hidróxido de potasio, se disuelve dando una solución de color verde. Se ha ensayado sobre esta solución el persulfato de potasio y el ozono a 0° C, pero en ambos casos con resultados negativos.

La solución de nitrato áurico se hizo actuar sobre el Mn^{++} con persulfato de potasio, observándose que sólo lo oxidaba a MnO_4^- en presencia de una gran cantidad de oxidante, por lo que no descartamos la posibilidad de la existencia de un compuesto intermedio oxidante, aun cuando no nos fué posible aislarlo.

III. Conclusión:

Suponemos que la solución áurica, o como aurato, es demasiado estable a la oxidación de los reactivos ensayados, o el compuesto de oro es muy inestable.

Compuestos de cobre de valencia superior.

I. Preparación del compuesto de cobre:

Para preparar el nitrato de cobre hemos disuelto cobre electrolítico en ácido nítrico concentrado, evaporando la solución, trahajando posteriormente sobre una solución de 36,5 g por litro de nitrato de cobre.

II. Oxidación con persulfato de potasio:

Hemos efectuado los siguientes ensayos:

a) solución de nitrato de cobre en medio ligeramente ácido (acidez nítrica): no se han observado cambios.

b) solución de nitrato de cobre en medio neutro: no se han observado cambios, ni a 0° C, ni a temperatura ambiente, ni en caliente.

c) solución de nitrato de cobre en medio alcalino con hidróxido de bario: la solución va oscureciéndose lentamente tomando un color verde oscuro hasta precipitar finalmente un color pardo-negro del óxido.

d) solución de nitrato de cobre en medio alcalino de hidróxido de potasio: la solución coloidal fuertemente azul se oscurece hasta dar un precipitado negro - pardo.

Las oxidaciones se han efectuado a 0° C y a temperatura ambiente con idénticos resultados.

El precipitado fue filtrado y secado.

III. Oxidación con ozono:

Hemos realizado los mismos ensayos que en la oxidación con persulfato de potasio observando los mismos resultados que los allí anotados. La oxidación en medio alcalino de hidróxido de potasio ha sido la más rápida, comenzando a los 15 minutos; hemos dejado actuar la corriente de ozono durante 4 horas y luego filtrado y secado el precipitado.

IV. Análisis del producto:

Determinamos el oxígeno activo de acuerdo a lo recomendado por Scagliarini y Torelli (56), disolviendo el producto en permanganato de potasio 0,1 N acidificado, observando que éste no es ata-

cado. La sustancia por lo tanto no posee oxígeno activo de peróxido de hidrógeno.

En medio nítrico concentrado no tiene acción oxidante sobre el zn^{++} .

El cobre ha sido determinado iodométricamente según Scott.

Procedio de tres determinaciones: 78,3 % de Cu

Al Cu_2O corresponde teóricamente: 79,9 % de Cu

El análisis roentgenográfico ha corroborado esta determinación revelando que se trata de Cu_2O (tenorita), de simetría monoclinica, cuyas características son: $C_{2h}^6 = C 2/c$. $a = 4,66$ $b = 3,40$
 $c = 5,09$. $\beta = 99^{\circ}30'$. Cada átomo de oxígeno está entre 4 átomos de cobre tetraédricamente distribuidos.



Diagrama del DCU TENORITA

CONCLUSIONES.

En el presente trabajo estudiamos la semejanza en el comportamiento químico de los compuestos oxigenados de valencia superior de los elementos integrantes del sub-grupo b del grupo I de la Tabla Periódica de Mendeleieff. Los resultados de la acción de las sustancias oxidantes ensayadas, ozono y persulfato de potasio, sobre los respectivos nitratos de cobre, plata y oro han sido muy diversos:

a) El cobre sólo fue oxidado en medio alcalino produciendo una sustancia negro - negra que fue identificada químicamente como CuO y roentgenográficamente como tenorita. No hubo diferencias en la oxidación a 0°C y a temperatura normal. Esta sustancia no posee propiedades oxidantes de oxígeno activo.

b) La plata fue oxidada en medio neutro produciendo peróxido de plata, sustancia negra, cristalina, identificada químicamente como Ag_2O y coincidente roentgenográficamente con los productos obtenidos por otros métodos (Kassa - Mac Millan, Ramos). Esta sustancia posee fuertes propiedades oxidantes que se manifiestan por la oxidación de Mn^{++} a MnO_4^- .

c) En la oxidación del oro por los oxidantes ensayados no fue posible aislar productos de oxidación. Se observó sin embargo que al hacerlo actuar sobre el Mn^{++} con una gran cantidad de persulfato de potasio oxida a éste a MnO_4^- por lo que no descartamos la posibilidad de la existencia de un compuesto intermedio oxidado, extremadamente lábil, lo que no permite su separación.

d) El análisis de Rayos X de los óxidos obtenidos, CuO y OAg , indica una gran semejanza estructural entre ambos, poseen simetría monoclinica, de características $\text{C}_{2h}^5 = \text{C } 2/c$ y tienen 4 moléculas por celda.

Rosendo Lunkin
7

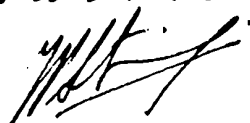
-0-

W. H. J.

Referencias.

- 1.- T. Slater Price, Ber. 37,201 (1902)
T. Slater Price, Trans. Chem. Soc. 91,531 (1907)
T. Slater Price, Peracids and their salts. (1912)
 - 2.- Kanatar, Ber. 33,205 (1900). 36,1393 (1903). 41,1516 (1909)
 - 3.- Kanatar, Zeitsch. anorg. Chem. 28,331 (1901)
 - 4.- J. Yost, J. Am. Chem. Soc. 43,152-164 (1920). 43,374-383 (1921)
 - 5.- J. Yost y Claussen, J. Am. Chem. Soc. 53,3349-3354 (1931)
 - 6.- G.A. Barbicri, Atti. Accad. Lincei (5), 1, 503-508 (1906)
 - 7.- G.A. Barbicri, Ber. 40,3371 (1907)
 - 8.- G.A. Barbicri, Ber. 60,2427-2428 (1927)
 - 9.- Carman, Trans. Faraday Soc. 30,366-377 (1934)
 - 10.- Richter y Goldsch, helv. Chim. Acta 13,99-102 (1930)
 - 11.- Ritter, Lehlen's neues J. 3,961 (1904)
 - 12.- L. Mulder, nec. des sc. Chim. des Pays-bas et de la Belgique 1,
15 (1896)
 - 13.- Sulc, Zeitsch. anorg. Chem. 12,59 (1896)
 - 14.- Babarovsky y Kuzna, Zeitsch. physikal. Chem. 67,43 (1909)
 - 15.- Brown, J. Phys. Chem. 20,680 (1916)
 - 16.- Marshall, J. Soc. Chem. Ind. 16,396 (1897). J. Chem. Soc. 59,
771 (1891)
 - 17.- Marshall, Proc. Roy. Soc. Edin. 23,168 (1900)
 - 18.- Levi, Migliorini y Arcolini, Gazzetta, 38,i,583 (1908)
 - 19.- Austin, J. Chem. Soc. London, 99,262 (1911)
 - 20.- Tarugi, Gazzetta, 32,ii,363 (1902)
 - 21.- Bose, Zeitsch. anorg. Chem. 44,237 (1905)
 - 22.- Watson, J. Chem. Soc. 89,578 (1906)
 - 23.- G.I. Higson, J. Chem. Soc. London, 119,2048 (1921)
 - 24.- Marshall e Ingliss, Proc. Roy. Soc. Edin. 24,88 (1902)
 - 25.- F. Jirsa y N. Kudrjaschewa, Chem. Z. II,715 (1925)
 - 26.- F. Jirsa y J. Jelinek, Chem. Z. I,1,580 (1927)
 - 27.- F. Jirsa, Chem. Z. I,1,579 (1927)
 - 28.- A.A. Noyes, J.L. Hoard y K.S. Fitzer, J. Am. Chem. Soc. 57,2,1221
(1935)
 - 29.- A.A. Noyes, C.D. Coryell, F. Stitt y A. Kossiakoff, J. Am. Chem.
Soc. 59,1316,2 (1937)
-

- 30.- G.A.Barbieri, Atti. Accad. Lincei (6),13,882 (1931)
- 31.- H.Brakken, Chem. Abst. 4647,4 (1935)
- 32.- A.Mac Millan y C.Massa, Estudio químico y cristalográfico de los productos de la oxidación anódica de la plata. Tesis Fac. C. E. F. y N. (1946)
- 33.- E.H.Ramos, Estudios del método del persulfato - nitrato de plata para determinar manganeso en aceros. Tesis Fac. C. E. F. y N. (1950)
E.H.Ramos y A.H.Guerrero, An. Asoc. Quím. Arg. 40,IV,235 (1952)
- 34.- J.F.Pratt, Compt. Rend. 70,842 (1870)
- 35.- L.G.Figuier, Ann. Chim. Phys. (3),11,336 (1844)
- 36.- G.Krüss, Liebig's Ann. 237,274 (1887)
- 37.- F.Schottländer, Über das Salpetersäure - Goldnitrat und einige neue Derivate desselben. Würzburg (1884)
- 38.- J.L.Proust, Journ. Phys. 62,131 (1806)
- 39.- L.N.Vauquelin, Ann. Chim. Phys. (1),77,321 (1811)
- 40.- A.Oberkampf, Ann. Chim. Phys. (1),80,140 (1811)
- 41.- G.C.Wittstein, Pharm. Vierteljahr. 15,21 (1866)
- 42.- J.Pelletier, Ann. Chim. Phys. (2),15,5,113 (1820)
- 43.- W.E.Roseveare, J. Am. Chem. Soc. 49,1221 (1927)
- 44.- H. e I.Schütze, Zeitsch. anorg. Chem. 245,59 (1940)
- 45.- Moser, Zeitsch. anorg. Chem. 54,121 (1907)
- 46.- Aldridge y Applebey, Trans. Chem. Soc. 121,238 (1922)
- 47.- Krüger, Pogg. Ann. 62,445 (1844)
- 48.- Müller y Spitzer, Zeitsch. Elektrochem. 13,25 (1907)
- 49.- Schmiedt, Zeitsch. Elektrochem. 15,53 (1908)
- 50.- Mawrow, Zeitsch. anorg. Chem. 23,233 (1900)
- 51.- Crum, Annalen 55,213 (1845)
- 52.- Osborne, Amer. J. Sci. 3,32,333 (1886)
- 53.- Dittrich, Ber. 3266,4072 (1902)
- 54.- Hassel, Dissertation Heidelberg, (1903)
- 55.- Knorre, Zeitsch. anorg. Chem. 1,43 (1904)
- 56.- G.Scagliarini y G. Torelli, Gazzetta, 51,11,225 (1921)
- 57.- X.Thiesse, Bull. Soc. Chim. 7,495-527 (1940)



ÍNDICE.

INDICE.

PROLOGO.....	Pág. 1
INTRODUCCION.....	Pág. 3
PARTE TEORICA.....	Pág. 4
PEROXIDO DE PLATA.....	Pág. 5
PEROXIDO DE ORO.....	Pág. 14
PEROXIDO DE COBRE.....	Pág. 17
PARTE EXPERIMENTAL.....	Pág. 20
COMPUESTO DE PLATA.....	Pág. 21
COMPUESTO DE ORO.....	Pág. 30
COMPUESTO DE COBRE.....	Pág. 31
CONCLUSIONES.....	Pág. 34
BIBLIOGRAFIA.....	Pág. 35