

Tesis de Posgrado

Estudio de las fases estables del sistema platino-oxígeno

Levitus, Rubén

1959

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:

Levitus, Rubén. (1959). Estudio de las fases estables del sistema platino-oxígeno. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1012_Levitus.pdf

Cita tipo Chicago:

Levitus, Rubén. "Estudio de las fases estables del sistema platino-oxígeno". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1959.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1012_Levitus.pdf

1
I. 19-3
F. O. R. O. A.

Resumen del trabajo de tesis para optar al título de Doctor en Química,
orientación Química Inorgánica. Sobre el tema : "Estudio de las fases
estables del sistema Pt - O₂".

Rubén Levitus.

El objeto de este trabajo es el de efectuar estudios tendientes a aclarar la naturaleza, estructura y existencia de diversas fases oxidadas atribuidas al platino, especialmente en lo que se relaciona con la oxidación directa del musgo de platino a presiones de oxígeno cercanas a la atmosférica. Su justificación esta dada por el hecho de que los antecedentes bibliográficos muestran que existe una gran confusión respecto a la naturaleza de las fases formadas por oxidación directa, y que practicamente no existe ningun óxido del que se puedan asegurar inequívocamente su estructura y propiedades en base a trabajos anteriores.

Se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- 1) La oxidación directa del musgo de platino a presiones de oxígeno cercanas a una atmósfera, se produce dentro del intervalo de temperaturas de 450°C a 550°C. La fase oxidadada formada en esas condiciones, responde a la fórmula PtO_{1.33}. Esta fase también se forma en la oxidación directa a altas presiones, como lo demostraron Ariya, Morozowa, Markevich y Reinkhardt, en un trabajo reciente.
- 2) La cinética de la reacción de oxidación puede ser descripta por la siguiente ley empírica: $\Delta p = a + blg. t/\Delta p$, donde Δp es la variación de la presión de oxígeno al tiempo t.
- 3) El PtO_{1.33} presenta un diagrama de difracción de rayos-X característico. Del análisis parcial del diagrama de rayos-X se infiere que PtO_{1.3} tiene una celda unitaria tetragonal, con c/a = 2.90 y a = 5.83 Å; (diferente a la propuesta por los autores antes mencionados).
- 4) El estudio magnetoquímico de los productos de oxidación, revela que no se produce adsorción física de oxígeno. Excluye, además, la posibilidad

Rev. de Tesis: 1012

de que el $PtO_{1.33}$ pueda considerarse como una fase "ionica".

- 5) El $PtO_2 \cdot nH_2O$ ($n \approx 0.1$), preparado por el método de Bruce, tiene la particularidad de dar diagrama de rayos-X muy nítido y completo respecto a los óxidos de igual fórmula preparados por otros métodos. Esto hace que el método de Bruce, ligeramente modificado, pueda ser considerado como excelente para la obtención de dióxido de platino prácticamente anhidro y cristalino.
- 6) Se pudo identificar al $PtO_{1.33}$ como producto intermedio de la reducción del dióxido de platino con ácido sulfuroso, siguiendo la marcha de la reacción roentgenográficamente.
- 7) Del estudio roentgenográfico de los productos formados por tratamiento térmico del dióxido de platino, se demuestra que su naturaleza depende fundamentalmente de la pureza del óxido original. Cuando el $PtO_2 \cdot nH_2O$ se encuentra impurificado con nitrato de sodio, se observa que el tratamiento térmico a 580° , conduce a la formación de la fase estudiada por Waser y McLanahan, obtenida por el método de Jorgensen, quienes le adjudicaron la fórmula $Pt_3O_4Na_x$ ($0 \leq x \leq 1$). En cambio, cuando el óxido es puro, o está impurificado por nitrato de potasio, la descomposición del óxido lleva a la formación de oxígeno y platino.
- 8) El valor de la susceptibilidad magnética del dióxido de platino preparado por el método de Bruce, resulta mucho menor que lo esperado para una fase del tipo "ionica". Está de acuerdo, además, con la posibilidad que su estructura sea del tipo compacta, con uniones platino-oxígeno del tipo Pt-O-O-Pt, propuesta por el estudio completo de su diagrama de rayos-X.
- 9) El método de obtención del PtO , utilizado por Moore y Pauling para la investigación de su estructura, lleva a la formación del $PtO_2 \cdot nH_2O$ ($n \approx 0.5$) y no a la de PtO . Se llega a esta conclusión por las siguientes evidencias experimentales :
 - a) El análisis químico establece la fórmula $PtO_2 \cdot nH_2O$.
 - b) Por el estudio de su diagrama de rayos-X.
 - c) Por la investigación de sus propiedades físicas y químicas.
- 10) No se pudo obtener el PtO por deshidratación de su hidróxido correspondiente.

Rubén Laiter

**Trabajo de Tesis
presentado por:
Rubén Levitus
para optar al Título de
Doctor en Ciencias Químicas
(Orientación Química Inorgánica).**

BUENOS AIRES

1959.

TESIS: 1012

MI AGRADECIMIENTO

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, por quien fui becado para efectuar esta investigación.

Al Dr. Rodolfo E. Burch, mi director y colega.

Al Dr. Roberto Poljak, Ing. E. E. Galloni, Dra. Juan R. de Rosenzweig y Lic. Rita Kilmann, quienes prestaron su gentilísima colaboración en algunos aspectos del trabajo.

Buenos Aires, agosto de 1959.-

FOOTNOTA

INTRODUCCIÓN: El primero en indicar la posibilidad de la oxidación directa del platino finamente dividido fue Waller (1), quien, en 1903, calentó un trozo de platino en atmósfera de oxígeno a una temperatura de 420° - 450° , observando un aumento de peso que atribuyó a la formación de un óxido o mezcla de óxidos.

Un estudio detallado de la reacción de oxidación del negro de platino fue efectuado por Laffite y Grandjean (2) en 1934-35, quienes investigaron los productos formados a presiones de oxígeno entre 8 y 130 atmósferas y a temperaturas de hasta 450° . Llegando a la conclusión de que se pueden aislar dos especies químicas de fórmulas PtO y PtO_2 , basándose en los análisis químicos y en las discontinuidades que aparecían en la curva que representaba la densidad de los productos de oxidación en función del contenido de oxígeno. Baroni (3), en el mismo año, repite el trabajo de Laffite y Grandjean obteniendo los mismos resultados cuantitativos, pero discrepando respecto a la formación de especies químicas, ya que los diagramas de rayos X, obtenidos por el método de Debye-Scherrer, de los productos que respondían a las fórmulas PtO y PtO_2 , solo mostraron líneas de platino. Debido a ello infirió que en el PtO el oxígeno se encuentra absorbido atómicamente y en el PtO_2 en forma molecular.

Bueh (4), en 1950, estudió los diagramas de rayos X de los productos de oxidación del negro de platino a una presión de oxígeno de alrededor de una atmósfera y a una temperatura de 550° . La experiencia se prolongó durante 45 días, extrayendo muestras periódicamente para su estudio radiográfico. A los 15 días observó un ensanchamiento en la red del platino. A los 30 días notó la aparición de líneas que atribuyó a la formación de PtO_2 , basándose en su identidad con el óxido obtenido por el método de Verbeke y Mann (5). A los 45 días notó que, además de las líneas atribuidas al PtO_2 , aparecían otras nuevas que identificó como pertenecientes al óxido Pt_3O_4 , estudiado radiográficamente por G. Ilari y Ruffe (6).

En 1953 Ariya, Meresoun, Markovich y Reinhardt (7), estudiaron detenidamente las condiciones y los productos de oxidación en el mismo rango de presiones de oxígeno y temperaturas que las utilizadas por Laffite y Grandjean. La con-

ciencia a la que llegan estos investigadores es de que la unión del platino con el oxígeno puede producirse simultáneamente con formación de una fase cristalina estable, de fórmula $PtO_{1,13}$, y por oxidación química. La fase $PtO_{1,13}$ (PtO_{34}) es completamente diferente a la estudiada por Gilleul y Hoffe. El oxígeno adsorbido puede ser eliminado fácilmente por calentamiento a 400° , siendo el $PtO_{1,13}$ el producto final en todas las cosas. Se observa, por lo expuesto anteriormente, que existe interés en retornar el estado de la oxidación directa a condiciones estrictas a la atmósfera, con el objeto de completar los trabajos efectuados hace algunos años en nuestra Facultad. La técnica empleada permite, por otra parte, obtener una primera información sobre la cinética del proceso.

PURA PLATINO

Insolubilización del platino Para obtener platino libre de las impurezas que lo son comunes, como el iridio, rodio y paladio, se utilizó el método recomendado por Gilchrist (8), que, convenientemente, consiste en lo siguiente:

Cuando se ataca al platino con agua regia, se forman los cloruros del platino y de sus impurezas. Si se alcaliniza la solución resultante con bicarbonato de sodio, se produce la precipitación de los óxidos hidratados de iridio, rodio y paladio, que se sedimentan bien, siendo difíceles en separación por filtración. En cambio, si a la solución caliente se le agrega un oxidante tal como el bromato de sodio, se produce la oxidación de los cloruros de las impurezas de las que precipitan los óxidos hidratados, fácilmente filtrables, al alcalinizar con bicarbonato de sodio. El pH óptimo para la precipitación es de 6, utilizándose púrpura de bromocresol como indicador externo.

El empleo de este método, seguido por la precipitación de hexacloroplatinato de sodio y su ulterior calcinación, permite obtener platino de 99,99% de pureza. La pureza del metal de platino así obtenido se controló espectroscópicamente, encontrándose solo iridio e hierro en concentraciones menores que 0,001%.

Insolubilización del oro en la oxidación El aparato empleado consiste, convenientemente, en un tubo de reacción de vidrio "Pyrex" o "Vitar", provisto de dos derivaciones laterales unidas de líneas convaladas con el objeto de succión, empleadas para efectuar vacío y permitir la entrada de oxígeno. El tubo de reacción es conectado por medio de una unión convalada a un manifold de succión abierta. El calentamiento se efectúa mediante un baño tubular de resistencia de aluminio tipo "Lantal" cuya temperatura se controla mediante una termopila calco-constantan y se registra en un potenciómetro registrador del tipo "Brown". La tensión se estabiliza con un estabilizador de tensión del tipo "módulo saturado", variándose la intensidad de la corriente utilizando un autotransformador de salida variable. Utilizando este método se logró una constante de $\frac{1}{2}$ segundos largos períodos.

Condiciones de trabajo En todas las experiencias se trabajó con presiones iniciales de oxígeno de alrededor de una atmósfera y a temperaturas comprendidas entre 450° y 550°, ya que en experiencias previas efectuadas a 400°, 430°, 580° y 600° se observó que la variación de la presión de oxígeno, y por ende la oxidación, no era apreciable.

La reacción se siguió por la variación de presión de oxígeno en función del tiempo.

El volumen del aparato se eligió grande (alrededor de 300 cm³), con el objeto de que la variación de presión no produjera un cambio apreciable de volumen.

CINÉTICA DE LA OXIDACIÓN

La cinética de la oxidación de los metales depende, fundamentalmente, de la estabilidad del óxido formado en las condiciones de la experiencia y de la relación existente entre las densidades de la fase oxidada y la del metal. Si el volumen del óxido por átomo del metal es menor que el del metal, es decir, su densidad es mayor, el óxido no cubre la superficie del metal y no brinda ningún tipo de protección; el oxígeno continúa teniendo acceso y por lo tanto la oxidación continúa proporcionalmente al tiempo.

Si m es la masa de óxido formada al tiempo t , resulta:

$$m = kt$$

o, derivando:

$$\frac{dm}{dt} = k$$

Es decir, que la velocidad de la reacción de la oxidación no depende del tiempo. Esto es lo que ocurre en el caso de los metales de los grupos IA y IIA, exceptuando al berilio.

Si la densidad del óxido es, en cambio, menor, el óxido cubre la superficie del metal y la continuación del fenómeno dependerá, una vez que se ha formado la primera capa de óxido, de los fenómenos en las interfaces y del transporte de material, a través del óxido. La cinética depende, desde luego, del más lento de estos procesos y es de esperar que a medida que crece el espesor de la capa de óxido, el fenómeno de transporte de material a través de la capa es

al que determina la cinética de la reacción de oxidación.

Para capas suficientemente gruesas, se puede suponer que en las interfaces existe equilibrio termodinámico local, pero que las concentraciones difieren en ambas interfaces, de tal modo que se establece un gradiente de concentración que es proporcional al espesor de la capa. Como la velocidad del transporte es proporcional a éste gradiente de concentración, la velocidad de reacción resulta también proporcional a él. Tomemos en este caso, si X es el espesor de la capa de óxido a un tiempo t , la velocidad de crecimiento de la capa está dada por:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k}{X} \quad ; \quad X^2 = 2kt$$

Resulta así la conocida ley parabólica que se cumple para un gran número de metales. El espesor de la capa crece a una velocidad inversamente proporcional al espesor de la capa en un instante dado.

Si consideramos la variación de presión p como proporcional a X , la ley parabólica exige que sea:

$$p = a + b \frac{1}{\Delta p}$$

Al comparar los gráficos obtenidos utilizando los datos de nuestras experiencias, tabla N° 1 y 2, respecto al cumplimiento de la ley parabólica, observamos una desviación muy marcada, ya que en general la variación de la presión de oxígeno respecto al tiempo, resulta mucho más lenta que lo exigido por esa ley.

En cambio, al reemplazar $\frac{1}{\Delta p}$ por $\lg \frac{1}{\Delta p}$, encontramos una concordancia aceptable. En decir, si utilizamos la ley empírica $p = a + b \lg \frac{1}{\Delta p}$, podemos describir de una manera aceptable la reacción de oxidación.

Prácticamente se observa que después de una variación inicial de presión relativamente rápida, se produce una progresiva disminución, hasta que al cabo de alrededor de dos semanas, la variación de presión se hace imperceptible.

El cumplimiento de la ley empírica $p = a + b \lg \frac{1}{\Delta p}$ implica un crecimiento de la capa de óxido mucho más lento de lo que cabía esperar en el caso de cumplirse la ley parabólica.

Table No. 1

$P_0 + O_2, 450^\circ$ $P_0: 1,511 \text{ g.}$ $p_{\text{initial}}: 836,7 \text{ mm.Hg.}$

<u>t (hours)</u>	<u>P mm.Hg.</u>	<u>V ΔP</u>	<u>log V ΔP</u>
0	0	—	—
24	9,4	2,55	0,406
48	16,7	2,88	0,460
69	21,9	3,23	0,515
90	24,2	3,72	0,570
113	26,7	4,23	0,625
137	29,4	4,66	0,668
209	34,7	6,02	0,778
235	36,7	6,40	0,808

$P_0 + O_2, 470^\circ$ $P_0: 0,9581 \text{ g.}$ $p_{\text{initial}}: 750 \text{ mm.Hg.}$

<u>t (hours)</u>	<u>P mm.Hg.</u>	<u>V ΔP</u>	<u>log V ΔP</u>
0	0	—	—
14	10	1,40	0,146
25	13,1	1,94	0,288
39	15	2,50	0,398
50	17	2,94	0,467
66	18,5	3,56	0,551
98	21	4,57	0,656
120	21	5,70	0,756

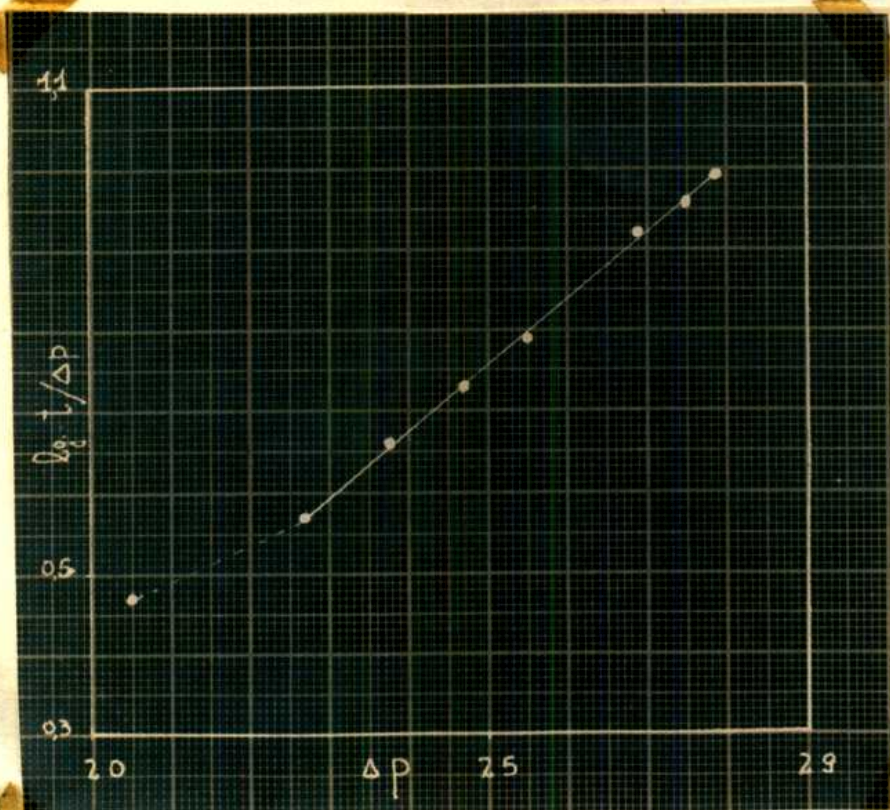
Tabla N° 2

$Pt + O_2$, 550° Pt : 1,0281 g. inicial 775 mm.Hg.

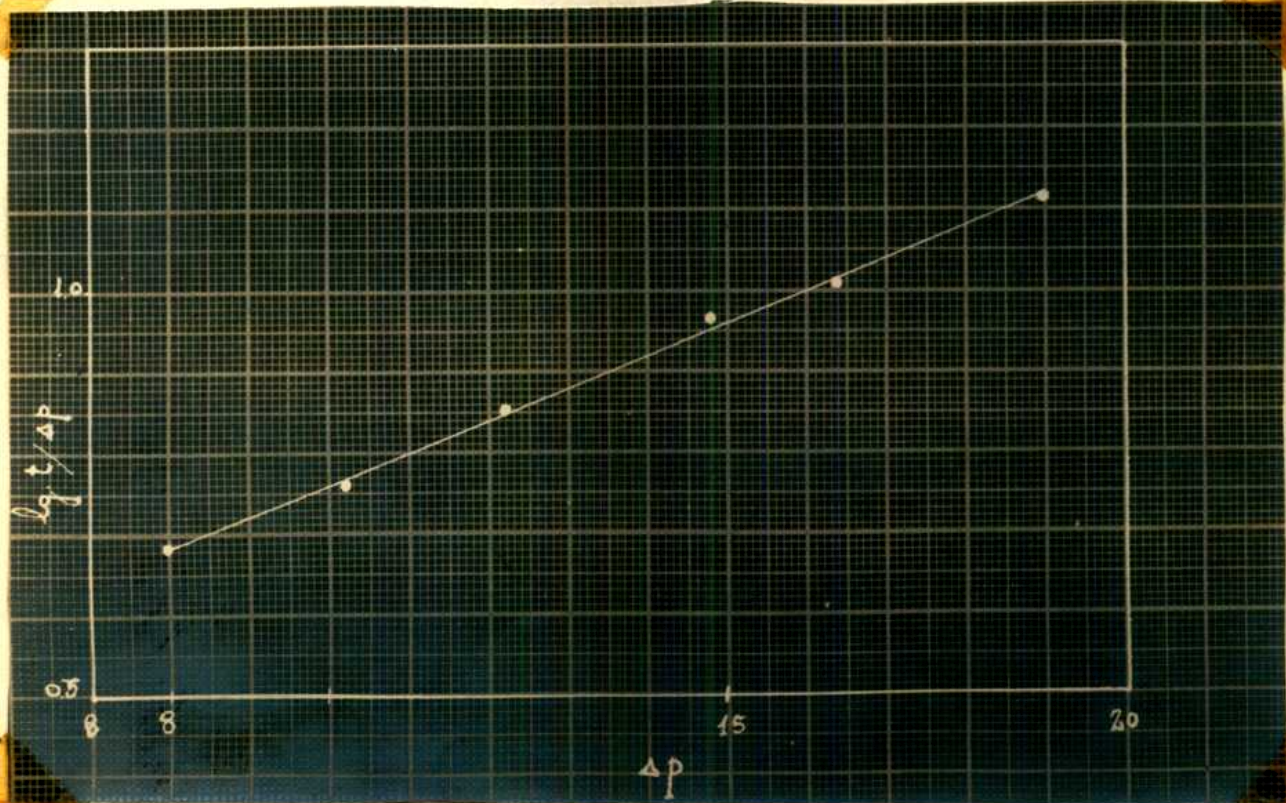
<u>t (horas)</u>	<u>p mm.Hg.</u>	<u>V/AR</u>	<u>lg. V/AR</u>
0	—	—	—
26	6,1	4,24	0,629
36	8	4,85	0,687
59	10,2	5,77	0,761
87	12,2	5,12	0,852
138	14,8	9,32	0,969
180	16,4	10,9	1,037
256	19	13,5	1,134

$Pt + O_2$, 508° Pt : inicial 770 mm.Hg.
(aparato de pequeñas dimensiones, volumen $50cm^3$.)

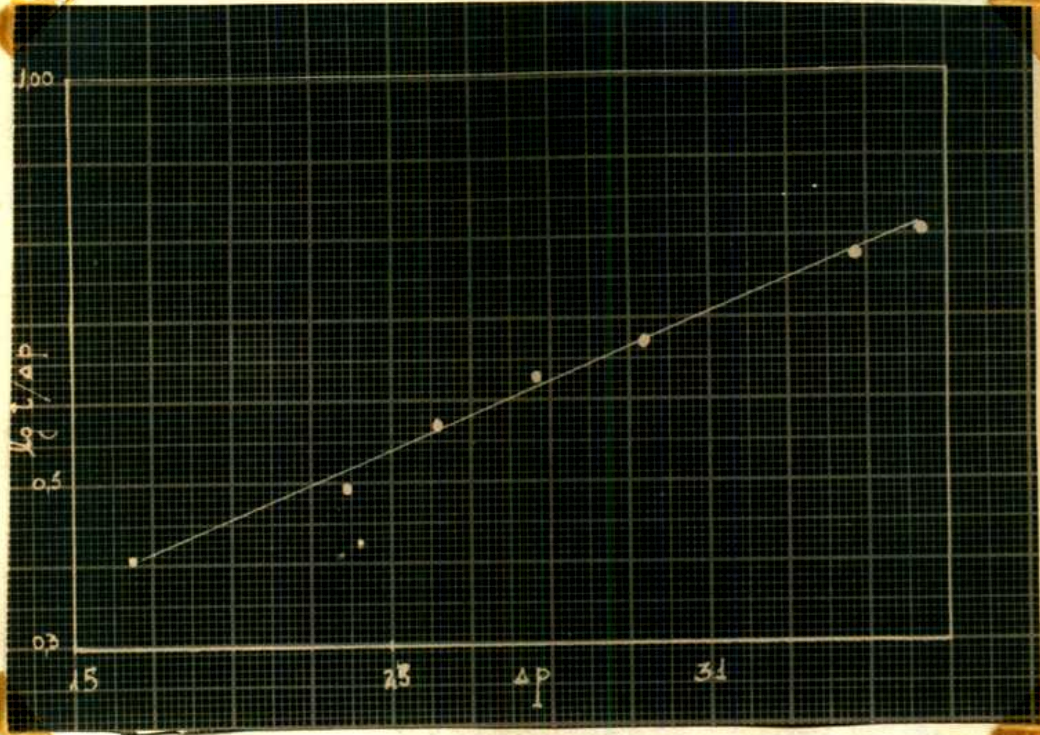
<u>t (horas)</u>	<u>p mm.Hg.</u>	<u>V/AR</u>	<u>lg. V/AR</u>
0	0	—	—
60	20,5	2,93	0,467
84	22,7	3,70	0,568
108	23,8	4,95	0,698
132	24,7	5,38	0,728
156	25,5	6,16	0,790
224	26,9	8,34	0,921
248	27,5	9,00	0,954
272	27,9	9,75	0,990



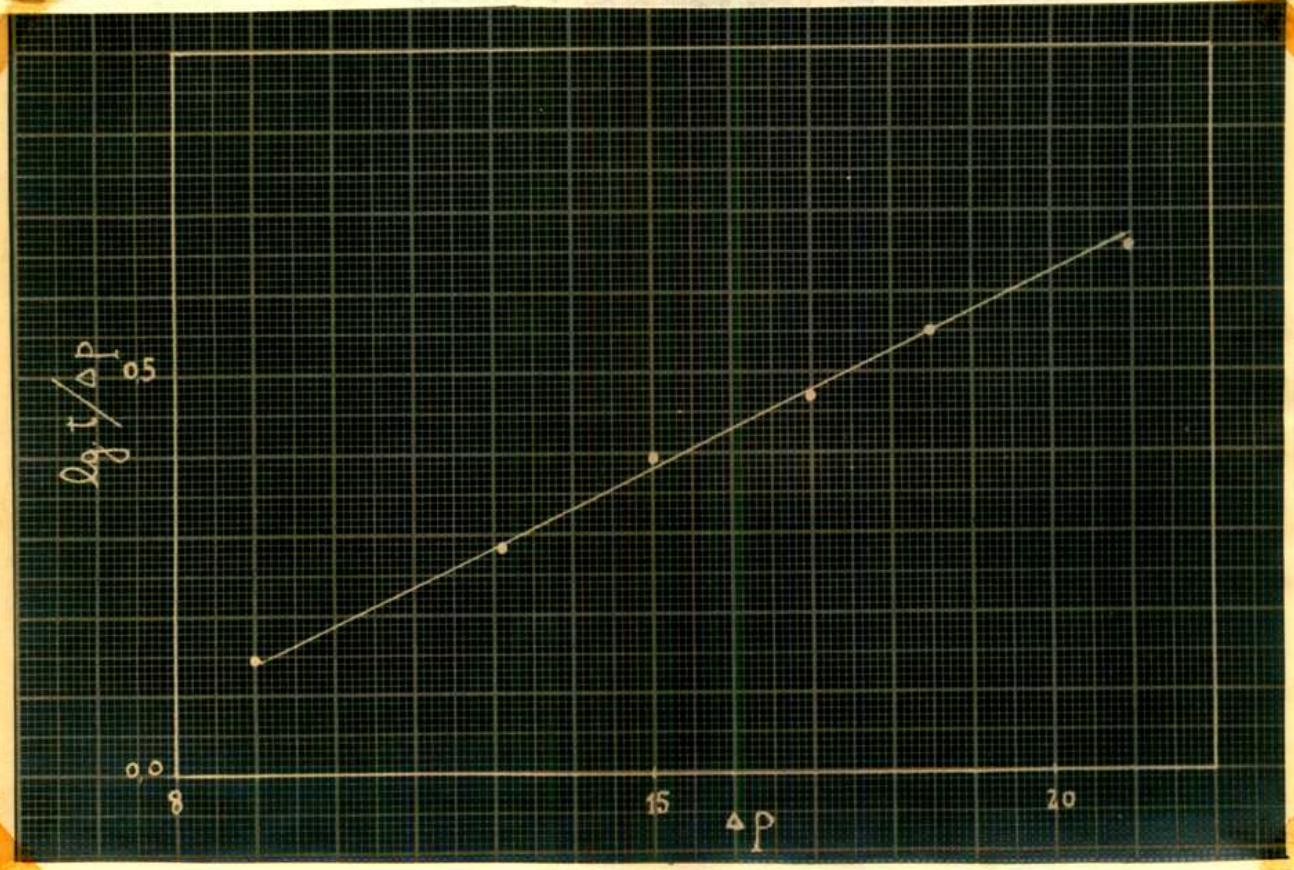
Reacción Pt + O₂, 508°C, Δp cm. Hg.



Reacción Pt + O₂, 550°C, Δp mm Hg.



Reacción $Pt + O_2$, $450^\circ C$, Δp mm. Hg.



Reacción $Pt + O_2$, $470^\circ C$, Δp mm. Hg.

ESTUDIO DE LA FASE OXIDADA

Los productos obtenidos, a 450° , 470° , 500° , 520° y 550° consisten en una muestra de platino y una fase oxidada. La fase oxidada, de color negro, se puede aislar aprovechando su insolubilidad en agua regia, propiedad general de los óxidos de platino que han sido sometidos a tratamientos térmicos.

El análisis de la fase oxidada se efectuó por calcinación hasta peso constante y determinación del platino residual, método empleado por Ariya, Morosova, Markovich y Reinhardt (7).

Calculado para $PtO_{1,33}^{\circ}$ Pt: 90,16% O: 9,84%

Encontrado:

Óxido obtenido a 450°	Pt: 90,20%	90,19%
Óxido obtenido a 520°	Pt: 90,17%	90,16%
Óxido obtenido a 500°	Pt: 90,18%	90,18%
Óxido obtenido a 550°	Pt: 90,16%	90,16%

Estos resultados concuerdan con la conclusión de Ariya, Morosova, Markovich y Reinhardt de que el $PtO_{1,33}^{\circ}$ es la fase estable del sistema $Pt-O_2$, pero trabajando a presiones mucho más altas (8 a 130 atmósferas de oxígeno), que las empleadas por nosotros.

Resalta además la posibilidad de preparar monóxido de platino por este método, mencionados en varios textos (9).

Rendimiento de la reacción de oxidación. Se determinó un función de la cantidad de $PtO_{1,33}^{\circ}$ formada, teniendo en cuenta el aumento en peso después de la reacción, el análisis por calcinación y por la determinación del insoluble en agua regia.

Los rendimientos oscilan entre 17% para los productos obtenidos a 450° y 550° y 29% para el producto obtenido a 500° , que fue el máximo rendimiento alcanzado.

Estos rendimientos son mucho menores que los obtenidos por Ariya, Morosova, Markovich y Reinhardt para la reacción de oxidación a alta presión, que pueden llegar a alrededor de 90%.

Determinación de la densidad del $PtO_{1,33}^{\circ}$

La determinación de la densidad se efectuó por el método pycnométrico, utilizándose un picnómetro de pequeñas dimensiones, (alrededor de 6 ml. de capacidad). Como líquido pycnométrico se utilizó el tetracloruro de carbono rectificado.

Por el mismo método se determinó la densidad del suero de platino a los efectos de la comparación.

El valor obtenido para la densidad del $PtO_{1,13}$, 11,9 g/ml a 18°, concuerda bastante bien con el dato por Arlyn, Marosova, Markovich y Markhardt (12,1 g/ml, y resulta intermedio entre los valores dados por Laffite y Grandjean para PtO (15 g/ml) y PtO_2 (10 g/ml).

El valor obtenido para el suero de platino, 21,5 g/ml a 20°, concuerda con el dato dado por las tablas (10) sin especificación del grado de división, (21,45 g/ml 15°)

Propiedades químicas del $PtO_{1,13}$

Reacción con hidrógeno La reacción que se produce al pasar una corriente del hidrógeno sobre $PtO_{1,13}$ es notablemente exotérmica y conduce a la formación de platino muy finamente dividido. La reacción se produce aún en suspensión acuosa a una temperatura de 0°C°.



El platino así obtenido presenta un diagrama de rayos X de líneas anchas y difusas, algo desplazadas respecto a su posición en el platino normal.

diagrama ($PtO_{1,13} + H_2$) CoK / Pt Pt, datos de Hall (11)

$\frac{d_1}{2.15}$	$\frac{d_1}{2.265}$
1.87	1.958
1.34	1.387
1.15	1.118
1.11	1.137
0.97	0.983

La variación de las espesades en el sentido de una contracción de la red, podría explicarse, eventualmente, admitiendo la existencia de vacancias en la misma, en concentración relativamente grande. Como esta hipótesis requiere una elaboración más detallada, no voy a insistir en ella.

Solubilidad en ácidos: El $\text{PtO}_{1,33}$ es insoluble en ácido sulfúrico, nítrico, clorhídrico y agua regia; es en cambio fácilmente soluble en ácido bromhídrico.

La interpretación de la disolución en ácido bromhídrico resulta poco clara, debido a que es posible la formación de la mezcla de $(\text{PtBr}_4)_n \text{H}_2$ y $(\text{PtBr}_6)_n \text{H}_2$; este último fue identificado por su sal roja de potasio, insoluble, con un diagrama de rayos X característico (λ), pero no se pudo conseguir ninguna evidencia de la presencia del primer ácido. Existe la posibilidad de que el $(\text{PtBr}_4)_n \text{H}_2$ sea oxidado a $(\text{PtBr}_6)_n \text{H}_2$ por el oxígeno del aire.

Este problema exige para su dilucidación un estudio más completo.

Solubilidad en álcalis: El $\text{PtO}_{1,33}$ es insoluble en soluciones saturadas de hidróxido de sodio y de hidróxido de potasio, aún a ebullición.

Reacción con yodo de potasio en medio débilmente ácido: En presencia de $\text{PtO}_{1,33}$ y en medio débilmente ácido, el ión yoduro es oxidado a yodo. Frente a la posibilidad de que la reacción ocurra a platino, se intentó utilizar esta propiedad para el desaje rápido del óxido; pero se observó que la liberación de yodo se producía de una manera irregular. Debido a ello se supone que la liberación de yodo se produce por un mecanismo en el cual el $\text{PtO}_{1,33}$ actúa como catalizador. Varios hechos experimentales confirman esta hipótesis.

El análisis del óxido, después de la reacción, resulta idéntico al primitivo. Lo mismo sucede con el diagrama de rayos X, lo que indica además que no se produce ninguna transformación estructural del óxido.

Además, se comprobó que la liberación de yodo en presencia del $\text{PtO}_{1,33}$, no se produce en atmósfera inerte, por ejemplo de dióxido de carbono.

ESTUDIO ROENTGENOGRAFICO DE LOS PRODUCTOS DE OXIDACION

La determinación de las estructuras de las varias fases oxidadas atribuidas al platino, es un problema aún no resuelto completamente, encontrándose frecuentemente contradicciones y confusiones en la bibliografía.

En uno de los primeros trabajos efectuados utilizando la técnica de difracción de electrones, Finch, Morrison, Stuart y Thomson (13) estudiaron los productos formados por dispersión catódica de platino en atmósfera reducida de oxígeno, demostrando que se forma PtO_2 , asignándole, en principio una estructura hexagonal, en base del diagrama de difracción de electrones, caracterizado por tener muy pocas líneas y muy difusas. El producto así obtenido resultó acertado respecto al diagrama de difracción de rayos X.

Mann (14) estudió un óxido formado sobre la superficie de platino durante una investigación sobre la adsorción de helio sobre platino en una atmósfera reducida de oxígeno, utilizando la técnica de difracción de electrones. El diagrama obtenido resultó fundamentalmente diferente al de Finch, Morrison, Stuart y Thomson, con líneas mucho más nítidas y más numerosas. Desafortunadamente le fué imposible efectuar el análisis químico debido a la pequeña cantidad de muestra.

Galloni y Ruffe estudiaron el óxido formado sobre un alambre de platino que catalizó durante muchos años la síntesis de agua en un aparato purificador de radón. A pesar de la importancia del problema no se pudieron efectuar análisis químicos, llegando a la conclusión de que se forma la fase Pt_3O_4 , en base al estudio completo del diagrama de rayos X, obtenido por el método de Debye-Scherrer. La celda unitaria del óxido estudiado por Galloni y Ruffe es cúbica. Los intentos de obtener por métodos químicos ese óxido tuvieron un éxito sólo parcial. (15)

Moore y Pauling (16) estudiaron la estructura del monóxido de platino, pero las varias dudas respecto al método de preparación, invalidan sus resultados. Las conclusiones de este trabajo se basa en la supuesta analogía entre PtO y PdO .

Naser y Mc.Lanahan (17) estudiaron el óxido que se obtiene por el método de Jørgensen (18), asignándole en base a su estudio roentgenográfico la fórmula

$Pt_{3/4}O_2$. Busch y Galloni, objetaron la presencia de sodio en sus fases, por lo que posteriormente Busch y Melanahan sostuvieron de que el sodio puede encontrarse en una proporción no estequiométrica, pero indispensable para la estabilidad de la fase, pudiéndosele adjudicar la fórmula $Pt_{3/4}O_2Na_x$ ($0 \leq x \leq 1$). (19)

La estructura del PtO_2 fue estudiada por Galloni, Busch, Rankova y Cairo, quienes llegaron a la conclusión de que tiene una estructura hexagonal, siendo la unión Pt-O del tipo Pt-O-O-Pt. El diagrama completo se obtiene, según estos autores, por el ordenamiento de cadenas de átomos paralelas. Posteriores trabajos de Coche (20), Inoue (21) y Shishakov (22), confirman este resultado.

Ariya, Morozova, Markovich y Reinhardt (7), llegan a la conclusión que la fase oxidada, obtenida por oxidación directa, de fórmula $PtO_{1,33}$ es tetragonal, fundamentalmente distinta a la de las demás fases oxidadas estudiadas anteriormente.

Parte experimental: Los diagramas se obtuvieron utilizando el método de Debye-Scherrer, empleando cámaras de 57,3 mm. y 114,6 mm. de diámetro y las siguientes radiaciones: $Co K\alpha$ con filtro de níquel, $Co K\alpha$ con filtro de hierro y sin filtros, y de $Fe K\alpha$ sin filtros.

El polvo fue aglutinado con un cemento tal, que no se produjeran líneas dobles por adsorción.

El diagrama del mazo de platino utilizado en todas las reacciones de oxidación, no mostró líneas distintas a las del platino normal. La comparación se efectuó con los valores dados por Hall (11)

Productos obtenidos a 450°: En casi todos los diagramas se observan líneas distintas a las del platino. El diagrama del producto obtenido luego de lavar parcialmente la muestra con agua regia, muestra las mismas líneas mucho más intensas, siendo fácilmente medibles, (tabla N° 3). El insoluble que queda luego de un tratamiento a fondo con agua regia, de fórmula $Pt_{1,33}$, da un diagrama en el que no se observan líneas de platino. Se caracteriza por ser muy nítido y completo. Los espacios se dan en la tabla N° .

Productos obtenidos a 520°: En este caso el diagrama de la muestra platino-fase oxidada es muy rico respecto de las líneas correspondientes a esta última, muy nítidas y fácilmente medibles (Tabla N° 4). La identidad de estas líneas con

las del $PtO_{1,11}$, permite suponer que el tratamiento con agua regia no modifica apreciablemente a la fase oxidada.

El diagrama de la muestra de tungstato de platino con 30% de $PtO_{1,11}$, resulta idéntico al obtenido en el caso anterior.

Productos obtenidos a 470°, 500° y 550°: En todos estos casos los diagramas muestran las mismas características que el estudiado para el producto obtenido a 450°, revelando todas, la presencia del $PtO_{1,11}$.

Celda unitaria del $PtO_{1,11}$: Utilizando los datos de la tabla N° se intentó la asignación de índices en el sistema tetragonal, utilizando para ello un gráfico de Ruzssov, encontrándose una buena concordancia para la relación $g_{1,11}$, con este valor se calculó a y c, con la fórmulas:

$$d_{h,k,l} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)^{-\frac{1}{2}}}$$

con estos valores se recalculó c/a, obteniéndose c/a = 2,98, con a = 3,83 Å y c = 17,4 Å.

La verificación de los índices se efectuó empleando el método gráfico del retículo recíproco.

Los resultados se dan en la tabla N° 5.

A esta altura del problema no se intentó asignar a la sustancia en estudio un grupo espacial consistente con las extinciones observadas. Creemos que previo a ello, es necesario mejorar la técnica experimental, utilizando, por ejemplo, cámara de fase monocromática, etc.

La comparación de nuestros valores dados por Ariya, Marozov, Makovich y Reinhardt, muestra que hay diferencias fundamentales respecto a las dimensiones de la celda unitaria y al número de las líneas de difracción. El hecho de que en ese trabajo no se dan las intensidades relativas de las líneas dificulta la comparación.

Respecto al índice estudiado por Mann, puede observarse de la tabla comparativa, una buena concordancia, teniendo en cuenta de que Mann utilizó la técnica de difracción de electrones, no pudiendo detectar quizás, algunas líneas. (Tabla N° 6)

Es importante observar, además, la similitud de algunos espacios, correspondientes a las líneas de difracción importantes, entre el $PtO_{1,11}$ y el PtO_2 .

Este hecho abre la posibilidad de suponer alguna relación genética entre estas dos fases.

Otro hecho importante es la diferencia existente entre los diagramas de difracción del $\text{FeO}_{1,33}$ y los de las fases Fe_3O_4 , estudiada por Galloni y Ruffo, y Fe_3O_4 , estudiada por Huser y Malanahan.

Tabla N° 4

Espectro (Pt + O₂) obtenido a 520°. Cámara 57.1 mm. d. Fe/Pt K.

Espectro de líneas fácilmente visibles, distintas a las del platino.

<u>λ</u>	<u>λ</u>
2,68	1,30
2,85	1,24
1,71	1,22
1,65	1,18
1,55	1,064
1,46	1,040
1,40	1,023
1,33	0,988

Tabla N° 3

Espectro (Pt + O₂) obtenido a 450°. Cámara 57.1 mm. d. Fe/sin filtro

Espectro de líneas fácilmente visibles, distintas a las del platino.

<u>λ</u>
2,69
1,72
1,66
1,55
1,34
1,22
1,18
1,065
1,017

Tabla N° 5

Diagrama del F10, 1,33 M K / Cu. Óptica 114,6 mm. Ø.

d I	I visual	h k l	d calculado
9,31	df.	0 0 2	9,00
5,51	d	2 0 2	5,50
4,90	d.m	1 0 2	4,85
4,00	d	1 1 1	4,00
3,62	d.d	0 0 5	3,63
3,11	d	1 0 5	3,07
2,809	d	2 0 1	2,84
2,698	f	2 0 2	2,71
2,449	d	0 0 7	2,43
2,362	d.d.d	2 1 3	2,34
2,253	f	2 0 5	2,23
2,058	d	2 2 0	2,06
1,967	d	1 2 6	1,94
1,895	d	0 3 2	1,88
1,840	d	3 0 3	1,84
1,716	d	3 0 5	1,70
1,653	d	21 8 - 3 1 5	1,66
1,622	d.d	3 0 6	1,62
1,557	m.f.	3 2 3	1,56
1,460	d	4 0 0	1,46
1,415	d	4 0 3	1,42
1,384	d	4 0 4	1,38
1,370	d	4 1 3	1,37
1,339	dm	4 1 4	1,34
1,307	dm	3 3 4	1,31
1,277	d.d.d.	4 1 6	1,27
1,241	d.d.	3 3 6	1,24
1,220	d.m.	4 2 5	1,22
1,181	d.m.	4 2 6	1,18
1,151	d	4 3 2	1,15
1,065	df	5 2 3 - 5 1 6	1,062
1,040	df	4 3 7 - 5 2 4	1,042
1,027	d.d.	443 8	1,023
1,015	df.	5 1 8 - 5 2 6	1,011
0,986	df.	5 0 9	0,988

Tesis de Posgrado

Página no digitalizada

Tipo de material: Tabla

Alto: 42

Ancho: 34

Descripción: Tabla n°6

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.



Diagrama del platino empleado. Co/s. filtrar.



Diagrama (Pt + O₂) a 520°, Co/s. filtrar.

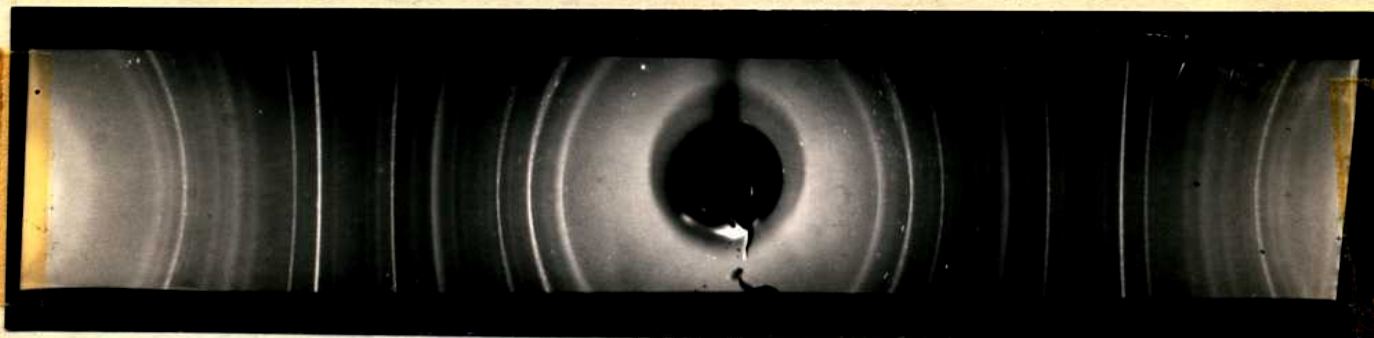


Diagrama de la mezcla (Pt + 30% PtO_{1,33}).

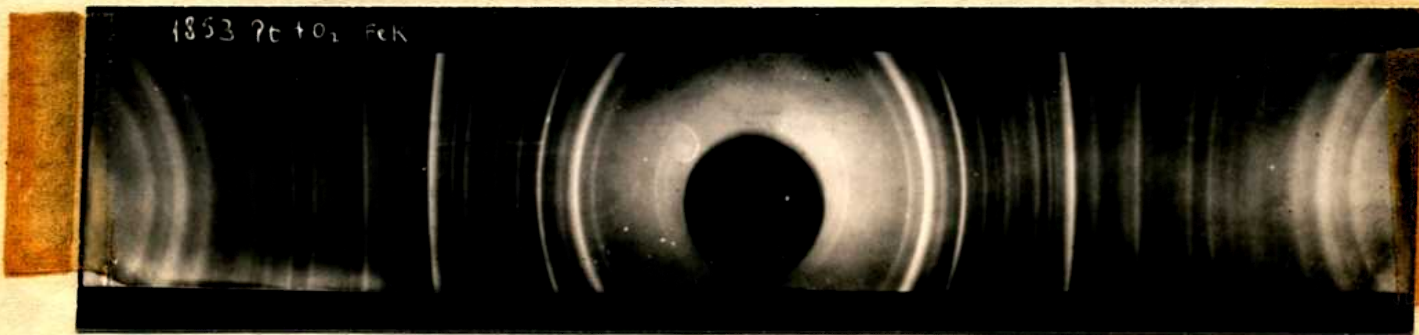


Diagrama del PtO_{1,33} .Fe/s. Filtrar.

ESTUDIO MAGNETOMÉTRICO

Se utilizó esta técnica con el objeto de investigar la posibilidad de que, luego de la reacción de oxidación, una parte del oxígeno quede físicamente adsorbida en el sustrato de platino, y para tratar de aclarar la naturaleza de la fase oxidada.

Los únicos trabajos magneto-métricos efectuados para la investigación del sistema platino-oxígeno, se refieren a platino compacto y fueron realizados, principalmente, por J. van der Hoff y colaboradores (23), y por Gray y Maclean (24), quienes demostraron que se produce una adsorción química con formación de superficies catalíticamente activas debidas a moléculas de oxígeno, acompañada por una disminución en el valor de la susceptibilidad magnética del platino. La explicación dada por Gray y Maclean para este comportamiento, es de que la adsorción se produce con interacción con la banda d_{z^2} del platino, responsable de su paramagnetismo.

Esta interacción, en términos de la teoría del campo cristalino (pag. 24), lleva la disminución del momento magnético efectivo del platino, y por ende, a la disminución de su susceptibilidad.

En el caso de producirse una adsorción de oxígeno puramente física, sin interacciones de ningún tipo, la susceptibilidad del sistema resulta aditiva y, como lo ejemplifica Salwood (25), la presencia de oxígeno adsorbido de esta manera es fácilmente detectable debido al alto valor de su susceptibilidad paramagnética ($\chi_s = 166,2 \times 10^{-6}$ a 20°), fundamentalmente diferente a la del platino metálico (del orden de 1×10^{-6}).

En nuestro caso no existen dudas acerca de la formación de una fase oxidada. La única posibilidad seria de que, conjuntamente con la formación de esta fase, haya adsorción.

Respecto a la naturaleza de la fase oxidada no puede determinarse, por comparación con el platino, si se trata de una fase iónica o covalente, tomando estos casos como extremos.

Experimentals: Se utilizó el método de Gray (26), que consiste esencialmente en lo siguiente:

Si se coloca una muestra cilíndrica, de sección A , en un campo magnético de manera tal que su eje sea perpendicular al campo, y de que su parte inferior se encuentre en una zona de campo magnético uniforme de intensidad H , y la superior en una zona de campo H_0 , la fuerza que actúa sobre ella será;

$$f = \frac{A}{2} (k - k_0) (H^2 - H_0^2) \quad (1)$$

Donde k y k_0 son las susceptibilidades por unidad de volumen de la muestra y del medio ambiente respectivamente. Si el extremo inferior de la muestra está colocado en el centro de las piezas polares y su longitud L , es suficientemente grande, H_0 puede no tomarse en cuenta. Otra simplificación permitida, es la de despreciar el valor de k_0 , dado que en el caso de que el medio ambiente sea aire, es del orden de $0,03 \times 10^{-6}$ cm. $^{-3}$, generalmente menor que la susceptibilidad con que se trabaja.

La fórmula (1) resulta luego de estas simplificaciones:

$$f = \frac{A}{2} k H^2 \quad (2)$$

Si bien la susceptibilidad por unidad de volumen tiene significado físico, es conveniente introducir la susceptibilidad por unidad de masa o susceptibilidad específica χ_s , para evitar los inconvenientes derivados de la computación de la muestra. Las magnitudes χ_s y k están relacionadas por:

$$k = \chi_s d \quad (3)$$

donde d es la densidad de la sustancia en estudio.

La fórmula (2) resulta entonces:

$$f = \frac{A H^2}{2 L} \chi_s \quad (4)$$

Este tratamiento implica el uso de una probeta de sección constante, de un extremo inferior plano y de una distribución homogénea de la muestra.

El problema fundamental es, entonces, la medición de la fuerza ejercida por el campo sobre la muestra. Esto se hace directamente poniéndola en presencia del campo magnético y sin él. Si ΔW es la diferencia observada, la fuerza será

$$f = \Delta W \cdot g \quad (5)$$

El signo de f depende, naturalmente, del carácter magnético de la muestra, sien-

de positivo en el caso de sustancias paramagnéticas y negativo en el caso de las diamagnéticas.

Combinando las ecuaciones (4) y (5) se obtiene para la susceptibilidad específica:

$$\chi_s = 2L \frac{\Delta w_g}{M H^2} \quad (6)$$

Con el objeto de determinar el valor de la intensidad del campo magnético H es útil recurrir a sustancias paramagnéticas "standards", fácilmente obtenibles con un alto grado de pureza y químicamente estables. Salwood (27) recomienda el uso de la sal de Mohr, sulfato ferroso amoniacal cristalizado con seis moléculas de agua; cuya susceptibilidad es: $\chi_0 = 32,6 \times 10^{-6}$ cm/gr a 17° .

$$H = \left(\frac{2L \Delta w_g}{M_0 \chi_0} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (7)$$

Eliminando H, g y L de las ecuaciones (6) y (7), resulta:

$$\chi_s = \frac{\Delta w M_0 \chi_0}{\Delta w_0 M}$$

Donde χ_s es la susceptibilidad de la sustancia de masa M y variación aparente de masa Δw .

Esta simple fórmula fué la utilizada en nuestro caso.

Procedimiento: Se utilizó un electroimán de piezas polares cilíndricas, alimentado por cuatro acumuladores de 6 volts en paralelo. Trabajando con aproximadamente 8 amperes se consiguieron campos del orden de los 7.500 Gauss, pero no se pudo conseguir mantener la intensidad constante debido al calentamiento de las espiras. Con una intensidad de corriente de 4,6 amperes se obtuvo un campo de 5.250 Gauss sin los inconvenientes recién señalados. El radio de las piezas polares es de 3 cm. y estaban colocadas a una distancia de 1 cm.

Para medir la variación aparente de masa w se utilizó una balanza "Mettler" del tipo semimicro, especialmente adaptada, como muestra la figura N° 1. Con esta balanza se pueden efectuar pesadas con una aproximación de 0,05 mg., suficiente en nuestro caso.

La muestra bien pulverizada se compactó en una probeta cilíndrica de diámetro promedio de 3mm. y de 12,3 cm. de largo.

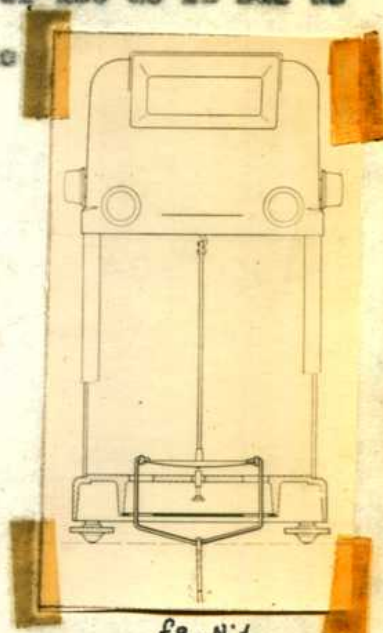


fig. N° 1

La corrección debida a la variación aparente de masa de la probeta, se efectuó poniendo ésta con y sin campo, y restando este valor al obtenido para el sistema probeta + muestra.

Indicaciones: La susceptibilidad del magno de platino depende fundamentalmente de su grado de división. Este problema fué estudiado por Nebava Taheri (21), quien llegó a la conclusión de que varía de $1,06 \times 10^{-6}$ a $0,78 \times 10^{-6}$ cm/gr., para tamaños de grano entre 15×10^{-4} mm. a $0,2 \times 10^{-4}$ mm. respectivamente.

Otro problema importante es el de la posible presencia de impurezas ferromagnéticas capaces de alterar fundamentalmente las mediciones respecto de los valores correctos. Aunque nuestro análisis espectroscópico no detectó impurezas en una concentración mayor de 0,001%, no se lo puede considerar seguro desde el punto de vista analítico. Debido a ello fué necesario investigar en presencia aprovechando la propiedad de que, en el caso de estar presentes, la susceptibilidad medida depende de la intensidad del campo magnético H.

Susceptibilidad del magno de platino: Se obtuvieron los valores:

$$\text{Campo } 5.250 \text{ Gauss } \chi_s = 0,86 \times 10^{-6} \text{ cm/gr. } (18^\circ)$$

$$\text{Campo } 3.600 \text{ Gauss } \chi_s = 0,87 \times 10^{-6} \text{ cm/gr. } (17^\circ)$$

este indica que el magno de platino empleado no contiene una concentración importante de impurezas ferromagnéticas detectables por nuestro método. Está de acuerdo, además con lo esperado según el trabajo de Taheri antes mencionado.

Susceptibilidad del producto de reacción a 320°: Los valores obtenidos:

$$\text{Campo } 5.200 \text{ Gauss } \chi_s = 0,92 \times 10^{-6} \text{ cm/gr. } (20^\circ)$$

$$\text{Campo } 3.600 \text{ Gauss } \chi_s = 0,92 \times 10^{-6} \text{ cm/gr. } (18^\circ)$$

Este resultado indica que la susceptibilidad del platino no se altera fundamentalmente por la presencia de la fase oxidada.

Araya, Morosova, Markovich y Reinhardt investigaron el comportamiento magnético de la fase $PtO_{1,38}$ (7) que de acuerdo con sus conclusiones, está formada por $PtO_{1,33}$ y oxígeno adsorbido químicamente. Encontraron que su susceptibilidad es del mismo orden que la del platino ($\chi_s = 0,78 \times 10^{-6}$). El hecho de que los valores encontrados por nosotros resulten un poco mayores que el dado por estos autores, podría deberse a que, la presencia de oxígeno químicamente adsorbido provoca una disminución en la susceptibilidad magnética, como vimos anteriormente.

Nuestros resultados concuerdan, además, con el de Ariya, Morosova, Mushovich y Reinhardt, en que queda excluida en principio, la posibilidad de que el $PtO_{2,11}$ sea una fase iónica, con pares de iones del tipo (Pt_2^{+2}, Pt^{+4}) o (Pt^{+2}, Pt_2^{+3}) ya que los valores de la susceptibilidad magnética resultan notablemente menores que los esperados para ese caso.

ESTUDIO DEL DIOXIDO DE PLATINO

Introducción: El objeto de esta parte del trabajo es el de estudiar las propiedades químicas y físicas del dióxido de platino con el propósito de relacionarlo con la fase oxidada anteriormente estudiada $PtO_{1,13}$. La posibilidad de la existencia de alguna relación entre estos óxidos surge de la similitud en los espaciamientos de algunas de las líneas de difracción de los diagramas de rayos X.

La posibilidad de obtenerlo por vía húmeda, por hidrólisis alcalina de compuestos del Pt^{+4} , queda descartada por los trabajos de Fehler, quien demostró que la deshidratación de los óxidos obtenidos por ese método va siempre acompañada por una simultánea descomposición. (29)

Existen, sin embargo, pruebas evidentes de la formación de dióxido de platino anhídrico en condiciones de síntesis no muy bien aclaradas hasta ahora. Finckow (30) por ejemplo, observó la formación de óxidos en los tubos que llevan en nombre cuando tienen electrodos de platino. Este problema fue estudiado detalladamente por Grosser (32), quien llegó a la conclusión de que el óxido formado en esas condiciones responde a la fórmula PtO_2 .

Langmuir (31) observó que calentando platino en atmósfera de oxígeno a temperaturas de alrededor de $1600^{\circ}K$, la presión de oxígeno disminuye hasta algunos valores muy pequeños. Determinaciones cuantitativas lo llevaron a demostrar que el óxido formado en las paredes frías del tubo es el dióxido de platino.

Los idénticos resultados llegan Finch, Stuart, Morrison y Thomson (13), Coche (20) y Shishakov (22), quienes dan, además, un intento de asignación estructural.

El método por síntesis directa, partiendo de platino finamente dividido y altas presiones de oxígeno, propuesto por Laffite y Grandidier (2), queda invalidado por conclusiones de trabajo de Ariya, Maronow, Mukovich y Reinhardt, como vimos anteriormente (pag.).

Como se ve de esta reseña bibliográfica, no se cuenta en la actualidad con ningún método de laboratorio que permita la obtención de dióxido de platino anhídrico en cantidades suficientes como para permitir un estudio completo. Sin embargo, es posible la obtención de un óxido de fórmula $PtO_2 \cdot nH_2O$, donde n puede llegar a ser muy cercano a cero, utilizando el método de Verbees y Adams (5). Este óxido fue

estudiado por Galloni, Busch, Markov y Cairo, quienes llegaron a la conclusión de que se trata estructuralmente del mismo óxido que el estudiado por Finch, Stuart, Harrison y Thomson y Goch, de donde se puede inferir que el agua de hidratación en esa concentración no afecta fundamentalmente la estructura del dióxido de platino. (33)

Recientemente Innes (21) llegó exactamente a las mismas conclusiones que Galloni, Busch, Markov y Cairo, respecto a la estructura del $PtO_2 \cdot nH_2O$ preparado por el método de Verbeek y Adams.

Sin embargo el óxido obtenido por este método, que consiste en la fusión del hexafluoroplatinato de sodio con nitrato de sodio, tiene el inconveniente de que su óxido preparado da un diagrama de rayos X muy pobre, correspondiente a un producto estructuralmente "desordenado". Debido a ello se estudió la posibilidad de la obtención de un óxido de fórmula $PtO_2 \cdot nH_2O$, donde n sea mínimo y cuyo diagrama de rayos X correspondiera a un producto estructuralmente "ordenado".

De los varios métodos investigados se llegó a la conclusión de que el que mayores posibilidades ofrece es el de Bruce (34), modificación del de Verbeek y Adams, que consiste en la fusión del hexafluoroplatinato de amonio con nitrato de sodio.

Experimental: La fusión se efectuó en un tubo de vidrio "Supremar", colocado en un horno tubular de resistencia de alambre "Tantal", cuya temperatura se controló con una termocupla sobre-constante, y se reguló mediante un autotransformador de salida variable.

La relación de hexafluoroplatinato de amonio a nitrato de sodio utilizada fué de 1/10.

Procedimiento: La temperatura se eleva lentamente hasta que se nota un vivo desprendimiento de vapores pardos de óxidos de nitrógeno, que ocurre alrededor de los 350° , manteniéndose en ese punto hasta el cese de la evolución gaseosa. Luego se eleva nuevamente la temperatura hasta alcanzar los 530° . El tiempo total de la fusión debe ser de aproximadamente una hora.

Una vez solidificada la mezcla fundida se extrae el nitrato de sodio en exceso con agua caliente hasta su completa eliminación, punto en el cual se produce la peptización del óxido. Se centrifuga y se seca a estufa a 150° durante 24 horas.

Rendimiento: 94-98 %.

análisis se efectuó por calcinación del óxido en corriente de dióxido de carbono. El platino se determinó en el residuo y el contenido de agua por absorción en pentóxido de fósforo. El oxígeno se determinó por diferencia.

Análisis tipo:

óxido: 0,0239 g.	
platino: 0,0204 g.	
agua más óxido: 0,0035 g.	Fórmula: $PtO_{1,78} \cdot 0,1 H_2O$
agua: 0,0002 g.	

Otros dos análisis dieron las siguientes fórmulas: $PtO_{2,02} \cdot 0,12 H_2O$, $PtO_{2,02} \cdot 0,1 H_2O$.

Estabilidad del dióxido de platino: La estabilidad del dióxido de platino frente a tratamientos térmicos, depende fundamentalmente de su grado de hidratación (35), pudiendo variar su temperatura de descomposición, a presión atmosférica, entre 300° para el óxido de fórmula $PtO_2 \cdot 2H_2O$ y 500° para el óxido de fórmula $PtO_2 \cdot 0,1 H_2O$. El óxido obtenido por el método de Bruce resulta estable a presión atmosférica hasta los 530°. El producto tratado a 550° durante 24 horas presentó un diagrama de rayos X, donde se identificaron las líneas características del platino y del dióxido, de donde se infiere que a esa temperatura ya se ha producido una descomposición parcial.

A los 580° la descomposición es notablemente rápida y el producto obtenido luego de 10 minutos de calentamiento da un diagrama donde solo se observan líneas de difracción correspondientes al platino.

Resulta muy interesante el estudio de la estabilidad del dióxido en presencia de impurezas que contengan el ión sodio, como por ejemplo el nitrato de sodio empleado en su preparación. En ese caso la descomposición no conduce a platino y oxígeno, sino a la fase estudiada por Usser y Melanahan (17) y discutida por Galloni y Busch, obtenida por el método de Jørgensen, y a la que se le adjunta la fórmula $Pt_3O_4 Na_x$ ($0 \leq x \leq 1$), basándose en el análisis completo del diagrama de rayos X, sosteniendo además que la presencia de sodio es fundamental para la estabilidad de la fase.

Lavando el óxido impuro con ácido sulfúrico N a 100°, durante 24 horas, se obtiene un producto que da platino y oxígeno como productos de descomposición.

Para tratar de verificar un comportamiento similar para el caso de que la impureza sea una sal de potasio, se preparó el dióxido de platino utilizando nitrato de potasio, en vez del nitrato de sodio utilizado anteriormente, sin llevarlo a fondo. El comportamiento resultó completamente distinto, ya que la descomposición a 500° se produce sin la formación de una nueva fase oxidada.

Estudio radiográfico: El óxido obtenido por el método de Bruce se diferencia fundamentalmente de los obtenidos por los otros métodos anteriormente citados, en que el diagrama de difracción de rayos X del producto recién preparado es muy nítido y corresponde a una sustancia estructuralmente más "ordenada", sin necesidad de someterlo a tratamientos térmicos prolongados.

La lista de espaciados se da en la tabla N°7.

Este resultado hace suponer que el método de Bruce es excelente para la obtención de dióxido de platino prácticamente anhidro y cristalino.

Estudio magnético iónico: Se utilizó esta técnica con el objeto de relacionar la estructura del dióxido de platino, propuesta por investigaciones radiográficas, con sus propiedades magnéticas.

Los compuestos del platino, y en general los de su grupo, presentan un comportamiento peculiar. En general los momentos magnéticos encontrados resultan mucho menores que lo esperado en base a predicciones teóricas (36). Por ejemplo los momentos magnéticos correspondientes a los iones Pt^{+4} y Pt^{+2} , medidos en sus correspondientes alcatrazes, resultan iguales a 0,00 magnetones de Bohr, valor notablemente más bajo que lo esperado por tener en sus iones dos y cuatro electrones no apareados, respectivamente, en el caso de cumplirse la regla de Hund, válida en el caso del ión gaseoso.

La explicación dada para este comportamiento es de que los elementos del grupo de platino no forman sales en la acepción común de la palabra, y que la simple teoría del paramagnetismo iónico debe ser abandonada en favor de la teoría que correlaciona las propiedades magnéticas de un ión metálico en función del campo electrostático del ligante.

La teoría del campo cristalino, enunciada por Fanny y Schlapp (37), y Van Vleck (38), y resumida claramente por Orgel (39), puede describirse brevemente de la siguiente manera:

El momento magnético efectivo de un ión de un elemento de transición está dado teóricamente por la fórmula:

$$\mu_{\text{ef.}} = g (J^2 + J) \frac{1}{2} \quad (1)$$

Donde g es el factor de Lande y J es el número cuántico total.

Experimentalmente se encuentra que la fórmula que describe, en la mayoría de los casos, el comportamiento magnético de los iones de ese grupo es:

$$\mu_{\text{ef.}} = 2 (S^2 + S) \frac{1}{2} \quad (2)$$

donde S es el número cuántico del spin.

Es decir que respecto a la ecuación (1), y tomando como válido para este caso, el acoplamiento L-S (Russell-Saunders), la única contribución importante al momento magnético del ión es la debida al momento angular del spin. Esto se explica suponiendo que el campo electrostático del ligando es suficiente como para producir la ruptura del acoplamiento L-S, (efecto Stark), y que por lo tanto, S y L actúan independientemente respecto a la contribución de los momentos angulares al momento magnético del ión. El hecho de que la contribución del momento angular orbital sea nula, se debe a la interacción entre átomos vecinos. El único caso en el que se ha podido verificar la fórmula general (1), ha sido en el de los iones de las tierras raras, explicándose este comportamiento por el hecho de que en los iones de las tierras raras, los electrones no apareados, responsables de su momento magnético, se encuentran en capas "internas" protegidas por otras capas completas del campo electrostático del ligando.

Si el campo electrostático que afecta al ión metálico es más fuerte que en el caso anterior, puede no solo alterarse el acoplamiento entre los momentos angulares del spin y orbital, sino que puede producirse la ruptura de la degeneración de los niveles d , no siendo ya más válida la distribución electrónica según la regla de mínima multiplicidad de Hund. Los electrones se distribuyen en los nuevos niveles de energía de manera tal que evitan las zonas de mayor intensidad de campo electrostático, es decir ocupan los niveles de mínima energía en la nueva distribución.

Para el caso del ión Pt^{+4} la situación es la siguiente:

El ión Pt^{+4} tiene, en su estado fundamental, una configuración $5d^6$, suponiendo válida la regla de Hund la distribución de los electrones será:



Orbitales degenerados con 6 electrones d

En el caso de aplicar un campo electrostático débil, la única modificación respecto a esta descripción será la posibilidad de que se rompa el acoplamiento L-S, pero no habrá ninguna variación en la distribución electrónica en los niveles d. Este es el caso de los compuestos "esencialmente iónicos" en los que el momento magnético está dado por la fórmula (2), que expresada en función del número de electrones no apareados resulta:

$$\mu_{ef.} = (n^2 + 2n)^{1/2}, \quad n = \text{n}^\circ \text{ de electrones no apareados}$$

Es decir que se puede relacionar la susceptibilidad magnética con el número de electrones no apareados, ya que:

$$\chi_s = N \beta^2 S(S+1) / 3kT, \quad \beta: \text{mom. magnético en magnetones de Bohr.}$$

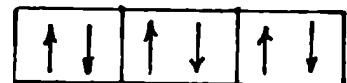
En cambio, si el campo del ligante es intenso, caso de los compuestos del tipo "esencialmente covalentes", se produce una reordenación de los niveles energéticos que lleva a la siguiente situación:



Orbitales degenerados con 6 electrones d



Doblete superior vacío



Triplete inferior ocupado

Este es el caso del campo ligante octaédrico, como por ejemplo en PtCl_6K_2 . Como se ve de esta descripción, la diferencia fundamental respecto al caso anterior es de que en la nueva distribución electrónica no quedan electrones sin aparear, por lo que el momento magnético será fundamentalmente menor.

En muchos casos lo que se observa es una disminución del momento magnético sin llegar al caso extremo del compuesto "esencialmente covalente".

Experimental: Se utilizó la misma técnica empleada en el caso del sistema Pt +

descripta en la página (13). También en este caso se comprobó la ausencia de impurezas ferromagnéticas por mediciones a distintos valores de la intensidad de campo.

Resultados: En ningún caso pudo apreciarse variación aparente de masa por efecto del campo por lo que, según la fórmula:

$$\chi = \frac{\Delta w M_0 \chi_0}{\Delta w_0 H}$$

resulta: $\chi_s = 0,00$

Este valor es notablemente menor que lo que cabría esperar para el caso de tratarse de una fase "esencialmente iónica", indicando por el contrario un efecto electrostático muy marcado debido al campo del ligante.

Respecto a la estructura dada por rayos X, discutida en la página (10), que supone una unión covalente del tipo Pt-O-O-Pt, con una gran compactación atómica en la celda unitaria, puede decirse que el valor de la susceptibilidad magnética no contradice esa posibilidad, efectuando la comparación solo desde el punto de vista cualitativo. Fig. 2

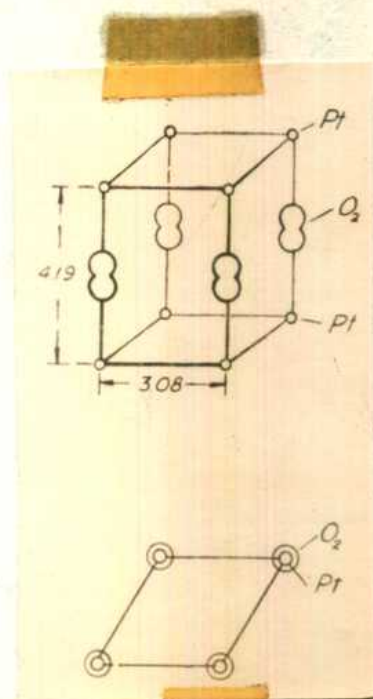


Fig. 2 Celda Unitaria del
PtO₂

Reducción de $\text{PtO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Se investigó la posibilidad de obtener e identificar la fase $\text{PtO}_{1,33}$, por reducción del $\text{PtO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Emplicando hidrógeno como agente reductor, la reacción conduce a la formación de platino muy finamente dividido, acompañada de un notable decremento térmico. Utilizando otros agentes reductores, tales como PCl_5 , H_2H_3 , Si_2H_6 , SO_2 , Fe , y alcohol etílico, se observó que la reacción lleva rápidamente a platino, lo que impide estudiar los posibles productos intermedios.

En cambio, cuando el agente reductor es el SO_2 (solución saturada de SO_2), la reacción transcurre lentamente, lo que permite estudiar los posibles etapas de la reducción.

La marcha de la reducción se siguió por los diagramas de rayos X de los productos intermedios.

Tratando el $\text{PtO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con solución saturada de SO_2 durante 12 horas a temperatura ambiente, se obtuvo un diagrama del producto formado que reveló la presencia del $\text{PtO}_{1,33}$, mezclada con el $\text{PtO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Desafortunadamente el $\text{PtO}_{1,33}$ es a su vez reducido a platino, por lo que no se lo puede obtener por reducción total. Además, el $\text{PtO}_{1,33}$ y el $\text{PtO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ tienen propiedades semejantes respecto a sus solubilidades en ácidos, lo que impide su separación.

Sin embargo, del estudio de la lista de especies del diagrama de la redox, tabla N° 8, se puede inferir que el $\text{PtO}_{1,33}$ aparece como producto intermedio en la reducción del $\text{PtO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Tabla N° 1: Espectro del PtO₂ en H₂O, obtenido por el método de Debye

Óptica 124.6 mm. d. Cu/Pt K

$d \text{ \AA}$	I (visual)
4,17	d
2,66	r
2,23	m
1,96	d
1,60	d d
1,55	r
1,45	m
1,38	d
1,34	m
1,27	d d
1,22	d d
1,00	m
0,90	d

Espectro del PtO₂ en H₂O, obtenido por el método de Verbeek y Adams, sometido a hidratación térmica (Galleci, Busch, Rankovics y Oltro)

$d \text{ \AA}$ (1/2 hora a 350°)	$d \text{ \AA}$ (1/2 hora a 350°)	$d \text{ \AA}$ (1 hora a 350°)
2,60	2,65	4,18
	2,20	2,66
		2,23
		1,96
		1,61
1,55	1,55	1,55
	1,44	1,44
		1,38
1,31	1,33	1,34
	1,28	1,27
		1,22
		1,12
1,00	1,01	1,01
	0,96	0,96
	0,89	0,89
0,89	0,87	0,87

Diagrama $Pt_3O_4Na_x$ (Kucer y Holanahan)

d.º	IV	d.º	IV
4,55	ddd	1,115	(31)
4,03	(440)	1,055	(292)
3,24	(53)	1,038	(45)
2,54	(1.420)	1,004	(162)
2,32	(364)	0,973	(26)
2,00	(29)	0,947	(24)
1,79	(91)	0,933	(83)
1,64	(364)	0,921	(86)
1,56	(321)	0,898	(12)
1,52	(152)	0,876	(42)
1,42	(175)	0,857	(383)
1,34	(43)	0,848	(455)
1,27	(29)	0,839	(59)
1,24	(291)	0,821	(386)
1,21	(27)	0,804	(252)
1,16	(10)	0,789	(57)
		0,781	(902)

Diagrama fase obtenida por calentamiento del $PtO_2 \cdot nH_2O$, impurificado con nitrato de sodio, a 580° . Co/Po K . Cámara 57,3 mm. β

d.º	IV	d.º	IV	d.º	IV
4,00	m	1,57	m	1,052	m
3,52	f	1,52	d.m	1,040	d
2,31	m	1,42	d.m	1,001	d.m
1,83	dd	1,26	dd	0,921	d
1,80	d	1,25	m	0,859	m.f
1,65	m	1,12	d	0,850	f

Nº Magneto ($FeO_2 \cdot nH_2O + 3O_2$) Cu/Fe X .Cámara 57,3 mm. β

4.2

Corresponden a:

2,5

FeO_2

$FeO_{1,33}$

2,60

FeO_2

$FeO_{1,33}$

2,25

FeO_2

$FeO_{1,33}$

1,95

FeO_2

$FeO_{1,33}$

1,73

FeO_2

$FeO_{1,33}$

1,65

FeO_2

$FeO_{1,33}$

1,62

FeO_2

$FeO_{1,33}$

1,54

FeO_2

$FeO_{1,33}$

1,45

FeO_2

$FeO_{1,33}$

1,41

FeO_2

$FeO_{1,33}$

1,33

FeO_2

$FeO_{1,33}$

1,27

FeO_2

$FeO_{1,33}$

1,23

FeO_2

$FeO_{1,33}$

1,17

FeO_2

$FeO_{1,33}$

1,038

FeO_2

$FeO_{1,33}$

1,011

FeO_2

$FeO_{1,33}$

0,984

FeO_2

$FeO_{1,33}$



Diagrama del $\text{PtO}_2, 0,1 \text{H}_2\text{O}$, obtenido por el método de Bruce. Cu/ Ni K



Diagrama de la fase obtenida por calentamiento del $\text{PtO}_2, \text{H}_2\text{O}$ a 580° , (impurificado con nitrato de sodio). Co/ α . Filare.



Diagrama del óxido preparado por el método de Jorgensen, de fórmula Pt_3O_4 Ho,² según Vesor y Mc. Larkhan.

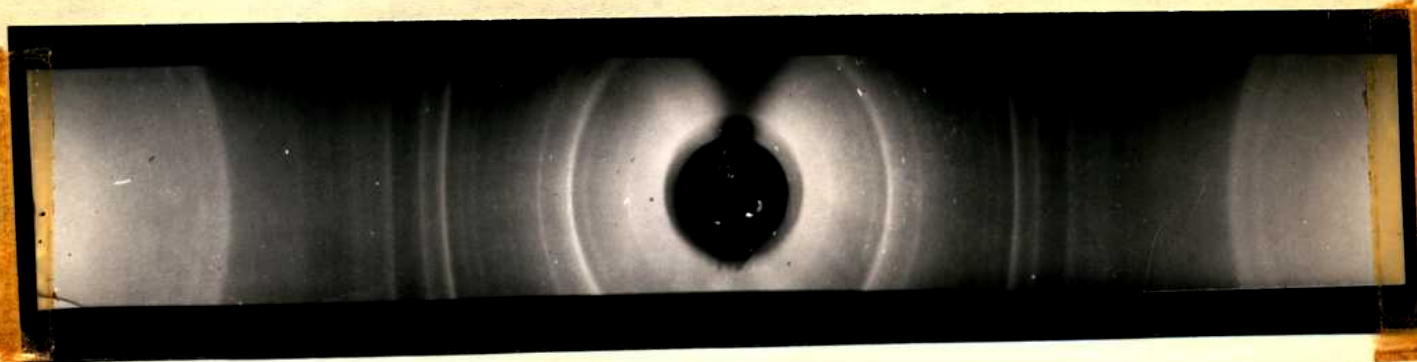


Diagrama del $\text{PtO}_2 \cdot \text{NH}_2\text{O} \cdot \text{Co}$ /s.filtrar.

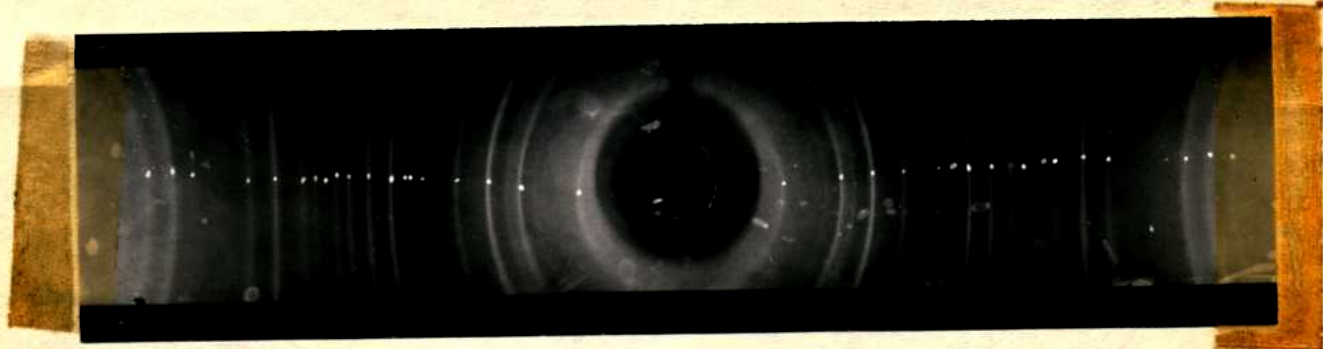


Diagrama ($\text{PtO}_2 \cdot \text{NH}_2\text{O} + \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2$)Co/s.filtrar.

ESTUDIO DEL MONÓXIDO DE PLATINO

El propósito de esta parte del trabajo, es el de estudiar las propiedades del monóxido de platino anhídrido con el objeto de relacionarlo con la fase oxidada recientemente estudiada, $PtO_{1,33}$.

La principal dificultad para este estudio, reside en el hecho de que la existencia del monóxido de platino como especie química aún no está probada de una manera satisfactoria, habiendo, por el contrario, muchas pruebas que indican la necesidad de efectuar un estudio completo para dilucidar el problema.

De la revisión bibliográfica surgen dos métodos de obtención que sus autores consideran que conducen a la obtención del monóxido de platino anhídrido. El primero es el de síntesis, a una presión de oxígeno de alrededor de 8 atmósferas y a una temperatura de 420° - 450° , propuesta, como vimos anteriormente, por Laffite y Grandjean. Pero el detallado trabajo de Ariya, Horesawa, Markevich y Reinhardt, demuestra que los productos obtenidos por ese método, y de fórmulas cercanas a PtO consisten en una mezcla de Pt. y de $PtO_{1,33}$.

El segundo método es el empleado por Moore y Pauling (16) es el trabajo donde dan su posible estructura. En esa oportunidad utilizaron un método análogo al de Shriner y Adams (40) para la preparación del monóxido de paladio, que consiste en la fusión del cloruro paladioso con nitrato de sodio. En el trabajo de Moore y Pauling no se da ningún detalle respecto a los análisis químicos y a sus propiedades. Este método de obtención fue objetado parcialmente por Galloni y Busch (19) y por Ariya, Horesawa, Markevich y Reinhardt, no dándose pruebas experimentales concluyentes sobre la naturaleza del producto de reacción.

Para aclarar este problema se estudió la reacción de fusión del cloruro platinoso con el nitrato de sodio.

Obtención del cloruro platinoso: Se siguió la técnica recomendada por Cooley y Busch en Inorganic Syntheses (41), que consiste en la reducción del ácido hexacloroplatínico a ácido tetracloroplatinoso, utilizando clorhidrato de hidrazina como agente reductor; y ulterior descomposición térmica de este último para dar cloruro platinoso.

Rendimiento: 85% . Análisis: Calculado para $PtCl_2$ Pt 73,35% Cl 26,65%

Encontrados: Pt; 73,05% Cl; 26,71%
 Pt; 73,20% Cl; 26,73%

Reacción de fusión: La fusión se efectuó en un tubo de vidrio "Supremax", calentado mediante un horno tubular de resistencia de alambre de "Tantal", cuya temperatura se controló con una termopila Cu-constantan, regulándola con un autotransformador de salida variable.

Procedimiento: La temperatura se eleva lentamente hasta alrededor de los 350° punto en el cual comienza un vivo desprendimiento de vapores pardos de óxido de nitrógeno, finalizada ésta, se eleva la temperatura hasta los 500° manteniéndola 1 hora. Una vez enfriada la mezcla fundida se elimina el fundente en exceso lavando a fuelle con agua caliente, separando el óxido formado por centrifugación, lavando nuevamente con agua caliente hasta reacción negativa de cloruros. Luego se seca a estufa durante 24 horas a 150°.

Análisis: Se efectuó por calcinación en corriente de anhídrido carbónico, determinándose el platino en el residuo. El agua se determinó por adsorción en pentóxido de fósforo y el oxígeno por diferencia.

Análisis 1197

Óxido: 0,13530 g.	
platino : 0,10940 g.	
agua + oxígeno : 0,02590 g.	<u>Fórmula:</u> PtO _{2,05} 0,44 H ₂ O
agua : 0,01645 g.	
Óxido: 0,1460 g.	
platino : 0,11210 g.	<u>Fórmula:</u> PtO _{2,01} 0,55 H ₂ O
agua + oxígeno : 0,02850 g.	
agua : 0,01015 g.	

Propiedades físicas: El óxido obtenido por el método de Moore y Pauling es de color marrón pardusco, semejante al PtO₂nH₂O obtenido por el método de Bruce (34) y al preparado por el método de Vehres y Adams (5).

Densidad: Se empleó el mismo procedimiento que en el caso del PtO_{1,13}, utilizando tetracloruro de carbono como líquido picnométrico.

Los valores obtenidos, que oscilan entre 8,1 y 8,5 g/ml. a 18°, están de acuerdo con lo esperado para el dióxido de platino.

propiedades químicas El dióxido de platino obtenido por este método es insoluble en los ácidos clorhídrico, sulfúrico, nítrico y en agua regia. Es soluble sin embargo en ácido bromhídrico con formación de ácido hexabromoplatínico. Respecto a su solubilidad en álcalis, es insoluble en soluciones saturadas de hidróxido de sodio de potasio, aún a ebullición.

reducido a platino por la acción del hidrógeno nascente, con gran desprendimiento de calor, actúan de la misma manera otros agentes reductores, tales como, cloruro de titanio, sulfato ferroso, y el clorhidrato de hidrazina.

Las propiedades son similares a las del $PtO_2 \cdot nH_2O$, preparado por el método de Bruce.

Estudio radiográfico

Diagrama de polvo del óxido obtenido por Moore y Pauling este mostraba siete zonas de difracción muy difusas, insuficientes como para permitir un análisis estructural completo; pero por analogía con el del monóxido de paladio, que da un diagrama nítido y completo, le adjudicaron una celda unitaria tetragonal y una posición equivalente de los átomos de Pt y O respecto a las posiciones de Pd y O en monóxido del paladio.

Diagrama de polvo obtenido por nosotros, resultó igual al dado por Moore y Pauling, y coincidente con el de dióxido de Pt preparado por el método de Bruce, aunque con las líneas más difusas, correspondiente quizás a un producto más "desordenado" desde el punto de vista estructural. Tabla N° 9.

Óxido obtenido por fusión a 550° durante una hora dió un diagrama mejorado respecto al anterior, identificable con el dióxido de platino estructuralmente ordenado.

este estudio se infiere la identidad de los diagramas de rayos X del óxido estudiado por Moore y Pauling y del dióxido de platino obtenido por otros métodos.

Preparación por vía húmeda:

Intenté obtener el monóxido de platino anhidro, por deshidratación del $Pt(OH)_2$. Preparación del $Pt(OH)_2$: Se utilizó el método de Wähler y Frey (25), consistente en hidrólisis del cloroplatinato de potasio con la cantidad estequiométrica de hidróxido de sodio en atmósfera inerte de anhídrido carbónico. Este método fue estudiado en detalle en trabajos realizados anteriormente en muestra Fuchstedt (42), donde se pueden consultar los detalles.

Análisis: Pt(OH)₂, Calc. Pt: 88,65% H₂O: 7,86%

encontr. Pt: 88,72%	:	88,69%
H ₂ O: 7,84%	:	7,85%

Tratamiento térmico del Pt(OH)₂:

Se efectuaron experiencias a 200°, 350° y 450°, concentrándose que en los dos primeros casos se produce una pérdida parcial de agua, no pudiéndose obtener el producto anhidro. Después de los 400° se produce una notable descomposición del óxido.

Propiedades químicas: El Pt(OH)₂ recién obtenido resulta soluble en ácido clorhídrico y en agua regia. Es también soluble en ácido bromhídrico.

La solubilidad del Pt(OH)₂ en ácido clorhídrico y en agua regia varía fundamentalmente con su tratamiento térmico; el óxido resultante del calentamiento a 350° es insoluble en ambos reactivos. Esto no sucede respecto de la solubilidad en ácido bromhídrico.

El Pt(OH)₂ es fácilmente reducido por un gran número de agentes reductores tales como hidrógeno, cloruro estannoso y sulfato ferroso.

Tratando el Pt(OH)₂ con nitrato de sodio fundido se observó que el producto resultante da un diagrama de rayos X, donde son identificables las líneas características del dióxido de platino.

Estudio radiocromatográfico: El Pt(OH)₂ recién preparado se reent, en su forma. El óxido obtenido por calentamiento a 350° y lavado con agua regia, dió un diagrama donde se observaron unas líneas de difracción muy difusas identificables con las del platino. Este problema fué estudiado por R. G. Funn en su tesis (42), llegando a dar la posibilidad de que el monóxido de platino fuera un producto de sustitución, en el cual la celda unitaria del platino se altera respecto a sus dimensiones normales. Sin embargo no se debe descartar la posibilidad de que las líneas sean debidas a platino fuertemente retenido por el óxido, y cuya disolución en agua regia sea muy difícil. Tabla 9.

fuertes dudas y contradicciones. Respecto a su relación con el $PtO_{1,33}$, la comparación se debe efectuar con sus hidratos, no encontrándose ninguna propiedad que permita relacionarlos. Además es conveniente hacer notar que la estructura del PtO , que figura en numerosos textos de química estructural, tales como el de Wallis (43), Sytkin y Nistkina (44), y Pauling (45), etc., como ejemplo de óxido tetragonal queda invalidada por el hecho de que estos basados en el trabajo de Hesse y Pauling que, como vimos anteriormente, estudiaron el óxido de platino y no el mercurio. El prof. Pauling concuerda con nosotros en que probablemente el producto estudiado por ellos no fuera PtO . (m)

(m) Comunicación privada.

Tabla N° 9

ALUMINA

Ca_2O Ca_2O (Fusión y secado) Ca/Po λ ρ 57,3 mm.

λ
1,61
1,55
1,31
1,00
0,89

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (calentado a 150°, lavado con agua regia) Ca/Po

λ	(líneas visibles)	λ (Hall)
2,25		2,265
1,93		1,958
1,37		1,337
1,13		1,103
		1,137
		0,783

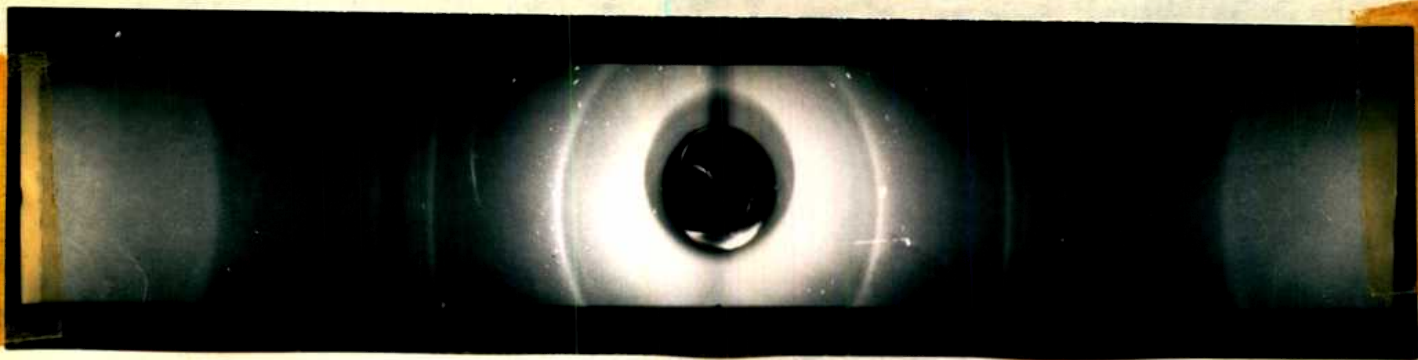


Diagrama del $PtO_2.nH_2O$, preparado por el método de Moore
y Fauling.Co / s.filtro



Diagrama del PtO , preparado por el método de Shrinor y Adams
Co/s.filtro.



Diagrama del $Pt(OH)_2$, calentado a 350° y lavado con agua regia.
Co/s.filtro

CONCLUSIONES

- 1)- La oxidación directa del suizo de platino, a presiones de oxígeno cercanas a una atmósfera, se produce dentro del intervalo de temperaturas de 450° a 550°. La fase oxidada formada en esas condiciones, responde a la fórmula $PtO_{1,33}$. Esta fase también se forma en la oxidación directa a altas presiones, como lo demostraron Ariya, Morosova, Markovich y Reinhardt (7).
- 2)- La cinética de la reacción de oxidación puede ser descrita por la siguiente ley empírica: $p = a + b \lg t / \Delta p$, donde Δp es la variación de la presión de oxígeno al tiempo t .
- 3)- El $PtO_{1,33}$ presenta un diagrama de difracción de rayos X característico, que le permite diferenciar de las otras fases oxidadas atribuidas al platino. Del análisis parcial del diagrama de rayos X, se infiere que el $PtO_{1,33}$ tiene una celda unitaria tetragonal, con $a/a = 2,90$ y $c = 5,83 \text{ \AA}$, diferente a la propuesta por Ariya, Morosova, Markovich y Reinhardt.
- 4)- El estudio estequiométrico de los productos de oxidación, revela que no se produce absorción física de oxígeno. Incluye, además, la posibilidad de que el $PtO_{1,33}$ pueda considerarse como una fase "iónica". Este último resultado concuerda con el dado por los investigadores antes mencionados.
- 5)- El $PtO_2 \cdot nH_2O$ ($n \approx 0,1$), preparado por el método de Bruce, tiene la particularidad de dar un diagrama de rayos X muy nítido y completo respecto a los ácidos de igual fórmula preparados por otros métodos. Esto hace que el método de Bruce, ligeramente modificado, pueda ser considerado como excelente para la obtención del dióxido de platino prácticamente anhidro y cristalino.
- 6)- Se puede identificar al $PtO_{1,33}$ como producto intermedio de la reducción del dióxido de platino con ácido sulfuroso, siguiendo la marcha de la reacción reoxtenográficamente.
- 7)- Del estudio reoxtenográfico de los productos formados por tratamiento térmico del dióxido de platino, obtenido por el método de Bruce, se demuestra que su naturaleza depende fundamentalmente de la pureza del óxido. Cuando el dióxido de platino se encuentra impurificado con nitrato de sodio, se observa que el tratamiento térmico conduce a la formación de la fase estudiada por Bruce y Melanukha (17), obtenida por el método de Jorgensen, quienes lo

adjudicaren la fórmula Pt_3O_4 (06 x 4). En cambio, cuando el óxido es puro, o está impurificado por nitrato de potasio, la descomposición del óxido lleva a la formación de oxígeno y platino.

8)- El valor de la susceptibilidad magnética del dióxido de platino, preparado por el método de Bruce, (χ_m 0,00 a 20°), resulta mucho menor que lo esperado para una fase del tipo "iónica". Esta de acuerdo, además, con la posibilidad de que su estructura sea del tipo compacto, con uniones platino-oxígeno del tipo Pt-O-Pt, propuesta por el estudio completo de su diagrama de rayos X.

9)- El método de obtención del $PtO_2 \cdot nH_2O$ utilizado por Moore y Pauling para la investigación de su estructura, lleva a la formación del $PtO_2 \cdot nH_2O$ ($n \approx 0,5$) y no a la de PtO . Se llega a esta conclusión mediante las siguientes evidencias experimentales:

- a) El análisis químico establece la fórmula $PtO_2 \cdot nH_2O$.
- b) Por el estudio de su diagrama de rayos X.
- c) Por la investigación de sus propiedades físicas y químicas.

0)- No se pudo obtener el monóxido de platino anhídrico por deshidratación del hidróxido correspondiente.

- 1) L. Wohler ; Ber. 36 , 3475 (1903)
- 2) E. Laffitte y P. Grandadam ; C. R. 198 , 1995 (1934) ; 202 , 496 (1935)
P. Grandadam ; Ann. Chim. 4 , 83 (1935)
- 3) A. Buvoni ; Atti Lincei 21 , 756 (1935)
- 4) R. E. Busch ; Zeit. f. Naturf. 5 , 130 (1950)
- 5) V. Vurboos y R. Adams ; J. Am. Chem. Soc. 44 , 1400 (1922)
- 6) R. E. Galloni y A. Ruffo (h) ; J. Chem. Phys. 9 , 675 (1941)
- 7) Ariya, Murasum, Reinhardt, Makhovich ; Zhurnik Strelki po Obshchey Khim
Soviet Union 1 , 76 (1953)
- 8) P. Gilchrist ; Chem. Rev. 12 , 306 (1943)
- 9) E. H. Latimer y J. H. Eilshorn ; "Reference Book of Inorganic Chemistry"
Mc. Millan N. Y. 2a.Ed. (1951) pg-437.
G. Bruner ; "Quinta Inorganica Preparativa" Revue In. Ed. Esp. (1958)
pg. 947.
- 10) Huggins ; "Handbook of Chemistry and Physics" 40a.Ed. (1958-59) pg. 623.
- 11) Hall ; Phys. Rev. 17 , 571 (1921)
- 12) R. Hite ; Thesis 549 , No. 48.
- 13) G. I. Finch, G. A. Stewart, H. Morrison , G. F. Thomson ; Proc. Roy. Soc. "A" 141
414 (1933)
- 14) W. B. Egan ; Proc. Roy. Soc. "A" 161 , 236 (1937)
- 15) R. E. Galloni, R. E. Busch, y J. P. D'Alencio ; Ann. Acad. Arg. de Cienc.
12 , 73 (1944)
- 16) W. J. Moore y L. Pauling ; J. Am. Chem. Soc. 61 , 1392 (1941)
- 17) J. Waser y E. DeLanahan ; J. Chem. Phys. 12 , 413 (1931)
- 18) J. H. Jorgensen ; J. Prakt. Chem. 16 , 344 (1877)
- 19) R. E. Galloni y R. E. Busch ; J. Chem. Phys. 22 , 198 (1952)
- 20) G. Coche ; Bull. Classe des Sciences, Acad. Royale de Belgique, 2a. série
17 , 193 (1951)
- 21) T. Inoue ; Doki Kagaku 25 , 381 (1957) (C. A. 52 , 1888 (1958))
- 22) Shcheklov ; Soviet Physics Crystallog. 2 , 677 (1957)
- 23) R. Jura y R. Langhein ; Z. Elektrochem. 45 , 609 (1939)
R. Jura ; Chem. Ber. 74 , 95 (1939)
- 24) T. J. Gray y Mc.Gain ; "Second International Congress of Surface Activity"
Butterworths Scientific Publications, Lon. 1957, p. 260
- 25) W. F. Sabwood ; "Magostochemistry" Interscience Pub. N.Y. N. Ed. 1956, p. 279
- 26) Gray ; C. R. 102 , 935 (1869)
- 27) W. F. Sabwood ; Chem. Cit. pg. 26.
- 28) H. Taketani ; Science Rep. Tohoku Imp. Univ. 1st. Ser. 35 , 489 (1936)
C. A. 11 , 2883 (1937)
- 29) L. Wohler ; Zeit. f. Anorg. Chem. 40 , 434 (1904)
- 30) Fischer ; Pogg. Ann. 102 , 79 (1858)
- 31) I. Langmuir ; J Am. Chem. Soc. 37 , 1161 (1915) ; 40 , 1392 (1918)
- 32) F. Grosser ; Musart. Leipzig (Citado por Gmelin, "Handbuch der Anorganischen
Chemie 8a. Ed., vol. 6B-5", Berlin 1939)
- 33) R. E. Galloni, R. E. Busch, J. Eshovum y A. Guise ; An. Acad. Bras. de Cienc.
24 , 187 (1952)

- 34) Bryce ; J. Am. Chem. Soc. 58 , 687 (1936)
- 35) L. Nahler y E. Frey ; Zeit. f. Elektrochem. 11 , 113 (1909)
- 36) R. Calvert y A. Superior ; Proc. Phys. Soc. (London) 51 , 845 (1939)
R. H/ Jones ; J. Am. Chem. Soc. 57 , 471 (1935)
- 37) Furry y Schlopp ; Phys. Rev. 41 , 194 (1938)
- 38) Van Vleck ; J. Chem. Phys. 8 , 198 (1940)
- 39) L. E. Orgel ; J. Chem. Soc. 1938 , 4756.
- 40) Harlow y Adams ; J. Chem. Soc. 46 , 1004 (1924)
- 41) E. H. Gealey y R. H. Bush ; Inorganic Syntheses 1 , 208 (T. Muller Ed.)
- 42) R. G. de Fum ; Trans 649 , No. 40.
- 43) Wells ; "Structural Inorganic Chemistry" Oxford Univ. Press, 2d. Ed. 1930
pp. 163.
- 44) Spahn y Matkinn; "Structure of Molecules and the Chemical Bond" Inter.
Publ. 12. Ed. McGraw, N.Y. 1930 pp.
- 45) L. Pauling ; "The Nature of the Chemical Bond" Cornell Univ. Press, 2d. Ed.
1946 pp. 120.