

SOBRE LA OXIDACION DIRECTA DEL PLATINO POR OXIGENO

por RODOLFO H. BUSCH

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Buenos Aires

(Recibido 20 abril 1950)

ABSTRACT. — Evidence favouring the hypothesis of the direct oxidation of platinum by oxygen is reviewed, with special reference to the author's results.

La posibilidad de la oxidación directa del platino se discute desde los tiempos de Sainte-Claire Deville, quien estableció que, contrariamente a lo que sucede con otros miembros de la familia del platino, éste no se combina directamente con el oxígeno, cualesquiera sean las condiciones experimentales (Deville y Debray (1)). Le Chatelier (2) era en cambio de la opinión exactamente opuesta.

Entre los hechos que pueden citarse en favor de la hipótesis de la oxidación directa cuentan en primer lugar las observaciones de Wöhlér (3) sobre el color azulado que toma el platino calentado durante mucho tiempo en atmósfera de oxígeno a 450° C, los resultados de los análisis químicos realizados por Laffitte y Granddam (4) y por Baroni (5) sobre muestras de platino sometido durante muchas horas a la acción del oxígeno a presión, a temperaturas relativamente elevadas y que parecen indicar la formación de óxidos de composición definida.

Además, la formación de películas de óxido durante la oxidación anódica de platino observada ya por de la Rive (6), Helmholtz (7) y otros sugieren una posibilidad de ataque del platino por el oxígeno.

Altmann y Busch (8) demostraron que en ciertas condiciones, las películas observadas consisten del dióxido de platino hidratado.

Finch, Stuart, Murison y Thomson (9) estudiaron los productos obtenidos por dispersión catódica de platino en atmósfera

de oxígeno, con difracción de electrones, concluyendo que se trata de la misma sustancia que se adquiere en el comercio como dióxido de platino, salvo que esta última contiene abundante cantidad de platino, como lo demuestran los diagramas obtenidos.

Rideal y Wansborough Jones (10) estudian la combustión del platino en atmósfera de oxígeno, llegando también a la conclusión de que se forma el dióxido. Por otra parte, Langmuir (11) en sus célebres experiencias sobre la actividad catalítica del platino en la síntesis del agua, admite que los lugares activos del catalizador consisten de PtO_2 . También Pennycuik (12) admite que el comportamiento de los soles de platino preparados por dispersión eléctrica de platino en presencia de aire se explica suponiendo la formación del ácido hexahidroxiplatínico, o sea formalmente el tetrahidrato del dióxido de platino. Güntherschulze y Betz (13) miden el trabajo de extracción de electrones de una superficie de platino en atmósfera de diversos gases, concluyendo que la superficie del platino se recubre en presencia de oxígeno de una tenue capa de óxido. También habla en favor de la oxidación directa del platino la circunstancia de que Galloni y Roffo (14) hallaron un óxido de platino recubriendo un alambre del mismo metal que había servido durante más de 10 años para catalizar la síntesis del agua.

Busch y D'Alessio (15) prepararon más tarde el mismo óxido, confirmando los resultados roentgenográficos anteriores.

Como habíamos adquirido cierta experiencia en el trabajo con los óxidos del platino (véase Busch, Galloni, Cairo y Raskovan (16), Busch, Galloni y Gotzulsky (17), Galloni, Busch, Raskovan y Cairo (18), Raskovan y Pena (19), Cairo (20), Galloni (21)), parecía posible resolver definitivamente este problema, llegando a una demostración directa de la formación de óxidos. La principal dificultad consistía en que las experiencias que indudablemente demuestran que el platino aumenta de peso al ser calentado en atmósfera de oxígeno, no dan resultados concluyentes acerca de la forma en que se halla ese oxígeno incorporado al platino.

Los resultados de Finch, Stuart, Murison y Thomson (o. c) parecían indicar la posibilidad de demostrar si se forma o no el dióxido de platino, pero Baroni, (o. c.), encontró sólo el diagrama del platino sobre muestras cuya composición estequiomé-

trica es la de un óxido. Este resultado no debe sorprender, ya que Busch, Galloni y Gotzulsky (o. c.) mostraron que el diagrama de rayos X correspondiente al monóxido de platino es muy semejante al del platino, con una ligera alteración de los parámetros, de tal forma que si se mezcla con platino una muestra de monóxido, las reflexiones aparecen duplicadas. Otra diferencia importante es que el monóxido de platino es insoluble en agua regia, el diagrama de los parámetros alterados no desaparece a pesar de sucesivos lavados con agua regia.

Repetimos entonces las experiencias de Laffitte y Grandadam (o. c.) con algunas modificaciones. Nuestras experiencias con la descomposición térmica del PtO_2 (Busch, Galloni, Cairo y Raskovan (22)) nos indicaron la conveniencia de trabajar a temperaturas más elevadas que aquellos autores y la posibilidad de emplear presiones menores.

Colocamos 0,3 g de platino, purificado previamente por el método de Gilchrist (23), en un baloncito de vidrio difícilmente fusible, unido en la forma habitual a la bomba de vacío y a un manómetro de mercurio. Se llenó el aparato de oxígeno puro, se llevó el bulbo a la temperatura elegida, regulando la presión de oxígeno en el interior del aparato de tal modo que fuera ligeramente inferior a una atmósfera. Esto tiene la ventaja de que la reacción puede ser seguida por la disminución de la presión del oxígeno. Establecida la temperatura en 540°C , se dejó el aparato funcionando, leyendo la presión de oxígeno cada 24 horas

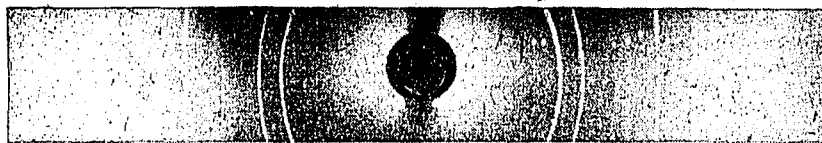


Fig. 1

Diagrama de rayos X del $\text{Pt} + \text{O}_2$ después de 45 días a $t=550^\circ\text{C}$, $p \approx 1$ atm.

(Busch) (24)). Al cabo de algunos días se observó que la presión disminuía en forma sistemática, pasando de 629 a 584 mm de Hg en 14 días de funcionamiento continuado. La experiencia fué repetida varias veces, extrayendo muestras para ser analizadas mediante rayos X a los 8, 14, 30 y 45 días. Se observó así que al principio se ensanchan las líneas correspondientes al platino,

hecho que puede interpretarse como indicio de la formación de soluciones sólidas. A los 15 días aparecen, además de las líneas del platino, otras que pueden identificarse con las del Pt_3O_4 . A los 30 días aparece también la línea más intensa del dióxido de platino y a los 45 días se tiene prácticamente todo el diagrama del Pt_3O_4 además de las líneas del platino y de las cinco más intensas del PtO_2 .

La figura 1 muestra el diagrama obtenido a los 45 días, la tabla muestra las líneas medidas y su interpretación.

TABLA I

Línea N°	d (A)	Interpretación
1	4.56	4.41 Pt_3O_4
2	3.36	3.13 Pt_3O_4
3	2.63	2.66 PtO_2
4	2.44	Pt 2.23
5	2.33	2.22 Pt_3O_4
6	2.20	2.23 Pt
7	2.11	Pt 1.93
8	1.926	1.93 Pt
9	1.796	1.81 Pt_3O_4
10	1.69	1.69 Pt_3O_4
11	1.63	
12	1.604	1.57 Pt_3O_4 ?
13	1.536	1.547 PtO_2
14	1.508	Pt 1.37
15	1.44	1.45 PtO_2
16	1.37	1.37 Pt
17	1.32	1.34 PtO_2 1.33 Pt_3O_4
18	1.314	Pt 1.17
19	1.247	1.279 Pt_3O_4
20	1.22	Pt 1.12
20'	1.21	1.227 Pt_3O_4
21	1.17	1.17 Pt
22	1.14	1.14 Pt_3O_4
23	1.123	1.12 Pt
24	1.074	Pt 0.976
25	1.057	1.07 Pt_3O_4
26	1.035	1.04 Pt_3O_4
27	1.005	1.015 PtO_2
28	0.989	0.983 Pt_3O_4
29	0.977	0.976 Pt
30	0.964	0.96 Pt_3O_4
31	0.954	0.938 Pt_3O_4

BIBLIOGRAFIA

- (1) DEVILLE y DEBRAY C. R. *87*, 441, 1878.
- (2) LE. CHATELIER, Bull. Soc. Chim. (2), *48*, 344, 1887.
- (3) WÖHLER, Ber. *36*, 3480, 1903.
- (4) LAFFITTE y GRANDADAM, C. R. *198*, 1925, 1934.
- (5) BARONI, Atti Acc. Lincei, *21*, 756, 1935.
- (6) DE LA RIVE, C. R. *7*, 1062, 1838.
- (7) HELMHOLTZ, Pogg. Ann. *150*, 488, 1873.
- (8) ALTMANN y BUSCH, 12ª Reunión de la A. F. A., 1948. Trans. Far. Soc. XLV, 720, 1949.
- (9) FINCH, STUART, MURISON y THOMSON, Proc. R. Soc. (A) *141*, 418, 1933.
- (10) RIDEAL y WANSBOROUGH JONES, Proc. R. Soc. (A) *123*, 202, 1925.
- (11) LANGMUIR, J. Am. Chem. Soc. *40*, 1398, 1918. Trans. Far. Soc. *17*, 653, 1922.
- (12) PENNYCUICK, J. Chem. Soc; 1928, 2108.
- (13) GÜNTHERSCHULZE y BETZ, Z. Elekt. *44*, 254, 1938.
- (14) GALLONI, 2ª Reunión de la A. F. A., 1943.
GALLONI y ROFFO, J. Chem. Phys. *9*, 875, 1941.
- (15) BUSCH y D'ALESSIO, 2ª reunión de la A. F. A. 1943, Rev. U. Mat. A. *X*, 47, 1944.
GALLONI, BUSCH y D'ALESSIO, Anales Ac. Arg. de Ciencias, *X*, 73, 1944.
- (16) BUSCH, CAIRO, GALLONI y RASKOVAN, 14ª R. de la A. F. A., 1949.
- (17) BUSCH, GALLONI y GOTZULSKY, 14ª R. de la A. F. A. 1949.
- (18) GALLON, BUSCH, RASKOVAN y CAIRO, en prensa.
- (19) RASKOVAN y PENA, Tesis, Buenos Aires, 1946.
- (20) CAIRO, Trabajo de Adscripción, Buenos Aires, 1949.
- (21) GALLONI, este volumen, pág. 338.
- (22) BUSCH, GALLONI, CAIRO y RASKOVAN. Sesiones Químicas Arg., Buenos Aires, 1950.
- (23) GILCHRIST, Bur. St. J. of Res. *3*, 993, 1929, *6*, 421, 1931, *9*, 547, 1932, *12*, 283, 1934.
- (24) BUSCH, Zeitschrift f. Nat. Mayo 1950