

Tesis de Posgrado

Estudio sobre la constitución de los peróxidos de zinc

Binaghi, Ruben A.

1946

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

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. 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:

Binaghi, Ruben A.. (1946). Estudio sobre la constitución de los peróxidos de zinc. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0466_Binaghi.pdf

Cita tipo Chicago:

Binaghi, Ruben A.. "Estudio sobre la constitución de los peróxidos de zinc". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1946.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0466_Binaghi.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Bs. Aires, 26 Diciembre 1946. -

Presentada en la fecha suscrita.

FORMA



Juan M. Parra
JUAN M. PARRA
PROSECRETARIO

Bs. Aires, 26 de Diciembre 1946.

Hago a la Comisión examinadora del Grupo XXV, para que se sirva considerar la presente tesis del ex-alumno del Doctorado en Química, señor Rubén A. Binaghi -



Folio 466

Julio V. Otaola

Arq. JULIO V. OTAOLA
Delegado Interventor

Jorge A. Scotto

ING. JORGE A. SCOTTO
SECRETARIO

Rene

J. Smith

Amos K. King

West. Union

W. W. Gardner

Dear Sir, Do not receive 1946.
For information of the
office, please refer to the present
form and receipt attached -

ESTUDIO SOBRE LA CONSTITUCION DE LOS PEROXIDOS DE ZINC

Trabajo de tesis presentado

por

Rubén A. Binaghi

para optar al título de Doctor en Química

Diciembre de 1946

ESTUDIO SOBRE LA CONSTITUCION DE LOS PEROXIDOS DE ZINC

Trabajo de tesis presentado

por

Rubén A. Binaghi

para optar al título de Doctor en Química

Diciembre de 1946

El presente trabajo fué comenzado en abril de 1943, y continuado hasta el presente. Los diversos sucesos acaecidos desde esa fecha, y que son del dominio público, obligaron no obstante, a interrumpirlo en numerosas ocasiones, durante bastante tiempo algunas veces.

Toda la labor experimental fué llevada a cabo en la Cátedra de Introducción a la Química y Química Inorgánica, lo cual fué posible gracias a la gentileza de su titular, el Doctor Alfredo S. Chiodín.

Deseo dejar expresa constancia de mi agradecimiento:

al Doctor Rodolfo H. Busch, padrino de tesis, cuya capacidad y dedicación significaron una garantía permanente,

al Ingeniero Ernesto Galloni, que tuvo a su cargo todo lo relativo a rayos X,

y al Doctor Arturo Cairo, con quien se trabajó en colaboración durante el año 1943 y con cuya ayuda desinteresada se contó luego en todo momento.

Julien Adriaens

Diciembre de 1946

SUMARIO

A. La bibliografía de los peróxidos de zinc

1. La composición de los peróxidos de zinc	Página	1
2. Los métodos de preparación		8
3. Propiedades		9

B. Parte experimental

1. Planteo del problema	11
2. Métodos de análisis	13
3. Ensayos previos y adopción de un único método de preparación	18
4. El problema del ZnO_2	22
5. El problema del Zn_4O_7	28
6. El problema del Zn_3O_5	32
7. El problema del Zn_2O_3	35
8. El grado de hidratación de los peróxidos	38
9. Medidas de la tensión de descomposición	39
10. Diagramas de rayos X	49
11. Otros problemas	51
12. Conclusiones finales	52
13. Bibliografía	53

NOTA: En la exposición de los trabajos se indican, casi siempre, los números con que se designaron los óxidos preparados. Dicha numeración corresponde al registro del laboratorio y no ha sido modificada para no complicar inútilmente las referencias.

LA BIBLIOGRAFIA DE LOS PEROXIDOS DE ZINC

1. La composición de los peróxidos de Zn.

El primer trabajo sobre los peróxidos de zinc se debe a J. Thenard, quien en 1818 obtuvo un compuesto gelatinoso, amarillento, inestable, tratando sales de zinc con agua oxigenada, en medio acuoso, y precipitando luego con HOK o HONa, o también tratando con agua oxigenada al hidróxido de zinc. (1 y 2). El compuesto obtenido desprende oxígeno a temperatura ordinaria y más abundantemente cuando es calentado en presencia de agua, pero no se descompone totalmente aún hirviéndolo con agua, condiciones éstas en que se vuelve blanco. Según Gmelin (Anorg. Chem. tomo 32, pág. 145), Thénard llegó a la fórmula Zn_2O_3 . No se ha podido encontrar el trabajo donde se llega a esta fórmula. Gmelin cita el Traité de Chimie, de Thénard (1834), que no fué conseguido, pero llama la atención que Berzelius, en su tratado de Química mineral, vegetal y animal (2a. ed. francesa, trad. española, Madrid 1851) diga que la composición cuantitativa no se conoce exactamente.

Posteriormente, en 1884, Haass (3) estudia los compuestos obtenidos por tratamiento con agua oxigenada al 3 % de soluciones de sales de Zn, y ulterior ppción. con hidróxido de amonio, trabajando en frío y a diversas concentraciones. Los precipitados obtenidos, lavados hasta que las aguas de lavado no tengan H_2O_2 , son relativamente estables en presencia de agua, y aún secados a 120 grados durante 12 horas, contienen oxígeno de peróxido. El análisis (se determina oxígeno de peróxido por permanganimetría y ZnO por calcinación) conduce a los siguientes resultados:

Tiempo de contacto en la preparación	Fórmula
1 hora	Zn:1.00 - O:1,58
24 "	1.00 - 1,60
48 "	1.00 - 1,67

Haas anota que estas fórmulas podrían expresarse como Zn_5O_8 las dos primeras y como Zn_3O_5 la última, pero él mismo dice que probablemente el método empleado conduzca a mezclas de óxido de zinc y peróxidos, o a productos intermedios.

En una crítica al trabajo de Haas, G. Kruss (4) opina que tal vez pudiera llegarse a ZnO_2 (ZnO_3H_2) aumentando el tiempo de contacto y que los compuestos de Haas son mezclas .

Entre 1890 y 1900, B.B. Kuriloff obtiene peróxidos por un camino diferente: evaporando hasta casi sequedad, a baño maría, una mezcla de hidróxido de zinc y agua oxigenada diluida (1,2 %). Efectuando este tratamiento varias veces encuentra: (5, 6 y 7)

luego de 1 tratamiento	Zn:1,00	-	O:1,42	que expresa	Zn_2O_3
" " 2	" 1,00	-	" 1,74	" "	$Zn_{10}O_{17}$
" " 3	" 1,00	-	" 1,76	" "	Zn_5O_9
" " 4	" 1,00	-	" 1,70		

y supone que se tiende al límite ZnO_2 .

Asimismo, después de 4 tratamientos, lavando y secando sobre SO_4H_2 , obtiene $Zn_{1.00} O_{1.46} H_2O_{0.63}$ que expresa como $Zn_2O_3H_2O$. La concordancia parece aceptable, pero el método de análisis deja mucho que desear. En efecto, dosa oxígeno peroxidico por permanganimetría, ZnO por calcinación, H_2O mediante absorción con Cl_2Ca y CO_2 por absorción con HOK . En cuanto al CO_2 , supone que se encuentra como carbonato de zinc anhidro, y descuenta proporcionalmente ZnO . No menciona cuáles son las cantidades de CO_2 encontradas, pero en el caso de los peróxidos de Cd, de los que también se ocupa, son de hasta 7 % !*

Kuriloff acepta la existencia del Zn_2O_3 y anota los siguientes ensa-

* En De Forcrand (18) se dice que son del orden del 1-2 %; seguramente esa cifra ha sido citada en el trabajo (5) de Kuriloff, no consultado.

yos de estabilidad:

a temperatura ambiente: Zn:1,00 - O:1,46

a 100-120 grados 2 horas: 1,00 - 1,33

a 120-145 " 3 " : 1,00 - 1,23

la descomposición total tiene lugar por debajo de 180 grados C.

En el año 1902 De Forcrand realizó un estudio sistemático (9,10 y 11) cuyo detalle vale la pena estudiar. Preparó los peróxidos tratando hidróxido de zinc ppdo. y húmedo (alrededor de 3 g. de ZnO en 75 cm³. de agua) con tres veces la cantidad teórica de agua oxigenada de 130 volúmenes (calculada para formar ZnO₂). Dejando 12 horas en contacto, agitando continuamente, a temperatura ambiente (alrededor de 15 grados C.) y filtrando luego el producto obtenido encuentra: (oxígeno por permanganimetría y ZnO por calcinación)

Zn:1,00 - O:1,74 - H₂O:5,93

y por desecación sobre SC₄H₂, HOK o P₂O₅:

a las 24 horas: Zn:1,00 - O:1,74 - H₂O: 1,63

a las 48 horas: 1,00 - 1,75 - 1,27

Si en lugar de dejar 12 horas en contacto, deja 36, cambiando cada 12 el agua oxigenada, y usando además una dosis triple de la usada anteriormente, se obtiene asimismo:

Zn:1,00 - O:1,765 - H₂O:1,73

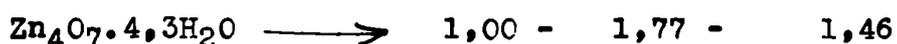
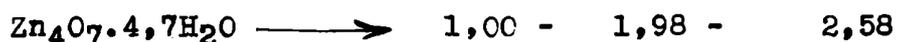
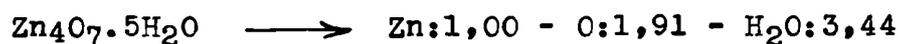
Este compuesto pierde agua en el desecador, y a los 5 o 6 días su análisis es Zn:1,00 - O:1,726 - H₂O:1,17. De Forcrand no considera la pérdida de oxígeno (de 1,765 a 1,726) y dice que no hay pérdida sensible seguramente atribuyendo la diferencia del análisis a errores experimentales.

De Forcrand concluye de estas experiencias que hay un compuesto de fórmula Zn₄O₇.4H₂O ya que esta composición es la que obtiene en las diversas condiciones estudiadas.

Tratando de oxidar este compuesto, encuentra que si parte de

Zn₄O₇ con más de 4,3 moléculas de agua (usa 4,7 y 5,00) se llega prácticamente a ZnO₂. Obtiene concretamente:

Partiendo de:

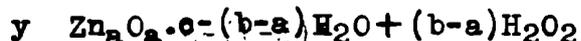
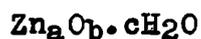


y concluye que existe el ZnO₂·2,5H₂O, o tal vez ZnO₂·2H₂O.

Estudiando la estabilidad de estos compuestos encuentra:

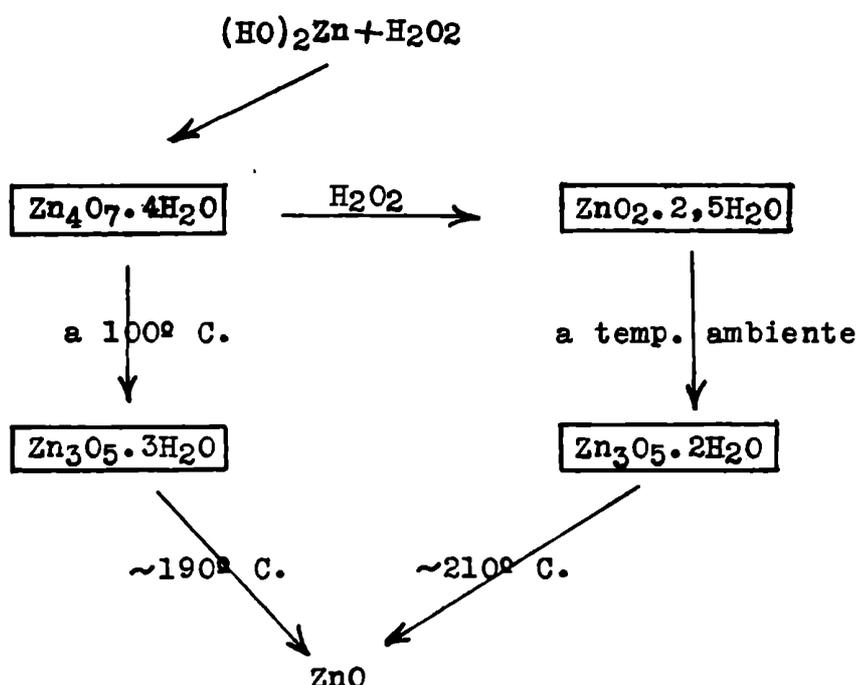
- a) que partiendo del Zn₄O₇·4,3H₂O se llega por calentamiento a 100 grados hasta peso constante (9 horas) a Zn:1,00 - O:1,66 - H₂O:1,00 (Zn₃O₅·3H₂O)
- b) que calentando el Zn₃O₅·3H₂O a aproximadamente 190 grados se obtiene ZnO con leve explosión cuando se calienta en vaso abierto (no dice cómo en tubo cerrado).
- c) que el ZnO₂·2,5H₂O, en frío, sobre P₂O₅ pierde oxígeno y agua, y al cabo de un mes llega a peso constante siendo entonces:
Zn:1,00 - O:1,69 - H₂O:0,69 (Zn₃O₅·2H₂O).
- d) Este Zn₃O₅·2H₂O calentado a 210 grados se transforma, con leve explosión, en ZnO.

Efectúa además De Forcrand un estudio termoquímico de estos compuestos con vistas a decidir entre las estructuras:



y mide al efecto calores de disolución en SO₄H₂ diluido. El resultado a que llega le induce a aceptar la segunda hipótesis, esto es, a considerar que se trata de compuestos de adición entre ZnO y H₂O₂.

Resumiendo, el trabajo de De Forcrand establece:



Los cuatro compuestos recuadrados son los que De Forcrand considera especies químicas y dice, además, que "no parece existir un óxido intermedio entre ZnO y Zn_3O_5 " y por consiguiente, el óxido de Kuriloff,* el de Haass y el de Thénard deben ser considerados como mezclas de ZnO y Zn_3O_5 . Aunque no lo dice explícitamente, cabe suponer que esta última conclusión surge del hecho de que el Zn_3O_5 calentado pase directamente a ZnO .

Eijkman (19), en 1905 prepara un peróxido tratando una solución de $SO_4Zn \cdot 7H_2O$ con amoníaco hasta disolución del ppdo. formado, y pptando luego con H_2O_2 30 %. El producto formado, amarillento, casi estable hasta 130-140 grados C. tiene una composición que puede expresarse como Zn_4O_7 , descontando 1,8 % de carbonato de zinc, considerado impureza.

* Esta observación provoca una controversia Kuriloff-De Forcrand. Véase (15) y (18).

Con respecto a la cantidad de agua, los datos que figuran en el Chem. Zentralbl. (05, I, 1628), donde fué consultado el trabajo, conducen a la fórmula $(ZnO_2)_3(HO)_2Zn$ es decir $Zn_4O_7 \cdot H_2O$. Este resultado es interesante pues permite descartar la hipótesis de De Forcrand de compuestos de adición con agua oxigenada.

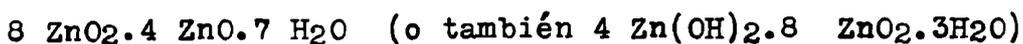
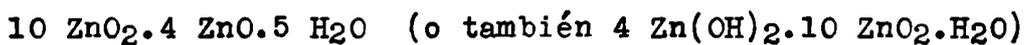
En 1911, Carrasco (29) estudió los compuestos descritos por De Forcrand, usando para su preparación un método diferente que le permite eliminar la interferencia que pueda significar el agua. Trata para ello óxido de zinc, libre de carbonato (obtenido por calcinación del carbonato a temperatura no muy elevada), con una solución etérea de agua oxigenada. El trabajo de Carrasco no es muy explícito en cuanto a detalles, métodos de análisis y resultados, pero las conclusiones a que se llega son: que se obtiene siempre y cualquiera sean las condiciones, un compuesto que secado completamente a 60-70 grados C. es $Zn_4O_7 \cdot 2H_2O$, estable aún a 70-80 grados C., y que no es susceptible de una nueva oxidación. Este compuesto, mezclado con agua y calentado a baño maría, pierde oxígeno y se transforma a las 8 horas en $Zn_3O_5 \cdot H_2O$, estable. Ambos peróxidos se descomponen con explosión a 212-216 grados C. pero el $Zn_4O_7 \cdot 2H_2O$ comienza a descomponerse ya a 150 grados C.

Carrasco concluye que estos compuestos obtenidos por él son hidratos inferiores de los de De Forcrand. También indica que los cuerpos estudiados no pueden considerarse compuestos de adición con H_2O_2 pues tienen menos moléculas de agua que las necesarias para formar H_2O_2 con el O activo (el $Zn_4O_7 \cdot 2H_2O$ debería ser por lo menos $Zn_4O_7 \cdot 3H_2O$).

No se encuentran en la bibliografía trabajos posteriores que se refieran a la constitución de los óxidos intermedios entre ZnO y ZnO_2 . Hay, por el contrario, varios sobre la existencia de éste último. Son ellos los siguientes:

Ebler y Krause (30) hacen actuar una solución etérea de zinc dietilo sobre una solución etérea de agua oxigenada. Lavando el producto obtenido al abrigo del aire y de la humedad, obtienen Zn:1,00 - O:1,86 - H₂O:0,46, que aceptan como ZnO₂.½H₂O.

Teletow (32) haciendo actuar agua oxigenada al 30 % sobre sulfato de zinc obtiene compuestos cuyo análisis le permite calcular fórmulas como las siguientes:



No se pudo consultar el trabajo original, pero de cualquier manera, parece evidente que se trata de mezclas, cuya discusión carece de valor. Las fórmulas pueden también expresarse Zn:1,00-O:1,71-H₂O:0,37 y Zn:1,00-O:1,66-H₂O:0,58.

Kazaneckii (31 y 36), pptando. zincatos de sodio, potasio o amonio con perhidrol de 100 volúmenes, por debajo de 0 grados C., obtiene óxidos a los que asigna fórmulas $\text{Zn} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \cdot 2\text{Zn} : \text{O} : 0,3\text{H}_2\text{O}$ y ZnO₂.H₂O₂.

Riesenfeld y Nottebohm (35) tratan una solución de nitrato de zinc en amoníaco concentrado, por agua oxigenada, durante varias horas a -5 grados C. y luego de lavar con agua, alcohol y éter y secar sobre cloruro de calcio e hidróxido de sodio, obtienen Zn:1,00 - O:1,84 - H₂O:0,71 que por ulterior tratamiento con agua oxigenada 30 % pasa a Zn:1,00 - O:1,91 - H₂O:0,87. Los autores consideran probable la existencia del ZnO₂ o ZnO₂.½H₂O.

En 1917, Sjöstrom (37 y 38) trata ZnO con agua oxigenada y obtiene, luego de 24 horas de contacto ZnO₂.H₂O. Y finalmente, en 1938, Guy Cogne (41) encuentra también ZnO₂.½H₂O tratando hidróxido de zinc con agua oxigenada al 30 % tres veces, cada vez durante 12 horas, y lavando el producto obtenido con agua, acetona, alcohol y éter. Este autor encuentra

también que pptando con agua oxigenada una solución de una sal de zinc amoniacal, se llega a un óxido cuya fórmula puede expresarse como $4\text{ZnO}_2 \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Zn}_5\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

2. Los métodos de preparación de los peróxidos de zinc.

Los métodos utilizados por los diversos autores que se han ocupado del tema son, en general, diferentes. Pueden clasificarse:

A. Agente oxidante agua oxigenada:

1. H_2O_2 químicamente pura sobre ZnO (23)
2. En soluc. acuosa sobre ZnO seco, en frío (37 y 38)
3. En soluc. acuosa sobre ZnO húmedo (hidróxido de zinc), en frío (1, 2, 9, 10, 11, 41)
4. En soluc. acuosa sobre ZnO húmedo (hidróxido de zinc) y evaporando luego a baño maría hasta casi sequedad (5, 6 y 7)
5. Pptando. con álcalis soluciones de sales de Zn en H_2O_2 acuosa, en frío (1, 2 y 3)
6. Pptando. con H_2O_2 acuosa soluciones alcalinas de Zn, en frío (35, 31, y 41).
7. Idem. que 6, pero en caliente (19)
8. H_2O_2 en soluc. acuosa sobre carbonato básico de Zn (36)
9. H_2O_2 en soluc. etérea sobre ZnO seco (29)
10. H_2O_2 en soluc. etérea sobre Zn dietilo en soluc. etérea (30)
11. Electrólisis de sales de Zn en presencia de H_2O_2 (16)
12. Electrólisis de soluc. diluidas de sales de Zn usando ánodos de Zn (17)

B. Otros agentes oxidantes:

13. Na_2O_2 o BaO_2 sobre soluc. de sales de Zn. (14)
14. Na_2O_2 y H_2O_2 sobre sales de Zn disueltas en agua oxigenada acuosa (22)

15. Oxidación anódica de Zn (24) *

3. Las propiedades de los peróxidos de zinc.

Las de más interés para el presente trabajo ya han sido indicadas al referirse a la constitución de los peróxidos. Cabe indicar, además, que varios autores concuerdan en atribuir a los óxidos, especialmente los más oxigenados, una leve coloración amarillenta. Se encuentran también algunos datos de densidad: Guy Cogne da el valor 3 0,08 para el $ZnO_2 \cdot H_2O$ y von Foregger y Philips (21) dan 1,571 para un compuesto con 50 % de ZnO_2 (el resto es ZnO y H_2O cuyas cantidades no se especifican). Este último valor ha sido erróneamente adoptado para el ZnO_2 (véase por ejemplo en Hodgman, Handbook of Chemistry and Physics, 1941-1942). von Foregger y Philips dan asimismo un valor de la solubilidad en agua (1 en 45.000).

Una propiedad interesante de los peróxidos de zinc es la de impresionar (los muy oxigenados) la placa fotográfica, fenómeno descrito por Ebler (26) y llamado "pseudoradioactividad".

Todos los óxidos, disueltos en ácidos diluidos (clorhídrico, sulfúrico) dan lugar a la formación de agua oxigenada, en lo cual se basa el método de análisis permanganométrico de su oxígeno peroxídico.

Siendo inestables, y produciendo en su descomposición oxígeno activo, los peróxidos de zinc encuentran aplicación medicinal (véase p. ej. 8, 13, 20, 25, 27 y 34).

Otras referencias sobre los peróxidos de zinc se encuentran en (12), (28) y (39).

* Este procedimiento parece haber sido usado también por French (33). Tanto el trabajo (24) como el (33) son sumamente confusos y poco detallados. El (33) es una patente cuyo "abstract" es muy poco explícito.

4. Conclusiones:

En síntesis, de un estudio crítico de la bibliografía, y teniendo especialmente en cuenta aquellos trabajos en los que figuran datos analíticos, se pueden llegar a las siguientes conclusiones acerca de la existencia de los peróxidos de zinc:

- 1º: La probable existencia de un compuesto ZnO_2 , de dudoso grado de hidratación, inestable a temperatura ambiente. Ninguno de los autores llega exactamente a esta fórmula*, pero algunos encuentran valores bastante próximos, y todos coinciden en que la obtención es dificultada por la inestabilidad del compuesto.
- 2º: La probable existencia de un compuesto Zn_3O_5 con 2 y/o 3 moléculas de agua, estable hasta aproximadamente 190 grados C.
- 3º: La probable existencia de un compuesto Zn_4O_7 , con diverso grado de hidratación, estable a temp. no muy altas (no más de 70 grados C.) y que calentado a mayores temperaturas se transforma en Zn_3O_5 .
- 4º: No se encuentran pruebas suficientemente precisas como para aceptar o descartar la existencia de un compuesto Zn_2O_3 . A este respecto cabe anotar que los autores que aceptan su existencia (Thénard y Kuriloff) no presentan datos analíticos convincentes, y el que la niega (De Forcrand) no aporta tampoco experiencias decisivas, puesto que solo se reduce a indicar que el Zn_3O_5 se transforma en ZnO a 200 grados C., descomponiéndose violentamente, característica ésta última que debilita el argumento.

* Salvo, quizá, Kazanecckii (31 y 36), Sjöstrom (37 y 38) y Guy Cogne (41) de cuyos datos no se dispone. Los trabajos (31), (36), (37) y (38) no están en el país y no pudieron ser conseguidos. El trabajo (41) no contiene datos analíticos.

PARTE EXPERIMENTAL

1. Planteo del problema.

El panorama que presenta la bibliografía de los peróxidos de zinc es, indudablemente, oscuro, puesto que, como ya se indicó al repasarla, sólo puede inferirse la probable existencia de varios compuestos definidos, pero sin que los resultados publicados aporten pruebas definitivas sobre ninguno de los óxidos propuestos.

El presente trabajo se inició con vistas a aclarar dicho panorama utilizando un procedimiento no explotado hasta entonces con ese fin: la determinación de las condiciones de equilibrio, midiendo la tensión de oxígeno de los varios óxidos, a diferentes temperaturas. Conociendo esas condiciones se podría tener una información exacta sobre la estabilidad y por consiguiente sobre las condiciones de preparación.

Se tuvo especialmente en cuenta, al acometer este trabajo, la circunstancia de que los compuestos a estudiar se descomponían a temperaturas relativamente bajas (alrededor de 200 grados C. como máximo), lo que simplificaba enormemente los dispositivos experimentales, y permitía aprovechar además la experiencia acumulada en un trabajo efectuado por ese entonces por J.T.D'Alessio, R. Busch y E. Galloni, sobre los óxidos de platino, y posteriormente publicado*.

Para poder efectuar estas medidas era necesario, desde luego, preparar un óxido lo más oxigenado posible, de composición conocida y a partir del cual pudieran obtenerse los demás. Simultáneamente, era imprescindible poner a punto un método de análisis que permitiera obtener valores concordantes y exactos para poder decidir eventualmente entre las posibles fórmulas propuestas, algunas de las cuales eran bastante vecinas (Zn_3O_5 ,

* Anales de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 10, 73-78(1944).

Zn₄O₇, Zn₅O₈, Zn₅O₉), y además era bastante recomendable estudiar algunos métodos de preparación citados en la bibliografía y repetir algunos trabajos no muy convincentes, que podrían convertirse en el objetivo primordial del trabajo si no era practicable el método de las tensiones*, y que de cualquier manera arrojarían luz sobre algunos problemas y servirían como control.

En base a todo esto se fijó el siguiente plan:

- 1º: Estudiar los métodos de obtención de peróxidos de zinc, con vistas a obtener un compuesto lo más oxigenado posible (presumiblemente ZnO₂)
- 2º: Estudiar los métodos de análisis de los peróxidos de zinc.
- 3º: Repetir algunas de las experiencias publicadas, especialmente las que parecen conducir a los óxidos intermedios entre ZnO₂ y ZnO.
- 4º: Estudiar la posibilidad de efectuar medidas de la tensión de descomposición y de obtener por este camino los óxidos inferiores a partir de los superiores.

Este plan fué cumplido en sus líneas generales, pero los resultados obtenidos en las medidas de la tensión de descomposición obligaron a variar el objetivo inicial y a progresar en la dirección indicada en 3, en la cual se llegó a resultados nuevos que modifican notablemente el estado del problema.

Durante el desarrollo del trabajo, se encaró la posibilidad de estudiar los diagramas de Rayos X producidos por los compuestos individualizados, y también de efectuar algunas otras investigaciones laterales, que serán tratadas oportunamente.

* Esto no podía saberse "a priori" y por el contrario había bastantes dudas debido a la descomposición explosiva de los peróxidos. Sin embargo, había un antecedente favorable en la bibliografía (40).

2. Métodos de análisis.

Dosaje del Zn. Se ensayaron 3 métodos: calcinación de la sustancia y peso del residuo (ZnO); dosaje por volumetría (ferrocianimetría), y dosaje como $P_2O_7Zn_2$.

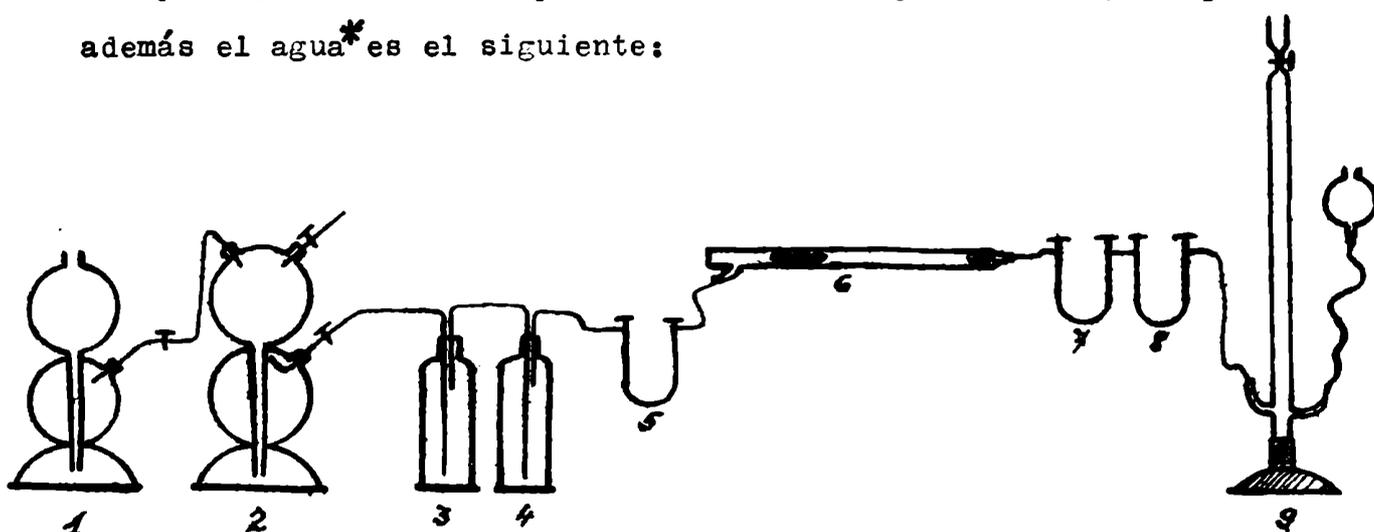
a: Calcinación. Este método es el preferentemente usado por los autores que se han ocupado anteriormente del tema. No obstante, se encontró poco práctico debido especialmente a que, si el calentamiento no se hace con mucho cuidado y lentamente, el óxido se descompone con una pequeña explosión, lo que produce pérdidas de sustancia. Este inconveniente es difícil de subsanar y el método presenta, por lo demás, todos los inconvenientes de la gravimetría.

b: Volumetría. Mediante dosaje con ferrocianuro de potasio, en presencia de ferricianuro y usando difenilamina como indicador. El método es rápido y sencillo pero no da muy buenos resultados por la dificultad en leer el punto final. En un principio se usó bastante, pero luego fué abandonado. Los mejores resultados daban un error del 6 por mil entre dos dosajes con una misma sustancia, y esto era como excepción.

c: Gravimetría. Por pesada como $P_2O_7Zn_2$. Es el mejor método encontrado. Los errores cometidos son del orden del 3 por mil, habiéndose obtenido diferencias del 1 por mil y nunca mayores del 6 por mil. La técnica empleada es la siguiente: 0,1 - 0,2 g. de sustancia se disuelven en 20 cm³. de agua acidulada con algunas gotas de ClH conc. Se agrega soluc. de NH_3 hasta color amarillo con rojo de metilo. Se calienta a ebullición y se ppta. con 20 cm³. de fosfato monoácido de amonio ($PO_4H(NH_4)_2$) al 5 %. Se deja digerir durante 1 hora en caliente (ebullición incipiente), se enfría y se deja en reposo algunas horas. Se filtra por filtro de porcelana porosa, lavando con solución de fosfato monoácido de amonio al 1 % y luego con alcohol al 50 %. Se calcina y pesa el $P_2O_7Zn_2$ obtenido.

Dosaje de oxígeno peroxidico. Se ensayaron métodos gasométricos, pero finalmente se adoptó el método volumétrico, con MnO_4K en medio ácido.

a: Métodos gasométricos. Se basan en que los peróxidos de zinc se descomponen térmicamente produciendo ZnO , O_2 y H_2O . Se ensayaron dos variantes: efectuando arrastre con CO_2 , en la forma usual para dosar nitrógeno (Dumas), y midiendo directamente el oxígeno desprendido, en un aparato cerrado. El aparato usado en el primer caso, en que se dosa además el agua* es el siguiente:

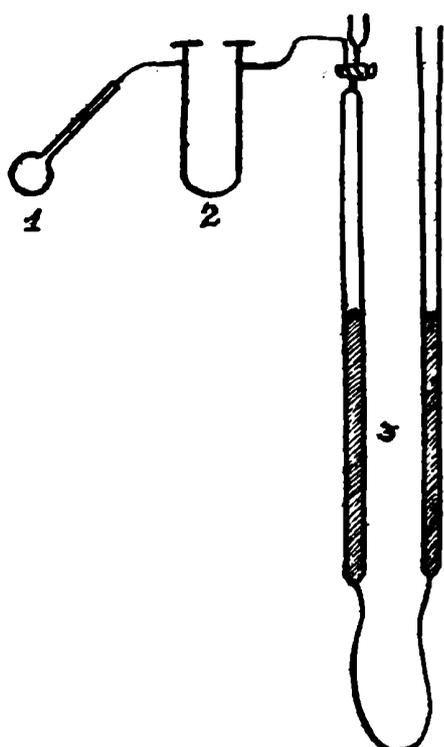


donde:

1. Productor de CO_2 para mantener atmósfera de CO_2 en 2.
2. Productor de CO_2 para efectuar el arrastre.
3. Lavador con agua privada de aire.
4. Lavador con ácido sulfúrico.
5. Secador con anhídrido fosfórico
6. Tubo de combustión, donde se coloca la navecilla con la sustancia, y en cuyo extremo hay fibras de amianto para retener el ZnO que salta al descomponerse el óxido, y evitar que pase a los secadores.
7. y 8. Secadores con anhídrido fosfórico.
9. Bureta con HOK al 50 % para absorber el CO_2 . En ella se mide el oxígeno desprendido.

* El ZnO no, pues salta de la navecilla al descomponerse.

En el armado, manejo, etc., del aparato se siguieron las instrucciones dadas por F. Pregl en sus trabajos sobre micro-Dumas. No obstante,



te, no pudo eliminarse totalmente el aire, encontrándose cantidades apreciables, del orden de $0,00015 \text{ cm}^3$. por burbuja, lo cual significa en una operación que dure una hora, a 150 burbujas por minuto, un volumen residual de $1,35 \text{ cm}^3$. En todos los casos se calculó por un blanco previo, el volumen residual a descontar de la lectura.

La otra variante del método gasométrico se efectuó con el aparato indicado en el esquema, donde:

1. Baloncito con la sustancia pesada.
2. Secador con Anhídrido fosfórico.
3. Bureta con mercurio.

El aparato está inicialmente lleno de aire. Se calienta el baloncito, con lo que se descompone el óxido y luego, una vez enfriado, se mide en la bureta el volumen de oxígeno desprendido.

Indudablemente ninguno de estos métodos es cómodo, rápido ni seguro. No obstante, como en un principio se encontraran con ellos valores algo más altos que los que daba la permanganimetría, se continuaron los ensayos para verificar si las diferencias podían deberse a otras causas que los errores experimentales. Esto era particularmente importante pues al efectuar la disolución de los óxidos en ácido sulfúrico (al efectuar la permanganimetría) se observaba a veces desprendimiento de gran cantidad de pequeñísimas burbujas. Análisis más cuidadosos dieron resultados enteramente concordantes entre todos estos métodos. Es importante señalar que el método de arrastre con CO_2 puede introducir un

error cuando se trabaja con óxidos que a temperatura ambiente tienen una tensión de oxígeno no despreciable, ya que puede producirse descomposición durante el purgado del aparato.

b: Volumetría. Se obtienen resultado altamente satisfactorios, con diferencias entre dos dosajes de no más del 2 a 3 por mil, cuando se trabaja con los cuidados usuales en analítica cuantitativa. La técnica es la siguiente: aproximadamente 0,2 g. se disuelven en 20 cm³. de agua acidulada con ácido sulfúrico (3 a 5 cm³. de SO₄H₂ 6N) y se titula el agua oxigenada formada con permanganato de potasio N/10, hasta coloración rosa.

Dosaje del agua. Se efectuó por absorción con anhídrido fosfórico, en el aparato indicado al estudiar el dosaje de oxígeno peroxídico. Sin embargo, y dada la exactitud de los dosajes de O y Zn se calculó casi siempre por diferencia.

Observaciones generales sobre los análisis.

Como se acaba de indicar, el dosaje del agua se hizo casi siempre por diferencia. Esto fué, desde luego, adoptado después de ensayos que permitieron asegurar que el error cometido no tenía ninguna significación. Como ejemplo de estos ensayos figura a continuación el resultado obtenido en uno de los casos (óxido 505).

0,2009 g. óxido	produjeron 0,2504 g. P ₂ O ₇ Zn ₂	ZnO % : 66,58
0,3007 g. " "	0,0652 g. H ₂ O	H ₂ O % : 21,68
0,2068 g. " "	gastaron 31,03 cc. MnO ₄ K N/10 factor 0,9628, a 20°C.	
0,3036 g. " "	45,62 cc. " " " "	
	O peroxídico por permanganimetría (promedio):	11,56

0,3007 g. óxido produjeron 0,0337 g. O₂ (calentamiento y arrastre con CO₂. O peroxídico por gasometría: 11,2 %.

Este último dato es más bajo que el que da la permanganimetría, lo cual se explica por tratarse de un óxido cuya tensión de O a temperatura ambiente es elevada, lo que origina pérdidas durante el purgado del

aparato. Considerando los demás datos se obtiene:

ZnO % :	66,58
H ₂ O % :	21,68
Op % :	11,56
	<hr/>
Suma :	99,82 %.

Análisis como éste, sólo se efectuaron cuando se trató de verificar los resultados obtenidos por diversos métodos. Por lo general se dosaron únicamente ZnO por gravimetría y oxígeno peroxídico por permanganimetría. Nuevos análisis efectuados al comienzo del trabajo, cuando sólo interesaba la relación ZnO/Op se efectuaron disolviendo una cantidad cualquiera de sustancia en una cantidad cualquiera de agua acidulada y dosando Zn y Op ambos por volumetría, en volúmenes iguales de esa solución: este procedimiento tiene la ventaja de no requerir pesadas, por lo que es sumamente rápido y aconsejable por lo tanto para óxidos muy inestables.

Es importante hacer notar que los compuestos estudiados absorben agua con gran facilidad, lo cual obliga a pesarlos en pesafiltros cerrados cuando se necesitan análisis muy precisos.

Conclusiones:

1º: Se estudiaron diversos métodos de análisis de los peróxidos de zinc, adoptándose como más convenientes el dosaje del oxígeno peroxídico por permanganimetría y del zinc por gravimetría como pirofosfato de zinc. El agua se dosó por diferencia.

2º: Los errores cometidos son pequeños y permiten decidir entre fórmulas muy vecinas como las propuestas en la bibliografía.

3. Ensayos previos y adopción de un único método de preparación.

Conjuntamente con el estudio de la bibliografía, la parte experimental comenzó a efectuarse en el otoño de 1943, en colaboración con el doctor Arturo Cairo.

El objetivo principal de los primeros ensayos fué buscar un método de preparación, entre los propuestos en la bibliografía, que permitiera obtener un óxido lo más oxigenado posible. De los 15 métodos propuestos se dedicó preferente atención, por razones prácticas a los que usan como agente de oxidación al agua oxigenada. De ellos (son 11), no fueron ensayados 2 por razones técnicas (el Nº 1 que usa H_2O_2 químicamente pura y el Nº 10 que usa Zn dietilo) ya que hubieran exigido distraer tiempo en problemas accesorios, sin aparentes beneficios. Otros 2 fueron descartados por considerarlos ineficaces (los Nº 4 y 7 que trabajan en caliente). El método 6 no fué ensayado (es casi igual al 5) y el 8 fué dejado para más adelante y no se llegó a usar tampoco. Vale decir, que se comenzó el estudio de 5 métodos, que en la clasificación indicada en la página 8 llevan los números 2, 3, 5, 9 y 11.

Métodos Nº 2 y 9: El Nº 2 fué el primer método ensayado, cuando aún no estaba resuelto el problema de los análisis. Se efectuaron 7 preparaciones y los óxidos obtenidos fueron guardados en tubos parafinados, hasta tanto se analizaron, tres meses más tarde. Estas circunstancias hacen que los ensayos tengan poco valor. Los análisis dieron valores entre Zn:1,00 - O:1,60 y Zn:1,00 - O:1,75. Por las mismas razones, los ensayos efectuados con el método Nº 9 carecen de validez. Cuando los procedimientos de análisis estuvieron estudiados y resueltos satisfactoriamente, ya se disponía de otro método de preparación suficientemente bueno para los fines perseguidos, y no se volvió sobre estos métodos Nº 2 y 9.

Método Nº 3: Se trató hidróxido de zinc recién ppdo. y húmedo con perhi-

drol de 85 volúmenes. A las 12 horas se separó por decantación y una parte se filtró por placa de vidrio y se lavó con agua oxigenada de 10 volúmenes, acetona, alcohol y éter. El óxido obtenido (503) fué analizado inmediatamente y se obtuvo: Zn:1,00 - O:1,83. Otra porción del ppdo. se trató con una nueva dosis de perhidrol y 24 horas después se volvió a renovar nuevamente el perhidrol, separándose 24 horas más tarde el óxido 503a cuyo análisis dió Zn:1,00 - O:1,86.

Otra serie de óxidos se preparó del mismo modo por triplicado, renovando el perhidrol 2 veces, cada 12 horas. Los óxidos dieron los siguientes análisis:

504 I	Relación Zn/O :	1,00/1,84
504 II	" "	1,00/1,82
504 III	" "	1,00/1,82

Todas estas experiencias fueron efectuadas a temperatura ambiente (alrededor de 15 grados C.).

Método Nº 5: Una solución de cloruro o sulfato de zinc en perhidrol*, se ppta., en baño de hielo, con amoníaco diluido, hasta reacción neutra (no tiene influencia apreciable si no es exactamente neutra; con gran exceso de NH₃ hay oxidación baja y poco rendimiento). Dejando en contacto desde 40 minutos hasta 48 horas (no se ensayaron tiempos menores ni mayores), separando luego el ppdo. obtenido, ya sea por centrifugación o por filtración por placa de vidrio, y lavando con agua, acetona, alcohol y éter, se obtuvieron en todos los casos óxidos cuyo análisis, efectuado inmediatamente dió entre 1,00/1,82 y 1,00/1,90 (para la relación Zn/O), cuando se tenía la precaución de no demorar demasiado las operaciones de lavado y de asegurar una temperatura suficientemente

* Se usó, con resultados semejantes, entre 5 y 10 veces la cantidad teórica de agua oxigenada, para formar ZnO₂.

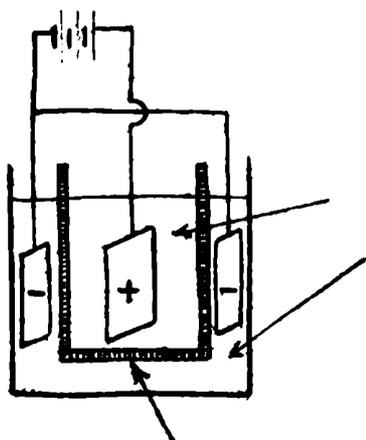
baja (baño de hielo durante la oxidación y temperatura ambiente no muy alta). El método es sencillo y cómodo.

Tratando los óxidos obtenidos por este camino con una nueva dosis de perhidrol, no se obtuvieron compuestos más oxigenados.

Método Nº 11: Se efectuó la electrólisis indicada en el esquema que se incluye.

A medida que progresa la electrólisis, se deposita un polvo blanco en la zona catódica, y la intensidad va disminuyendo. Agregando cloruro de zinc en el líquido catódico, se aumenta nuevamente la intensidad. El cloruro de zinc tiene el objeto de aumentar la conductividad de la solución.

El ppdo. obtenido, lavado con agua, acetona, alcohol y éter dió:
Zn:1,00 - O:1,85.



Líquido anódico: soluc. de Cl_2Zn 130 %.

Líquido catódico: perhidrol 30 % con
alrededor de 1 % de cloruro de Zn.

Intensidad 2,8 amperes.
Tensión 25 volts.

· Vaso poroso de porcelana

Conclusiones:

Los métodos de obtención Nº 3, 5 y 11 (página 8) fueron estudiados con vistas a obtener un compuesto lo más oxigenado posible (ZnO_2). El mayor grado de oxidación alcanzado fué Zn:1,00 - O:1,90. Sin entrar a discutir ahora las posibles causas del fracaso en la obtención del

ZnO₂, lo que se hará más adelante, cabe indicar que paralelamente a estos ensayos se obtuvieron evidencias sobre la estabilidad de estos óxidos, que indicaron que los métodos disponibles eran perfectamente satisfactorios para progresar en el estudio de la estructura, que era el fin principal del trabajo. Por estas razones, se decidió dar por terminadas estas experiencias, adoptándose el método 5, en la forma descrita, como el más conveniente, para todos los ensayos sucesivos, debido a su simplicidad, no lograda con los N^o 3 y 11 (en el 3 hay que pptar., filtrar y lavar previamente el hidróxido de zinc y en el 11 hay que efectuar una electrólisis).

4. El problema del ZnO₂.

Como puede observarse del estudio de la bibliografía, los diversos autores que aceptan la existencia del ZnO₂ basan su afirmación en el hecho de que se pueden obtener compuestos de fórmula vecina a esa composición, y cuya inestabilidad justifica las diferencias observadas. Efectivamente, en todos los casos las fórmulas calculadas tienen menos oxígeno que el teórico:

De Forcrand (9, 10 y 11): Zn:1,00 - O:1,98 - H₂O:2,58

Ebler y Krause (30) 1,00 - 1,86 - 0,46

Riesenfeld y Nottebohm(35) 1,00 - 1,91 - 0,87

Sjöstrom (37 y 38), Kazaneckii (31 y 36) y Guy Cogne (41) no dan datos precisos, pero nada hace presumir que hayan obtenido mejores evidencias.

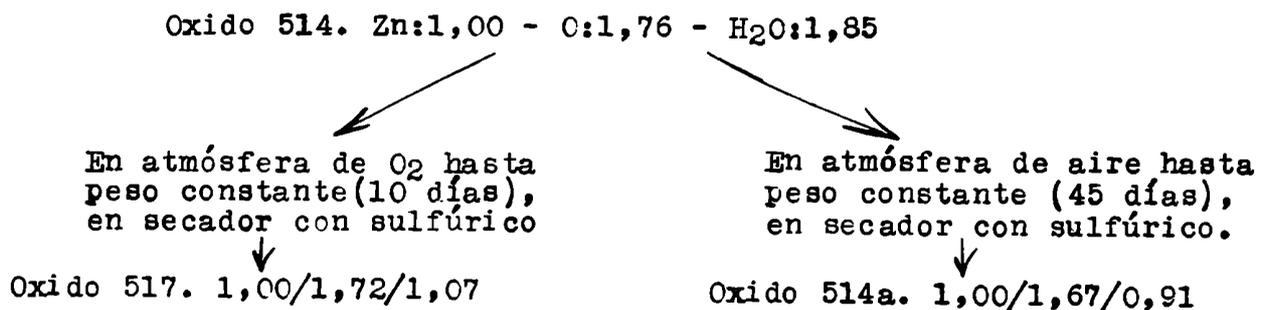
Además, descartada la posibilidad de adherencia mecánica de H₂O₂, lo cual puede afirmarse desde que en varios casos la cantidad de H₂O no es suficiente para formar H₂O₂ con el oxígeno activo, no es fácil encontrar una explicación a las fórmulas obtenidas. Sería necesario adoptar fórmulas del tipo Zn₁₁O₂₁ (Zn:1,00-O:1,91), poco verosímiles desde cualquier punto de vista.

La hipótesis de la existencia del ZnO₂ se ve reforzada por la circunstancia de que estos compuestos pierden oxígeno a temperatura ambiente y con relativa rapidez, lo cual hace difícil su obtención al estado puro. Durante la preparación se observa un notable burbujeo de oxígeno, que se prolonga durante el lavado con agua, acetona, alcohol y éter. Es pues perfectamente lógico suponer que lo que se obtiene finalmente es una mezcla de ZnO₂ y un producto menos oxigenado proveniente de su descomposición.

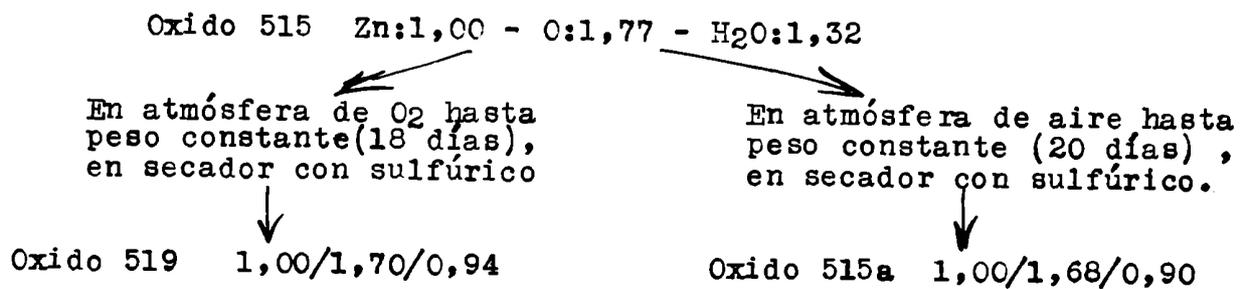
Las experiencias efectuadas (17 óxidos en total), usando los métodos

3, 5 y 11 ya citados, dieron óxidos comprendidos entre 1,82 y 1,90 (átomos de oxígeno por cada átomo de Zn), con un término medio de 1,85. Todos estos óxidos son inestables perdiendo oxígeno a temperatura ambiente, al aire, y en una ocasión, con un óxido recién preparado, se midió una tensión de descomposición a 17 grados C. de por lo menos 35 cm. de Hg. (con el óxido 505, de fórmula Zn:1,00 - O:1,88 - H₂O:1,48) Si bien este dato no puede tomarse como seguro (véase más adelante en Medidas de la tensión de descomposición), es bastante probable y explica la rápida descomposición de estos óxidos superiores.

Para verificar en cierto modo esta medida, se efectuó una experiencia que consistió en mantener un óxido a 1 atmósfera de oxígeno en secador sobre sulfúrico, y otra porción del mismo a 1 atmósfera de aire (160 mm. de Hg) también en secador con sulfúrico. Los resultados fueron:



En otra experiencia semejante:



Como puede observarse, se llegó a grados de hidratación semejantes, pero a distinto contenido en oxígeno. La pérdida de oxígeno producida

en los óxidos mantenidos en atmósfera de oxígeno puede explicarse si se tiene en cuenta que las condiciones no fueron muy rigurosas, pues quedaban al aire durante las pesadas periódicas para verificar el peso, etc.

Esta experiencia parece entonces indicar que, a temperatura ambiente, la tensión de descomposición del ZnO_2 tiene un valor comprendido entre 160 y 760 mm. de Hg, lo cual coincide con la medida efectuada (mayor de 350 mm. de Hg)

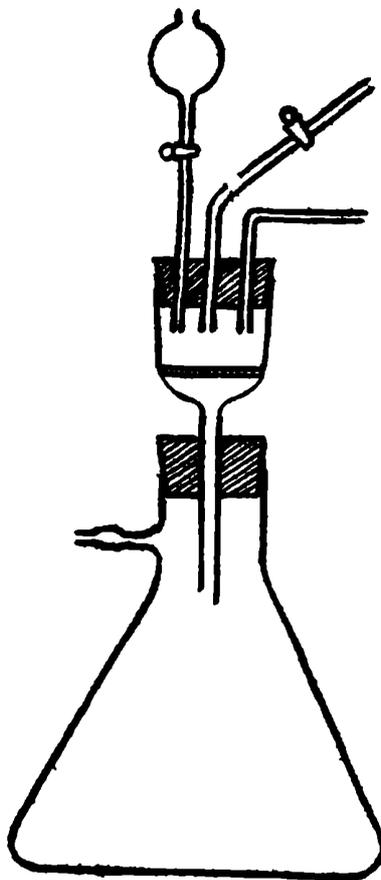
Asimismo se efectuó un ensayo de preparación de un óxido efectuando todas las operaciones de lavado a 1 atmósfera de oxígeno. Se utilizó para ello el dispositivo indicado en el dibujo.

Se pptó. un óxido en la manera usual (NH_3 sobre una solución de sulfato de Zn en perhidrol) y se

mantuvo 6 horas a 0 grados. Luego se pasó el ppío. obtenido al filtro y a partir de ese momento se trabajó en atmósfera de oxígeno. Las aguas de lavado se agregaron por el tubo a bromo. Los otros tubos son para la entrada del oxígeno y para el manómetro.

El análisis dió $Zn:1,00 - O:1,88 - H_2O:1,33$, resultado relativamente alto, pero que no significa un progreso sobre los obtenidos en condiciones usuales.

Los resultados de estas experiencias parecen indicar que, si bien el ZnO_2 tiene una tensión de oxígeno superior a la del aire, a temperatura ambiente, esta no es la causa única y tal vez tampoco la más im-



portante que hace que no se pueda obtener al estado puro en las condiciones de preparación usadas.

En cuanto al contenido en agua, se encontraron grandes variaciones en los productos recién preparados (entre 1,33 y 2,51 moles por cada átomo de Zn), pero en realidad el problema del grado de hidratación no fué motivo de preocupación especial y no se hicieron intentos de ninguna naturaleza para regularlo. No obstante, es importante citar una circunstancia que motivó un estudio particular: en repetidas ocasiones se notó que los óxidos recién preparados tenían un apreciable olor a éter, proveniente del lavado, y con el objeto de eliminarlo se hacía vacío en el recipiente que los contenía. Durante este tratamiento se observaba que se producía un sobresalto en el seno del óxido, como si tuviera lugar una descomposición violenta. Esta operación se llevaba a cabo por lo común en el aparato de medir tensiones (ver dibujo más adelante), en presencia de anhídrido fosfórico, y se encontró que el sobresalto se producía cuando estaba funcionando la bomba de vacío o cuando estando evacuado el aparato se lo golpeaba suavemente de modo de mover el óxido. El sobresalto no producía cambios en la presión, lo cual eliminaba la posibilidad de que fuera éter que se desprendía, y aún oxígeno proveniente de la descomposición. Se sospechó entonces en la posible pérdida de agua, y para comprobar ésto se hicieron varios ensayos del siguiente modo: se preparó un óxido y luego del lavado se lo dividió en dos porciones; una fué analizada directamente y la otra sometida al vacío hasta no observar más sobresalto (unos pocos minutos). Los resultados confirmaron las sospechas de que se trataba de agua que era eliminada:

Oxido 509:	recién preparado	Zn:1,00	-	O:1,72	-	H ₂ O:1,96
	luego del vacío	1,00	-	1,72	-	1,32
Oxido 511:	recién preparado	1,00	-	1,71	-	2,51
	luego del vacío	1,00	-	1,74	-	1,74
Oxido 514:	recién preparado	1,00	-	1,76	-	1,85
	luego del vacío	1,00	-	1,77	-	1,32

Como se ve, el contenido en O no varía apreciablemente durante este tratamiento ** en los casos estudiados, aunque hay que tener en cuenta que se trata en realidad de óxidos poco oxigenados.

A continuación figura un resumen de los óxidos preparados al estudiar el problema del ZnO_2 .

Oxido	Método de preparación	Análisis (para Zn:1,00)
503	Método 3: $(HO)_2Zn$ + perhidrol	1,83 *
503 a	503 + nueva dosis de perhidrol	1,86 *
504 I	Método 3	1,84 *
504 II	" (duplicado)	1,82 *
504 III	" (triplicado)	1,82 *
1005	Método 5: NH_3 sobre soluc. de SO_4Zn en perhidrol	1,82 *
1006	"	1,82 *
1007	"	1,86 *
1008	"	1,84 *
1009	"	1,90 *
1009 a	1009 + nueva dosis de perhidrol	1,90 *
1010	Método 5	1,88 *
1010 a	1010 + nueva dosis de perhidrol	1,82 *
1011	Método 11: electrólisis de Cl_2Zn en perhidrol	1,85 *
505	Método 5	O:1,88-H ₂ O:1,48
506	"	1,85 - 1,38
520	" (lavado en atmósfera de O_2)	1,88 - 1,33

Conclusiones:

- 1º: Se considera muy probable la existencia de un compuesto cuya fórmula es ZnO_2 , de dudoso grado de hidratación.
- 2º: Los compuestos obtenidos tienen menos oxígeno que el teórico y deben considerarse mezclas de ZnO_2 y óxidos inferiores. Estos resultados concuerdan con los citados en la literatura.
- 3º: El ZnO_2 es inestable, produciéndose su descomposición a tempe-

* Sólo se dosó la relación Zn/O.

** Aparentemente aumenta, lo cual es un contrasentido. Estos análisis del óxido recién preparado no son muy exactos pues la sustancia pierde peso durante las pesadas (éter).

ratura ambiente en atmósfera de aire, pero es probablemente estable en atmósfera de oxígeno. Su tensión de descomposición estaría entonces comprendida entre 160 y 760 mm. de Hg.; una única medida efectuada dió el valor 350 mm. a 17 grados C., que si bien concuerda con lo antedicho, no puede considerarse como muy seguro.

5. El problema del Zn_4O_7 .

Tres son los autores que citan este óxido. Son ellos De Forcrand (9, 10 y 11), Eijkmann (19) y Carrasco (29). El trabajo de Eijkmann no puede considerarse en realidad como una prueba de valor pues el autor se limitó a preparar un solo óxido, precipitando con perhidrol de 100 volúmenes una solución hirviente de sulfato de zinc amoniacal. El análisis del ppdo. obtenido dió $Zn:1,00 - O:1,77 - H_2O:0,25$, que el autor expresa como $3ZnO_2 \cdot (HO)_2Zn$, pero que también puede escribirse $Zn_4O_7 \cdot H_2O$.

Los otros dos autores, por el contrario, encuentran en sus experiencias pruebas suficientes para asegurar la existencia del Zn_4O_7 con 4 (De Forcrand) y 2 (Carrasco) moléculas de agua.

Ya se indicó que Carrasco sólo da en su trabajo las conclusiones finales a que llegó pero sin detallar las experiencias efectuadas ni los resultados reales de los análisis, limitándose a decir que se llega a un compuesto que es "exactísima e invariablemente" $Zn_4O_7 \cdot 2H_2O$, no susceptible de nueva oxidación y estable aún a 70-80 grados C. Esta vaguedad en la exposición de las experiencias hace imposible todo estudio crítico.

De Forcrand, en cambio, es sumamente explícito y minucioso en sus descripciones. Este autor preparó sus óxidos utilizando el método 3 (hidróxido de zinc húmedo + perhidrol) y encontró en 2 experiencias realizadas en diferentes condiciones (ver página 3) fórmulas vecinas a Zn_4O_7 .

Estos compuestos no pierden oxígeno por desecación sobre ácido sulfúrico, según De Forcrand, aunque a este respecto cabe observar que en un caso la desecación se prolongó solamente 48 horas y en otro, en que duró 5 a 6 días, hay una pérdida sensible de oxígeno, que no es tomada en cuenta (de $Zn:1,00 - O:1,765$ hasta $Zn:1,00 - O:1,726$ lo que puede también escribirse $Zn_4O_7 \cdot 0,060$ y $Zn_4O_6,904$) y que resulta difícil atri-

buir a un error experimental. *

Por otra parte, De Forcrand no toma en cuenta el hecho de que el ZnO_2 por él obtenido, se transforme luego de desecación prolongada (durante 1 mes) en Zn_3O_5 y no en Zn_4O_7 como cabría esperar de la estabilidad atribuida a este último.

Todas estas consideraciones indicaron conveniente repetir cuidadosamente los ensayos de De Forcrand. Se hicieron con ese fin numerosas preparaciones usando el mismo método empleado por ese autor (método 3) obteniéndose, como ya se indicó al estudiar el problema del ZnO_2 , resultados muy diferentes, ya que se sobrepasó ampliamente el grado de oxidación $Zn:1,00 - O:1,75$ (Zn_4O_7). Se obtuvieron valores entre 1,82 y 1,84 (óxidos 503, 504I, 504II y 504III, tabla de la página 26)**. Esto indicó, desde ya, que uno de los argumentos de De Forcrand y de Carrasco (constancia de la composición del producto obtenido), no podía ser mantenido.

* Recalculando, se encuentra:

Para el $Zn:1,00-O:1,765-H_2O:1,73$	{ ZnO 65,23 %	x
	{ Op 9,81 "	
	{ H ₂ O 24,96 "	
Para el $Zn:1,00-O:1,726-H_2O:1,17$	{ ZnO 71,35 "	x
	{ Op 10,19 "	
	{ H ₂ O 18,46 "	

La diferencia entre ambos % de Op es del 3,8 %, y el dosaje por permanganimetría es muy bueno como para atribuirla a errores experimentales.

* * Guy Cogne (41) ya había obtenido resultados análogos. Este autor encontró compuestos cuyo análisis le indujo a aceptar la fórmula ZnO_2 , usando el mismo método de De Forcrand.

Asimismo, al estudiar la estabilidad del ZnO_2 se encontró que todos estos compuestos, mantenidos en secador sobre sulfúrico, en atmósfera de aire y a temperatura ambiente, se transformaban invariablemente en Zn_3O_5 , sin obtenerse en ningún caso Zn_4O_7 (ver más adelante en la discusión sobre el Zn_3O_5). Sin embargo, el tiempo que esta constancia de peso tarda en alcanzarse es considerablemente grande. Se observa, al comienzo, una descomposición rápida que luego se hace cada vez más lenta, para alcanzarse constancia de peso recién al cabo de muchos días de permanecer en secador sobre sulfúrico. En algunas ocasiones, óxidos que recién preparados eran ricos en oxígeno activo (más de 1,82 para 1,00 de Zn) tenían, algunos días después, un contenido que podría representarse como Zn_4O_7 *, pero esta composición no era estable pues la pérdida de oxígeno continuaba hasta alcanzar la composición Zn_3O_5 . Esto sugiere la posibilidad de que los óxidos de De Forcrand fueran semejantes, es decir, mezclas de ZnO_2 y Zn_3O_5 , proveniente éste último de la descomposición del primero, y que en las condiciones de trabajo que indica ese autor sólo hayan podido observarse variaciones pequeñas de composición no consideradas trascendentes. Esto parece, todavía, confirmarse por la observación hecha por el mismo De Forcrand, de que el ZnO_2 , mantenido 1 mes en secador, se haya transformado en Zn_3O_5 .

En la tabla siguiente figuran los detalles de las experiencias indicadas:

Oxido	Análisis inmediatamente después de preparado	Análisis posteriores
504 II	Zn:1,00 - O:1,82	35 días después era 1,00/1,69
504 III	1,00 - 1,82	100 " " " 1,00/1,70
1006	1,00 - 1,82	42 " " " 1,00/1,65
1008	1,00 - 1,84	11 " " " 1,00/1,76
1011	1,00 - 1,85	7 " " " 1,00/1,75

* Por ejemplo los óxidos 1008 y 1011 (ver la tabla).

Conclusiones:

- 1º: No se ha podido confirmar la existencia de los óxidos $Zn_4O_7 \cdot 4H_2O$ y $Zn_4O_7 \cdot 2H_2O$ descritos en la bibliografía.
 - 2º: Las experiencias efectuadas indican, por el contrario, que es poco probable que dichos óxidos existan
-

6. El problema del Zn_3O_5 .

Este óxido ha sido citado por Haass (3), De Forcrand (9, 10 y 11) y Carrasco (29). El primer autor lo encuentra directamente al tratar de preparar los peróxidos (véase página 1) y no considera muy convincente su resultado; los otros dos lo obtienen por descomposición del producto más oxigenado.

Las experiencias llevadas a cabo consistieron, en todos los casos, en efectuar la descomposición de óxidos superiores al Zn_3O_5 (1,00/1,66) hasta que la constancia de peso indicara que se había llegado a un estado de equilibrio. Se observó que la descomposición tenía lugar a la temperatura ambiente y al aire, como ya se indicó, y era más rápida cuanto más oxigenado era el compuesto de que se partía (cuanto más ZnO_2 tuviera). En todos los casos, la fórmula del producto resultante resultó ser muy aproximadamente Zn_3O_5 . El tiempo que se tardó en obtener la constancia de peso es, en general, grande, y es importante hacer notar con respecto a esto, que la experiencia acumulada aconsejó considerar que se había llegado a peso constante cuando no se observaban variaciones apreciables en muchos días, y no en pocas horas como es usual en química analítica. En muchos casos se encontró, efectivamente, que óxidos que aparentemente habían llegado a peso constante continuaban descomponiéndose muy lentamente, lo cual sólo se hacía notable al cabo de varios días.

Los resultados obtenidos fueron los que figuran en la tabla que se inserta a continuación:

Oxido	Fórmula expresada en Zn/O/H ₂ O			Tiempo en que se alcanzó el peso constante
	Inicial	Al alcanzar peso constante		
506aII	1,00/1,85/1,38	1,00/1,65/0,75	o 3/4,95/2,25	30 días
509 a	1,00/1,72/1,96	1,00/1,65/0,84	3/4,95/2,62	13 días
511 a I	1,00/1,71/2,52	1,00/1,65/1,05	3/4,95/3,15	60 días
511 aII	1,00/1,71/2,51	1,00/1,63/1,01	3/4,89/3,03	60 días
512 a	1,00/1,74/1,74	1,00/1,66/1,23	3/4,98/3,69	25 días
514 a	1,00/1,76/1,85	1,00/1,67/0,91	3/5,01/2,73	45 días
515 a	1,00/1,77/1,32	1,00/1,68/0,90	3/5,04/2,70	20 días
503 a	1,00/1,86	1,00/1,68/1,54	3/5,04/4,62	-

Promedio: Zn:1,00 - O:1,656 o sea Zn₃O_{4,97}

En esta tabla no se ha incluido más que aquellos óxidos cuyos análisis fueron efectuados en condiciones óptimas. Hay otros dos óxidos (510a y 504 IIa) que no se incluyen por haber dudas sobre su análisis preciso (dieron 1,63 y 1,66 respectivamente).

Con respecto al grado de hidratación puede observarse que no hay una concordancia satisfactoria, variando ~~por lo general~~ entre Zn₃O₅.2H₂O y Zn₃O₅.3H₂O, que son justamente los hidratos encontrados por De Forcrand. Todos estos óxidos cuya composición constante se alcanzó en atmósfera de aire en secador con sulfúrico, absorben rápidamente agua del ambiente. El problema de los hidratos, por consiguiente, no puede considerarse más que planteado. Carrasco (29), usando un método de preparación que elimina en buena parte el agua, obtiene Zn₃O₅.H₂O.

Es importante volver a insistir sobre el hecho de que todos estos óxidos se obtuvieron a temperatura ambiente. Esto fué decisivo para descartar la existencia del Zn₄O₇, y aunque no concuerda con las conclusiones adoptadas por De Forcrand y Carrasco, confirma algunas de las experiencias del primero, que ya fueron discutidas (ver páginas 28 y 29).

También se ensayó descomponer los óxidos superiores* a temperaturas más elevadas (80 a 100 grados C.) pero en todos los casos, los compuestos obtenidos una vez alcanzada la constancia de peso en esas condiciones dieron invariablemente Zn_2O_3 , como se verá más adelante.

Cabe, pues, presumir las siguientes

Conclusiones:

- 1º: Existe un óxido Zn_3O_5 de dudoso grado de hidratación.
- 2º: Dicho óxido puede ser obtenido por descomposición del ZnO_2 , la que se verifica ya a temperatura ambiente.
- 3º: Dicho óxido es estable a temperatura ambiente, al aire, pero absorbe fácilmente agua. Calentado a más de 80 grados C. pierde oxígeno transformándose en Zn_2O_3 .

* Los mismos resultados se obtienen partiendo del Zn_3O_5 .

7. El problema del Zn_2O_3 .

Como ya se indicó en la página 10, no parecen surgir de la bibliografía pruebas evidentes sobre la existencia del Zn_2O_3 . Este compuesto es aceptado solamente por Kuriloff (5, 6 y 7) y este autor cita condiciones de estabilidad que están en contradicción con datos anotados por otros autores, que por otra parte tampoco concuerdan entre sí. En efecto, Kuriloff obtiene el Zn_2O_3 trabajando a 100 grados de temperatura, y encuentra que se descompone a 100-120 (véase datos en la página 3); De Forcrand y Carrasco, en cambio, encuentran que a esa temperatura es estable el Zn_3O_5 , y ambos autores coinciden en que éste solo se descompone por mayor calentamiento (190 y 150 grados respectivamente) y que no se encuentra un compuesto definido menos oxigenado (la descomposición conduce directamente a ZnO). Resulta difícil conciliar estos datos y más aún si se tiene en cuenta la indicación de Eijkmann (19) de que un compuesto superior al Zn_3O_5 ($Zn:1,00 - O:1,77 - H_2C:0,245$) es estable hasta 130-140 grados C.

Las experiencias que se efectuaron para tratar de aclarar el problema indicaron que, tanto el Zn_3O_5 como los compuestos más oxigenados, se transformaban en Zn_2O_3 cuando eran calentados en estufa, al aire, a temperaturas de 80 a 90 grados C. El tiempo que se tardó en llegar a peso constante es menor que en el caso ya citado del Zn_3O_5 , pero de cualquier manera es considerable (5 a 6 días por lo menos). En todos los ensayos verificados, se dejaron los óxidos en las mismas condiciones por lo menos durante una semana más después de haberse constatado constancia de peso, antes de efectuar el análisis, para asegurarse así de que se había alcanzado un verdadero estado de equilibrio.

En el cuadro siguiente se consignan los resultados obtenidos con 4 óxidos:

Oxido	Fórmula expresada en Zn/O/H ₂ O	
	Inicial	Luego de alcanzada la constancia de peso, a 80-90 grados C.
509 b	1,00/1,65/0,84	1,00/1,51/1,11 o 2/3,02/2,23
511bI	1,00/1,65/1,05	1,00/1,50/0,99 2/3,00/1,98
516	1,00/1,76/1,85	1,00/1,55/0,83 2/3,10/1,66
518	1,00/1,77/1,32	1,00/1,55/0,81 2/3,10/1,62

Promedio: 1,00/1,53 o sea Zn₂O_{3,06}

A éstos, hay que agregar otro resultado: en una ocasión, un óxido cuya fórmula era Zn:1,00 - O:1,88 - H₂O:1,48 (505) fué colocado en el aparato de medir tensiones. Por un descuido, la temperatura subió hasta 170 grados y se produjo una pequeña explosión. El óxido remanente fué analizado y dió Zn:1,00 - O:1,55 - H₂O:0,95 o sea 2/3,10/1,90. Este resultado no concuerda con una observación de De Forcrand, quien dice que el Zn₃O₅ calentado en vaso cerrado a 190 grados pasa directamente a ZnO.

No se efectuaron estudios detenidos sobre la estabilidad del Zn₂O₃, pero puede adelantarse que su descomposición tiene lugar a temperaturas no muy alejadas de 100 grados, lo cual fué observado en el transcurso de algunas mediciones de su tensión de descomposición, mediciones que continúan actualmente. Como resultado de su descomposición, se origina ZnO y este resultado, confirmado por el estudio de las estructuras mediante rayos X,* indica que se trata del menos oxigenado de los peróxidos de zinc.

La circunstancia de que el Zn₂O₃ no produzca un diagrama de rayos X donde aparezcan las líneas características del ZnO, y de que éstas sí aparezcan en el diagrama efectuado con un óxido menos oxigenado, es un argumento de valor para aceptar la existencia del Zn₂O₃.

* véase más adelante.

Conclusiones:

- 1º: Existe un compuesto Zn_2O_3 , de dudoso grado de hidratación.
 - 2º: Dicho compuesto puede ser obtenido por descomposición del Zn_3O_5 a 80-90 grados C., en atmósfera de aire.
 - 3º: La existencia de este compuesto parece comprobarse por el estudio de la estructura cristalina, mediante rayos X.
-

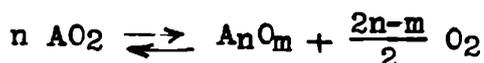
8. El grado de hidratación de los peróxidos.

La finalidad del presente trabajo era estudiar el grado de oxidación de los peróxidos de zinc, y ninguna atención se dedicó al problema de los hidratos: por el contrario, y para evitar complicaciones, se trabajó, dentro de lo posible, en ambiente seco.

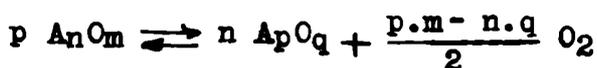
Por esta razón se ha considerado como "dudoso" el grado de hidratación obtenido en los diferentes óxidos.

9. Medidas de la tensión de descomposición.

Las curvas cuya caracterización se intentó son las curvas de la tensión de equilibrio de oxígeno, en función de la temperatura, para cada uno de los óxidos. Supongamos por ejemplo que un óxido condensado AO_2 se descomponga térmicamente dando lugar a la formación de otro óxido, también condensado A_nO_m y desprendiendo oxígeno:

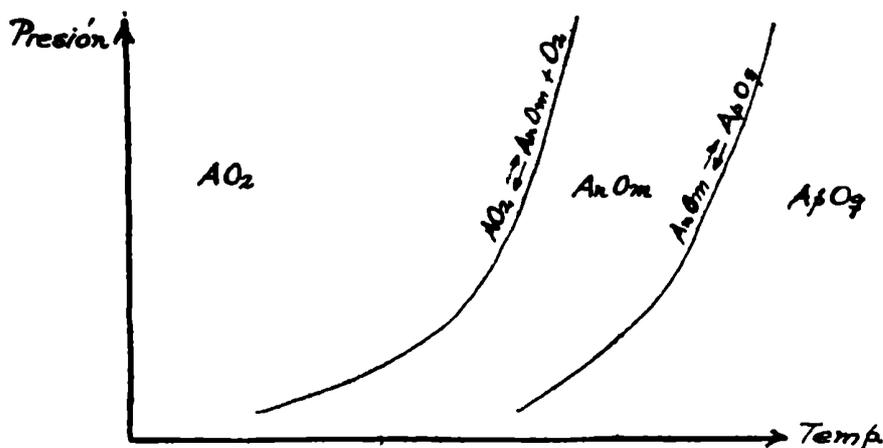


Si el sistema es reversible (existe verdadero equilibrio) habrá una cierta presión de oxígeno para la cual se alcanzará el equilibrio, para una determinada temperatura. Si una vez alcanzado el equilibrio se elimina el oxígeno, el sistema evolucionará hasta reponer la presión de equilibrio; este tratamiento permite entonces obtener el cuerpo A_nO_m a partir del AO_2 . Si el A_nO_m es a su vez susceptible de una nueva descomposición:



existirá también una curva para este equilibrio y podrá asimismo obtenerse el cuerpo A_pO_q a partir del A_nO_m .

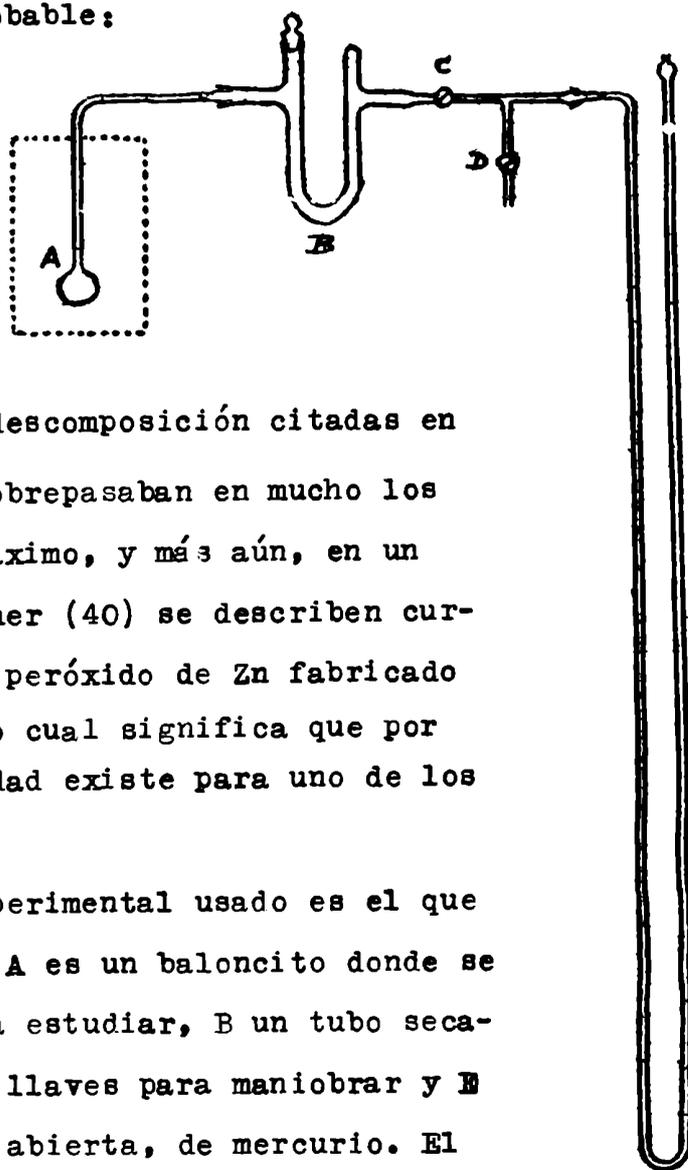
Las curvas supuestas serán del tipo:



y en las condiciones de temperatura y presión que determinan puntos en cada una de las zonas, habrá un solo compuesto estable.

El estudio de las curvas permite, pues, conocer las condiciones de estabilidad de cada compuesto y además provee un método de obtención perfectamente controlable. Se comprende entonces que su aplicación a los óxidos de zinc fuera especialmente indicada.

Para que el método fuera practicable era necesario que las curvas estuvieran ubicadas en condiciones de temperatura y presión accesibles; esto era bastante probable:



las temperaturas de descomposición citadas en la bibliografía no sobrepasaban en mucho los 200 grados C. como máximo, y más aún, en un trabajo de Erdenbrecher (40) se describen curvas obtenidas con un peróxido de Zn fabricado por la casa Merck, lo cual significa que por lo menos la posibilidad existe para uno de los óxidos.

El dispositivo experimental usado es el que se ve en el esquema. A es un baloncito donde se coloca la sustancia a estudiar, B un tubo secador con P_2O_5 , C y D llaves para maniobrar y E un manómetro de rama abierta, de mercurio. El aparato está totalmente construido en vidrio y las llaves esmeriladas están vaselinadas.

El baloncito A se calienta mediante un horno eléctrico que ocupa la

zona indicada con una línea punteada. El volumen total del aparato es poco mayor de 10 cm³.

Como se ve, el agua se elimina mediante el P₂O₅, de modo que puede considerarse como no interviniendo en el sistema.

Resultados experimentales:

Antes de que fuera construido el aparato definitivo se hicieron algunos intentos para comprobar que efectivamente eran posibles las medidas, utilizando para ello una instalación semejante a la indicada, improvisada, con conexiones de goma. Los resultados fueron satisfactorios: con un óxido Zn:1,00 - O:1,76 se midió a 100 grados una presión de 10 - 15 cm. de mercurio, que se restablecía cada vez que se eliminaba el oxígeno. En otro caso, con un óxido Zn:1,00 - O:1,69 se midió a 50 grados una presión de 2 cm. de Hg. y luego de agotado el óxido (la presión no se restableció luego de efectuado el vacío) se analizó la sustancia residual encontrándose Zn:1,00 - O:1,66 (Zn₃O₅). Estos ensayos fueron efectuados sólo para tener una idea y no puede verse en ellos ninguna prueba cuantitativa.

Construido el aparato y ya en condiciones de iniciar las medidas, se había adelantado lo suficiente en el estudio de los óxidos como para disponer de sustancias de composición bien establecida.

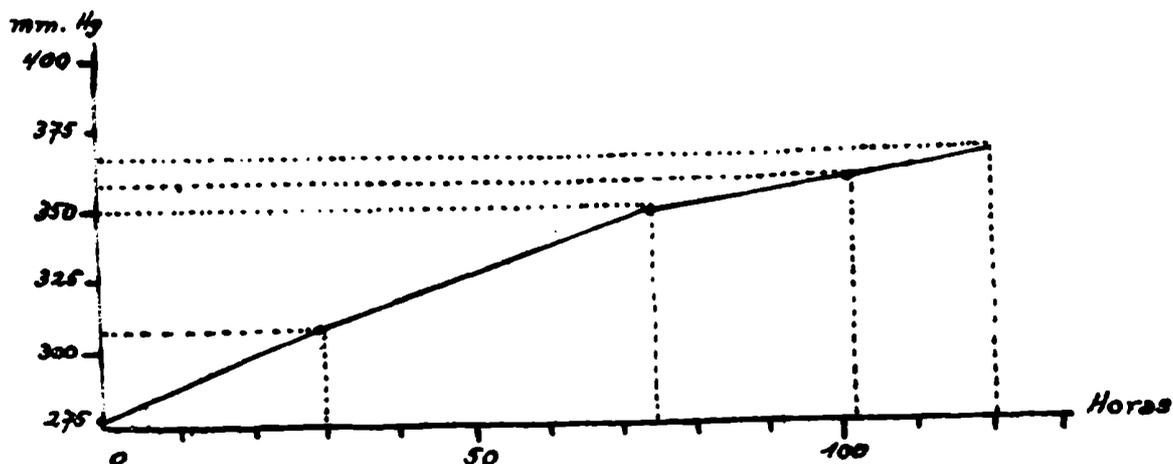
Medidas con el ZnO₂: se efectuó un solo intento con un óxido de fórmula Zn:1,00 - O:1,88 (505), a temperatura ambiente (17 grados C.). Los valores hallados fueron:

Tiempo	Presión de oxígeno
0 horas	0 mm. Hg
24 "	242 "
48 "	339 "

Se efectuó, en este estado, depresión hasta 276 mm. y luego:

Tiempo	Presión de oxígeno
0 horas	276 mm. Hg
30 "	308 "
75 "	349 "
101 "	358 "
120 "	368 "

Al cabo de este tiempo el aparato fué evacuado con el objeto de verificar si la presión era restituida, pero luego ya no se observó descomposición, suponiéndose que el óxido primitivo se agotó. Representando los valores encontrados, se obtiene la siguiente curva de velocidad de descomposición:



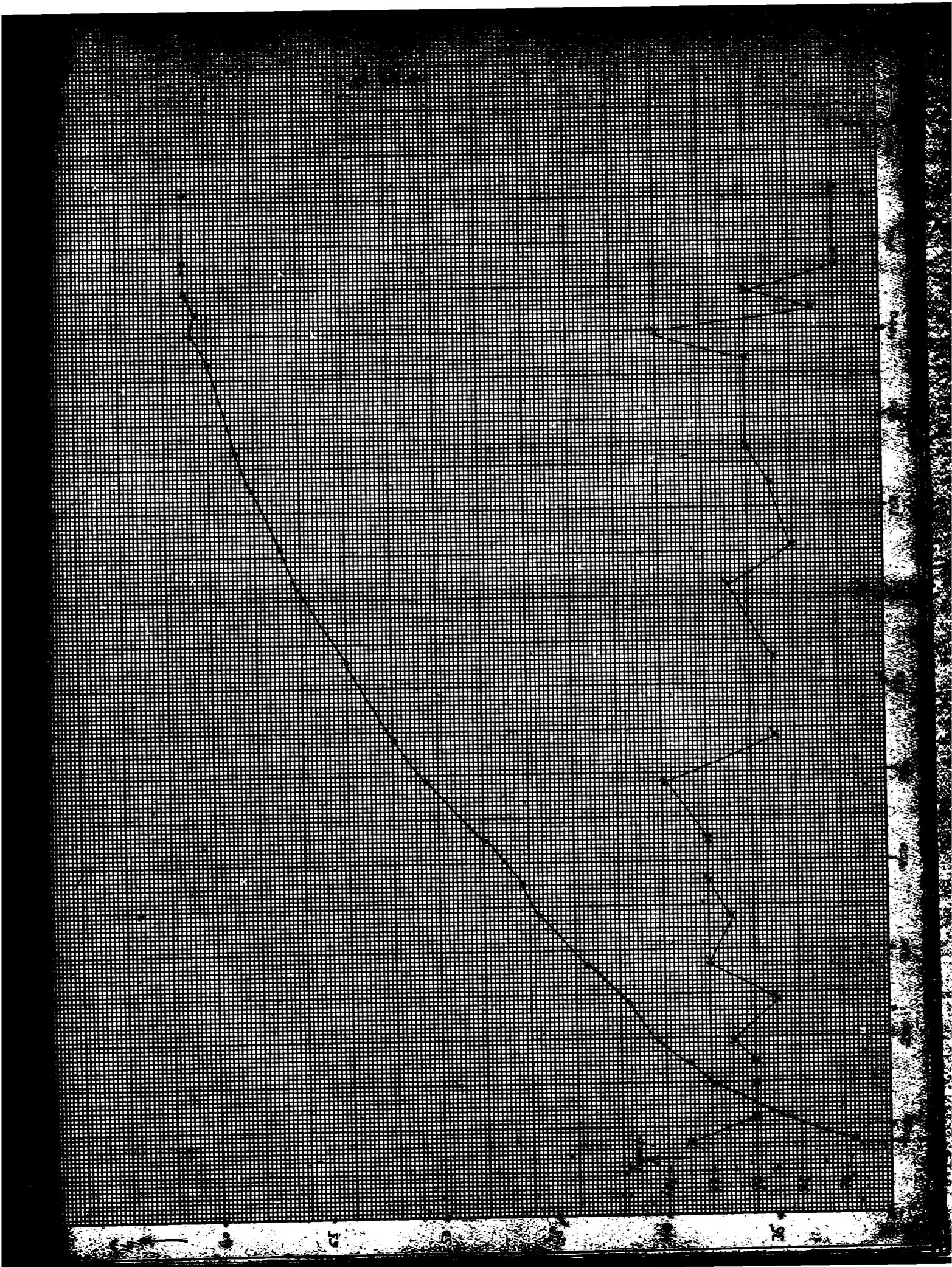
En ningún momento se vió en esta medida una prueba definitiva del orden de magnitud de la tensión de descomposición del ZnO_2 a la temp. ambiente. Sin embargo, como se indicó en la página 23 el dato está de acuerdo con el resultado de algunas experiencias planeadas en base a él.

Medidas con el Zn_2O_5 : las medidas que pueden considerarse valederas fueron efectuadas con un óxido de esta constitución, el N° 506 a II cuyo análisis dió $Zn:1,00 - O:1,65 - H_2O:0,75$. A temperaturas inferiores a 70 grados no se observó descomposición apreciable (en pocas ho-

ras), no así a 90 grados, temperatura a la que tuvo lugar una descomposición evidente. El aparato fué dejado entonces a una temperatura de alrededor de 96 grados hasta tanto se alcanzó el equilibrio. Por algunas experiencias anteriores se sospechaba que este tiempo debía ser grande, pero en realidad nunca se pensó que fuera del orden de varios meses (más de 1000 horas) como efectivamente sucedió. Esta circunstancia obligó a considerar el método de la medida de las tensiones de descomposición como probablemente inútil desde el punto de vista práctico, especialmente en cuanto pudiera ser usado para preparar los óxidos inferiores a partir de los superiores. El punto de equilibrio hallado fué 611 mm. de mercurio a 93 grados C. El detalle de la medida es el siguiente:

Tiempo en horas	Presión	Temp.	Tiempo en horas	Presión	Temp.
5	187,6	95	367	459,3	96
7	196,6	96	375	463,8	99
13	227,8	99	414	477,1	99
17	234,1	93	423	479,7	99
24	249,6	95	468	498,9	101
30	255,0	93	492	508,3	101
36	268,8	98	515	514,0	100
51	288,4	98	542	519,7	96
58	292,9	99	564	525,9	98
77	313,8	98	630	539,7	96
81	317,5	100	680	553,8	97
111	345,0	97	711	561,3	98
147	378,9	97	756	569,1	95
172	388,8	97	824	580,9	96
189	396,9	98	870	589,4	97
196	403,1	98	968	600,9	97
221	413,0	97	999	609,4	101
238	416,3	96	1023	606,6	94
242	419,8	100	1046	611,4	97
282	434,6	99	1070	611,3	93
312	444,6	100	1086	611,4	93
333	453,6	98	1160	611,4	93
340	455,3	98			

Con los datos anotados se obtiene la curva de velocidad de descomposición que figura en la página siguiente.



Como puede observarse, hay una correspondencia neta entre las irregularidades de la curva y las diferencias de temperatura.

Luego de finalizada esta medida, y con el mismo óxido que quedó en el aparato, se repitió la experiencia para verificar si el dato era reproducible. Esta vez, la velocidad de descomposición fué aún menor y para hacer más rápido se colocó el óxido inicialmente a una presión de aproximadamente 400 mm. de Hg y posteriormente se agregó una nueva cantidad de oxígeno, aumentando la presión desde 476 hasta 611 mm. El punto de equilibrio alcanzado concuerda con el de la experiencia anterior y es de 630 mm. de Hg a 95 grados C. La medida duró en total 4 meses y 15 días.

El detalle es el siguiente:

Tiempo en horas	Presión	Temp.	Tiempo en horas	Presión	Temp.
21	418,9	95	403	625,3	97
43	420,8	96	502	626,5	90
63	422,8	95	618	630,8	94
159	432,5	99	691	629,5	88
180	432,9	97	695	631,9	91
207	436,5	98	738	627,1	90
303	438,8	95	762	629,7	94
592	445,1	92			
663	449,1	95			
1356	468,4	95			
1500	475,9	97			
(Se introdujo O ₂ hasta:)					
0	611,3	97	765	631,3	98
			787	633,5	100
			790	634,9	100
			804	635,2	100
			810	636,8	100

(Para verificar si se había alcanzado el equilibrio, se calentó:)

La curva obtenida con estos valores figura en la página siguiente. Luego de esta medida, y con vistas a efectuar una nueva comprobación, se disminuyó la presión hasta 290 mm. y se termostató a 80 grados. La idea era ir variando la temperatura (disminuyéndola si había aumento de presión o aumentándola si la presión permanecía constante) para



40 45 50 55 60

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100

determinar los puntos de equilibrio. Estos ensayos coincidieron con los sucesos políticos de 1945 y comienzos de 1946 y las experiencias quedaron interrumpidas durante cerca de un año. En todo ese tiempo el aparato quedó a temperatura ambiente y a una presión de oxígeno de alrededor de 260 mm. de Hg. Lecturas efectuadas periódicamente indicaron un descenso en la presión, atribuible posiblemente a que el sistema evolucionaba en sentido contrario. Los valores hallados fueron:

Tiempo en horas	Temp.	Presión leída	Presión corregida a 20 ° C.
0	28	257,5	251
1800	25	250,7	247
5660	16	237,6	241
6140	22	238,9	237

Cuando las experiencias fueron reanudadas, se trató de continuar las mediciones con el mismo óxido, pero los resultados fueron muy confusos por lo que se decidió analizar el óxido remanente. Su composición resultó ser Zn:1,00 - O:1,38 - H₂O:0,63 (óxido 506 b II), lo cual corresponde a un grado de oxidación menor que Zn₂O₃ (resulta Zn₂O_{2,76}). Esto significa que se había descompuesto totalmente el Zn₃O₅ y ya había comenzado la descomposición del Zn₂O₃.

Conclusiones:

- 1º: Existe la posibilidad de efectuar medidas de la tensión de oxígeno de los peróxidos de zinc. La velocidad de descomposición es sumamente pequeña.
- 2º: Para el Zn₃O₅ dicha tensión es, a 94 grados C. de aproximadamente 620 mm. de Hg.

3º: Para el ZnO_2 se ha medido un valor, a 17 grados C. de por lo menos 370 mm. de Hg, aunque no puede asegurarse que este dato sea definitivo.

10. Diagramas de Rayos X.

Con el objeto de comprobar si era posible identificar los diversos óxidos obtenidos y estudiar, eventualmente, sus características cristalográficas, se efectuaron diagramas de rayos X, por el método de Debye-Scherrer, con varios óxidos de diferente composición química. La ejecución e interpretación de dichos diagramas fué llevada a cabo por el Ingeniero Ernesto Galloni, en el Instituto de Física de la Facultad.

Se consiguió identificar un diagrama, aparentemente común a varios óxidos (números 504 (Zn:1,00 - O:1,82), 505a (Zn₂O₃), 506 a II (Zn₃O₅), etc.), que revela una estructura cúbica (cubo de caras centradas) y en el que no aparecen las líneas correspondientes al ZnO. Este diagrama es el de la figura 1.

El ZnO, cuya estructura es exagonal, produce el diagrama que se ve en la figura 2.

Por otra parte, con un óxido proveniente de la descomposición parcial, a temperatura relativamente baja (100 grados C.), del Zn₂O₃, y que según las conclusiones a que se llegó desde el punto de vista químico, debe ser una mezcla de Zn₂O₃ y ZnO, se obtiene efectivamente un diagrama en que aparecen líneas correspondientes a los peróxidos (cúbicos) y al ZnO (exagonal). Este diagrama es el de la figura 3.

El diagrama producido por los peróxidos de Zn es bastante parecido al del óxido de cadmio. Como era presumible que el Zn utilizado tuviera impureza de Cd, se trató de verificar su pureza por métodos químicos y espectrográficos, no pudiéndose comprobar la presencia del Cd. Además, un peróxido preparado a partir de zinc cuyo diagrama no reveló presencia de cadmio, produjo igualmente el mismo resultado que los demás.

Las líneas obtenidas en todos los casos, con los peróxidos, son difusas, lo que indica la formación de cristales sumamente pequeños, y dificulta el cálculo preciso de los parámetros.



Fig. 1.- Peróxidos de Zn.

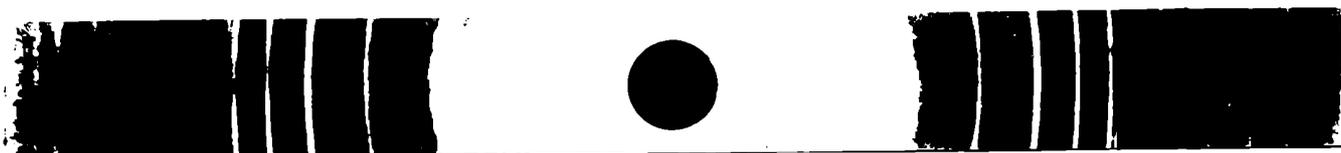


Fig. 2.- Oxido de zinc

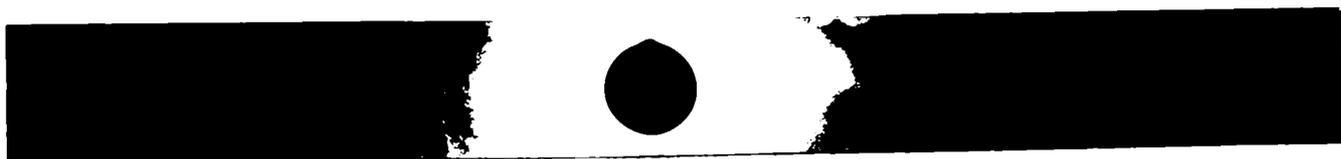


Fig. 3.- $Zn_2O_3 + ZnO$

Aunque este estudio está lejos de haber sido completado, puede adelantarse ya que los peróxidos de zinc poseen una estructura cúbica, que es aparentemente igual para todos ellos*. La estructura del ZnO vuelve a aparecer cuando tiene lugar la descomposición del menos oxigenado de los peróxidos (Zn_2O_3).

Conclusiones:

- 1º: Los peróxidos de zinc poseen una estructura cúbica, según lo revela el análisis roentgenográfico.
- 2º: Debido a la difusión de las líneas en los diagramas obtenidas, no se han podido calcular con exactitud los parámetros, lo cual es necesario para revelar posibles diferencias de estructura entre los diversos peróxidos.

* Una comprobación semejante ya ha sido efectuada en el caso de algunos óxidos de antimonio. Véase en Wyckoff, Structure of crystals.

11. Otros problemas.

Las propiedades "pseudoradioactivas" de los peróxidos de zinc, citadas por Ebler (26) fueron confirmadas para un compuesto cuya fórmula era Zn:1,00 - O:1,88 - H₂O:1,48, que colocado sobre una placa fotográfica envuelta en papel negro, dió una imagen bien visible. Con un óxido de fórmula Z₃O₅ (506 a II) no se obtuvo impresión de la placa, trabajando en ambiente seco (en presencia de sulfúrico). El agua oxigenada de 100 volúmenes también impresiona la placa.

Otros dos hechos que deben mencionarse son:

a) al lavar los peróxidos con alcohol, luego de preparados, se obtiene siempre una suspensión muy estable, que no puede ser separada ni aún por centrifugación prolongada. En una ocasión se analizó la sustancia obtenida luego de evaporado el alcohol, y resultó ser Zn:1,00 O:1,60 - H₂O:1,74 (óxido 513) lo cual no arroja ninguna luz.

b) el óxido de zinc obtenido por descomposición térmica de los peróxidos tiene, en algunos casos una leve coloración amarillenta a rosada. Diagramas efectuados con este ZnO no acusaron diferencias con el ZnO común, blanco.

Los hechos indicados no fueron motivo de otro estudio especial.

12. Conclusiones finales.

- 1º: Se considera muy probable la existencia del ZnO_2 .
- 2º: Se ha confirmado la existencia del Zn_3O_5 .
- 3º: Se ha confirmado la existencia del Zn_2O_3 .
- 4º: No se ha confirmado, y por el contrario se considera poco probable, la existencia del Zn_4O_7 .
- 5º: Con respecto al grado de hidratación de esos compuestos, las experiencias efectuadas no permiten llegar a ninguna conclusión definitiva.
- 6º: Se ha comprobado la posibilidad de efectuar medidas de la tensión de oxígeno de los peróxidos. El Zn_3O_5 tiene, a 94 grados una tensión de aproximadamente 620 mm. de mercurio.
- 7º: Los peróxidos obtenidos tienen estructura cúbica, según lo revela el análisis mediante rayos X.
-

BIBLIOGRAFIA

1. Thenard, J., Ann.Chim.Phys. (2), 9, 55 (1818).
2. Thenard, J., Mém.Acad.Sc. III, 429 (1818).
3. Haas, R., Ber. 17, 2249 (1884).
4. Kruss, G., Ber. 17, 2595 (1884).
5. Kuriloff, B. B., Journ. Russ. Ges. 88, 180 (1890).
6. Kuriloff, B. B., Chem. Ztg. 14, 114 (1890).
7. Kuriloff, B. B., Ann.Chim.Phys. (6) 23, 429 (1891).
8. Wolfenstein, R., D.R.P. 141.821 (1901).
9. De Forcrand, Comp.Rend. 134, 601 (1902).
10. De Forcrand, Comp.Rend. 135, 103 (1902).
11. De Forcrand, Ann.Chim.Phys. (7) 27, 26 (1902).
12. Homeyer, Apoth. Ztg. 17, 697 (1902).
13. Frenkel, Ber. deutsch. pharm. Ges. 13, 256 (1903).
14. Elias, Biogen Co. Am. Pat. 740.832 (1903).
15. Kuriloff, B. B., Comp.Rend. 137, 618 (1903).
16. Hinz, F. Journ. Chem. Soc. 86 II, 562 (1904).
17. Meyer, Ph. D.R.P. 177.297 (1904).
18. De Forcrand, Comp.Rend. 138, 129 (1904).
19. Eijkmann, Chem. Weekbl. 2, 259 (1905).
20. Chem. Werke Kirckhoff u. Neirath. D.R.P. 222.401 (1905).
21. von Foregger y Philips, Journ. Soc. Chem. Ind. 25, 300 y 461 (1906).
22. Hinz, F. Fr. Pat. 364.825 (1906).
23. Merck, E. Z. angew. Chem., 20, 933 (1907).
24. Reed, C. J. Trans. Am. Electr. Soc. 11, 182 (1907).
25. Rupp y Mielck. Arch. Pharm. 245, 5 (1908).
26. Ebler, E., Z. angew. Chem. 22, 1633 (1909).
27. Lemaire, P., Repert. Pharm (3) 22, 1 (1910).

28. Manchot, W., Ber. 42, 3942 (1909).
29. Carrasco, O., Gazz. Chim. Ital. 41I, 16 (1911).
30. Ebler y Krause, Z. anorg. Chem. 71, 150 (1911).
31. Kazaneckii, Journ. Russ. Phys. Chem. Soc. 42, 1452 (1911).
32. Teletow, Journ. Russ. Phys. Chem. Soc. 43, 131 (1911).
33. French, U.S.P. 1.055.157 y 1.055.158.
34. De Keghel, Rév. gen. chim. pure et appl. 15, 359 (1912).
35. Riesenfeld y Nottebohm., Z. anorg. Chem. 90, 150 (1914).
36. Kazaneckii, Journ. Russ. Phys. Chem. Soc. 46, 1110 (1914).
37. Sjöstrom. Z. anorg. Chem. 100, 237 (1917).
38. Sjöstrom. Schweiz. Apoth. Ztg. 55, 237 (1917).
39. Scott, J. Chem. Trade. I, 66, 3 (1920).
40. Erdenbrecher, A. H. Z. anorg. allgem. Chem. 131, 119 (1923).
41. Guy Cogne, Comp. Rend. 206, 1119 (1938).

NOTA: Los trabajos 8, 12, 19, 20, 22, 25, 31, 32, 33, 35, 36, 37 y 38 no pudieron ser conseguidos y fueron consultados en el Chem. Abs. o en el Chem. Zentralbl. El trabajo 14 solo se encontró citado en la obra de Gmelin. De los trabajos 1, 6, 13, 23, 24, 26, 27, 30, 34, 39 y 40 se dispuso de los "microfilms".