

ANALES DE LA ASOCIACIÓN
DE
QUÍMICA Y FARMACIA DEL URUGUAY

SECCIÓN CIENTÍFICA

TRABAJOS ORIGINALES

El reparto del iodo entre el sulfuro de carbono y el agua

Por el doctor J. LANZA

(RÉSUMÉ.)

Mr. G. Herrero vient de publier un très intéressant travail (1), arrivant à la conclusion que, contrairement à ce que j'ai soutenu, il existe répartition d'iode entre l'eau et le sulfure de carbone. Expériences qu'il a effectué sur la proposition de Mr. le professeur Moles, l'ont conduit à établir que si j'ai arrivé à la conclusion de que la répartition n'existe pas, c'est par ce que j'ai employé une technique opératoire qui laisse la concentration d'iode dans la phase aqueuse par dessous de la valeur du coefficient de partage, étant ceci 600 et non de 400-440, comme il avait été établi par Berthelot et Jungfleisch.

Je crois laisser démontré dans le travail qui vient à continuation, que le prétendu « coefficient » n'existe pas et que l'iode qu'on trouve dans l'eau est introduit par le sulfure de carbone, lequel est dissout en petite proportion, mais suffisante, nonobstant, pour justifier les conclusions de Mr. Herrero.

Tomando en cuenta investigaciones mías, relativas a las propiedades del iodo, el señor G. Herrero, por indicación y bajo la dirección del profesor Moles, ha publicado un estudio acerca del reparto del referido elemento entre el agua y el sulfuro de carbono, llegando a conclusiones completamente opuestas a las mías, es decir, que establece que, contrariamente a lo afirmado por mí, el reparto existe y el coeficiente de reparto es de 600 aproximadamente. El referido trabajo del señor Herrero contiene, además,

(1) Anales de la Sociedad Española de Física y Química, 29 - 616, 1931.

dos cuestiones muy interesantes, relacionadas, la una con la acción del sulfuro de carbono, el cual enmascara la acción del iodo sobre el engrudo de almidón, y la otra con una escala colorimétrica, confeccionada por él y que permite hacer la dosificación de muy pequeñas cantidades de iodo. La primera de estas observaciones podría justificar, a juicio del autor, el hecho de que yo, con la técnica seguida, distinta de la empleada por los demás investigadores, no haya encontrado iodo en la fase acuosa, por lo menos en algunos ensayos, y haya llegado así a la conclusión de que el reparto no existe.

El señor Herrero, en vez de emplear agua iodada como hice yo, empleó iodo disuelto en sulfuro en concentraciones que van desde 41,3694 hasta 152,7876 por litro de solución. En estas condiciones obtiene, como coeficiente de reparto, cifras que van desde 592 hasta 650, siendo el aumento de estas cifras, como lo hace notar el autor, paralelo al aumento de concentración de iodo en el sulfuro.

Yo he leído con todo el interés que se merece el trabajo del señor Herrero y lo he meditado muy detenidamente, y este estudio me ha dado motivo para realizar nuevas experiencias, basadas en consideraciones que voy a exponer, y que me llevan, ahora más seguramente todavía, a la conclusión ya formulada en mi anterior trabajo, de que el reparto no existe.

La primera cuestión que llamó mi atención en el estudio del señor Herrero fué que el "coeficiente" no responde,

en realidad, a la ecuación $\frac{p}{p} = K$, puesto que crece regularmente con la concentración del iodo en la fase sulfuro,

siendo por tanto, en vez de una constante, más bien una variable dependiente de aquella concentración y por consiguiente podría ser representada más exactamente por $y = f(x)$. Yo he realizado otras dos experiencias siguiendo la técnica misma del señor Herrero, y empleando en un caso una concentración bastante mayor y en el otro operando con mucho menos iodo, y las he realizado con el objeto de ver si alejándome así de las cifras del señor Herrero, aumentaba en un caso y disminuía en el otro el "coeficiente", como era de preverse, a juzgar por los datos del señor Herrero.

Los resultados han confirmado, como se verá, dicha previsión.

Concentración del iodo en el sulfuro de carbono	Concentración del iodo en el agua	Cociente
$\frac{\text{gr. p. l.}}{\text{p.}}$	$\frac{\text{gr. p. l.}}{\text{p.}}$	$R = \frac{\text{P}}{\text{p.}}$
210.700	0.3173	664
5.5849	0.0965	579

Agregando estos datos a los del señor Herrero, tenemos que el "coeficiente" va de 579 para 5.5849 de iodo en el sulfuro, a 664 para 210.700 con valores intermedios que van creciendo regularmente a medida que, regularmente también crece la concentración de iodo en el sulfuro. Al realizar estas experiencias pude observar que, a 22° C., temperatura ambiente en el tiempo en que fueron ejecutadas, para el caso de la concentración mayor, y durante la agitación del sistema iodo + sulfuro + agua pasa al aire del frasco, en el cual se ha efectuado la operación, una cantidad de iodo fácilmente apreciable por su color violeta (la operación se hizo en frasco de vidrio incoloro) mientras que con la menor concentración estos vapores no son perceptibles. Más adelante veremos la importancia de este hecho, que he comprobado igualmente en otros ensayos. Teniendo en cuenta que con mi técnica (1) no he encontrado nunca iodo en la fase acuosa y viendo ahora cómo variando aquélla, de modo que permite al señor Herrero emplear cantidades de iodo muy grandes en relación con la concentración que este elemento adquiere en el agua, aparece iodo en este disolvente, se me ocurrió pensar si el iodo que encuentra el señor Herrero no sería debido al sulfuro de carbono, que pudiera disolverse en el agua durante el proceso de la agitación, llevando consigo una cantidad de iodo dependiente, desde luego, de la concentración de éste en el sulfuro.

Según Herz (2), la cantidad de S₂C que se disuelve en el agua a 22° C. es de 0.218 por 100 o sea 2 grms. 18 por litro, y siendo la densidad del sulfuro de carbono 1.292, el volumen que disolvería el agua sería de 1.68 c. c. por 1000 c. c. Calculando ahora, con las concentraciones en iodo que ha empleado el señor Herrero y las de las dos

(1) Anales de la Sociedad Española de Física y Química, 29-473.

(2) Tablas de Landolt.

experiencias más posteriores, la cantidad de iodo que corresponde a 1.68 c. c. de sulfuro en cada caso, y comparándolas con las obtenidas experimentalmente en la fase acuosa, se nota que hay una aproximación bastante grande entre los datos experimentales y los obtenidos por cálculo, como se ve en la tabla siguiente:

	Cantidad de iodo en la fase acuosa (datos experimentales)	Cantidad de iodo en la fase acuosa (datos calculados)	Diferencia
N.º	1 — 0.00965	0.00938	— 0.00027
"	2 — 0.06979	0.06950	— 0.00029
"	3 — 0.09999	0.10150	+ 0.00151
"	4 — 0.12994	0.13218	+ 0.00224
"	5 — 0.14009	0.14390	+ 0.00381
"	6 — 0.15862	0.16543	+ 0.00681
"	7 — 0.20100	0.21191	+ 0.01091
"	8 — 0.21496	0.23110	+ 0.01614
"	9 — 0.23476	0.25668	+ 0.02192
"	10 — 0.31730	0.35416	+ 0.03746

Los datos correspondientes a los números 1 y 10 son los que se refieren a los ensayos que yo he realizado.

Como se ve, a medida que aumenta la concentración en iodo en el sulfuro, la diferencia entre los datos experimentales y los obtenidos por cálculo se hace más acentuada, y este hecho tiene su explicación en la pérdida de iodo que se produce en la fase acuosa y a que hice referencia ya. Dije, en efecto, que empleando para el reparto frascos de vidrio blanco se percibe fácilmente los vapores de iodo en el aire, y en proporción tanto mayor cuanto mayor es la concentración de iodo en el sulfuro que se ensaya. Recordaré que en mi anterior trabajo hice ya notar que el iodo con el agua no forma verdadera solución y ya otros observadores (1) han hecho notar que el agua iodada pierde constantemente iodo, aún en la atmósfera limitada de un tubo de ensayo y no obstante ser muy inferior la presión del vapor de iodo a la del agua a igual temperatura.

Presente siempre en mi espíritu la idea de la intro-

(1) Wernecké : Natur Woch, 4-141.

ducción del iodo en el agua por el sulfuro disuelto y buscando justificar las diferencias entre los datos experimentales y los teóricos, por esa pérdida de vapores que se comprueba a simple vista, he realizado las experiencias siguientes:

En varios frascos de 1 litro y medio de capacidad, puse un litro de agua destilada en cada uno y después agregué 1.6 c. c. de sulfuro de carbono, conteniendo iodo en las proporciones que indica la tabla siguiente; después de agitación y disolución completa del sulfuro con el iodo en el agua, se dosificó el iodo en la fase acuosa, comprobándose, como se verá, una pérdida, variable según la concentración, y comprobándose, al mismo tiempo, la existencia de iodo en el aire del frasco.

Concentración de I. en el sulfuro p. l,	Iodo encontrado en la fase acuosa	I. correspondien- te a 1.6 c. c. de S ₂ C	Diferencia
1.º — 5.5849	0.00895	0.00890	— 0.00005
2.º — 22.7205	0.03233	0.03635	+ 0.00392
3.º — 36.8097	0.05276	0.05889	+ 0.00613
4.º — 106.6212	0.15981	0.17059	+ 0.01078
5.º — 161.2010	0.23480	0.25790	+ 0.02310
6.º — 210.700	0.3023	0.3371	+ 0.0348

Estos hechos justifican plenamente las diferencias encontradas entre los valores hallados por el señor Herrero y los calculados por mí, de acuerdo con mi manera de encarar el problema y serían ya de por sí suficientes para abonar mi tesis, pero he querido llevar aún más lejos mis investigaciones y he repetido estas experiencias con las mismas soluciones de iodo en sulfuro, pero ahora disolviendo el volumen de 1.6 c. c. en un litro de solución de KI a 5 % por mil en agua destilada. Se obtiene como en el caso del agua sola, una rápida disolución del sulfuro y el iodo, pero ahora **no hay en la atmósfera del frasco ningún vestigio de iodo** y la dosificación cuidada de éste en la fase agua iodo da resultados absolutamente concordantes con las cantidades que, según cálculo, corresponden al volumen (1.6 c. c.) de sulfuro iodado disuelto, lo que corrobora mi afirmación respecto a que las diferencias halladas con el agua sola son debidas a la pérdida de iodo

que se produce durante el proceso de agitación, para el reparto.

Una prueba más, aún, de la exactitud de mis afirmaciones la da el razonamiento siguiente, que las experiencias realizadas para comprobarlo confirman de un modo absoluto.

Si realmente se verifica un reparto de iodo entre el sulfuro y el agua, de acuerdo con el principio de Berthelot y Junfleisch, la diferencia de volumen entre ambos disolventes no afecta el valor del coeficiente, pero sí el de las cantidades absolutas. Bien, si agito 10 c. c. de una solución de iodo en sulfuro con 1000 c. c. de agua o con una mayor cantidad, una parte del iodo contenido en los 10 c. c. pasará al agua y en el sulfuro habrá disminuído la concentración en iodo en una cantidad igual a la que ha pasado al agua, de modo que si yo dosifico el iodo existente en un volumen dado, p. ej. 5 c. c., antes y después de agitar con el agua debo hallar menos iodo en los 5 c. c. después del reparto, si realmente éste se efectúa. Si por el contrario yo tengo razón, y el iodo que pasa al agua es el que lleva el sulfuro que se disuelve en ella (1.68 c. c. a 22° C.), la concentración del iodo en el sulfuro no habrá variado después de la agitación y lo único que ocurrirá es que el volumen total de sulfuro puesto en contacto con el litro de agua (10 c. c. en mis ensayos) habrá disminuído en una proporción igual al volumen disuelto.

Las siguientes experiencias demuestran de modo indiscutible que las cosas pasan de acuerdo con mi modo de ver, y así, pues, además de establecer como conclusión la no existencia del reparto en el caso del iodo, agua y sulfuro, creo que, en lo sucesivo, al enumerar el principio de Berthelot y Junfleisch habrá que indicar, al mismo tiempo que las excepciones señaladas por Nernst, la posible existencia de otros casos idénticos al del iodo y que pueden llevar a conclusiones erróneas. Así, cuando la sustancia que se reparte sea muy poco soluble en uno de los disolventes y mucho en el otro y éste sea a su vez soluble en el primero, aunque sea poco, habrá que tener en cuenta esta solubilidad, puesto que debido a ella pasa al otro disolvente una cantidad de la sustancia a repartir, que variará con la concentración que tenga en el disolvente que la introduce consigo, y que deberá ser tenida en cuenta

para establecer el coeficiente verdadero. En el caso del iodo, y como según mi modo de ver no hay disolución verdadera en el agua pura, esta observación no tiene aplicación, y por otra parte, creo haber ya demostrado que no hay reparto tampoco.

Experiencias

I, contenido en 10 c. c. de S ₂ C, antes de agitar con el agua	I, contenido en 10 c. c. de S ₂ C, después de agitar 10 c. c. con 1000 c. c. de agua	I, que ha pasado al litro de agua y que debía hallarse en menos en los 10 c. c. de S ₂ C.
1.º — 0.4786	0.4824	0.0804
2.º — 0.7933	0.7946	0.1333
3.º — 1.1576	1.1582	0.1945
4.º — 2.1070	2.1096	0.3539

Para la dosificación del iodo en estas últimas experiencias, he utilizado para todas las tomas de 5 c. c., la misma pipeta, debidamente controlada y perfectamente lavada y secada en cada caso, he utilizado la misma solución de hiposulfito, la misma bureta, y partiendo, en cada caso, de la división 0. Como se ve, los resultados no pueden ser más satisfactorios para mi tesis, pues en ningún caso se ha encontrado disminución del iodo, como debía ocurrir si hubiera reparto, y en todos los casos la concentración en el sulfuro se ha mantenido constante.

(Facultad de Química y Farmacia. — Montevideo.)