

D. Aguirre

ANALES
DE LA
FACULTAD DE QUÍMICA
Y
FARMACIA

(UNIVERSIDAD DE MONTEVIDEO)

Comité de Redacción :

VÍCTOR COPPETTI (Decano de la Facultad), FRANCISCO V. DELLA
CROCE, NELSON GARCÍA ARRICAR, DOMINGO GIRIBALDO, ÁNGEL E.
GOSLINO, JOSÉ LANZA.

Redactor en jefe :

DOMINGO GIRIBALDO

MONTEVIDEO

IMPRENTA ARTÍSTICA, DE DORNALECHE HERMANOS

Calle Cerro Largo, 783 y 785

1931

Acerca de algunas propiedades del yodo

POR

JOSÉ LANZA

(Recibido el 29 de Enero de 1931)

(TRABAJO DEL LABORATORIO DE QUÍMICA MINERAL DE LA FACULTAD DE QUÍMICA Y FARMACIA)

En el curso de investigaciones efectuadas como contribución a la solución del problema relativo al aumento de la solubilidad del yodo en el agua, cuando se adiciona a ésta un yoduro o ácido yodhídrico, — investigaciones que serán motivo de una comunicación ulterior, — he tenido ocasión de observar algunos hechos que me ha parecido interesante hacerlos conocer, sin esperar a la terminación del referido trabajo de conjunto.

Los hechos mencionados se relacionan: a) con la solubilidad del yodo en el agua pura; b) con la solubilidad en las soluciones de yoduros; c) con la solubilidad recíproca del yodo y de ciertos yoduros, hecho éste que he podido demostrar en el curso de este estudio y que creo haber sido el primero en ponerlo en evidencia.

Expondré primero los datos experimentales y haré después la descripción de las técnicas y de las experiencias realizadas, comentando en seguida los resultados.

Solubilidad del yodo en agua pura

TABLA I

La técnica seguida para estas determinaciones consistió en « saturar » agua a temperatura constante y separadamente para cada caso, partiendo siempre de una temperatura inferior.

<u>Temperaturas en grados C.</u>	<u>Concentraciones por litro</u>
10	Grms. 0.1480
17	» 0.2411
25	» 0.3313
35	» 0.3808
37	» 0.4164
60	» 0.8508
75	» 0.5462

TABLA II

Los valores que expresa esta Tabla fueron obtenidos con « solución » saturada primero a 37 grados y enfriando después distintas muestras a las temperaturas indicadas, y por espacio de *dos horas*.

Temperaturas en grados C.	Concentraciones por litro
37	Grms. 0.4164
22,5	» 0.4164
15	» 0.4164
7	» 0.4164

TABLA III

Valores que expresan las concentraciones a 17° C. y en tiempos variables, tomando como punto de partida la « solución saturada » a 37° C. y conteniendo, por lo tanto, 0.4164 por litro:

A las 6 horas	Grms. 0.4107
A las 24 horas	» 0.4073
A las 48 horas	» 0.4005
A los 8 días	» 0.2631

Como se ve, aún a los ocho días no se ha alcanzado la concentración en yodo que corresponde a 17°, puesto que según la Tabla I, ésta es de 0.2411, es decir, ligeramente inferior.

TABLA IV

Valores correspondientes a la « solución saturada » a 37° C., *en presencia de fase sólida* y en tiempos variables:

Primera determinación	a las 24 horas	Grms. p. l.	0.4164
Segunda	» a las 48 horas	»	0.4166
Tercera	» a los 4 días	»	0.4167
Cuarta	» a los 8 días	»	0.4163

TABLA V

La misma solución, mantenida siempre a 37° C., pero ahora *sin fase sólida* :

Primera determinación	a las 24 horas	Grms. p. l.	0.4158	
Segunda	»	a las 48 horas	»	0.3592
Tercera	»	a los 4 días	»	0.3016
Cuarta	»	a los 8 días	»	0.2714

TABLA VI

Valores para « solubilidad » de yodo en agua. Tablas de Landolt y otras fuentes de información :

Temperaturas	Valores por ciento	Autor u obra citada
0°C.	0.0162	Jones y Hartmann (1)
6.3	0.0151	Dossios y Weith (2)
10	0.0143	Códex Francés 1910
10	0.0181	Witstein (3)
10	0.0200	Farmacopeas: Germana, E. U. A., Universal, Inglesa e Italiana.
13	0.0263	Bosse (4)
15	0.0276	Dietze (5)
15	0.0267	Dietze (6)
18	0.0277	Hartley y Campbell (7)
25	0.03395	Hartley y Campbell (7)
25	0.0339	Noyes y Seidensticker (8)
30	0.0454	Dietze (6)
35	0.0466	Hartley y Campbell (7)
45	0.0647	Hartley y Campbell (7)
55	0.0922	Hartley y Campbell (7)
60	0.1055	Sanmett (9)

(1) *Journ. Am. Chem. Soc.*, 37, 241

(2) *Z. Phys. Chem.*, 1, 1869, 377.

(3) *Fortsch. Chem.*, 1.

(4) *Cf. Dammer* 1.

(5) *Ref. Zbl.*, 1.

(6) *Pharm. Z.*, 43, 290.

(7) *Journ. Chem. Soc.*, 93, 741.

(8) *Zeit. Phys. Chem.*, 7.

(9) *Zeit. Phys. Chem.*, 53, 644.

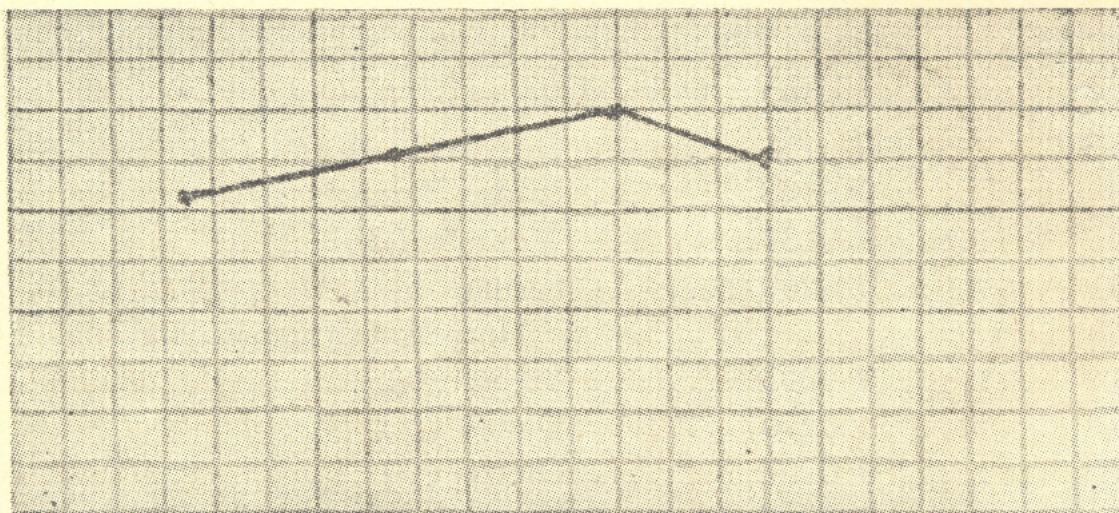
TABLA VII

Variaciones de la concentración en yodo en soluciones de yoduro de potasio en agua. KI constante y temperatura variable:

1º	T. 17º	C. KI	p. l. 8.3015	Yodo disuelto	Grms.	p. l.	6.5910
2º	T. 37	»	» 8.3015	»	»	»	»	7.3450
3º	T. 60	»	» 8.3015	»	»	»	»	7.9970
4º	T. 75	»	» 8.3015	»	»	»	»	7.0450

GRÁFICA I

Corresponde a la Tabla que antecede (Tabla VII).



Concentraciones en ordenadas y temperaturas en abscisas

Los valores que expresa la Tabla I son los que yo he obtenido « saturando » agua a cada temperatura indicada, no partiendo en ningún caso de una temperatura más alta para descender después a la que yo buscaba, y esto por razones que más adelante diré.

Lo mismo para esta serie de ensayos que para los demás realizados en el curso de este trabajo, se ha utilizado agua pura, entendiendo por tal, agua redestilada, en presencia de permanganato en medio ácido (ácido sulfúrico) y recogida con las precauciones del caso, y el yodo empleado respondió a las siguientes características: Yodo resublimado; volátil sin residuo; sin agua; libre de cloro, bromo y cloruro de yodo; soluble por completo en solución de sosa, dando un líquido transpa-

rente; punto de fusión 114° ; punto de ebullición 184° C. a presión normal; densidad a 4° C. 4.933, y que disuelto en agua pura no colora el engrudo de almidón, habiendo sido éste preparado con agua destilada y almidón lavado sobre filtro, hasta que el agua de loción no enturbie la solución de nitrato de plata.

En todos los casos me he asegurado, antes de efectuar las dosificaciones, de que no había ácido yodhídrico en la solución; que había siempre fase sólida en presencia, es decir, yodo no disuelto, y he repetido las dosificaciones del yodo en algunos casos hasta 10 veces, aceptando sólo los resultados de las determinaciones concordantes. El contacto del yodo con el agua se ha prolongado hasta 8 días en todos los casos, agitando frecuentemente siempre, empleando yodo finamente pulverizado, para tener así la mayor superficie de contacto y llenando los recipientes de modo que se evitara la acción del aire, a fin de impedir que por oxidación se formase ácido yodhídrico, que modificaría notablemente los resultados.

Comparando mis resultados, expresados en la Tabla I, con los de la Tabla VI, que representan los de varios investigadores y que fueron extractados de las Tablas de Landolt y otras fuentes bibliográficas citadas, se observará que si bien no hay en ningún caso concordancia absoluta entre aquéllos y éstos, no obstante con algunos son bastante aproximados; por lo demás, los mismos datos de la referida Tabla de Landolt difieren en algunos casos bastante, mismo cuando se comparan los de diversos autores para una temperatura dada, siendo esa diversidad una de las causas que me indujeron a practicar mis investigaciones, sobre todo porque cada autor parece haber realizado solamente investigaciones aisladas, siendo Hartley y Campbell quienes han efectuado mayor número de ellas, que, sin embargo, no pasan de 4.

Los datos de la Tabla II, aunque más reducidos en número, bastan para demostrar que la técnica, consistente en « saturar » a temperatura elevada y enfriar después, *siempre en presencia de fase sólida*, es inapropiada, ya que, como se ve, se obtiene igual concentración a 7° C. que a 37° , y lo mismo en las temperaturas intermedias, *aún dos horas después* de iniciado el enfriamiento. Como estas dosificaciones fueron efectuadas teniendo siempre en presencia del agua yodada yodo sólido, es decir, fase sólida, que, como es sabido, impide la existencia de soluciones sobresaturadas, y como, por otra parte, es lógico suponer que una solución saturada a 37° debe ser sobresaturada a todas las temperaturas inferiores, demostrado como fué que la concentración en yodo aumenta regularmente con la temperatura (Tabla I), llegamos a la conclusión de que, o bien el yodo hace excepción a esa regla que rige las soluciones,

o bien que, en este caso, no se trata de una verdadera solución. Wernecke ⁽¹⁾ dice que el disolvente y el cuerpo disuelto presentan a la temperatura ordinaria una tensión de vapor apreciable y que se produce desde luego un arrastre de yodo, y éste puede, por lo mismo, volatilizarse de la solución, aun en la atmósfera limitada de un tubo de ensayo. Para Wernecke no habría solución saturada para cada temperatura. Yo comparto en absoluto esta manera de ver, y creo que la cantidad de yodo que contiene el agua a cada temperatura depende de este factor, por la acción que ejerce sobre la tensión del vapor de yodo, el cual difunde al través del agua, como podría hacerlo al través de un gas, si bien más lentamente, por razones fáciles de comprender, y tal vez cambiando su peso molecular, puesto que en el agua es pardo o amarillento, según la concentración, cambio que cesa en el momento en que el yodo abandona el agua para pasar al aire, en contacto con la superficie líquida. Es fácil observar el hecho señalado por Wernecke con sólo dejar agua yodada en un recipiente de vidrio blanco, no lleno por completo; se puede ver en muy breve espacio de tiempo, desde luego tanto más breve cuanto más alta es la temperatura, los vapores violeta desprendidos de la superficie de la solución y cuya intensidad aumenta con el tiempo transcurrido. Si el agua yodada está en contacto con yodo no disuelto y se agita frecuentemente, la concentración en yodo no varía, pero si, por el contrario, no hay fase sólida, la cantidad de yodo contenida en el agua disminuye progresivamente, debido a la pérdida por evaporación, siendo ésta en proporción muy superior a la evaporación del agua en el mismo tiempo, dándose así el caso curioso de que no obstante ser notablemente mayor la tensión de vapor del agua que la del yodo, éste se volatiliza en proporción mayor, como lo prueba el hecho referido, de que la concentración en la fase acuosa disminuye, en tanto que aumenta notablemente en la fase vapor.

Las Tablas IV y V nos demuestran en forma concluyente la verdad de estas afirmaciones. Podría agregar ahora que, observaciones posteriores a la confección de estas Tablas, me han demostrado que a la temperatura ordinaria (17 a 25° C.) concluye por desaparecer del agua todo el yodo por volatilización, variando el tiempo en que esto se produce según la superficie de evaporación, conservando constante la temperatura.

A continuación, y a título informativo, transcribo las tensiones de vapor del yodo y del agua a la misma temperatura.

(1) *Natur Woch.*, 4, 141.

Tensiones de vapor en mm. de mercurio

TABLA VIII

Temperaturas	Agua (1)	Yodo (2)
50° C.	92	2.154
55	117.5	3.069
60	148.9	4.285
65	187.1	5.962
70	233.0	8.196
75	289.0	11.210
80	354	15.090
85	433	20.210
90	525	26.780
95	634	35.240

En resumen, creo que en « el agua yodada », — denominación ésta que me parece justificada, en vez de solución acuosa de yodo, — éste no se encuentra disuelto, sino en suspensión, difundiendo al través del agua como lo haría al través de un gas, según lo expuse ya en párrafos anteriores, y además, como resultado de estas experiencias, puede establecerse que para determinar la cantidad de yodo que es posible introducir en un volumen de agua a una temperatura dada, hay que tener presente, además de los requisitos que indican las obras clásicas, que es menester operar en cada caso partiendo de una temperatura inferior y llevar el agua en presencia del yodo a la temperatura deseada, *sin pasar de ella*, por las razones ya expuestas.

Solubilidad en las soluciones de yoduros y solubilidad recíproca

La segunda parte del problema estudiado se relaciona con la solubilidad del yodo en las disoluciones de yoduros y también en las de otras sales, pero en este trabajo he de ocuparme sólo de lo que se relaciona con el yoduro de potasio.

Me propuse determinar la cantidad de yodo que era posible disolver en una solución saturada de yoduro de potasio a 15° C. y para ello

(1) BROCH: *Agenda du Chimiste*.(2) BAXTA y GROSE: *Am. Chem. Soc.*, 37, 1061.

pesé grms. 5.0846 de esta sustancia, para cuya disolución se necesitaría 3.6 c. c. de agua. He puesto solamente en contacto con el yoduro 3 c. c., a fin de que quedaran algunos cristales sin disolver, asegurando así la saturación por la presencia de fase sólida; fuí agregando yodo por pequeñas porciones hasta la cantidad de grms. 11.5876, cantidad que saturó la de yoduro, pues quedaron sin disolver escamas de yodo en cantidad apreciable a simple vista. En este momento observo que los cristales de yoduro que había en contacto con la solución saturada de esta sal, han desaparecido, siendo disueltos en la solución yodo-yodurada; agrego entonces de nuevo yoduro hasta saturación, es decir, hasta que ya quedan cristales sin disolver, pero entonces el yodo sólido ha desaparecido a su vez, disuelto a favor de la nueva porción de yoduro agregada, de modo que tenemos ahora una solución saturada para el yoduro, pero no para el yodo. Intento saturarla de yodo nuevamente, para lo cual adiciono nuevas porciones, que se disuelven, hasta que por último la solución se satura, quedando fase sólida yodo; pero entonces el yoduro, que había quedado sin disolver en la saturación anterior, ha desaparecido como fase sólida, estando ahora la solución saturada para el yodo, en presencia de un exceso de éste, pero no saturada para el yoduro, como lo prueba el hecho de que disuelve nuevas porciones, y cuando de nuevo la saturó de yoduro, quedando éste como fase sólida, el yodo ha sido disuelto por completo. Repito este ciclo varias veces, siempre con igual resultado, por lo cual llego a la conclusión siguiente: *no hay solución saturada a la vez de yoduro de potasio y de yodo: cuando está saturada para una de las dos sustancias, no lo está para la otra.*

Pero hay algo más de interesante en el hecho observado: la cantidad de agua agregada al principio para disolver el yoduro era de 3 c. c. y no se ha efectuado ninguna otra adición. Ese volumen de agua contendría, pues, después de la quinta adición de yoduro, una porción de éste 5 veces superior a la que puede disolver en ausencia del yodo, y aún podrían agregarse nuevas porciones, puesto que, como vimos, el ciclo no tiene fin, de modo que la presencia de este cuerpo facilita la disolución del yoduro: esto es evidente, y como, por otra parte, cuando el exceso de yoduro ha sido disuelto a favor de la intervención de yodo es posible disolver nuevas porciones de yoduro, ello me induce a pensar en la solubilidad recíproca de estas sustancias, lo que intento comprobar.

Ya Lewis y Wheeler ⁽¹⁾ habían demostrado que el yoduro de pota-

(1) *Zeits. Phys. Chem.*, 56, 179.

sio era soluble en el yodo líquido, en experiencias realizadas a 120°, a 140° y a 160° C., probando al mismo tiempo que en ese medio líquido actúa como electrólito, presentando una gran conductividad. Por otra parte, y aunque el caso no sea exactamente igual, puesto que en vez del agua como disolvente interviene el nitrobenzono, Dawson y Gawler ⁽¹⁾ han comprobado que en este medio es posible disolver 240 gramos de yoduro de potasio y 700 gramos de yodo por litro de nitrobenzono, siendo así que, en ausencia del yodo, el mencionado producto no disuelve nada de yoduro de potasio.

Mis investigaciones fueron orientadas en otro sentido: he puesto en un mortero dos partes de yodo y una de yoduro, triturando la mezcla repetidas veces por espacio de varias horas. Pude observar así en poco tiempo el cambio que experimenta la mezcla, la cual va tomando aspecto pastoso, apareciendo en distintos puntos, sobre las paredes del mortero y la mano del mismo, pequeñas gotas brillantes; poco a poco el número y el tamaño de éstas aumentaba y más tarde se observó un líquido muy denso, casi negro, cuya superficie tiene aspecto brillante de acero, mientras una parte del yodo queda al estado sólido en el fondo del mortero y en parte adherido a las paredes. El líquido así obtenido, adicionado de agua pierde una gran cantidad de yodo, que se separa en escamas, flotando en la superficie mientras la densidad del líquido es todavía grande y cayendo al fondo cuando el agua agregada ha disminuído esa densidad; pero la separación de yodo cesa en un momento determinado, de tal manera que nuevas adiciones de agua no descomponen más la mezcla yodo-yodurada, y esto cualquiera sea ahora la cantidad de agua que se agregue.

De esta experiencia parece deducirse que el yodo y el yoduro forman una solución líquida por disolución del yoduro en el yodo y descenso del punto de fusión de éste; algo análogo a lo que ocurre cuando se tritura alcanfor y cloral, que, como es sabido, siendo ambos sólidos, dan una solución líquida. El paralelismo en este caso no se limita al solo hecho mencionado; en efecto, el alcanfor, prácticamente insoluble en el agua, — 1 en 800, — se disuelve, no obstante, como he podido comprobarlo, si el agua contiene cloral, siendo la cantidad de alcanfor disuelta proporcional a la cantidad de cloral contenida en el agua, exactamente lo mismo que ocurre con el yodo en el agua que contiene yoduros. Si al agua conteniendo cloral se sigue adicionándole alcanfor, llega un momento, definido por la cantidad de cloral que contenga el agua, en que la solución se vuelve lechosa y luego se separan dos capas líquidas: una más densa, formada por cloral y alcanfor, idéntica, por consiguiente,

(1) *Journ. Chem. Soc.*, 81, 524.

a la mezcla líquida que se obtiene por trituración de los dos componentes, y otra menos densa, que está formada por agua conteniendo aproximadamente la décima parte del cloral primitivamente disuelto y del alcanfor agregado. Se tiene así una mezcla ternaria, en la cual, por adición de una de las partes constitutivas, soluble en una de las otras dos, — alcanfor en el cloral, — se produce la separación de una sustancia como el cloral, cuya solubilidad en el agua es, como se sabe, bastante grande (1 parte en 0,25), y se tiene así, en contacto con el agua y perfectamente separado de la capa acuosa por una superficie netamente apreciable, la solución cloral alcanfor.

A primera vista parece que la comparación no se justifica, por cuanto en el caso del cloral alcanfor interviene el agua como tercer elemento mientras que en el caso del yodo sólo he hablado de yodo y yoduro, de modo que sería entonces una mezcla binaria; no es así, sin embargo pues, para que la disolución del yoduro en el yodo tenga lugar, es necesaria una pequeña cantidad de agua, habiendo podido observar que si se utilizan yodo y yoduro secos y se opera en una atmósfera seca, no se produce liquefacción de la mezcla, mientras que si se opera sin estas precauciones, lentamente la mezcla absorbe vapor de agua del aire, y esto basta para que se licúe. Experimentalmente he procurado determinar la cantidad de agua necesaria para que este proceso se realice, pudiendo establecer que la cantidad de agua depende de la cantidad de yodo y de yoduro puestas en presencia. En una experiencia, 30.015 de yodo mezclados por trituración con 15.185 de yoduro, fueron transformados en mezcla líquida, perfectamente estable aún a 0° C., por la adición de un c. c. de agua, pero si se continúa agregando agua, el yodo precipita, como lo habían observado ya también Dossios y Weith⁽¹⁾, pudiendo redisolverse si se agrega más yoduro, cuya cantidad depende ahora del volumen de agua adicionado.

De esta experiencia y de la que he relatado anteriormente (pág. 93), se deduce que es posible disolver cantidades considerables de yodo y de yoduro simultáneamente en una cantidad de agua muy inferior a la que sería necesaria para disolverlos separadamente, lo que unido a lo afirmado por Dawson y Gawler, — ya citados, — lleva a la conclusión de que hay solubilidad recíproca de ambas sustancias.

Yo he repetido la experiencia de Dawson y Gawler empleando el cloroformo como disolvente, y he podido obtener la disolución de 5.60 gramos de yoduro de potasio en un litro de cloroformo que tenía disueltos 40.62 gramos de yodo, mientras que el cloroformo solo no disuelve

(1) *Zeits. Chem.*, 5, 380.

más que trazas de yoduro; sin embargo, no es posible generalizar, por cuanto la misma experiencia realizada con sulfuro de carbono me ha dado resultado negativo, no pudiendo disolver nada de yoduro, aun con concentraciones de yodo superiores a la empleada en la solución clorofórmica. Debo hacer notar que cuando el yoduro se disuelve en la solución clorofórmica de yodo, el color violeta característico se torna pardo rojizo, casi idéntico al de la solución acuosa de igual concentración.

Ya he dicho que la adición de agua a la mezcla de yodo y yoduro, preparada según acabo de describir en párrafos anteriores, ocasiona la separación de yodo en escamas, y que esta separación cesa para una concentración determinada, a partir de la cual no hay más separación de yodo, cualquiera sea ahora la cantidad de agua que se agregue. Yo he procurado establecer la relación de concentraciones de ambas sustancias, y el resultado de esos ensayos me lleva a la conclusión de que si se llama C y C' a las concentraciones de yoduro y de yodo, para una temperatura constante la relación C/C' es también constante, es decir, que podría escribirse así:

$$\frac{C}{C'} = K.$$

Este hecho es general, pues siempre que se agrega agua a una solución muy concentrada de yodo, éste se separa, pero sólo cuando la cantidad de yoduro, a expensas del cual se ha obtenido tal solución, es inferior a la cantidad de yodo, como lo demuestran las experiencias siguientes, que son las que me han llevado a la conclusión expresada en la fórmula que antecede.

Intentaba preparar, para otro género de experiencias, que serán objeto de una ulterior comunicación, una solución que fuese a la vez $N/20$ de yoduro de potasio y $N/10$ de yodo, si realmente era posible obtener con tales concentraciones una solución estable. Pesados exactamente el yodo y el yoduro y puestos en un matraz aforado, de un litro, agrego unos 20 c. c. de agua, caliente, para favorecer la rápida disolución del yodo, observando que es completa en pocos momentos; pero cuando intento agregar más agua, para llevar después de enfriamiento a 15° C. el volumen a un litro, se produce una liberación de yodo en pequeñas escamas y en gran cantidad. Completo, no obstante, el litro, en otro matraz, filtrando por algodón de vidrio, para eliminar el yodo separado, lavando con agua el filtro, y una vez obtenido el litro, dosifico el yodo, con hiposulfito, encontrando con gran sorpresa, que la solución $N/20$ de yoduro es también $N/20$ de yodo. Sorprendido, como decía, por esta coincidencia, repito la prueba, pero esta vez con cantidad de yoduro

para solución N/10 (16.603 gramos KI) y agrego yodo en exceso, en relación con la cantidad que sería necesaria para la solución N/10 (unos 15 gramos aproximadamente). Como en el caso anterior, con un poco de agua caliente la disolución se hace rápida y completa, y también al agregar más agua se separa yodo en cantidad. Procedo como en el caso anterior, y cuando he completado el litro dosifico el yodo con hiposulfito N/10, encontrando que las soluciones *se corresponden exactamente*, es decir, que la solución yodo-yodurada, así preparada, es N/10, tanto para el yoduro como para el yodo.

En vista de este resultado, repito estas experiencias con cantidades diversas de yodo y yoduro, hallando siempre la misma relación, que da, para la constante K, un valor de 1.3, si se expresan los resultados en gramos de sustancia, y 1.0, si C y C' se cuentan en equivalentes gramos.

He aquí dos de las referidas experiencias: en la primera disolví 0.50 grs. de yodo y 0.50 de yoduro en un c. c. de agua, obteniendo una solución perfecta; agregando ahora 5 c. c. de agua se observa fácilmente la separación del yodo, separación que, como he dicho, cesa con una mayor cantidad de agua. Determino entonces la relación de concentraciones entre el yoduro y el yodo que ha quedado disuelto, y encuentro las siguientes proporciones: yodo, referido a 100 c. c., 1.8039 grms., y yoduro, referido a igual volumen, 2.364 grms. En la segunda experiencia disolví 0.506 grms. de yoduro y 0.615 de yodo, siguiendo el proceso ya descrito hasta que una nueva adición de agua no provoca más separación de yodo, y determinando ahora las proporciones entre las respectivas concentraciones, encuentro: yodo 1.587 grms. por 100 c. c. y yoduro 2.118 grms. para el mismo volumen.

Reemplazando en la fórmula general C y C' por los valores numéricos expresados, tenemos:

$$1.^{\circ} \frac{8.3015}{6.3465} = 1.3 \text{ o } \frac{x \text{ KI}}{x \text{ I}} = 1.0; \quad 2.^{\circ} \frac{16.603}{12.693} = 1.3$$

$$3.^{\circ} \frac{2.3640}{1.8039} = 1.3 \text{ o } \frac{x \text{ KI}}{x \text{ I}} = 1.0; \quad 4.^{\circ} \frac{2.118}{1.587} = 1.3$$

$$5.^{\circ} \frac{x \text{ KI}}{x \text{ I}} = 1.0.$$

(x expresa equivalentes gramos).

Si admitiéramos que todo el yodo entra en combinación con KI, las proporciones referidas harían pensar en la formación de un com-

puesto KI_2 , ya que serían las que corresponden a la referida fórmula química. Pero no obstante la constancia en los resultados, sospechando que pudiera ser mera coincidencia, repito las experiencias, operando igual en todo, pero variando la temperatura, de modo que en vez de buscar la relación $\frac{KI}{I} = K$ a 15° C., la busqué a otras temperaturas, y los resultados obtenidos confirmaron plenamente mis sospechas.

En la Tabla VII, pág. 90, están expuestos los resultados correspondientes a las temperaturas de 17° , 37° , 60° y 75° C. Las relaciones correspondientes serían entonces:

$$\begin{aligned} \text{a } 17^\circ \quad \frac{8.3015}{6.5910} &= 1.26 \quad \text{o} \quad \frac{x \text{ KI}}{x \text{ I}} = 0.96; \quad \text{a } 37^\circ \quad \frac{8.3015}{7.3450} = 1.13 \\ \text{o} \quad \frac{x \text{ KI}}{x \text{ I}} &= 0.86; \quad \text{a } 60^\circ \quad \frac{8.3015}{7.9970} = 1.03 \quad \text{o} \quad \frac{x \text{ KI}}{x \text{ I}} = 0.79; \\ \text{a } 75^\circ \quad \frac{8.3015}{7.0450} &= 1.18 \quad \text{o} \quad \frac{x \text{ KI}}{x \text{ I}} = 0.90. \end{aligned}$$

Como se ve por estas observaciones, la relación hallada a 15° C. y que puede expresarse por la fórmula KI_2 , es puramente accidental, y la Tabla VII, cuyos resultados están expresados en la gráfica I, nos demuestra que la solubilidad del yodo, para cantidades constantes de yoduro, es factor que depende de la temperatura, siendo la gráfica una recta que se aleja del eje de las abscisas, sin presentar, en ningún punto ⁽¹⁾, ángulo alguno, es decir, que tiene todas las características de las gráficas que representan solubilidades que aumentan proporcionalmente a la temperatura, y ninguna de las que corresponden a combinaciones entre las partes que forman el sistema.

Resulta también de este estudio que, en lo que se relaciona con la mezcla ternaria, agua, yodo y yoduro, es posible formar dos clases de soluciones estables, a saber: 1.º, las que tienen una cantidad de yodo superior a la de yoduro, que sólo es posible preparar con muy poca agua, siendo la cantidad de ésta tanto menor cuanto mayor sea la proporción de yodo, para una cantidad constante de yoduro, soluciones que precipitan yodo si se les agrega agua en cantidad suficiente, y 2.º, las que, por el contrario, contienen más yoduro que yodo y que son estables cualquiera sea la cantidad de agua agregada, siendo el máximo de concentración de yodo y yoduro tolerable, el que expresa la fórmula general expuesta ya en párrafos anteriores.

(1) Hasta los 60° temperatura de máxima concentración, pues en ese punto empieza a perder yodo la solución según se ve en la gráfica mencionada, disminuyendo la concentración a medida que aumenta la temperatura.

Parson, y Parson y Whittemore ⁽¹⁾ han publicado algunas notas relativas al estudio que hicieran de mezclas ternarias, entre las cuales la formada por KI, I y H₂O. Estas notas han sido discutidas por Grinnell Jones ⁽²⁾ recientemente, en un interesante trabajo, llegando a conclusiones contrarias a las de Parson y colaboradores. Yo no comparto las conclusiones de Jones, estando, por el contrario, de acuerdo con Parson; pero no he de hacer ahora la discusión de aquéllas, sino cuando publique la segunda parte de este estudio, para abarcar así el problema en todas las fases que he creído conveniente estudiar para su mejor comprensión. No obstante, creo útil publicar aquí, resumidas, algunas de las observaciones de Parson y colaboradores, porque, demostrado como queda en mi exposición la solubilidad recíproca del yodo y del yoduro, las conclusiones de los citados investigadores reciben, a mi juicio, un sólido apoyo, y ellas, a su vez, me afirman en la convicción de la simple disolución del yodo, sin formación de complejos.

Dice Parson: « Dos hechos deben ser establecidos: 1.º, ha existido « por algún tiempo en la literatura química un principio claramente de- « finido, aparentemente inadvertido por la mayoría de los autores, el que « explica muchas de las discrepancias aparentes de la teoría de la diso- « ciación sin recurrir a la formación de moléculas complejas; 2.º, un só- « lido disuelto frecuentemente actúa como disolvente, o si uno prefiere « verlo así, altera la naturaleza del líquido en el que se disuelve, trans- « formándose la solución resultante en un verdadero disolvente, con un « punto de fusión enteramente distinto y que se eleva en el caso par- « ticular que consideramos. Puede ser, sin embargo, afectado de diversos « modos según otras relaciones de solubilidad que los tres componen- « tes de la mezcla ternaria tengan uno con otro. Desgraciadamente, el « efecto debe, por lo menos al presente, quedar cualitativo. »

« El principio claramente definido a que nos hemos referido es de- « bido a Miller ⁽³⁾, quien, comenzando con un teorema de Gibbs, de- « muestra, termodinámicamente, que en todas aquellas soluciones como « la a que nos referimos, el punto de congelación tiene que elevarse. » Parson da una exposición más de la visión de Miller, en cuanto a las propiedades termodinámicas de mezclas ternarias en términos generales y con otros ejemplos ilustrativos.

« La visión de Miller para casos especiales del tipo del que nos « ocupa, puede presentarse brevemente como sigue: Si tenemos una

(1) *Journ. Phys. Chem. Soc.*, 32, 1367 y 33, 1933.

(2) *Journ. Phys. Chem. Soc.*, 34, 673.

(3) *Journ. Phys. Chem. Soc.*, 1, 633.

« mezcla ternaria de A, B y C, entonces $\frac{duC}{dmA} = \frac{duA}{dmC}$, donde uA y uC
 « son las potencias de estas sustancias en la mezcla, en el sentido en que
 « la palabra es usada por Gibbs, y mA y mC son las cantidades de es-
 « tos componentes de la mezcla. Miller arguye que si la adición de A
 « a la solución saturada con C causa una precipitación de C, entonces
 « para las soluciones no saturadas $\frac{duC}{dmA}$ tiene que ser positiva, y por
 « ello $\frac{duA}{dmC}$ tiene que ser también positiva, y entonces la adición de más
 « C a una solución no saturada aumentará el potencial de A, y, por tanto,
 « elevará la temperatura a la cual la solución estará en equilibrio con A
 « sólida. »

Miller no discute el caso del yodo, yoduro y agua, pero Parson señala que, en efecto, « si leemos agua por A, yoduro por B y yodo
 « por C, la ecuación y conclusiones de Miller son aplicables. Desde que
 « es bien sabido que la adición de agua causa la precipitación del yodo
 « de sus soluciones saturadas en yoduro de potasio acuoso, por lo tanto
 « la adición de yodo a una solución acuosa de yoduro de potasio debe
 « favorecer la separación de agua sólida o elevar el punto de conge-
 « lación. »

Grinnell Jones. discute este punto para rebatir a Parson, pero esto no me interesa por el momento, como ya dije, y será tomado en cuenta oportunamente. Parson dice después: « Aun cuando la semejanza de una
 « mezcla de agua y alcohol (o ácido acético) a una mezcla de agua y
 « de yoduro potásico es manifiesta, es ciertamente verdad que el pen-
 « samiento del escritor corriente es que el yodo se disolvería en la pri-
 « mera mezcla simplemente, porque es soluble en alcohol; pero la idea
 « de que pueda disolverse en el segundo simplemente, porque es soluble
 « en yoduro potásico, parece que nunca se les ocurrió a los muchos
 « investigadores de este interesante fenómeno. Por algunos podría sos-
 « tenerse, y puede ser que correctamente, que el yodo no es soluble en
 « un componente de la mezcla binaria, pero sí en la fase líquida consi-
 « derada como un simple líquido. Desde que la diferencia estriba sólo
 « en el punto de congelación de uno de los componentes, no existe
 « diferencia entre un sólido disuelto y un líquido disuelto, y tenemos el
 « mismo derecho de considerar al yodo como soluble en el yoduro de
 « potasio, este mismo transformado en líquido por su solución en agua,
 « como a considerarlo soluble en alcohol acuoso y *per se* no hay más
 « necesidad de recurrir a la formación de moléculas complejas en el pri-
 « mer caso que en el segundo, para explicar una elevación en el punto

« de congelación. En ambos casos se llega a las conclusiones de las
« deducciones de Miller, desde que las soluciones saturadas, si se di-
« luyen con agua, precipitan yodo. El valor de este punto de vista se
« hace más aparente si consideramos la solubilidad del yodo en ácido
« acético acuoso. Generalmente éste se considera como caso de mezcla
« de líquidos, pero si trabajamos a una temperatura inferior a 16° C.,
« estamos en realidad tratando con un sólido disuelto. El yodo eleva el
« punto de congelación de ese líquido como lo hace el alcanfor o cual-
« quier otro sólido soluble en ácido acético e insoluble o muy poco
« soluble en agua, siempre que trabajemos, por supuesto, con tales con-
« centraciones de ácido acético que sea el agua la primera en congelarse
« al enfriar. »

Como se ve, sin salirse del cuadro que abarca el presente trabajo, es decir, no tomando en cuenta otros factores que el relativo a la solubilidad del yodo en las soluciones de yoduro y que desde luego no considero suficiente para pronunciarse definitivamente, es posible explicar el aumento de solubilidad del yodo en soluciones de yoduros, sin recurrir a la formación de complejos, por el solo estudio de las mezclas ternarias de acuerdo con lo expuesto por Parson y sus colaboradores.

E. Querciogli (1) ha estudiado mezclas ternarias y pseudo binarias de AsI_3 , SbI_3 e I , comprobando que las curvas obtenidas corresponden a mezclas de yodo y triyoduros y que no hay poliyoduros.

Rivett y Packer (2), en cambio, estudiando también sistemas ternarios (BaI_2 , — I — H_2O), encuentran que se forma un hidrato $BaI_2 \cdot 15 H_2O$, y establecen que no se forman poliyoduros sólidos y que el tenor en yodo de los poliyoduros disueltos es tanto mayor cuanto mayor es la concentración en BaI_2 y más alta la temperatura, hasta 70° C.

Yo creo que si pasa con el yoduro de bario como con el de potasio, es decir, si hay solubilidad recíproca, como es lógico suponer, puesto que la solubilidad aumenta como en presencia de aquél, la interpretación que debe darse a los resultados de Rivett y Packer es la que he expuesto para el yoduro de potasio. No se concibe cómo un poliyoduro que no es estable a 25° C., porque la tensión de vapor del yodo es tal que lo hace descomponerse en seguida, ha de ser, en cambio estable a temperaturas superiores, sólo por el hecho de hallarse en solución, máxime cuando se ha demostrado que a cualquier temperatura las soluciones yodo-yoduradas pierden constantemente yodo y de un modo progresivo.

Como lo he dicho ya, en una comunicación posterior he de tratar otros aspectos del problema y discutir los resultados de conjunto.

(1) *Atti. R. Acad. Linc.*, 21, 786.

(2) *Chem. Soc.*, 131, 1342.